

Asymmetrische Synthese neuer planar- und zentral-chiraler Ferrocenylliganden

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Thomas Klumpen

aus Zülpich

Berichter:
Universitätsprofessor Dr. D. Enders
Universitätsprofessor Dr. C. Bolm

Tag der mündlichen Prüfung:
01. August 2003

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Enders am Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen in der Zeit von Juli 2000 bis Februar 2003 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder befinden sich im Druck:

1. „Asymmetric Synthesis of Planar Chiral 2-Mono- and 2,2'-Disubstituted 1,1'-Bisbenzoylferrocenes“
D. Enders*, T. Klumpen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 698.
2. “Asymmetric Synthesis of Planar Chiral 2-Monosubstituted Diferrocenylketones”
D. Enders*, T. Klumpen, G. Raabe, *Synlett* **2003**, im Druck.

Die Publikation weiterer Teile dieser Arbeit befindet sich in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. D. Enders danke ich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen. Herrn Prof. Dr. C. Bolm danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Asymmetrische Synthesen chiraler Ferrocenylliganden	1
1.2	Asymmetrische Synthese von Biferrocenylliganden	9
1.3	Ferrocenylliganden in der industriellen Anwendung	11
1.4	Planare Chiralität bei Ferrocenen	13
2	HAUPTTEIL	16
2.1	Aufgabenstellung	16
2.2	Asymmetrische palladiumkatalysierte <i>Grignard</i> -Kreuzkupplung	17
2.3	Konzept	20
2.4	Synthese der Ferrocenyl-1,1'-diketone 64	24
2.5	Synthese des Diferrocenylketons 68	25
2.6	Synthese der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 65, 69	25
2.7	Diastereoselektive Synthese monosubstituierter planar-chiraler Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 66	29
2.7.1	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Funktionalisierung der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(<i>Z</i>)-SAMP-Hydrazone 65b-c	30
2.7.2	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Funktionalisierung des Ferrocenyl-1,1'-Bis-(<i>E</i>)-SAMP-Hydrazons 65a	32
2.8	Synthese C_2 -symmetrischer Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67a-b	33
2.9	Diastereoselektive Synthese disubstituierter planar-chiraler Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67c-j	35
2.10	Synthese planar-chiraler Ferrocenyl-1,1'-diketone durch Hydrazonspaltung	37
2.10.1	Spaltung mit Titan(III)-chlorid	38
2.10.2	Spaltung mit Zinn(II)-chlorid	39
2.10.3	Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone 42	39
2.10.4	Synthese der planar-chiralen disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone 43	42
2.11	Synthese planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 70	46
2.12	Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketone 44 mittels Hydrazonspaltung	48
2.12.1	Anwendung der monosubstituierten Diferrocenylketone 44 in der	51

	asymmetrischen <i>Grignard</i> -Kreuzkupplung	51
2.13	Versuche zur Zweitsubstitution der Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 70	52
2.14	Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthioketone 92	55
2.15	Einführung eines zweiten Stereoelementes an die monosubstituierten Diferrocenylketone 44	57
2.15.1	Diastereoselektive Addition von Lithiumorganylen an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone 44	57
2.15.2	Synthese planar-chiraler disubstituierter Diferrocenylketone 45	62
2.16	Diastereoselektive nukleophile Substitution an monosubstituierten Diferrocenylalkoholen 93	67
2.17	Synthese planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylmethane 97	69
2.17.1	Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylmethane 97	70
2.17.2	Anwendung der monosubstituierten Diferrocenylmethane 97 in der asymmetrischen <i>Grignard</i> -Kreuzkupplung	72
2.18	Synthese der planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane 100	74
2.18.1	Anwendung der disubstituierten Diferrocenylmethane 100 in der asymmetrischen <i>Grignard</i> -Kreuzkupplung	75
3	ZUSAMMENFASSUNG	77
4	AUSBLICK	84
5	EXPERIMENTELLER TEIL	86
5.1	Anmerkungen zum präparativen Arbeiten	87
5.2	Anmerkungen zur Analytik	89
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	93
5.3.1	Synthese der Ferrocenylketone 64	93
5.3.2	Synthese der Ferrocenylketonhydrazone 65	94
5.3.3	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Lithiierung der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 65	95
5.3.4	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Lithiierung der monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 66	95
5.3.5	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Lithiierung des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons 69	96
5.3.6	Hydrazonspaltung mit Ozon	96
5.3.7	Hydrazonspaltung mit TiCl_3	96
5.3.8	Hydrazonspaltung mit SnCl_2	97

5.3.9	Hydrazonspaltung mit MnO ₂	97
5.3.10	Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthioketone 92	97
5.3.11	Diastereoselektive Addition von Phenyllithium an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone 44	98
5.3.12	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Lithiierung der monosubstituierten Diferrocenylketone 44	98
5.3.13	Diastereoselektive Synthese der planar- und zentral-chiralen Amine 95	99
5.3.14	Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazine 98	99
5.3.15	Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylmethane 97	99
5.3.16	Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylmethane 97	100
5.3.17	Synthese der planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane 100	100
5.3.18	Abspaltung der BH ₃ -Schutzgruppe	101
5.3.19	Durchführung der katalytischen Untersuchungen mittels der palladiumkatalysierten <i>Grignard</i> -Kreuzkupplung	101
5.4	Einzelbeschreibung der Versuche, analytische Daten	102
5.4.1	Darstellung der chiralen Auxiliare	102
5.4.2	Darstellung der Ferrocenylketone 64, 68	102
5.4.3	Darstellung der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 65	107
5.4.4	Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 66	116
5.4.5	Darstellung C ₂ -symmetrischer Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67	134
5.4.6	Darstellung disubstituierter Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67	137
5.4.7	Darstellung monosubstituierter Bisbenzoylferrocene 42	154
5.4.8	Darstellung disubstituierter Bisbenzoylferrocene 43	163
5.4.9	Darstellung der monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 70	172
5.4.10	Darstellung der monosubstituierten Diferrocenylketone 44	184
5.4.11	Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthioketone 92	197
5.4.12	Darstellung disubstituierter Diferrocenylketone 45	204
5.4.13	Darstellung monosubstituierter Diferrocenylalkohole 93	217
5.4.14	Darstellung monosubstituierter Ferrocenylamine 95	228
5.4.15	Darstellung der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-hydrazine 98	232
5.4.16	Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylmethane 97	236
5.4.17	Darstellung der disubstituierten Diferrocenylmethane 100	248
5.4.18	Darstellung von (<i>S</i>)-3-Phenylbuten 48	261
6	ANHANG	263
6.1	Abkürzungen	263
6.2	Strukturberichte zu den Röntgen-Strukturanalysen	266
7	LITERATURVERZEICHNIS	271

1 Einleitung

1.1 Asymmetrische Synthesen chiraler Ferrocenylliganden

Die Entdeckung der ersten Sandwich-Verbindung, dem Ferrocen **1**, gelangen 1951 *Kealy* und *Pauson*^[1] sowie fast gleichzeitig und unabhängig *Miller et al.*^[2] (Abb.1). Somit wurde der Anstoß für ein außergewöhnliches Wachstum der übergangsmetallorganischen Komplexchemie gegeben.

Kurze Zeit später gelangen *Woodward et al.*^[3] und *Fischer et al.*^[4] die Strukturaufklärung des Ferrocens **1** als Sandwich-Struktur.

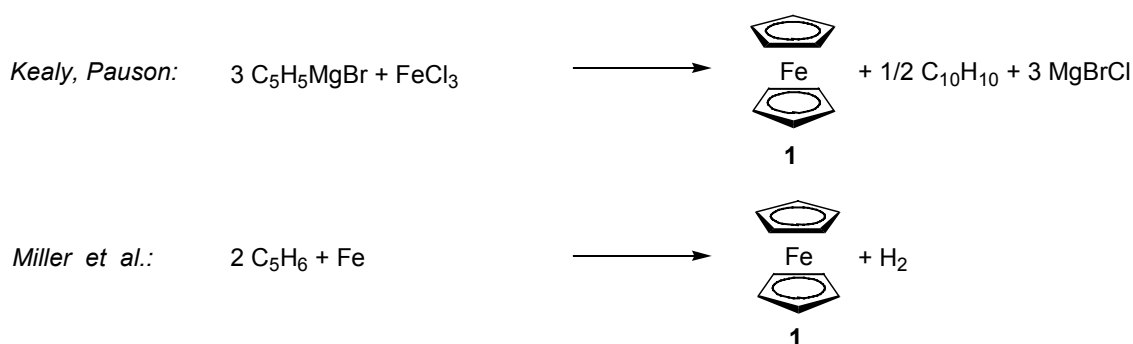


Abb. 1: Entdeckung des Ferrocens.

Die herausragenden Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen lassen sich durch deren Bindungsverhältnisse erklären. So wurde im Ferrocen erstmals die Wechselwirkung zwischen einem cyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffmolekül und einem Übergangsmetallzentrum beobachtet, welche auf dem Synergismus von σ - und π -Donor-Bindungen und in untergeordneter Weise auf δ -Akzeptor-Wechselwirkungen (Rückbindung) beruht.^[5] Diese Effekte führen üblicherweise zu einer außergewöhnlich starken Bindung des Cyclopentadienyl-Liganden an das Zentralmetall.

Schon 1970 gelangen *Ugi et al.*^[6] die erste Darstellung eines planar-chiralen Ferrocens (Abb.2). Dazu benutzte die Arbeitsgruppe einen chiralen Aminoferrocenvorläufer **2a**, der durch diastereoselektive Lithiierung in *ortho*-Position und anschließender elektrophiler Substitution zu einem planar-chiralen Ferrocen umgesetzt wurde (92% *ee*).

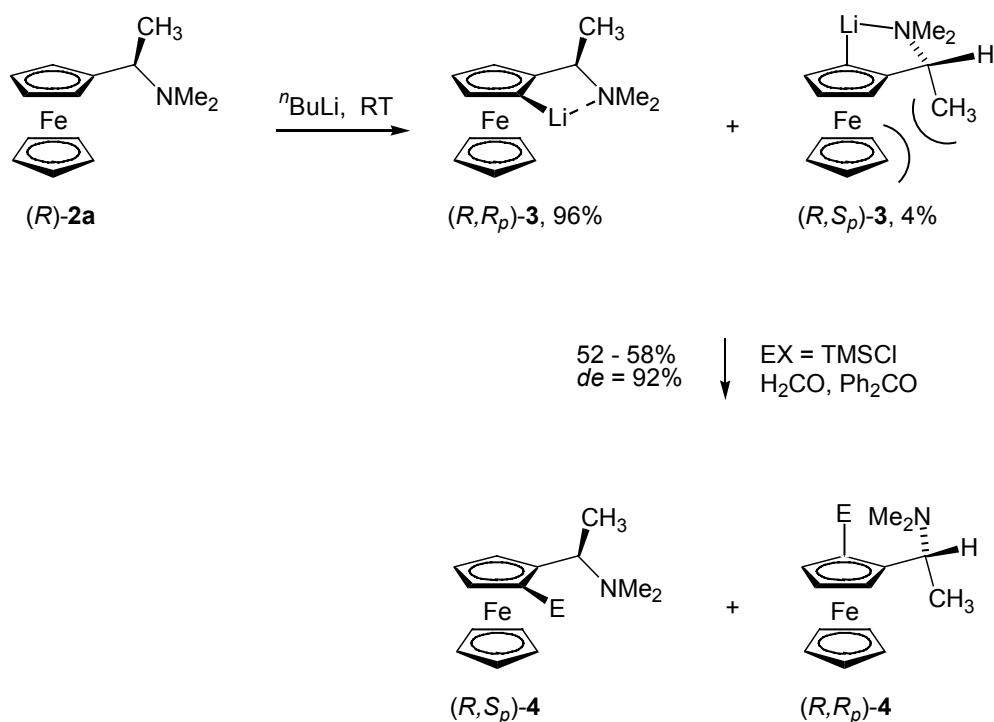


Abb.2: Diastereoselektive Synthese des planar-chiralen Ferrocens (R, S_p)-4.

Ein weiterer entscheidender Schritt war die Darstellung eines chiralen Ferrocenylphosphinliganden durch *Kumada et al.* nach der von *Ugi et al.* entwickelten Methode (Abb. 3).^[7] Es stellte sich heraus, dass die dargestellten chiralen Ferrocenylphosphine an Metalle koordinieren und damit als stereoselektive Liganden in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können.

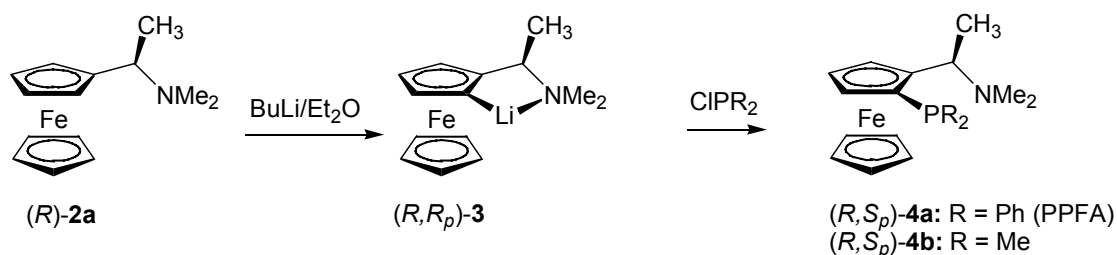


Abb. 3: Synthese planar-chiraler Ferrocenylphosphine nach *Hayashi et al.*.

Die vorhandene Seitenkette sollte in den meisten Fällen nach erfolgter *ortho*-Substitution des Cyclopentadienrings modifiziert werden. Dabei stellte sich heraus, dass die von *Ugi et al.* synthetisierten Amine durch einfache Substitutionsreaktionen (S_N1 unter Retention der

Konfiguration) in eine Vielzahl von Verbindungen überführt werden können und somit sehr geeignete Vorläuferkomplexe darstellen (Abb. 4).^[8] Dies lässt sich durch die Tatsache begründen, dass, aufgrund der sterischen Hinderung durch den voluminösen Ferrocenylrest, die Abgangsgruppe einer α -Ferrocenylalkylverbindung das Molekül stets in *exo*-Richtung verlässt. Die daraufhin entstandenen α -Ferrocenylalkylcarbokationen verfügen über eine außergewöhnliche Stabilität und sind über Wochen in Lösung stabil.

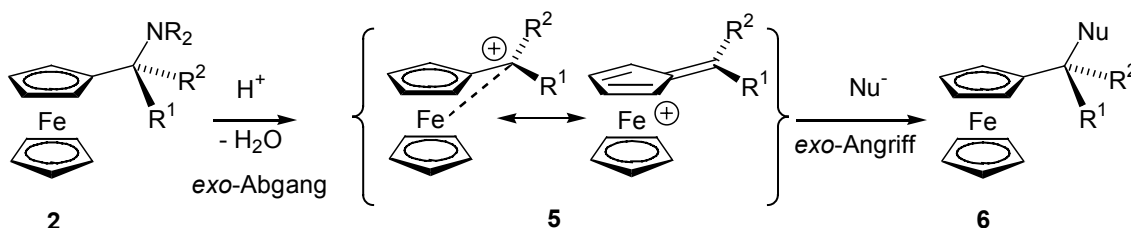


Abb. 4: S_N1 -Reaktionen an α -Ferrocenylalkylverbindungen.

Die Stabilität der Carbokationen geht auf die direkte Partizipation des Eisenatoms bei der Ladungsdelokalisierung zurück.^[9] Dies führt zu einer starken Erhöhung der Rotationsbarriere der Bindung zwischen dem Cp-Ringatom und dem kationischen Zentrum (Fulven-Grenzstruktur). Der Angriff eines Nukleophils findet nun ebenfalls bevorzugt von der *exo*-Seite statt, was eine Retention der Konfiguration zur Folge hat.^[10]

So ist es *Hayashi et al.* gelungen, die Dimethylaminofunktion des PPFA-Liganden **4a** durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid unter Retention der Konfiguration in das entsprechende Acetat **7** zu überführen (Abb. 5). Dieses kann durch Erhitzen in Essigsäure bei Anwesenheit eines sekundären Phosphins, wiederum unter Retention der Konfiguration zu dem planar- und zentral-chiralen Diphosphin **8** umgesetzt werden.^[11] Wenig später konnten *Togni et al.* zeigen, dass die Synthese der Diphosphine **8** auch ohne den Umweg über das Acetat **7** auf direktem Wege möglich ist.^[12] Somit ist eine sukzessive Einführung zweier unterschiedlicher Phosphingruppen möglich, wodurch ein effizienter Zugang zu einer großen Anzahl von Liganden mit verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften ermöglicht wurde.

Diese Ligandenklasse wurde in einer Vielzahl von asymmetrischen Katalysen sehr erfolgreich eingesetzt und findet sogar Anwendung in einigen großtechnischen Produktionsverfahren (Kap 1.3).

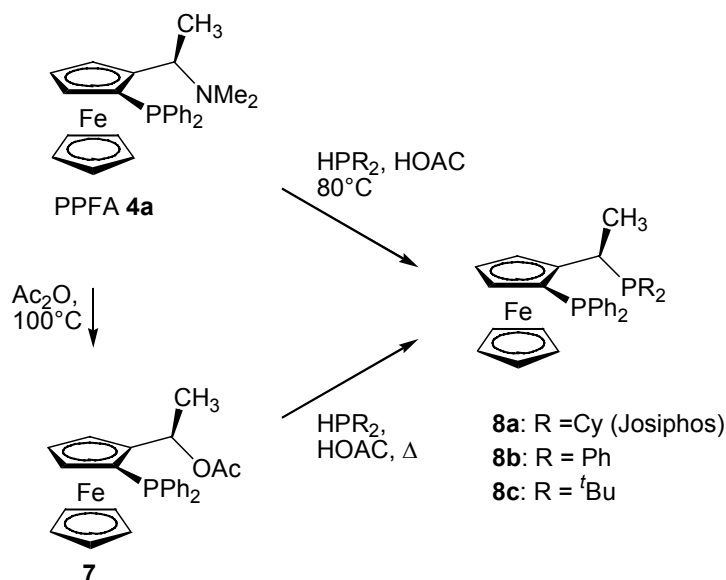


Abb. 5: Synthese der Liganden **8** des Josiphos-Typs.

Noch viele weitere Arbeitsgruppen haben sich auf dem Gebiet der Darstellung planar-chiraler Ferrocenylliganden betätigt. Bei fast allen Arbeiten wurde ein Vorläuferkomplex mit einer diastereoselektiv *ortho*-dirigierenden chiralen Seitenkette verwendet.

Neben der Dimethylaminofunktion sind eine Vielzahl verschiedener Funktionalitäten in der Lage, eine *ortho*-Metallierung des Ferrocenylrestes diastereoselektiv zu steuern. So konnten *Kagan et al.* 1993 zeigen, dass chirale Ferrocenylsulfoxide **9** mittels diastereoselektiver *ortho*-Metallierung und anschließender elektrophiler Substitution in die entsprechenden planar-chiralen Verbindungen **10** überführt werden können (Abb. 6).^[13] In der *ortho*-lithiierten Spezies erfolgt hierbei eine Koordination des Lithiums durch das Sulfoxidsauerstoffatom. Der voluminöse *p*-Tolylrest nimmt bevorzugt die *exo*-Position ein, wodurch die hohe Diastereoselektivität erreicht wird.

Eine Modifikation der Seitenkette ist anschließend möglich, indem man das planar-chirale Sulfoxid **10** mit *t*BuLi umsetzt, wobei ein Austausch der Sulfoxidgruppe gegen ein Lithiumatom stattfindet. Das resultierende Carbanion kann nun mit vielen verschiedenen

Elektrophilen abgefangen werden, wobei ausschließlich planar-chirale Ferrocene **11** in hervorragenden Enantiomerenüberschüssen von 99.5% erhalten werden können.

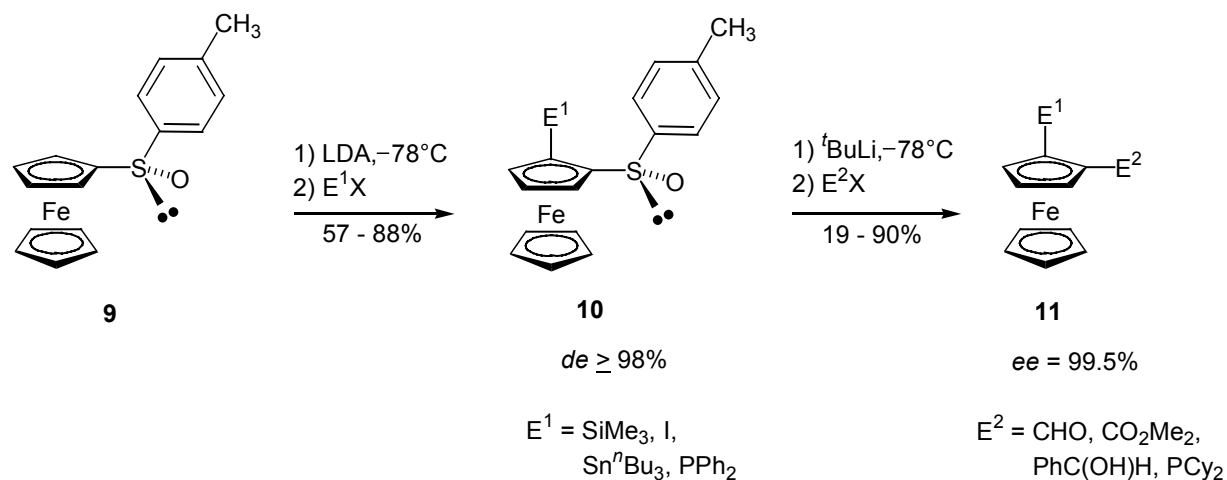


Abb. 6: Enantioselective Synthese der planar-chiralen Ferrocenylliganden **11**.

Eine Möglichkeit zu planar-chiralen Ferrocenylcarbaldehyden zu gelangen, wurde ebenfalls von Kagan *et al.* entwickelt (Abb. 7).^[14]

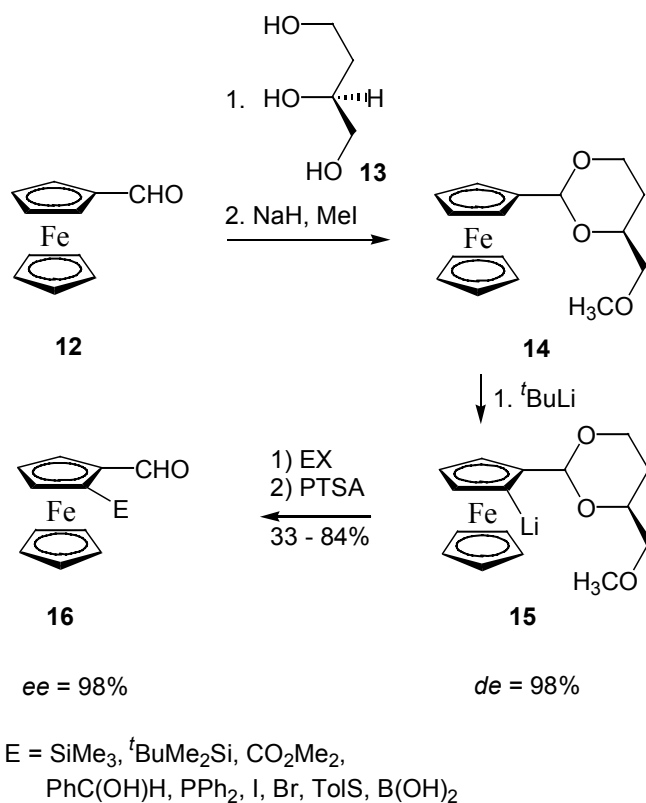


Abb. 7: Enantioselective Synthese planar-chiraler Ferrocenylcarbaldehyde **16**.

Als dirigierende Gruppe dient das chirale Acetal **14**, wozu zunächst Ferrocenylcarbaldehyd **12** mit 1,2,4-Butantriol **13** zum Dimethoxyacetal umgesetzt wird. Nach anschließender Methylierung erhält man das Acetal **14**, welches mit $t\text{BuLi}$ mit einem Diastereomerenüberschuss von 98% *ortho*-lithiiert werden kann. Nach dem Abfangen mit entsprechenden Elektrophilen und saurer Hydrolyse der Acetalfunktion können die planar-chiralen Ferrocenylcarbaldehyde **16** mit Enantiomerenüberschüssen von 98% isoliert werden. Diese planar-chiralen Aldehyde können anschließend an der Aldehydfunktion nach Bedarf weiter modifiziert werden.^[15]

Eine weitere *ortho*-dirigierende Gruppe zur Synthese planar-chiraler Ferrocenylverbindungen stellt das Oxazolin-Fragment dar (Abb. 8). Die Ferrocenyloxazoline **18** sind leicht aus der kommerziell erhältlichen Ferrocencarbonsäure **17** und dem entsprechenden Aminoalkohol zugänglich. Die ersten Untersuchungen hinsichtlich der diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung erfolgten zeitgleich und unabhängig voneinander von *Richards et al.*,^[16] *Sammakia et al.*^[17] und *Uemura et al.*^[18]

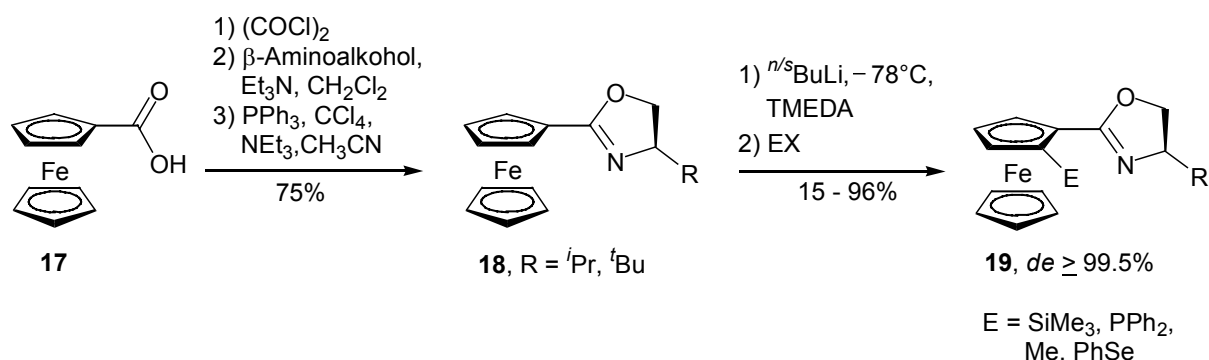


Abb. 8: Enantioselektive Synthese planar-chiraler Ferrocenyloxazoline **19**.

Sie konnten zeigen, dass die besten Ergebnisse unter Verwendung von $n\text{BuLi}$ und $s\text{BuLi}$ in Kombination mit TMEDA mit $\text{R} = i\text{Pr}$ und $t\text{Bu}$ erzielt wurden. *Sammakia*^[19] konnte in einer Studie zeigen, dass die hohe Selektivität auf einer Komplexierung der Base durch den Stickstoff des Oxazolinringes beruht und nicht auf einer *O*-Chelatisierung.

Ursprünglich nahm man an, dass das Ferrocenyloxazolin aus der Konformation reagiert, in der sich der Rest R auf der weniger gehinderten *exo*-Seite des Ferrocenylgerüsts befindet.

Durch Röntgen-Strukturanalysen konnte jedoch gezeigt werden, dass das unerwartete Diastereomer **19** gebildet wird. *Richards* erklärte dies durch eine geringere repulsive Wechselwirkung des Restes R, mit der von der *exo*-Seite angreifenden Base, die gegenüber der Wechselwirkung von R mit dem Ferrocenylrest dominiert, wenn R auf der *endo*-Seite des Ferrocenylrestes liegt.

Das Oxazolinfragment stellt unter den *ortho*-dirigierenden Gruppen eine Ausnahme dar, da es zum Einen eine diastereoselektive *ortho*-Lithiierung ermöglicht und zum Anderen auch als Ligand mit Übergangsmetallen in der homogenen Katalyse eingesetzt wird. Somit entfällt die Entfernung bzw. Modifikation der dirigierenden Einheit, welche bei einer Vielzahl anderer *ortho*-dirigierender Gruppen notwendig ist.

Chirale Ferrocenylliganden mit einem Stereozentrum in α -Stellung stellten bisher die bedeutendsten und verbreitetsten Liganden dar. *Enders et al.* gelang die erste effektive Synthese von Ferrocenylliganden mit stereogenem Zentrum in der β -Position der Seitenkette und synthetisierten somit eine völlig neuen Ligandenklasse mit hervorragenden Eigenschaften (Abb.9).^[20]

Ausgehend von Ferrocenylketonen **20a-b** mit α -ständigem aciden Proton gelang zuerst eine regioselektive Lithiierung der entsprechenden Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **21a-b** in der Seitenkette mit anschließender diastereoselektiver Umsetzung der generierten Azaenolate mit verschiedenen Elektrophilen. Schließlich gelangte man durch *ortho*-Metallierung und elektrophiler Substitution der lithiierten Spezies zu planar-chiralen Hydrazonen **23** (*de* $\geq$ 90%), welche diastereoselektiv zu Hydrazinen **24** reduziert und durch Abspaltung des chiralen Auxiliars in die neuartigen Liganden **25** überführt wurden. Diese verfügen über zwei verschiedene Donorfunktionalitäten und ermöglichen somit eine vielfältige Modifikation der Ligandeneigenschaften.

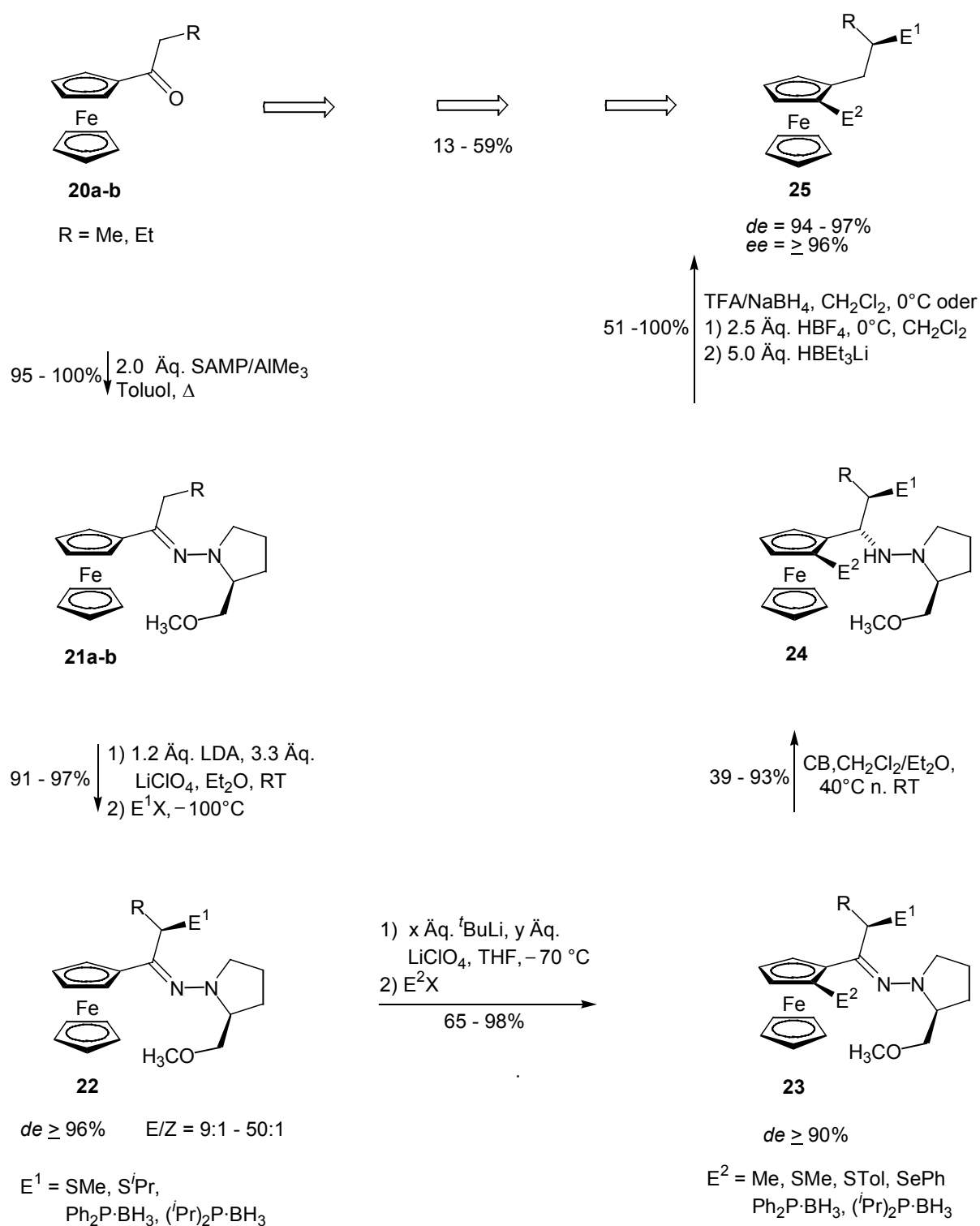


Abb. 9: Asymmetrische Synthese von Ferrocenylliganden **25** mit stereogenem Zentrum in β -Position der Seitenkette nach *Enders*.

Die erste Darstellung von planar-chiralen Ferrocenylliganden aus Vorläuferkomplexen mit achiraler Seitenkette wurde von *Snieckus et al.* durchgeführt. (Abb. 10).^[21]

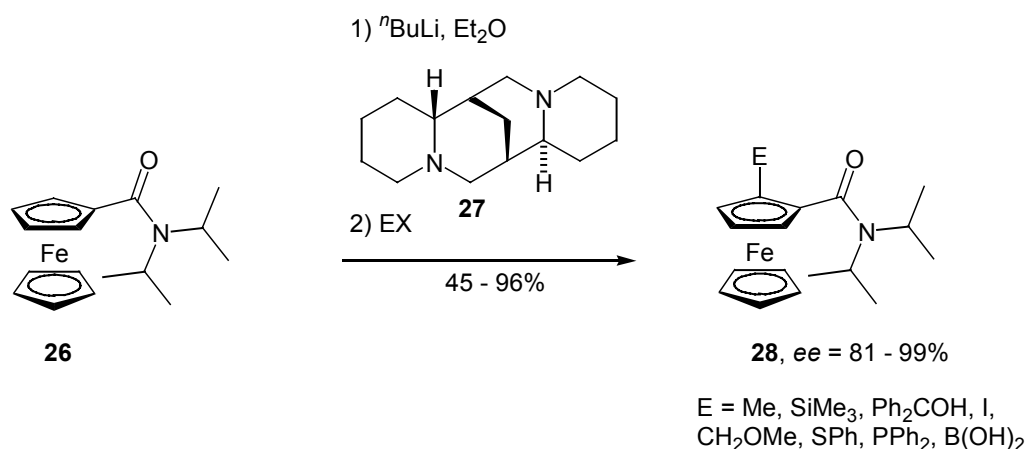


Abb. 10: Spartein-induzierte *ortho*-Lithiierung nach *Snieckus et al.*.

Es konnte die effiziente enantioselektive *ortho*-Lithiierung des Ferrocenylamids **26** mit dem chiralen Alkaloid (–)-Sparteine **27** als induzierender Base effizient durchgeführt werden. Nach Abfangen mit einer Vielzahl an Elektrophilen konnten die ausschließlich planar-chiralen Produkte **28** mit Enantiomerenüberschüssen von 81 – 99% erhalten werden. Die Besonderheit dieser Methode liegt in der Tatsache, dass es zum ersten Mal gelungen ist, planar-chirale Ferrocene in hoher Stereoselektivität herzustellen, ohne vorher eine dirigierende und induzierende Gruppe eingeführt zu haben.

1.2 Asymmetrische Synthese von Biferrocenylliganden

In der asymmetrischen Katalyse spielen chirale Ferrocenylliganden eine zunehmend bedeutendere Rolle. Dabei stellen Biferrocenylliganden eine sehr interessante und vielversprechende Ligandenklasse dar, welche Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen ist.

Bei der Synthese der meisten bisher bekannten Biferrocenylliganden erfolgt ein Aufbau des Biferrocenylgerüsts aus vorher funktionalisierten Ferrocenen. Die bekannteste Gruppe der Biferrocenylliganden sind die TRAP-Liganden **32**, von denen erstmals 1991 berichtet

wurde.^[22] In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass diese in einer Vielzahl asymmetrischer Reaktionen sehr gute katalytische Eigenschaften besitzen.

Ausgehend vom *Ugi*-Amin **2a**, welches zunächst in *ortho*-Stellung diastereoselektiv iodiert wird, gelangt man nach retentiver Substitution der Dimethylaminogruppe zum Phosphin, welches anschließend zum Phosphinoxid **30** oxidiert wird. Durch eine kupferkatalysierte *Ullmann*-Kupplung erfolgt der Aufbau des Biferrocenylgerüsts. Durch Reduktion zum Phosphin werden die gewünschten TRAP-Liganden **32** in Gesamtausbeuten von 38 – 63% erhalten (Abb. 11).

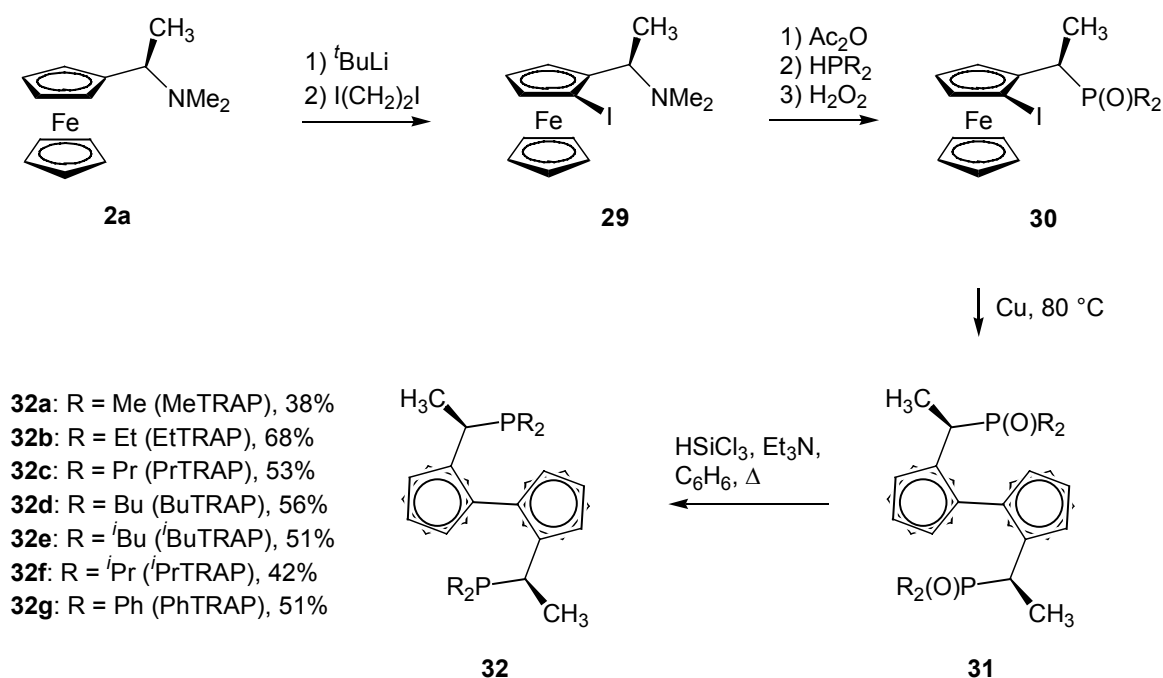


Abb. 11: Asymmetrische Synthese der TRAP-Liganden **32**.

Bei der Synthese einer weiteren interessanten Klasse von Biferrocenylliganden **34** erfolgt der Aufbau des Biferrocenylgerüsts durch eine Pinakolkupplung. Ausgehend von dem Diphenylphosphinocarbaldehyd **33**, welcher über die Acetalmethode nach *Kagan et al.* leicht zugänglich ist, erfolgt mit SmI_2 die Pinakolkupplung in quantitativer Ausbeute. Dabei entstehen drei Diastereomere im Verhältnis 4 : 3 : 3, welche alle chromatographisch getrennt werden können und gute katalytische Eigenschaften besitzen (Abb. 12).^[23]

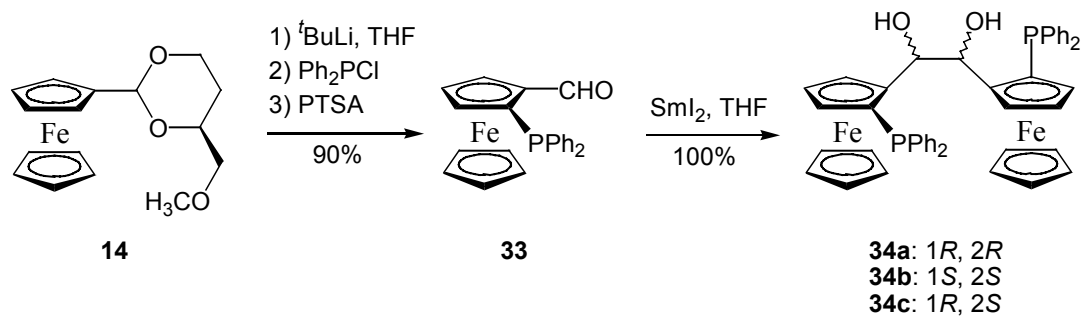


Abb. 12: Asymmetrische Synthese der Biferrocenylliganden **34a-c**.

Bei der Synthese der Biferrocenyldichalkogene **35a-c** macht man sich wiederum die *ortho*-dirigierende Eigenschaften der Dimethylaminogruppe des *Ugi*-Amins **2** zunutze.^[24] Nach der diastereoselektiven Lithiierung erfolgt die Umsetzung mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur und man gelangt nach wässriger Luftoxidation zu den planar-chiralen Biferrocenyldichalkogenen **35a-c** (Abb. 13). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung können die Zielverbindungen in Ausbeuten von 47 – 77% erhalten werden. Diese Liganden zeigten gute katalytischen Eigenschaften u.a. in der Rh(I)-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketonen. Man geht davon aus, dass die Liganden **35a-c** tetradental an das Zentralmetall gebunden sind.

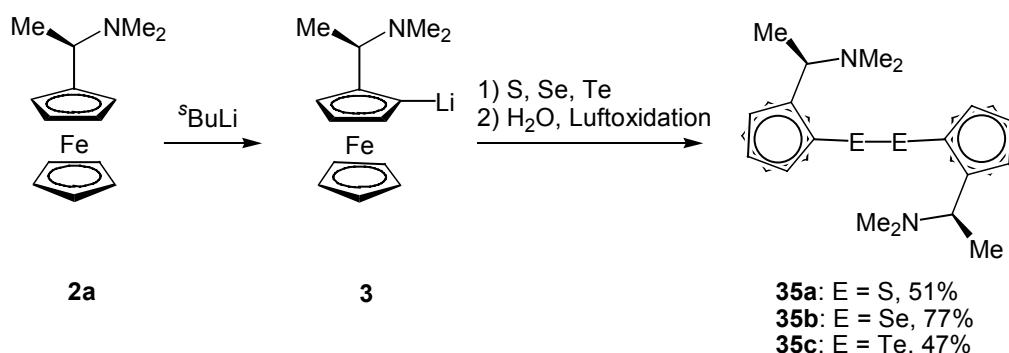


Abb. 13: Asymmetrische Synthese der Biferrocenyldichalkogene **35a-c**.

1.3 Ferrocenylliganden in der industriellen Anwendung

In den letzten dreißig Jahren vollzog sich eine rasante Entwicklung der Katalysatoren auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese. Dabei nahm die Bedeutung chiraler Ferrocenylliganden kontinuierlich zu. Dies ist wohl hauptsächlich auf die Vielzahl der Modifizierungsmöglich-

keiten hinsichtlich ihrer elektronischen sowie sterischen Eigenschaften zurückzuführen. Somit lassen sich die Liganden sehr einfach auf den entsprechenden Katalysecyclus maßschneidern. Zur Zeit gibt es zwei technische Prozesse, bei denen chirale Ferrocenylphosphinliganden eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um die asymmetrische Hydrierung des Enamids **36** in einer Zwischenstufe bei der Herstellung von Biotin, welche bei der *Lonza Ltd* Anwendung findet (Abb. 14).^[25]

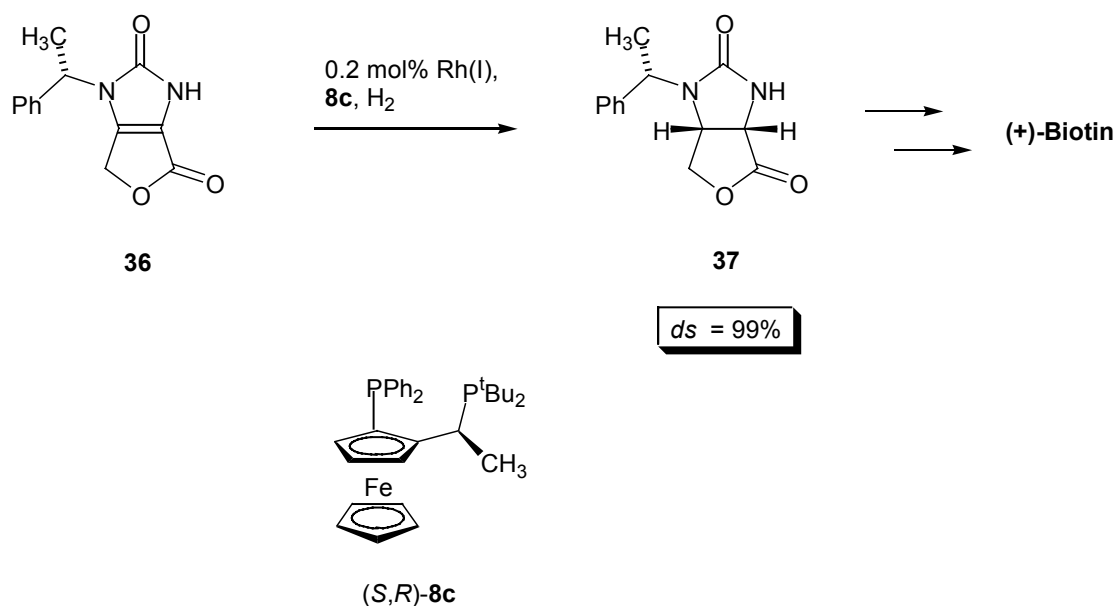


Abb. 14: Anwendung eines Ferrocenylliganden (S,R)-**8c** in der (+)-Biotin-Synthese der *Lonza Ltd*.

Des Weiteren findet der Ferrocenylphosphinligand **8d** bei der Herstellung des Herbizids (S)-Metolachlor **40** bei der *Novartis AG*^[26] Verwendung (Abb. 15). Der eingesetzte Iridiumkatalysator verfügt über eine außergewöhnliche Aktivität (Substrat : Ir $\geq 10^6$: 1). Der Enantiomerenüberschuss beträgt zwar lediglich 79%, jedoch ist dies für ein agrochemisches Produkt noch vertretbar.

Die verwendeten Ferrocenylphosphinliganden besitzen sowohl ein stereogenes Zentrum als auch planare Chiralität. Die Liganden dienen als Träger der Chiralitätsinformation und beeinflussen die Stereoselektivität des Katalysatorsystems zum Einen durch ihre sterischen Eigenschaften (d. h. Raumanspruch und ihre Konformation) und zum Anderen durch ihre elektronischen Eigenschaften (d. h. ihre Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften).^[27]

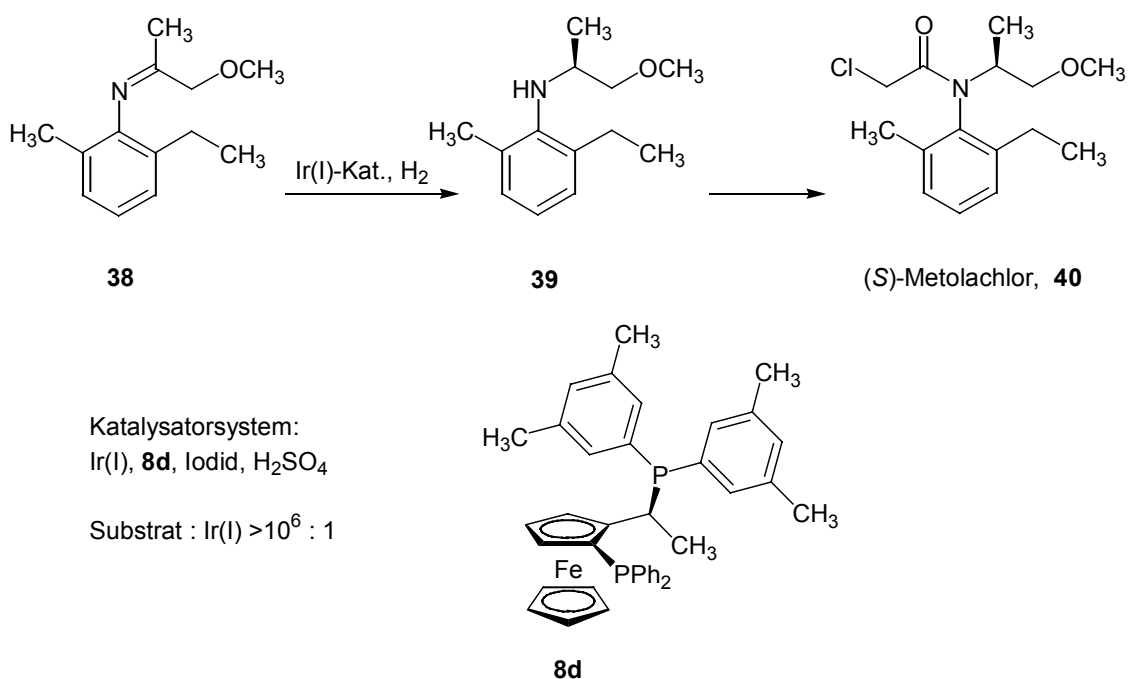


Abb. 15: Asymmetrische Hydrierung in der (S)-Metolachlor-Synthese der Novartis AG.

Neben der industriellen Anwendung werden Ferrocenylliganden in palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplungsreaktionen, in palladiumkatalysierten allylischen Substitutionsreaktionen, in rhodiumkatalysierten Hydrierungen und Hydroborierungen, in asymmetrischen Hydrosilylierungen^[28] sowie in einer Vielzahl weiterer asymmetrischer Reaktionen eingesetzt.

1.4 Planare Chiralität bei Ferrocenen

Bedingt durch die Sandwich-Struktur verfügen das Ferrocen **1** und seine Derivate über eine spezifische Stereochemie. Sind an einem Cyclopentadienyl-Ring zwei unterschiedliche Substituenten vorhanden, so kann dieses Ferrocenderivat nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden. *Schlögl*^[29] bezeichnete diesen Asymmetrietyp als „planare Asymmetrie“.

In der Literatur sind zwei Möglichkeiten beschrieben^[30], wie die planare Chiralität von Metallocenkomplexen eindeutig zugeordnet werden kann (Abb. 16). Die von *Schlögl*

vorgeschlagene Nomenklatur betrachtet das Metallocen in einer Art Newmanprojektion. Der substituierte Ring liegt bei dieser Projektion vorne (man spricht auch vom upper ring).

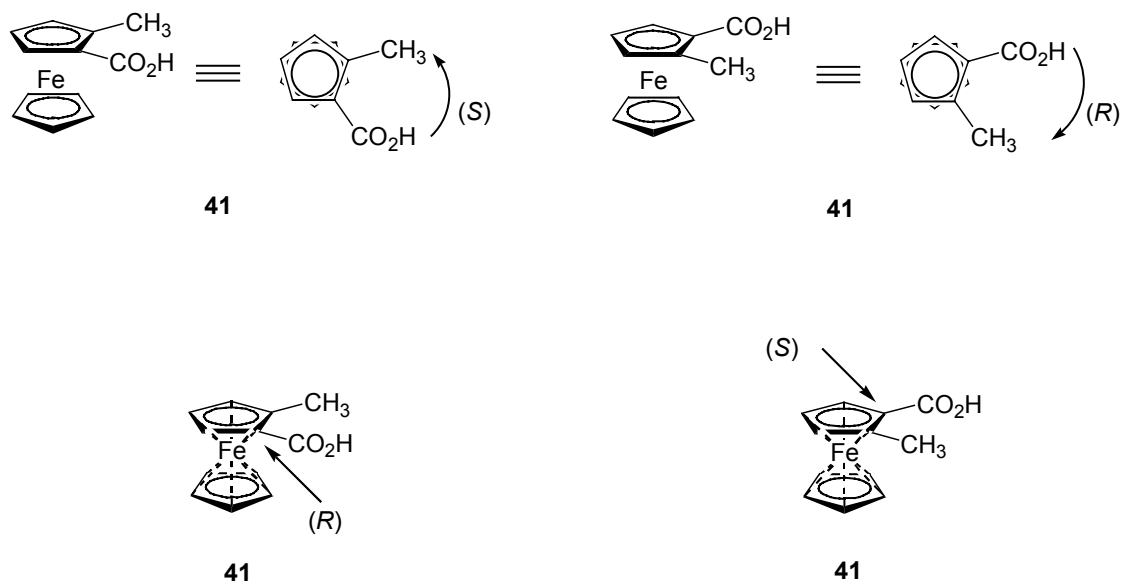


Abb. 16: Unterschiedliche Nomenklaturen für planar-chirale Metallocene (erste Reihe: *Schlögl*, zweite Reihe: CIP).^[30]

Tragen beide Ringe mindestens zwei verschiedene Substituenten, d. h. ist auch der zweite Ring planar-chiral, so wird zuerst der Ring betrachtet, der den Substituenten mit der nach CIP höchsten Priorität trägt. Dann wird die Newmanprojektion um 180° gedreht und der zweite Ring analysiert. Nun wird der kürzeste Weg bestimmt, um den Substituenten höchster Priorität in den Substituenten nächsthöchstster Priorität zu drehen. Erfolgt die Drehung im Uhrzeigersinn, so wird die Stereochemie mit *(R)* beschrieben, erfolgt sie gegen den Uhrzeigersinn, so benennt man sie mit *(S)*.

Eine andere Möglichkeit der Klassifizierung wurde von *Cahn, Ingold* und *Prelog* vorgeschlagen.^[31] Sie führen in ihrem Modell die planare Chiralität des Rings auf eine zentrale Chiralität am Substituenten höchster Priorität zurück. Dazu stellt man sich in Gedanken eine Einfachbindung des Metalls zu jedem Kohlenstoffatom des Ringes vor. Nun befinden sich die Kohlenstoffatome in einer tetraedrischen Umgebung, und man kann die Chiralität nach CIP bestimmen.

Das Problem dieser beiden unterschiedlichen Nomenklaturen besteht darin, dass sich für identische Moleküle genau die entgegengesetzte Konfiguration ergibt. In der Ferrocenchemie hat sich die Nomenklatur von *Schlögl* weitestgehend durchgesetzt und wurde daher auch in dieser Arbeit angewendet. Um deutlich zu machen, dass es sich um planare Chiralität handelt, werden die Stereodescriptoren mit dem Präfix *p* versehen (ebenfalls eine Konvention nach *Schlögl*).^[30]

2 Hauptteil

2.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte, aufbauend auf den Arbeiten von *Peters* ^[32], eine diastereoselektive Synthese von mono- und disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazonen erarbeitet werden. Diese Synthese sollte dann für verschiedene Reste und Elektrophile optimiert werden. Schließlich könnte eine Abspaltung des chiralen Auxiliars zu den entsprechenden planar-chiralen Ferrocenylketonen **42** und **43** führen (Abb.17).

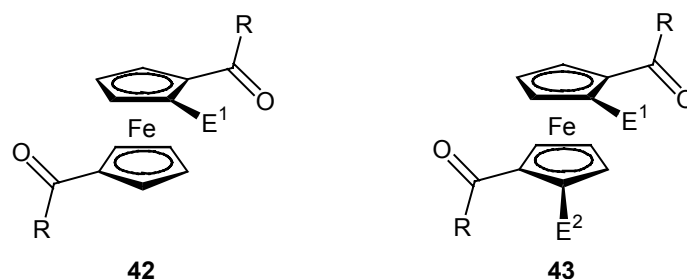


Abb. 17: Zielliganden **42** und **43**.

Das weitere Ziel bestand in der Synthese neuer planar-chiraler mono- und disubstituierter Biferrocenylliganden **44** und **45**, welche eine vollkommen neue Ligandenklasse darstellen und auf die Auswirkungen eines in β -Stellung vorhandenen zweiten Ferrocenylrestes in Katalysen untersucht werden sollten (Abb. 18).

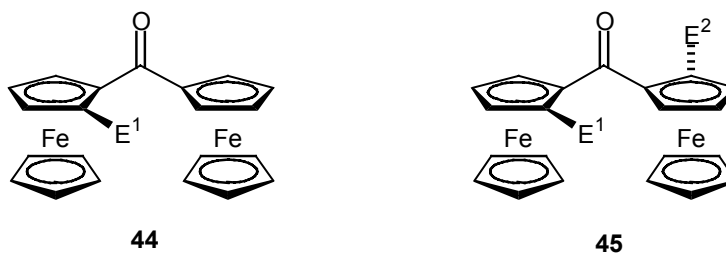
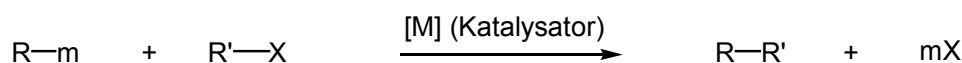


Abb. 18: Neue Biferrocenylliganden **44** und **45**.

Schließlich sollten alle neuartigen Liganden, anhand der asymmetrischen palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung, hinsichtlich ihrer Effektivität in der homogenen asymmetrischen Katalyse untersucht werden.

2.2 Asymmetrische palladiumkatalysierte *Grignard*-Kreuzkupplung

Nickelkomplexe und vor allem Palladiumkomplexe sind in der Lage, die Reaktion von organometallischen Reagenzien ($R-m$) mit Alkenyl- oder Arylhalogeniden zu den entsprechenden Kreuzkupplungsprodukten zu katalysieren. Diese Reaktion stellt eine sehr wichtige Methode zur C-C-Bindungsknüpfung dar.



M = Pd, (Ni)
 m = Mg, Zn, Al, Zr, Sn, B, Si, etc.
 R' = Aryl, Alkenyl
 X = Cl, Br, I, OSO_2CF_3 , $OPO(OR)_2$, etc.

Abb. 19: Allgemeines Schema zur *Grignard*-Kreuzkupplung.

Als organometallische Reagenzien sind Organomagnesium- und Organozinkreagenzien die gebräuchlichsten, jedoch sind auch einige Beispiele mit anderen organometallischen Reagenzien wie z.B. Organobor- und Organozinnreagenzien bekannt (Abb. 19). Als Elektrophile verwendet man meistens Alkenyl- oder Arylhalogenide bzw. Pseudohalogenide.^[33] Durch die Verwendung chiraler Katalysatorkomplexe kann diese Reaktion asymmetrisch durchgeführt werden. Dabei wird eine neue C-C-Bindung an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom geknüpft, wobei die Generierung eines chiralen Kohlenstoffzentrums nicht immer einfach ist.

Die asymmetrische palladiumkatalysierte *Grignard*-Kreuzkupplung wurde am intensivsten anhand der sekundären Alkyl-*Grignard*-Reagenzien untersucht. Die Verwendung eines chiralen Katalysators führt zu einer Umsetzung des racemischen sekundären Alkyl-*Grignard*-Reagenzes zu einem optisch aktiven Produkt durch eine kinetische Racematspaltung (Abb. 20). Aufgrund der stereochemischen Instabilität der Magnesium-Kohlenstoffbindung racemisieren die *Grignard*-Verbindungen vergleichbar schnell mit der Reaktionsgeschwindigkeit, und man gelangt zum optisch angereicherten Produkt.^[34]

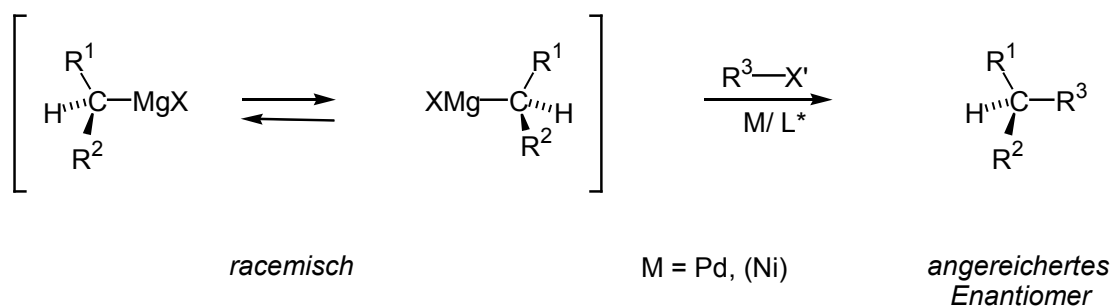


Abb. 20: Kinetische Racematspaltung bei der *Grignard*-Kreuzkupplung.

Die mit Abstand am intensivsten untersuchte *Grignard*-Kreuzkupplungsreaktion ist die Reaktion von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48**. Sie dient daher in dieser Arbeit als Grundlage für die katalytischen Untersuchungen der synthetisierten Liganden (Abb. 21).

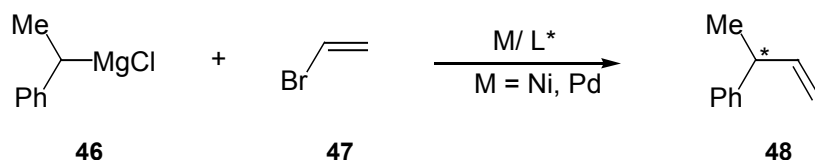


Abb. 21: Kupplung von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47**.

Die erste asymmetrische Durchführung dieser Reaktion gelang nickelkatalysiert mit einem Diopliganden **49**. Allerdings konnte nur ein Enantiomerenüberschuss von 13% erzielt werden. Es wurde schließlich entdeckt, dass Ferrocenylliganden sehr wirkungsvolle Liganden darstellen, wie z.B. Ferrocenylliganden wie PPFA **4a** und BPPFA **50** mit welchen gute Enantiomerenüberschüsse erreicht werden konnten. Der beste bisher getestete Ligand ist das 3-Diphenylphosphinopyrrolidin **51**, welches das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 89% liefert.^[33]

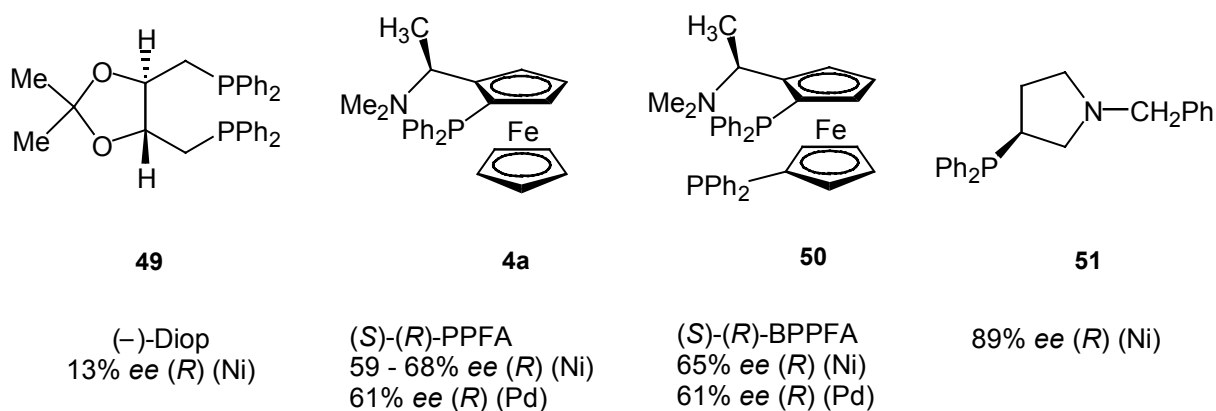


Abb. 22: Liganden in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung.

Am effektivsten scheinen solche Ferrocenylphosphine zu sein, die eine (Dialkylamino)alkylseitenkette beinhalten, wobei diese vermutlich das *Grignard*-Reagenz im Transmetallierungsschritt koordiniert.^{[35],[36]} Die Selektivität der Kreuzkupplungsreaktion kommt dadurch zustande, dass selektiv die Koordination nur eines Enantiomers des *Grignard*-Reagenzes stattfindet. Hierbei spielt die planare Chiralität des Ferrocenylrestes eine größere Rolle als die chirale Information am Kohlenstoffatom der Seitenkette.

Der in Abb. 23 dargestellte stark vereinfachte Katalysezyklus geht von der Katalysatorspezies **52** aus, welche man durch oxidative Addition von Vinylbromid **47** an einen Pd(0)-Vorläuferkomplex erhält, der bei der Reaktion von PdCl₂ mit dem entsprechenden Liganden entsteht.^[33]

Es erfolgt zunächst die Koordination der *Grignard*-Verbindung, die über die Aminofunktion des chiralen Liganden stattfindet. Durch Transmetallierung gelangt man zum Diorganometallkomplex **55** unter Eliminierung des entsprechenden Salzes **54**. Im letzten Schritt findet die reduktive Eliminierung des Produktes **48** statt, welche einhergeht mit der oxidativen Addition neuen Vinylbromids **47** unter Rückbildung des Ausgangskomplexes **52**.

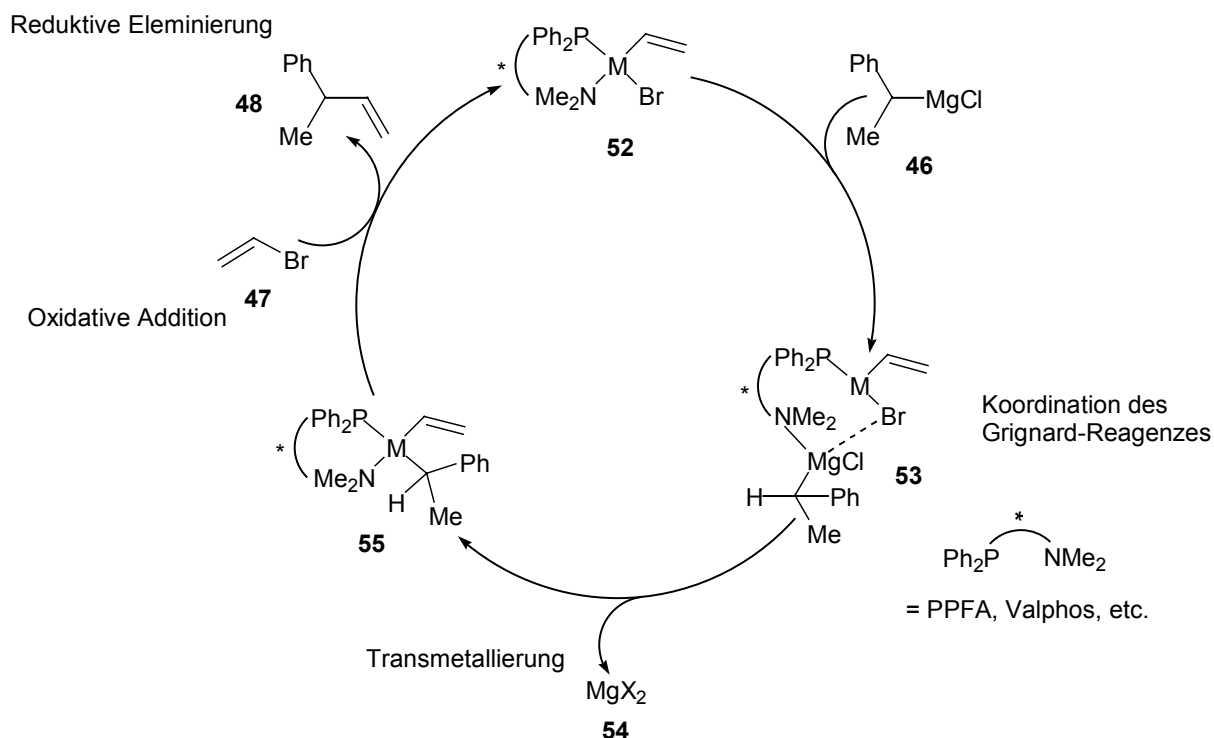


Abb. 23: Stark vereinfachter Katalysezyklus der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung.

Die nickelkatalysierte asymmetrische Kreuzkupplung von sekundären Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Vinylbromid findet zahlreiche Anwendungen in der Synthese von optisch und biologisch aktiven Substanzen (Abb. 24).^[34]

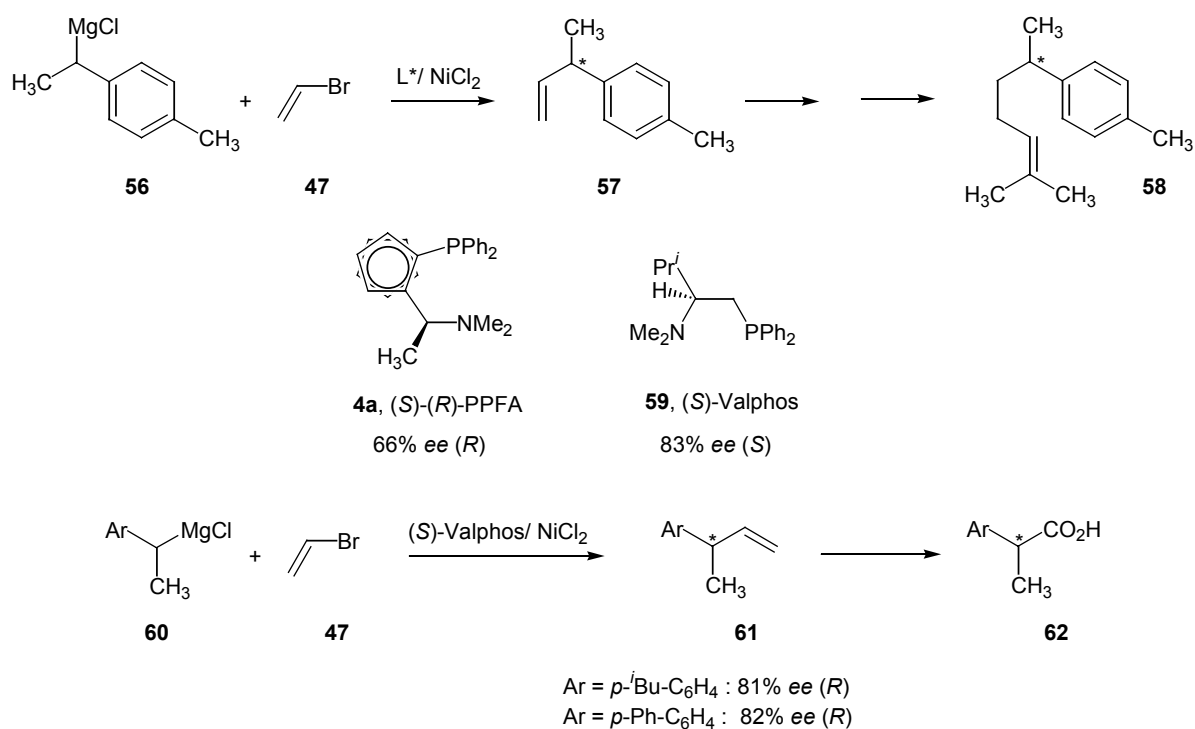


Abb. 24: Anwendungen der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung in der organischen Synthese.

Eine Zwischenstufe zur Herstellung von α -Curcumen stellt das Kupplungsprodukt **57** dar, welches mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 83% unter Verwendung eines Valphos-Liganden **59** dargestellt werden kann. Eine Oxidation der Kupplungsprodukte **61** führt des Weiteren zu 2-Arylpropionsäuren **62** welche breite Anwendung als Antiphlogistika finden.

2.3 Konzept

Die SAMP/RAMP-Hydrazone methode (SAMP **63** und RAMP = (S)- bzw. (R)-1-Amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin), welche in unserem Arbeitskreis entwickelt wurde, führt zu einer hochdiastereoselektiven α -Funktionalisierung von Aldehyd- und Keton-SAMP-



Ausgehend von den Ferrocenylketonen **64**, welche leicht durch zweifache *Friedel-Crafts-Acylierung* zugänglich sind, sollten diese in die entsprechenden Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **65** überführt werden. Diese Hydrazone sollten nun in *ortho*-Stellung diastereoselektiv deprotoniert und mit zur Ligandensynthese geeigneten Elektrophilen abgefangen werden. Der Syntheseplan sah nun vor, diese monosubstituierten planar-chiralen Hydrazone **66** durch die Abspaltung des chiralen Auxiliars in die monosubstituierten Ferrocenylketone **42** umzusetzen.

Ebenfalls sollte untersucht werden, ob diese monosubstituierten Hydrazone **66** sich einer weiteren diastereoselektiven *ortho*-Funktionalisierung des anderen Cp-Ringes unterziehen lassen. Diese disubstituierten planar-chiralen Hydrazone **67** können wiederum zu den gewünschten disubstituierten Ferrocenylketonen **43** gespalten werden. Es sollte versucht werden, unterschiedliche Elektrophile an den jeweiligen Cp-Ringen einzuführen (Abb. 26), um eine möglichst große Variabilität des Ligandentunings zu gewährleisten.

Des Weiteren sollte in der vorliegenden Dissertation die Synthese neuer Biferrocenylliganden **44** und **45** untersucht werden. Bei der Synthese der meisten bisher bekannten Biferrocenylliganden führt man den Aufbau des Biferrocenylgerüsts aus vorher funktionalisierten Ferrocenen durch. So erfolgt z.B. bei vielen Biferrocenylliganden ein Aufbau aus planar-chiralen iodierten Vorläufern mit Hilfe einer kupferkatalysierten *Ullmann*-Kupplung. Daher können jedoch nur solche Biferrocenylliganden dargestellt werden, in denen die beiden Ferrocenylreste direkt miteinander verbunden sind.

Biferrocenylliganden, welche den zweiten Ferrocenylrest in β -Stellung tragen, sind jedoch weitgehend unerforscht. Daher sollte nun versucht werden, diese durch den anfänglichen Aufbau des Biferrocenylgerüsts mit nachfolgender Funktionalisierung zu synthetisieren.

Als Ausgangsverbindung wurde das Diferrocenylketon **68** gewählt, welches auf verschiedenen Routen darstellbar ist, und mit Hilfe der *Bildstein*-Methode in das Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **69** überführt werden kann.^[39] Dieses sollte anschließend einer diastereoselektiven *ortho*-Funktionalisierung unterzogen werden, wodurch man zu planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketonen-SAMP-Hydrazonen **70** gelangt. Eine Hydrazonspaltung dürfte zu den gewünschten planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** führen. Auch sollte untersucht werden, ob durch eine zweite *ortho*-

Metallierung mit anschließender elektrophiler Substitution eine *ortho*-Funktionalisierung des zweiten Ferrocenylrestes durchgeführt werden kann. Nach der Abspaltung des Auxiliars könnte man somit die sehr interessanten disubstituierten Diferrocenylketone **45** erhalten (Abb. 27).

Die mono- und disubstituierten Diferrocenylketone stellen ihrerseits wiederum synthetisch wertvolle Ausgangsprodukte für eine Vielzahl weiter Modifikationen dar wie Reduktionen, Substitutionen, Additionen etc..

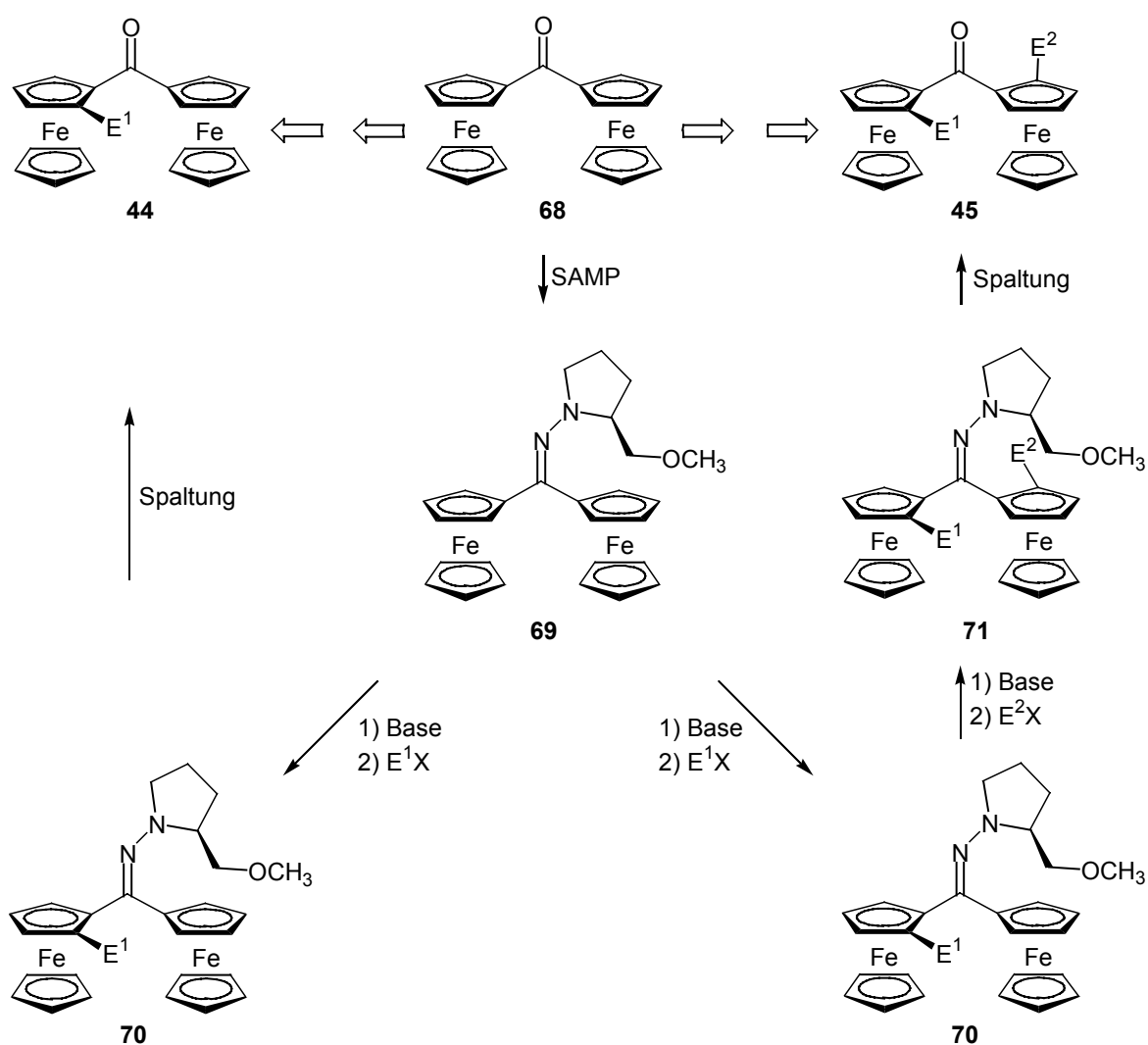


Abb. 27: Konzept zur Darstellung planar-chiraler Diferrocenylketone **44** und **45**.

2.4 Synthese der Ferrocenyl-1,1'-diketone **64**

Bei der Darstellung der Ferrocenylketone kann man sich den ausgeprägt aromatischen Charakter des Ferrocens **1** zunutze machen. So ist die Geschwindigkeitskonstante der elektrophilen aromatischen Substitution beim Ferrocen **1** $3 \cdot 10^6$ mal größer als beim Benzol. Um eine Oxidation zum Ferriceniumion $[\text{FeCp}_2]^+$ zu verhindern, darf das Elektrophil jedoch nicht stark oxidierend wirken.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind Ferrocenylketone sehr leicht über eine *Friedel-Crafts-Acylierung* zugänglich.^[40] So gelangt man zu den Ferrocenyldiketonen **64** durch Umsetzung einer Lösung von **1** in Dichlormethan mit 2.1 Äq. einer Lösung des *Perrier*-Komplexes aus Aluminiumtrichlorid und dem entsprechenden Carbonsäurechlorid (Abb. 28).

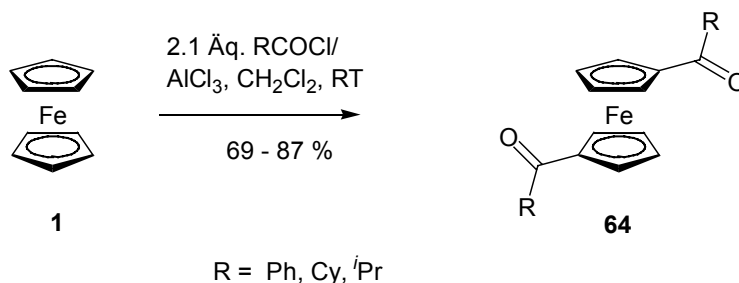


Abb. 28: Darstellung der Ferrocenyldiketone **64** durch *Friedel-Crafts-Acylierung*.

Die 1,1'-Diketone **64a-c** konnten in Ausbeuten von 69 – 87% synthetisiert werden. Es wurden bewusst solche Ketone synthetisiert, die keine aciden Protonen in den Seitenketten besitzen, um dort ungewollte Deprotonierungen zu vermeiden. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Produkt von überschüssigem Edukt und auch von den monoacylierten Nebenprodukten befreit werden.

Tabelle 1: Synthese der Ferrocenyldiketone **64**.

64	R	Ausb. [%]
a	Ph	87
b	Cy	69
c	<i>i</i> Pr	70

2.5 Synthese des Diferrocenylketons **68**

Das Diferrocenylketon **68** kann auf verschiedenen Routen dargestellt werden. So gelingt zum Einen die Synthese durch die Umsetzung von Ferrocencarbonsäure mit Phosphorpentachlorid und Ferrocen in einer Ausbeute von 25%.^[41] Zum Anderen ist eine Darstellung aus *n*BuLi, Bromoferrocen und *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid möglich, welche das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 43% liefert.^[42] Nachteilig ist jedoch hier die relativ aufwendige Synthese des benötigten Bromoferrocens. Das in dieser Arbeit verwendete Diferrocenylketon **68** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Huang* direkt aus Ferrocen, Aluminiumtrichlorid **72** und Triphosgen **73** dargestellt (Abb. 29).^[43] Dabei wird zuerst intermediär das Ferrocencarbonsäurechlorid gebildet, welches dann mit Aluminiumtrichlorid **72** und einem weiteren Äquivalent Ferrocen **1** zum verbrückten Keton **68** reagiert. So konnte das gewünschte Diferrocenylketon **68** in einer Ausbeute von 32% gewonnen werden.

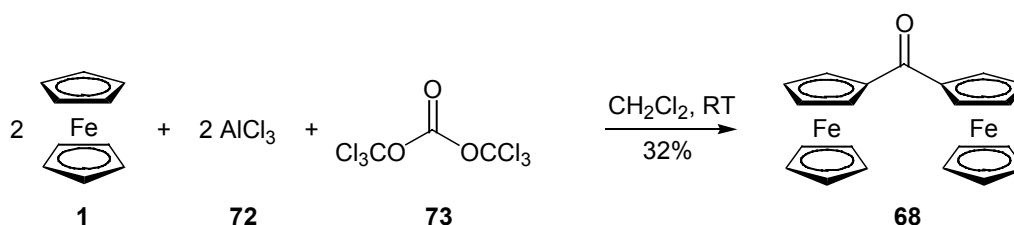


Abb. 29: Darstellung von Diferrocenylketon **68** nach *Huang et al.*.

Der Vorteil dieser Route besteht darin, dass alle Edukte kommerziell erhältlich und relativ preisgünstig sind. Problematisch ist lediglich die chromatographische Aufreinigung des Produktes, da dieses nur eine geringe Löslichkeit besitzt und daher während der Aufreinigung auskristallisieren kann.

2.6 Synthese der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **65**, **69**

Aufgrund der stark elektronenschiebenden Eigenschaften und der durch den voluminösen Ferrocenylrest sterisch ungünstigen Bedingungen, ist es nicht möglich, Ferrocenylketone mit den üblichen Methoden in die entsprechenden SAMP-Hydrazone zu überführen.^[38] *Bildstein et al.* ist es jedoch gelungen, elektronisch ungünstige Substrate mit Dimethylaluminium-*N,N*-

dimethylhydrazid **75** zu einem Dimethylhydrazon umzusetzen. Das Reagenz **75** lässt sich durch Umsetzung von **74** mit Trimethylaluminium unter Freisetzung von 1 Äq. Methan darstellen (Abb. 30).

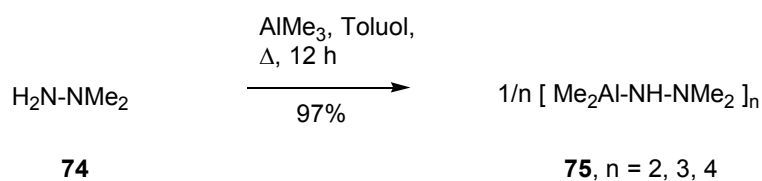


Abb. 30: Synthese des Hydrazonisierungsreagenzes **75**.

Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Ausbildung der thermodynamisch sehr stabilen Al-O-Al-Bindungen, wodurch **75** zu einem sehr reaktiven Reagenz für Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Substraten wird. Allerdings werden für eine quantitative Umsetzung 2.0 Äq. Hydrazid benötigt. So führt die Verwendung von 1.0 Äq. Hydrazid lediglich zu einer Ausbeute von 50%, was auf die schrittweise Bildung des Halbaminals **77** sowie des Aminoal **78** zurückzuführen ist. Nach der Abspaltung von Dimethylhydrazin **74** gelangt man schließlich zum gewünschten Hydrazon **79** (Abb. 31). Über die E/Z-Selektivität wird in der angegebenen Literatur keine Angabe gemacht.

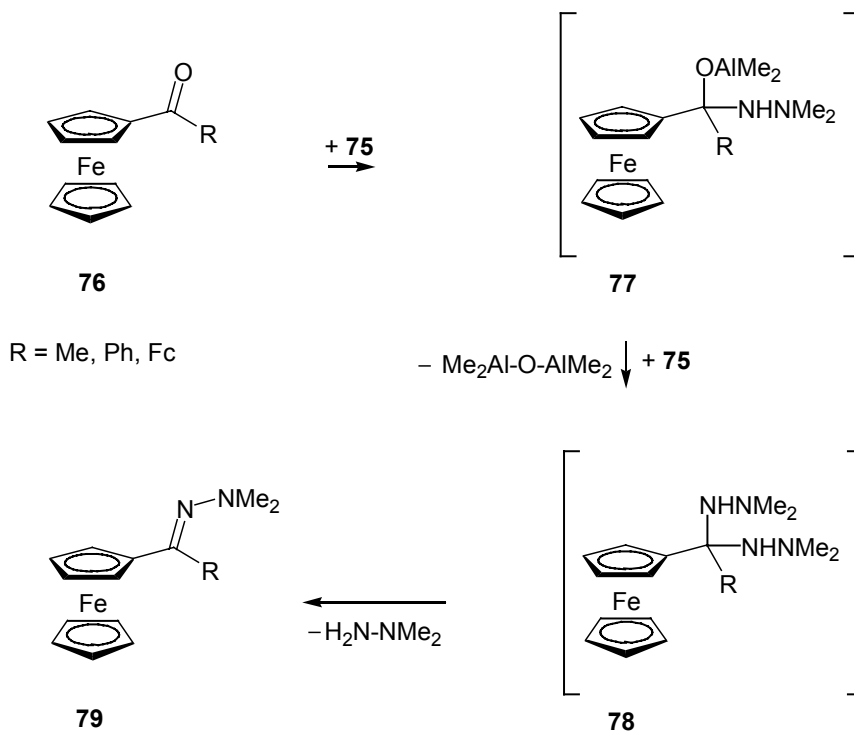


Abb. 31: Mechanismus der Hydrazonsynthese nach *Bildstein et al.*.

Lochtman konnte zeigen, dass diese Methode ebenfalls zur Synthese von SAMP-Hydrazonen anwendbar ist.^[38]

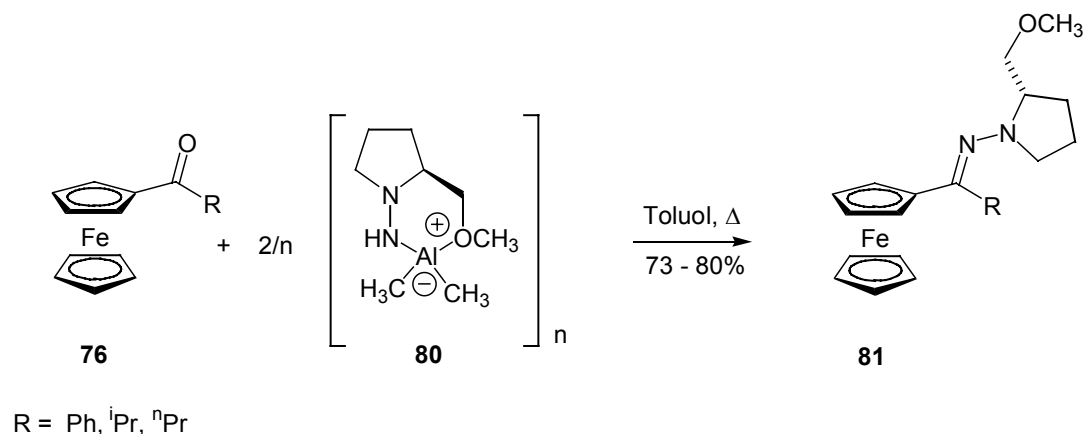


Abb. 32: Synthese der Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **81**.

Analog zum Dimethylhydrazin **74** wurde SAMP (*S*)-**63** zunächst mit Trimethylaluminium **72** in siedendem Toluol zum Hydrazid **80** umgesetzt, ohne Aufreinigung mit einer Lösung des Ferrocenylketons **76** in Toluol versetzt und refluxiert. Die entsprechenden Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **81** konnten in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (61 - 90%) erhalten werden (Abb. 32).

In der vorliegenden Arbeit wurden die SAMP-Bishydrazone **65a-c** ausgehend von 1,1'-Bis-benzoylferrocen **64a**, 1,1'-Bis(cyclohexylcarbonyl)ferrocen **64b** und 1,1'-Bisisobutyrylferrocen **64c** in Ausbeuten von 76 - 88% dargestellt (Abb. 33).

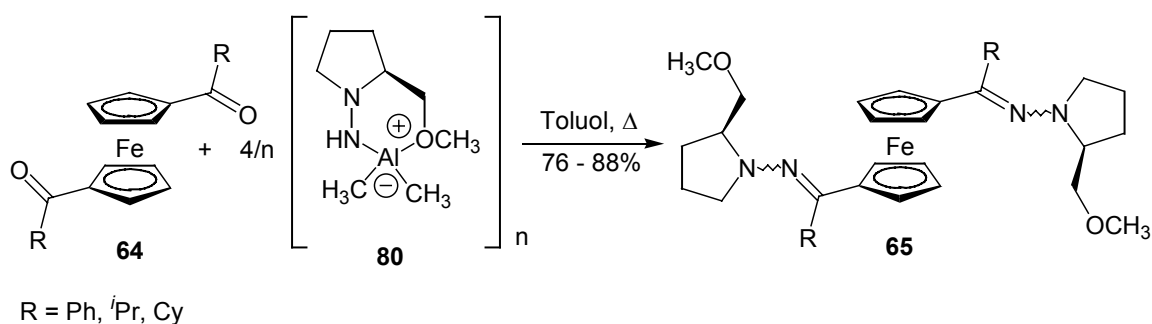
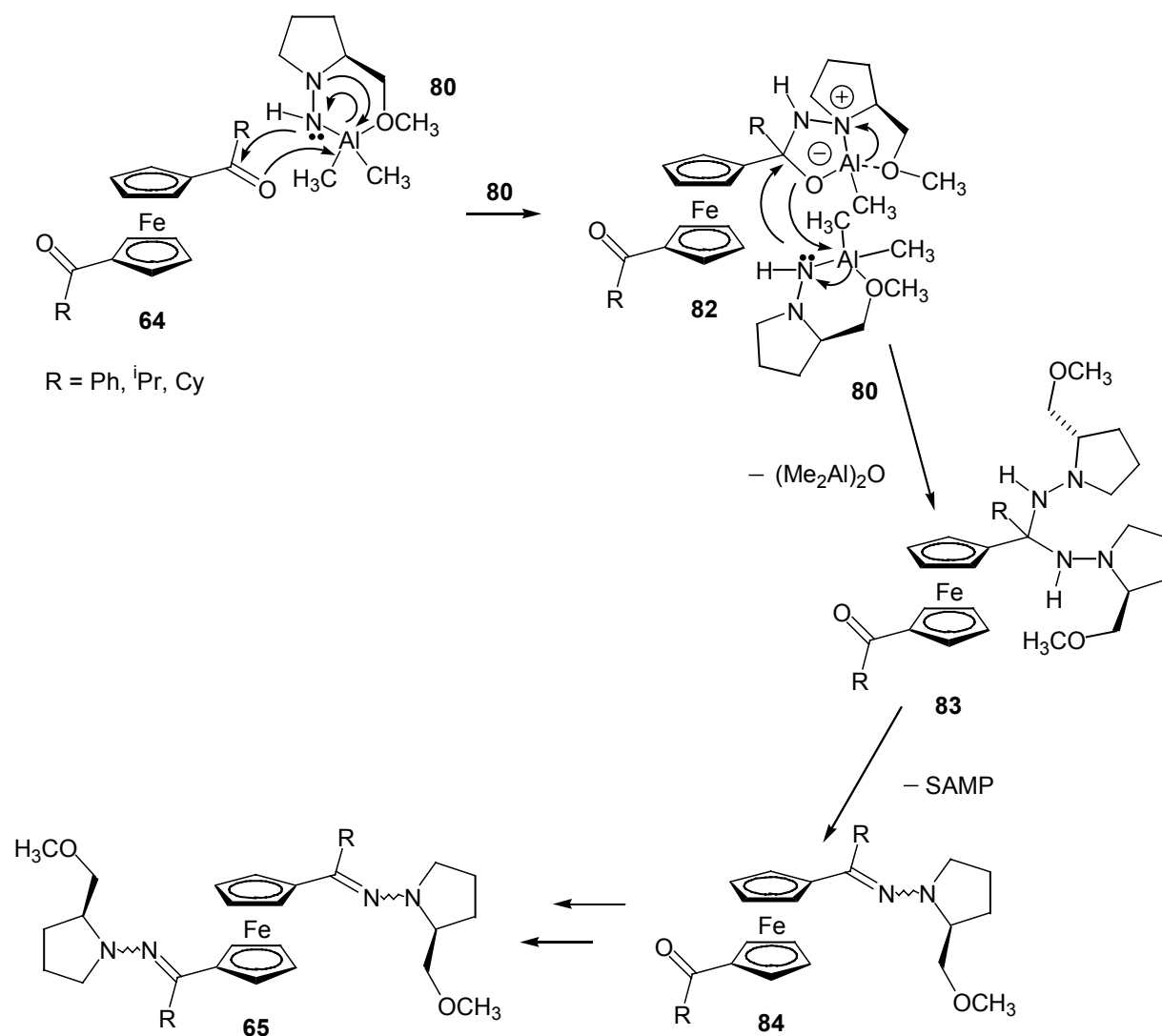


Abb. 33: Synthese der Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **65**.

Tabelle 2: Synthese der Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **65**.

65	R	Komplexierungszeit [h]	Reaktionszeit	Ausb. [%]	<i>EE/EZ/ZZ</i>
a	Ph	7	24	76	15:1:0
b	Cy	7	24	80	0:1:2.9
c	<i>i</i> Pr	7	20	88	0:1:1.5

Die sterischen Begebenheiten der vorhandenen Reste sind maßgeblich für das *E/Z*-Verhältnis der Hydrazone verantwortlich. Im Falle eines aromatischen oder in α -Position zur Hydrazonfunktion unverzweigten Alkylrestes überwiegt die *E*-Isomerie (R = Ph). Ist R jedoch ein in α -Position verzweigter Alkylrest, so dominiert die *Z*-Isomerie (R = Cy, *i*Pr).

**Abb. 34:** Hypothetischer Mechanismus der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone-Synthese.

Die Zuordnung der *E/Z*-Konfiguration der Hydrazone **65a-c** basiert auf den Ergebnissen, welche bei der Konfigurationsbestimmung der Hydrazone **81** mittels $^1\text{H-NMR-NOE}$ -Messungen erhalten wurden.^[32] Während für die *E*-Isomeren die chemischen Verschiebungen der *ortho*-Cyclopentadienylprotonen dicht beieinander bei etwa 4.7 – 4.9 ppm liegen, findet man für die *Z*-Isomeren ein Signal bei etwa 4.5 ppm und eines jenseits von 5.0 ppm.

Da bei der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazonsynthese zum vollständigen Reaktionsablauf 2.0 Äq. Hydrazid pro Ketonäquivalente benötigt werden, müsste der Mechanismus analog dem der Dimethylhydrazonsynthese verlaufen (Abb. 34). Wiederum wird die schrittweise Bildung von Halbaminal **82** und Aminal **83** angenommen, aus welchem durch Abspaltung von SAMP (*S*)-**63** schließlich das Hydrazon **84** entsteht. Durch Wiederholung dieser Sequenz an der zweiten Ketofunktion gelangt man schließlich zum Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazon **65**.

Bildstein et al. konnten sogar das extrem gehinderte Diferrocenylketon **68** in das Dimethylhydrazon mit einer Ausbeute von 86% überführen.^[39] Die Synthese des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** gelang entsprechend mit einer Ausbeute von 98% (Abb. 35).

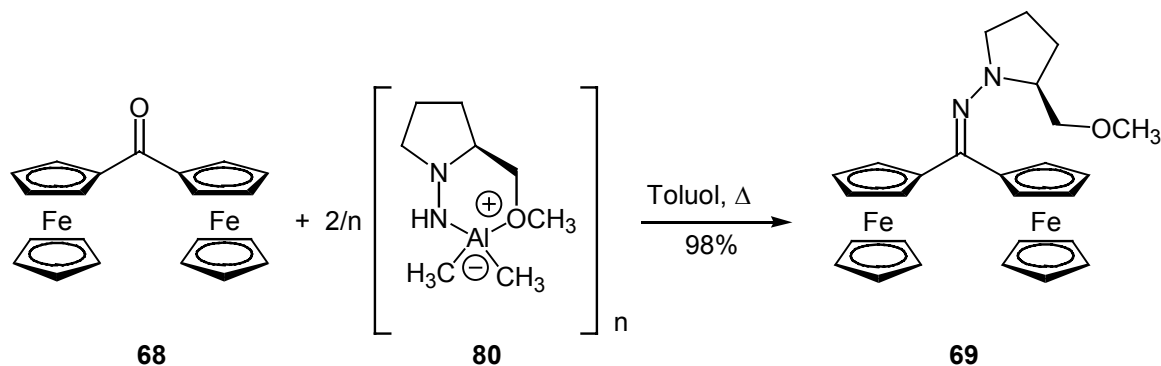


Abb. 35: Synthese von Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **69**.

2.7 Diastereoselektive Synthese monosubstituierter planar-chiraler Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66**

In dieser Arbeit werden Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66a-c** mit verschiedenen Resten ($R = \text{Ph}, \text{Cy}, ^i\text{Pr}$) untersucht, welche, in Abhängigkeit des Restes *R*, unterschiedliche Isomere

ausbilden. Diese reagieren bei der *ortho*-Metallierung zu verschiedenen Diastereomeren und werden daher im Folgenden je nach vorherrschender (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomerie getrennt betrachtet.

2.7.1 Diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*Z*)-SAMP-Hydrazone **65b-c**

Die untersuchten Bishydrazone **65b-c** liegen bevorzugt in der (*Z*)-Konfiguration vor, da sie über Reste ($R = \text{Cy}, {}^i\text{Pr}$) verfügen, welche α -ständig zur Hydrazonfunktion eine Verzweigung aufweisen. Die Diastereomerenüberschüsse der Rohsubstanzen konnten aufgrund zu starker Verunreinigungen und dem Vorhandensein disubstituierter Nebenprodukte nicht eindeutig ermittelt werden. Nach Säulenchromatographie lagen in allen Fällen die diastereomerenreinen Produkte vor.

Entgegen der von *Peters* untersuchten Monohydrazone **81** ^[32], konnten die untersuchten Bishydrazone **65** mit 2.4 Äq. ${}^n\text{BuLi}$ in Ausbeuten von 20% deprotoniert werden. Dies dürfte hauptsächlich auf die günstigeren elektronischen Eigenschaften der Bishydrazone **65** zurückzuführen sein. Mit ${}^i\text{BuLi}$ fand keine nennenswerte Reaktion zum gewünschten Produkt **66** statt, so dass das Edukt in einer Ausbeute von 82% zurückgewonnen wurde. Gute Ergebnisse konnten dagegen mit ${}^s\text{BuLi}$ als Base erzielt werden. Bei der Deprotonierung mit 4.8 Äq. ${}^s\text{BuLi}$ in Gegenwart von 3.0 Äq. LiClO_4 , welches sich schon bei der Deprotonierung von Monohydrazonen bewährt hat, konnte die Ausbeute auf 50% gesteigert werden. Allerdings fiel das ungewünschte disubstituierte Produkt in einer Ausbeute von 12% an. Am effektivsten zeigte sich ${}^s\text{BuLi}$ ohne Promotor. Unter Verwendung von 2.4 Äq. dieser Base konnte das gewünschte Produkt **66** in einer Ausbeute von 79% erhalten werden.

Diese, anhand der Cyclohexylhydrazone **65b** ermittelten Ergebnisse, ließen sich nicht auf die Isopropylhydrazone **65c** übertragen, was bei der Metallierung der Monohydrazone **81** durchaus möglich war. So konnten bei der Deprotonierung mit ${}^s\text{BuLi}$ die monosubstituierten Hydrazone **66c-d** lediglich in Ausbeuten von 38% erhalten werden (Abb. 36).

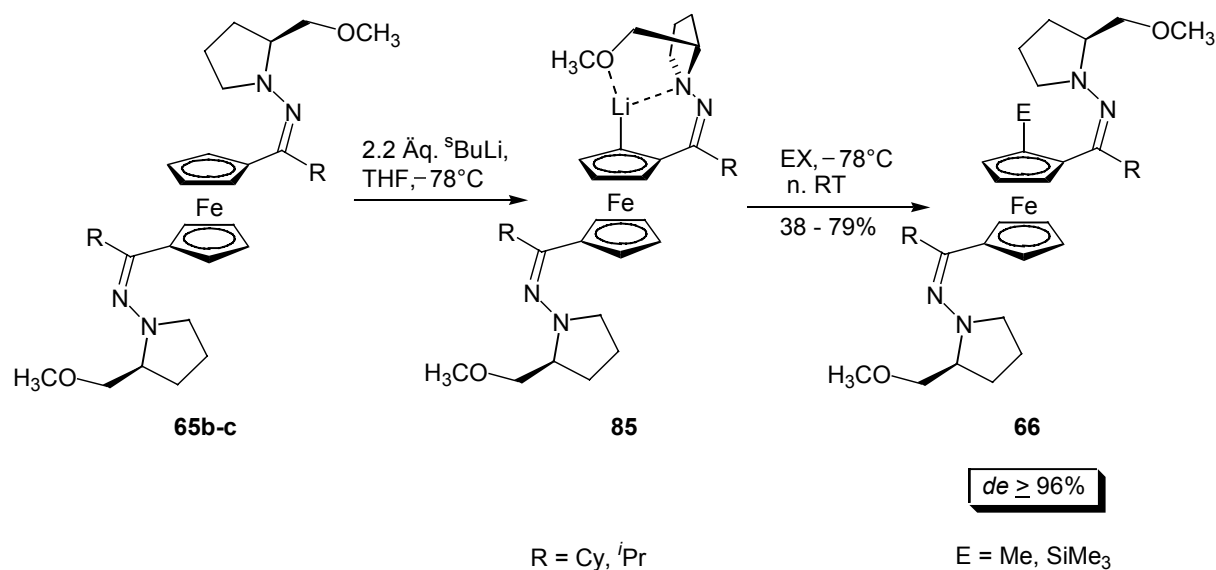


Abb. 36: Diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*Z*)-SAMP-Hydrazone **65b-c**.

Abb. 36 erklärt die beobachtete Diastereoselektivität bei der *ortho*-Lithiierung der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*Z*)-SAMP-Hydrazone **65b-c**. Die Absolutkonfiguration der entstehenden Produkte bei der Substitution der (*Z*)-Alkylferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **81** wurde von *Peters* mittels NOE-Experimenten bestimmt, welche den Mechanismus in Abb. 36 bestätigen. Dieser ist ebenfalls auf die *ortho*-Lithiierung der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*Z*)-SAMP-Hydrazone **65b-c** übertragbar.

Tabelle 3: Diastereoselektive Synthese der Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*Z*)-SAMP-Hydrazone **66**.

65	66	Base	E	T	Ausb.	Konfig.
				[°C]	[%]	
b	a	2.4 Äq. ⁿ BuLi	Me	– 78	20	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)
b	a	2.4 Äq. ^t BuLi	Me	– 78	2	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)
b	a	4.8 Äq. ^s BuLi / 3.0 Äq. LiClO ₄	Me	– 78	50	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)
b	a	2.4 Äq. ^s BuLi	Me	– 78	76	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)
b	b	2.4 Äq. ^s BuLi	SiMe ₃	– 78	79	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)
c	c	2.4 Äq. ^s BuLi	SiMe ₃	– 78	38	(ZZ, <i>S,S,R_p</i>)
c	d	2.4 Äq. ^s BuLi	Me	– 78	38	(ZZ, <i>S,S,S_p</i>)

2.7.2 Diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung des Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*E*)-SAMP-Hydrazons **65a**

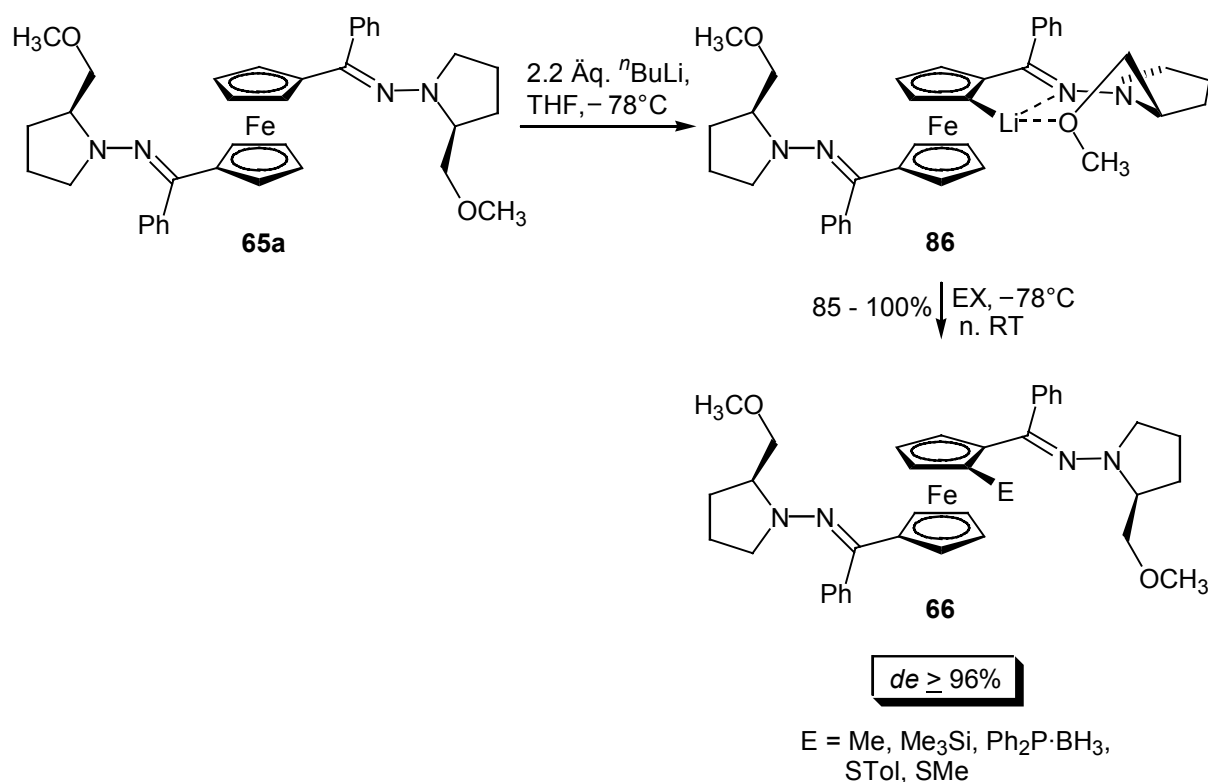


Abb. 37: Diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung von **65a**.

Entgegen der bereits untersuchten (*Z*)-Bishydrazone **65b-c** ließ sich das (*E*)-Bishydrazone **65a** nicht einheitlich mit ${}^s\text{BuLi}$ zur gewünschten monosubstituierten Verbindung **66** umsetzen. So entstand das monosubstituierte Hydrazone **66e**, nach dem Abfangen mit MeI, lediglich in einer Ausbeute von 20%, wobei durch überschüssige Base ebenfalls disubstituierte Nebenprodukte gebildet wurden. Mit ${}^t\text{BuLi}$ hingegen ließ sich das Hydrazone **66e** in einer Ausbeute von 61% mit einem hervorragenden Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ zum erwarteten Produkt umsetzen. Die besten Ergebnisse erzielt man jedoch bei der Deprotonierung mit ${}^n\text{BuLi}$. So konnte das Produkt in einer Ausbeute bis zu 90% und einem Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ isoliert werden. Weitere Untersuchungen ergaben, dass das lithiierte Hydrazone **86**, sich durch eine Vielzahl verschiedener Elektrophile abfangen lässt. So gelang neben einer Alkylierung (EX = MeI) eine Silylierung (EX = Me_3SiCl), welche das

Produkt in einer Ausbeute von 85 - 90% und einem Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ lieferte. Eine Sulfanylierung gelang mit zwei verschiedenen Elektrophilen ($\text{EX} = \text{MeSSMe}$, ToISSol) hochdiastereoselektiv und in sehr guten Ausbeuten. Durch das Abfangen der lithiierten Spezies **86** mit Ph_2PCl gelang schließlich auch eine Phosphinylierung, jedoch wurde aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des synthetisierten Phosphins eine Schützung mit $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ durchgeführt. In allen Fällen betrugen die Diastereomerenüberschüsse $\geq 96\%$ (Abb. 37).

Tabelle 4: Diastereoselektive Synthese monosubstituierter Ferrocenyl-1,1'-Bis-(*E*)-SAMP-Hydrazone **66e-i**.

66	Base	E	T [°C]	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	Konfig.
e	2.4 Äq. $t\text{BuLi}$	Me	– 78	61	≥ 96	(<i>EE,S,S,R_p</i>)
e	2.4 Äq. $s\text{BuLi}$	Me	– 78	20	n.b.	(<i>EE,S,S,R_p</i>)
e	2.4 Äq. $n\text{BuLi}$	Me	– 78	85	≥ 96	(<i>EE,S,S,R_p</i>)
f	2.4 Äq. $n\text{BuLi}$	SiMe_3	– 78	90	≥ 96	(<i>EE,S,S,S_p</i>)
g	2.4 Äq. $n\text{BuLi}$	SMe	– 78	100	≥ 96	(<i>EE,S,S,S_p</i>)
h	2.4 Äq. $n\text{BuLi}$	STol	– 78	86	≥ 96	(<i>EE,S,S,S_p</i>)
i	2.4 Äq. $n\text{BuLi}$	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	– 78	85	≥ 96	(<i>EE,S,S,S_p</i>)

Die Absolutkonfiguration konnte mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse des bissubstituierten Ketons **43a** (Kap. 2.10.4) ermittelt werden. Aufgrund der bestimmten absoluten Konfiguration wurde der vermutete Reaktionsmechanismus bestätigt. Da von einem einheitlichen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden kann, sollten alle beschriebenen Beispiele **66e-i** die gleiche Konfiguration am substituierten Cyclopentadienylring aufweisen. Die Bestimmung der Diastereomerenüberschüsse der hergestellten planar-chiralen Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone erfolgte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

2.8 Synthese C_2 -symmetrischer Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **67a-b**

Nachdem eine Möglichkeit gefunden wurde, zu planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **66** zu gelangen, sollte nun versucht werden, beide

Cyclopentadienylringe gleichzeitig zu deprotonieren, und mit Elektrophilen zu den C_2 -symmetrischen disubstituierten Hydrazonen **67** abzufangen (Abb. 38). Wie die Untersuchungen zur Synthese der monosubstituierten Hydrazone schon zeigten, vermögen weder $n\text{BuLi}$ noch $t\text{BuLi}$ - selbst bei Anwesenheit von 2.4 Äq. - eine zweifache Deprotonierung in ausreichenden Ausbeuten zu bewirken.

Im Falle des (ZZ)-Hydrazons **65b** führte der Einsatz von 2.4 Äq. $n\text{BuLi}$ lediglich zu einer Ausbeute von ca. 1% des beabsichtigten Produktes, während mit $t\text{BuLi}$, keine Deprotonierung erzielt wurde.

Bei dem (EE)-Hydrazon **65a** führten diese Basen ebenfalls zu keinen bedeutenden Ausbeuten. So entstand bei der Deprotonierung mit $t\text{BuLi}$ lediglich 10% des C_2 -symmetrischen Produktes **67**, während 2.4 Äq. $n\text{BuLi}$ selektiv die Monosubstitution bewirken. Die Diastereomerenüberschüsse der C_2 -symmetrischen Spezies dieser Versuche konnten aufgrund zu geringer Ausbeuten und zu großer Mengen an Nebenprodukte leider nicht bestimmt werden.

Lediglich bei Verwendung von $s\text{BuLi}$ konnte bei beiden Isomeren eine zweifache Deprotonierung in nennenswerten Ausbeuten erzielt werden. Bei dem (ZZ)-Hydrazon **65b** ließ sich mit 2.4 Äq. $s\text{BuLi}$ das Produkt **67b** in einer Ausbeute von 10% isolieren. Eine Erhöhung des Basenüberschusses auf 4.8 Äq. $s\text{BuLi}$ führte zur Steigerung der Ausbeute auf 30%, der Diastereomerenüberschuss lag bei 85%. Bei der Verwendung von 4.8 Äq. $s\text{BuLi}$ in Gegenwart von 3.0 Äq. LiClO_4 fiel die Ausbeute auf 12%.

Das (EE)-Hydrazon **65a** ließ sich mit 2.4 Äq. $s\text{BuLi}$ zum C_2 -symmetrischen Produkt **67a** umsetzen. Dieses konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit einem Diastereomerenüberschuss von 92% in einer Ausbeute von 54% isoliert werden. Die Schwierigkeiten dürften auf die Schwerlöslichkeit der monolithiierten Spezies zurückzuführen sein, da diese ausfällt und nicht mehr für eine Zweitsubstitution zur Verfügung steht. Außerdem sind elektronische Effekte von maßgeblicher Bedeutung, da das ohnehin schon sehr elektronenreiche Ferrocenylsystem nicht in der Lage ist, zwei negative Ladungen gleichzeitig zu kompensieren.

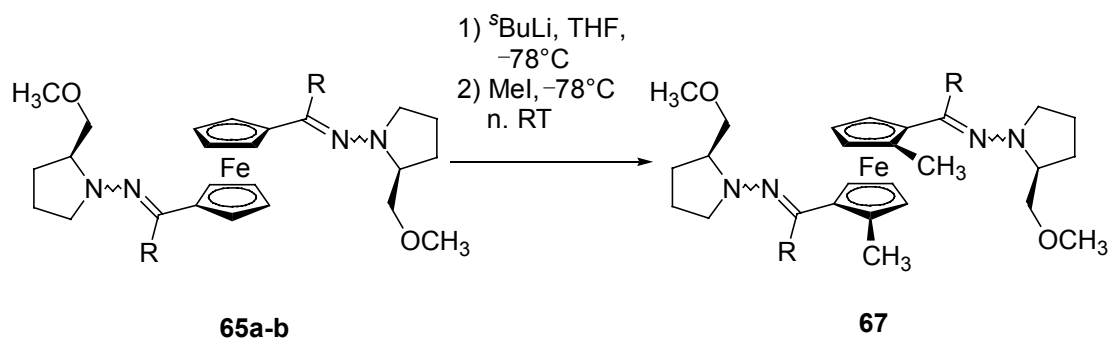


Abb. 38: Synthese der C_2 -symmetrischen Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **67a-b**.

Tabelle 5: Synthese der C_2 -symmetrischen disubstituierten Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **67a-b**

67	Base	E	T	Ausb.	de	Konfig.
			[°C]	[%]	[%]	
a	2.4 Äq. $^t\text{BuLi}$	Me	– 78	10	n.b.	(EE,S,S,R_p,R_p)
a	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	Me	– 78	–	–	(EE,S,S,R_p,R_p)
a	2.4 Äq. $^s\text{BuLi}$	Me	– 78	54	92*	(EE,S,S,R_p,R_p)
b	2.4 Äq. $^t\text{BuLi}$	Me	– 78	0	n.b.	(ZZ,S,S,S_p,S_p)
b	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	Me	– 78	1	n.b.	(ZZ,S,S,S_p,S_p)
b	2.4 Äq. $^s\text{BuLi}$	Me	– 78	10	n.b.	(ZZ,S,S,S_p,S_p)
b	4.8 Äq. $^s\text{BuLi}$	Me	– 78	30	85	(ZZ,S,S,S_p,S_p)
b	4.8 Äq. $^s\text{BuLi}$ / 3.0 Äq. LiClO_4	Me	– 78	12	n.b.	(ZZ,S,S,S_p,S_p)

* nach chromatographischer Reinigung

2.9 Diastereoselektive Synthese disubstituierter planar-chiraler Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **67c-j**

Aufgrund der bei der Synthese der C_2 -symmetrischen Hydrazone **67a-b** gesammelten Erfahrungen, erschien die schrittweise Einführung der unterschiedlichen Elektrophile die effektivste Methode zur Darstellung planar-chiraler disubstituierter Hydrazone **67**. Zudem besteht bei dieser Methode die Möglichkeit sukzessiv unterschiedliche Elektrophile zu addieren, um eine möglichst große Variabilität der Ligandenfeinabstimmung zu gewährleisten.

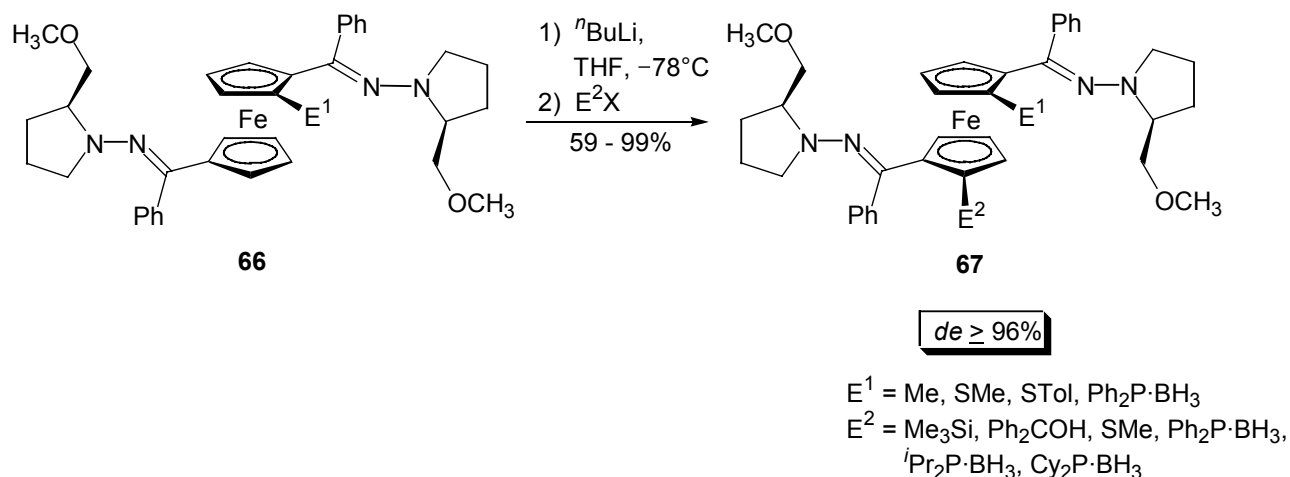


Abb. 39: Diastereoselektive Synthese disubstituierter Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **67c-j**.

Die Einführung des zweiten Elektrophils erfolgte analog der in Kap. 2.7.2 beschriebenen optimierten Reaktionsbedingungen zur Synthese der monosubstituierten Hydrazone **66e-i** und gelang in Ausbeuten von 59 – 99% mit sehr guten Diastereomerenüberschüssen $\geq 96\%$. Da erste Versuche unter den optimierten Reaktionsbedingungen der Erstsubstitution zu sehr guten Ergebnissen führte, wurde auf die Untersuchung weiterer Basen und Promotoren verzichtet. Durchweg konnte keine markante Abhängigkeit von der in der Erstsubstitution eingeführten Gruppe beobachtet werden. Generell waren die Ausbeuten etwas geringer als bei der Erstsubstitution, was wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist.

Tabelle 6: Synthese der disubstituierten Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **67c-j**.

67		E^1	E^2	Ausb. [%]	de [%]	Konfig.
c	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	Me	SiMe_3	59	≥ 96	(EE, S, S, S_p, R_p)
d	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	Me	Ph_2COH	77	≥ 96	(EE, S, S, S_p, R_p)
e	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	SMe	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	66	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)
f	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	STol	Ph_2COH	99	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)
g	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	STol	SMe	89	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)
h	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	Ph_2COH	72	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)
i	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	$^i\text{Pr}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	85	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)
j	2.4 Äq. $^n\text{BuLi}$	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	$\text{Cy}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	87	≥ 96	(EE, S, S, S_p, S_p)

Eine Zweitsubstitution des methylierten Hydrazons **66e** zum bisubstituierten Hydrazon **67c** gelang in einer Ausbeute von 59%. Durch das Abfangen des lithiierten methylierten Hydrazons mit Benzophenon konnte das bissubstituierte Hydrazon **67d** in einer Ausbeute von 77% isoliert werden. Die Zweitsubstitution der sulfanylierten Hydrazone **66g-h** gelang mit verschiedenen Elektrophilen in guten bis sehr guten Ausbeuten. So gelang die Darstellung des für die Katalyse sehr interessante P-S-Hydrazons **67e** in einer Ausbeute von 66%. Die α -Hydroxyalkylierung des monosubstituierten Hydrazons **67f** konnte in einer hervorragenden Ausbeute von 99% durchgeführt werden, während die Verwendung von Dimethyldisulfid schließlich zu dem disulfanylierten Hydrazons **67g** in einer Ausbeute von 89% führte. In allen Fällen betrugen die Diastereomerenüberschüssen $\geq 96\%$.

Für die Katalyse sind jene Liganden von besonderem Interesse, welche über eine oder mehrere Phosphinfunktionalitäten verfügen. Daher wurde untersucht, ob auch Phosphinhydrazone einer weiteren Substitution unterzogen werden können. So gelang schließlich eine α -Hydroxyalkylierung des Phosphinhydrazons **66h** in einer Ausbeute von 72%. Abfangen der lithiierten Spezies mit entsprechenden Phosphinchloriden führte zu den sehr interessanten Diphosphinen **67i-j** in Ausbeuten von 85% und 87%. Diese wurden anschließend - wiederum aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit - borangeschützt. Auch diese Zweitsubstitutionen erfolgten alle hochdiastereoselektiv.

Die Absolutkonfiguration der disubstituierten Hydrazone konnte ebenfalls mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse des bissubstituierten Ketons **43a** (Kap. 2.10.4) ermittelt werden.

2.10 Synthese planar-chiraler Ferrocenyl-1,1'-diketone durch Hydrazonspaltung

Bei der Untersuchung der Ferrocenyl-SAMP-Hydrazone **81** konnte Peters^[44] zeigen, dass sich diese durch verschiedene Spaltungsmethoden, z.B. oxidativ durch Ozonolyse oder reduktiv durch Lewis-Säuren wie TiCl_3 oder SnCl_2 in die entsprechenden Ketone überführen lassen. Im Folgenden wurde untersucht, ob diese Methoden ebenfalls zur Spaltung substituierter Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **66** und **67** geeignet sind.

2.10.1 Spaltung mit Titan(III)-chlorid

Bei dieser Spaltung werden die Hydrazone in DME vorgelegt und mit 5.0 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl_3 -Lösung versetzt. Die auftretende tiefviolette Färbung der Lösung lässt sich auf das mesomeriestabilisierte Addukt **87** zurückzuführen. Dieses entsteht durch Komplexierung des Hydrazons an Ti(III) (Abb. 40).

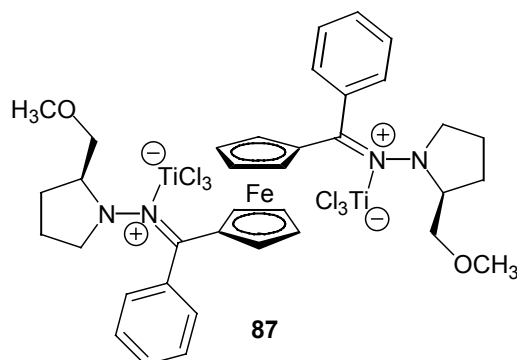


Abb. 40: Addukt **87** durch Komplexierung von Ti(III) an das zu spaltende Hydrazon.

Die Lösung wird zum Rückfluss erhitzt, wobei bereits nach kurzer Zeit das hydrolysierte Ti(IV) als voluminöser Niederschlag ausfällt. Am Reaktionsende schlägt die Färbung der Reaktionslösung nach dunkelrot um. Dies ist ein Indikator, dass kein weiterer Ti(III) -Hydrazonkomplex vorhanden ist. Die Spaltung der N-N-Bindung bei SAMP-Hydrazonen führt vermutlich zu den Iminen **88**, welche zu den entsprechenden Ketonen **42** hydrolysiert werden können (Abb. 41).

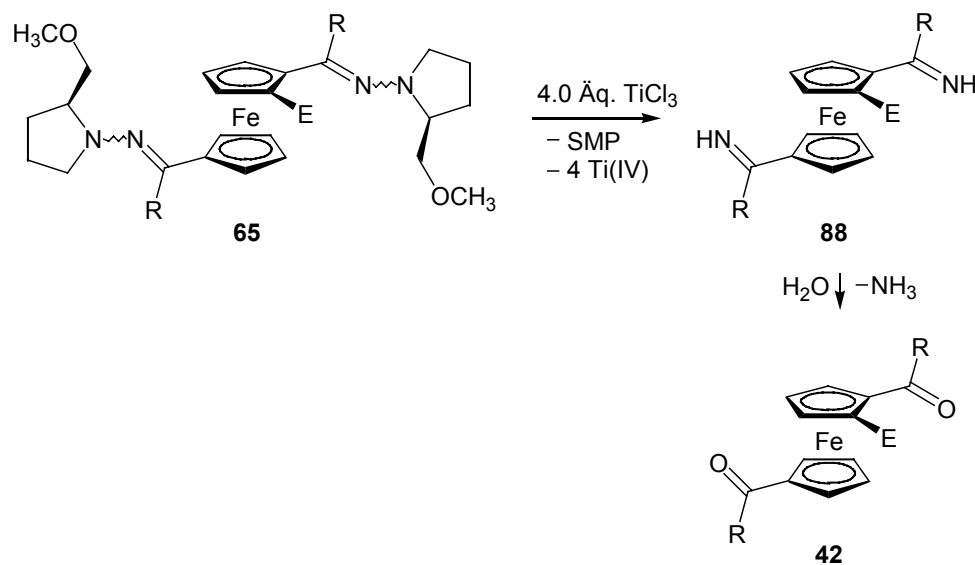


Abb. 41: Hypothetischer Verlauf der SAMP-Hydrazonspaltung mit TiCl_3 .

TiCl₃ ist weiterhin geeignet zur Spaltung der N-O-Bindung von Oximethern^[45] und Nitrosoverbindungen, sowie zur Spaltung der N-N-Bindung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen.^[46]

2.10.2 Spaltung mit Zinn(II)-chlorid

Bei der SnCl₂-Spaltung wird ein Reaktionsverlauf analog zur Spaltung mit TiCl₃ vermutet. Das zu spaltende Hydrazone wird in DME vorgelegt und mit 2.4 Äq. SnCl₂·2H₂O und Wasser (1/15 des Volumens an DME) zum Rückfluss erhitzt. Analog zur TiCl₃-Spaltung tritt bereits nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag, vermutlich bestehend aus hydrolysiertem Sn(IV) auf. Bereits nach einer Stunde kann ein Aufhellen der Lösung beobachtet werden, obwohl noch größere Eduktmengen vorhanden sind. Erst nach einer weiteren Zugabe von SnCl₂·2H₂O verläuft die Reaktion weiter. Dies ist wahrscheinlich auf das Ausfallen des schwer löslichen Sn(OH)Cl zurückzuführen, welches das aktive Sn(II) immobilisiert.

2.10.3 Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42**

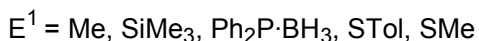
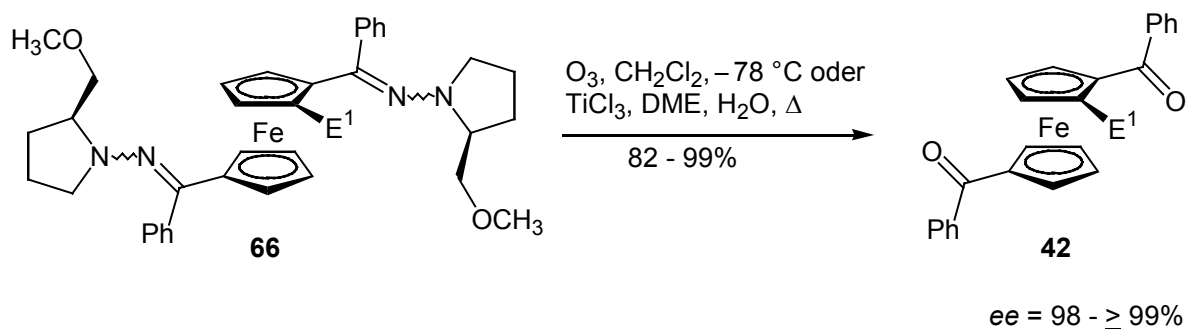


Abb. 42: Hydrazonspaltung der monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66**.

Die monosubstituierten planar-chiralen Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66** können zum Einen - wie bereits besprochen - einer zweiten *ortho*-Funktionalisierung unterworfen werden und zum Anderen durch eine Hydrazonspaltung zu den planar-chiralen monosubstituierten

Ferrocenyl-1,1'-diketonen **42** umgesetzt werden (Abb. 42). Bei den Ferrocenyl-SAMP-Hydrazonen **81** haben sich verschiedene Spaltungsmethoden, z.B. oxidativ durch Ozonolyse oder reduktiv durch Lewis-Säuren wie TiCl_3 oder SnCl_2 , bereits bewährt.

Tabelle 7: Synthese der monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42**.

42	E^1	Ausb. [%]	Spaltungs- reagenz	<i>ee</i> [%]	Konfig.
a	Me	92	O_3	98	(R_p)
b	SiMe_3	99	O_3	99	(S_p)
c	SMe	84	TiCl_3	98	(S_p)
d	STol	82	TiCl_3	98	(S_p)
e	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	92	O_3	≥ 99	(S_p)

Diese führten auch bei den Spaltungsversuchen der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66** zu sehr guten Ergebnissen. Methyl- und Trimethylsilylsubstituierte Hydrazone **66e-f** ließen sich in sehr guten Ausbeuten und mit hervorragenden Enantiomerenüberschüssen zu den entsprechenden Ferrocenyl-1,1'-diketonen **42a-b** ozonolytisch spalten. Im Falle des silylierten Hydrazons **66f** ergab eine Spaltung mit 5.0 Äq. TiCl_3 in DME das gewünschte Keton lediglich in sehr geringen Ausbeuten, was vermutlich auf eine teilweise Spaltung der säureempfindlichen Cp-Silicium-Bindung zurückzuführen ist. Im Falle der sulfanylierten Hydrazone **66g-h** führte eine ozonolytische Spaltung zu kompletter Zersetzung. Durch eine reduktive Spaltung mit TiCl_3 erhielt man die Zielverbindungen jedoch racemesierungsfrei in guten Ausbeuten. Bei der Synthese des geschützten phosphinsubstituierten Ketons **42e** stellte sich wiederum die oxidative Spaltung durch Ozonolyse als sehr geeignet heraus. So konnte die Verbindung in einer Ausbeute von 92% mit einem Enantiomerenüberschuss $\geq 99\%$ erhalten werden. Eine reduktive Spaltung mit TiCl_3 führte weitgehend zu Zersetzung, was auf eine Entfernung der Boranschutzgruppe und folgender Oxidation des ungeschützten Phosphins zurückzuführen ist. Schließlich kann gesagt werden, dass alle monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42** racemisierungsfrei in guten bis sehr guten Ausbeuten mit hervorragenden Enantiomerenüberschüssen hergestellt werden konnten.

Die Enantiomerenüberschüsse der Verbindungen wurden durch HPLC an chiraler stationärer Phase durch Vergleich mit den jeweiligen Racematen bestimmt.

2.10.3.1 Anwendung der monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42** wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften in der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung untersucht. So katalysieren diese Liganden die Reaktion von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48** in Ausbeuten von 85 - 99% mit Enantiomerenüberschüssen von 11 - $\geq 99\%$.

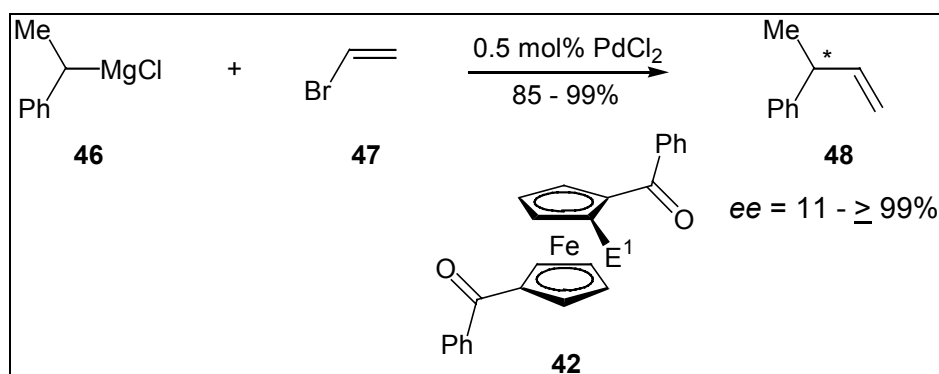


Abb. 43: Katalytische Untersuchungen der Liganden **42** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Dies sind die besten Ergebnisse die bisher in dieser Reaktion erzielt wurden. Der schlechte Enantiomerenüberschuss von 11% im Falle des Liganden **42a** ist auf die geringe sterische Abschirmung der Methylgruppe und deren fehlende Koordinationsfähigkeit zurückzuführen. Vergleichbar ist der Ligand **42b**, da die vorhandene Silylgruppe ebenfalls nicht koordinieren kann, jedoch eine wesentlich größere sterische Abschirmung aufweist und somit immerhin einen Enantiomerenüberschuss von 95% erbringt. Bessere Ausbeuten und hervorragende Enantiomerenüberschüsse können mit den sulfanylierten Liganden **42c-d** erzielt werden, welche wahrscheinlich zweizählige Liganden darstellen und somit durch eine festere Koordination einen stabileren und effektiveren Katalysatorkomplex ausbilden. Die besten Ergebnisse können hingegen mit dem Liganden **42e** erzielt werden. Durch die guten Donator- und Akzeptoreigenschaften der Phosphinogruppe ist eine gute Hemilabilität gewährleistet. Durch den sehr hohen sterischen Anspruch führt dieser Katalysatorkomplex zu einem hochenantioselektiven Ablauf der Kreuzkupplungsreaktion.

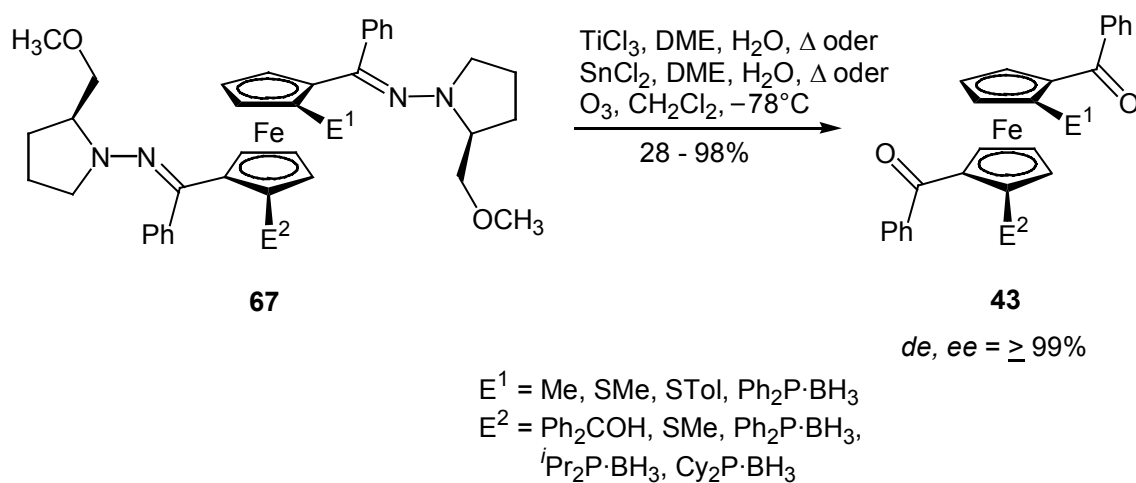
Tabelle 8: Katalytische Untersuchungen der Liganden **42**.

42	E ¹	Ausb. (48) [%]	ee ^a (48) [%]	Konfig.
a	Me	99	11	(<i>R</i>)
b	SiMe ₃	85	95	(<i>S</i>)
c	SMe	94	≥ 99	(<i>S</i>)
d	STol	91	≥ 99	(<i>S</i>)
e	Ph ₂ P	97	≥ 99	(<i>R</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

2.10.4 Synthese der planar-chiralen disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **43**

Im Folgenden sollte nun untersucht werden, ob auch die disubstituierten planar-chiralen Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **67** durch eine Hydrazonspaltung in die gewünschten planar-chiralen disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **43** überführt werden können (Abb. 44).

**Abb. 44:** Hydrazonspaltung der disubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **67**.

Wichtig war zuerst die Wahl der Spaltungsmethode, da bereits bei der Spaltung der monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66** eine starke Abhängigkeit der

Spaltungsmethode von dem eingeführten Elektrophil feststellt wurde. So musste jeweils eine Spaltungsmethode gewählt werden, welche für beide eingeführten Gruppen optimale Ergebnisse liefert.

Tabelle 9: Synthese der disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **43**.

43	E ¹	E ²	Ausb. [%]	Spaltungs- reagenz	de, ee [%]	Konfig.
a	Me	Ph ₂ COH	58	SnCl ₂	≥ 99	(R _p , R _p)
b	SMe	Ph ₂ P·BH ₃	28	TiCl ₃	≥ 99	(S _p , S _p)
c	STol	SMe	82	TiCl ₃	≥ 99	(S _p , S _p)
d	STol	Ph ₂ COH	73	TiCl ₃	≥ 99	(S _p , R _p)
e	Ph ₂ P·BH ₃	Ph ₂ COH	98	O ₃	≥ 99	(S _p , R _p)
—	SMe	Ph ₂ P·BH ₃	—	O ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	ⁱ Pr ₂ P·BH ₃	—	TiCl ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	ⁱ Pr ₂ P·BH ₃	—	O ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	ⁱ Pr ₂ P·BH ₃	—	CeCl ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Cy ₂ P·BH ₃	—	O ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Cy ₂ P·BH ₃	—	TiCl ₃	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Cy ₂ P·BH ₃	—	MnO ₂	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Cy ₂ P·BH ₃	—	Zitronensäure	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Cy ₂ P·BH ₃	—	Oxalsäure	—	—

Dabei stellte sich der Diphenylhydroxymethylrest als der Variabelste heraus, da dieser, sowohl bei reduktiver Spaltung mit TiCl₃ oder SnCl₂, als auch bei oxidativer ozonolytischer Spaltung gute bis sehr gute Ergebnisse liefert. Dies war besonders wichtig, da eine Sulfanylgruppe im Falle des Ketons **43d** eine reduktive Spaltungsmethode erfordert, bzw. zur Darstellung des Ketons **43e** der vorhandene Phosphinrest eine oxidative Spaltung verlangt. Die etwas niedrigere Ausbeute bei der Darstellung des Ketons **43a** ist auf eine unvollständige Umsetzung des Eduktes zurückzuführen, da aufgrund fast identischer Laufeigenschaften von Produkt und Edukt keine effektive DC-Kontrolle möglich war.

Die Synthese des Ketons **43c** erfolgte ohne Probleme in guten Ausbeuten, da beide Sulfanylgruppen eine reduktive Spaltungsmethode erfordern. Als problematisch stellte sich

Die Absolutkonfiguration der synthetisierten Ketone konnte mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse des Ketons **43a** ermittelt werden (Abb. 45). Aufgrund der bestimmten absoluten Konfiguration wurde der vermutete Reaktionsmechanismus bestätigt. Da von einem einheitlichen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden kann, sollten alle beschriebenen Beispiele **43a-e** die gleiche Konfiguration an den substituierten Cyclopentadienylringen aufweisen.

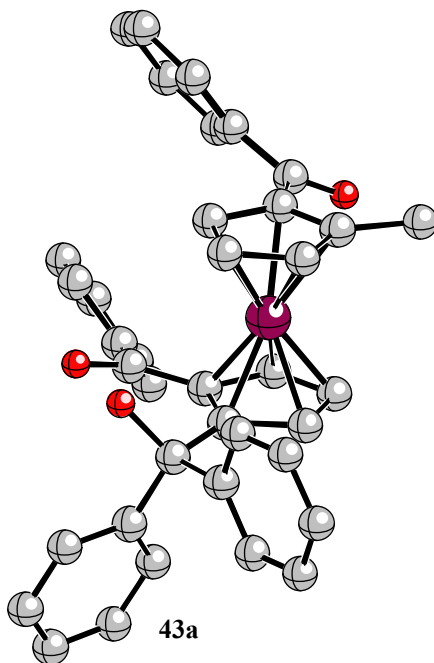


Abb. 45: Röntgen-Strukturanalyse des disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketons **43a**.

2.10.4.1 Anwendung der disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **43** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **43** zeigen ebenfalls sehr gute katalytische Eigenschaften in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung. So können mit diesen Liganden Ausbeuten von 65 - 90% und Enantiomerenüberschüsse von 95 - $\geq 99\%$ erzielt werden.

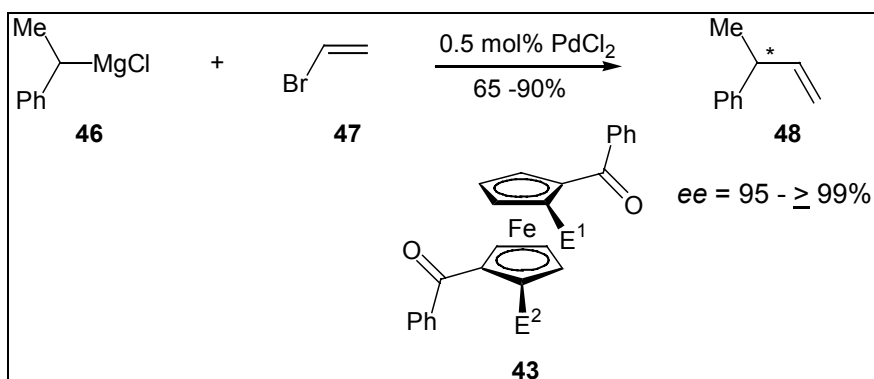


Abb. 46: Katalytische Untersuchungen der Liganden **43** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Gegenüber der monosubstituierten Ketone **42** sind die Ausbeuten jedoch etwas geringer, was auf eine sterische Überladung der Liganden zurückzuführen ist und somit der Reaktionsablauf gehemmt wird. Die Enantiomerenüberschüsse sind jedoch weiterhin sehr gut, was die hohe „Induktionskraft“ der Liganden belegt. Lediglich der Ligand **43c** induziert einen etwas geringeren Enantiomerenüberschuss von 95%, was auf eine zu starke Koordination der beiden Sulfanylgruppen an das Zentralmetall hinweist.

Tabelle 10: Katalytische Untersuchungen der Liganden **43**.

43	E^1	E^2	Ausb. (48) [%]	ee^a (48) [%]	Konfig.
a	Me	Ph_2COH	70	≥ 99	(<i>R</i>)
b	SMe	Ph_2P	81	≥ 99	(<i>R</i>)
c	SMe	STol	82	95	(<i>S</i>)
d	STol	Ph_2COH	90	≥ 99	(<i>R</i>)
e	Ph_2P	Ph_2COH	65	≥ 99	(<i>R</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

2.11 Synthese planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 70

Im Folgenden sollte nun versucht werden, neue planar-chirale Biferrocenyliganden **44** und **45** zu synthetisieren. Schlüsselschritt ist hierbei die diastereoselektive *ortho*-Metallierung des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** zur Erzeugung planarer Chiralität (Abb. 47). Dabei konnte auf die Erfahrungen der diastereoselektiven *ortho*-Funktionalisierungen der Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **65** aufgebaut werden.

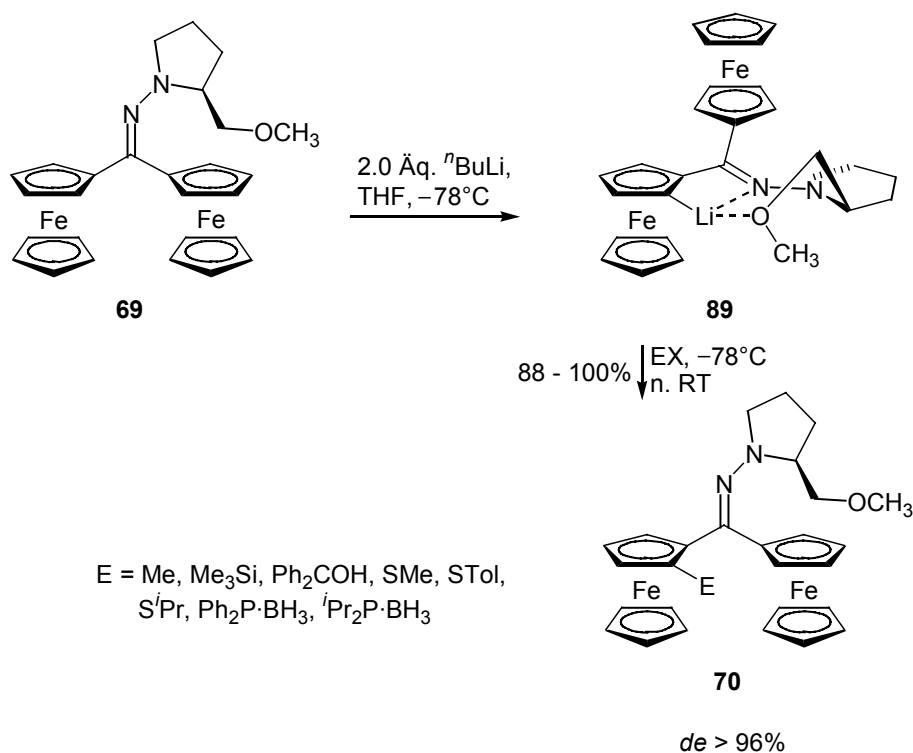


Abb. 47: Diastereoselektive Synthese monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**.

Erste Metallierungsversuche ergaben, dass sich das Hydrazon **69** mit 1.2 Äq $n\text{BuLi}$ bei -78°C in THF deprotonieren lässt. Nach Abfangen der lithiierten Spezies **89** mit MeI konnte das entsprechende monosubstituierte Hydrazon **70a** in einer Ausbeute von 76% mit einem sehr guten Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ erhalten werden. Es konnte jedoch immer noch unumgesetztes Edukt reisoliert werden. Eine Erhöhung der Basenmenge auf 2.0 Äq. $n\text{BuLi}$ führte schließlich zu quantitativer Umsetzung bei unverändert hoher Diastereoselektivität.

Durch Verwendung von $^s\text{BuLi}$ konnte das Produkt ebenfalls hochdiastereoselektiv gebildet werden, jedoch waren die erzielten Ausbeuten geringer als bei der Verwendung von $^n\text{BuLi}$. Ebenfalls hervorragende Ergebnisse konnten unter Verwendung von 2.0 Äq. $^t\text{BuLi}$ erzielt werden. So erhielt man ebenfalls quantitative Umsätze mit sehr großen Diastereomerenüberschüssen. Da diese Ergebnisse vergleichbar sind mit denen unter Verwendung von $^n\text{BuLi}$, wurden bei folgenden Untersuchungen 2.0 Äq. $^n\text{BuLi}$ als Base bei der diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung verwendet. Abbildung 47 zeigt die vermutete Struktur **89** des lithiierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons, welche für die entstehende Diastereoselektivität der Reaktion verantwortlich ist. So erfolgt eine Stabilisierung durch eine Komplexierung des Lithiums über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms der Methoxymethylgruppe sowie des entsprechenden Stickstoffatoms.

Tabelle 11: Versuche zur *ortho*-Metallierung von Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **69**.

70	E	Base	T [°C]	Ausb. [%]	de [%]	Konfig.
a	Me	1.2 Äq. $^n\text{BuLi}$	– 78	76	≥ 96	(R_p)
a	Me	2.0 Äq. $^n\text{BuLi}$	– 78	100	≥ 96	(R_p)
a	Me	1.2 Äq. $^s\text{BuLi}$	– 78	65	≥ 96	(R_p)
a	Me	2.0 Äq. $^s\text{BuLi}$	– 78	89	≥ 96	(R_p)
a	Me	1.2 Äq. $^t\text{BuLi}$	– 78	73	≥ 96	(R_p)
a	Me	2.0 Äq. $^t\text{BuLi}$	– 78	100	≥ 96	(R_p)

Im Folgenden konnte nun gezeigt werden, dass sich die lithiierte Spezies **89** unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit einer Vielzahl verschiedener Elektrophile abfangen lässt.

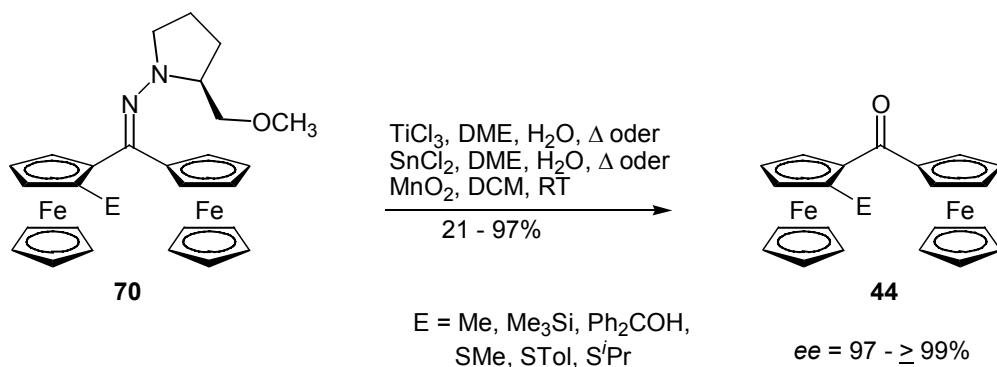
So konnte auf diese Weise erfolgreich eine Alkylierung (EX = MeI), Silylierung (EX = Me_3SiCl), α -Hydroxyalkylierung (EX = Ph_2CO), Sulfanylierung (EX = MeSSMe, TolSSTol, $^i\text{PrSS}^i\text{Pr}$) und Phosphinylierung (EX = Ph_2PCl , $^i\text{Pr}_2\text{PCl}$) durchgeführt werden. Die synthetisierten planar-chiralen Hydrazone **70** konnten in hervorragenden Ausbeuten mit sehr guten Diastereomerenüberschüssen isoliert werden.

Tabelle 6: Diastereoselektive Synthese monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**.

70	E	Base	T [°C]	Ausb. [%]	de [%]	Konfig.
a	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	100	≥ 96	(<i>R_p</i>)
b	SiMe ₃	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	99	≥ 96	(<i>S_p</i>)
c	Ph ₂ COH	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	98	≥ 96	(<i>S_p</i>)
d	SMe	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	100	≥ 96	(<i>S_p</i>)
e	STol	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	100	≥ 96	(<i>S_p</i>)
f	S ⁱ Pr	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	96	≥ 96	(<i>S_p</i>)
g	Ph ₂ P·BH ₃	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	88	≥ 96	(<i>S_p</i>)
h	ⁱ Pr ₂ P·BH ₃	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	89	≥ 96	(<i>S_p</i>)

Die entstandene Absolutkonfiguration konnte anhand des Ketons **44a** mittels einer Röntgen-Strukturanalyse aufgelöst werden (Kapitel 2.12). Durch die gefundene Absolutkonfiguration werden die mechanistischen Überlegungen bestätigt.

2.12 Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketone **44** mittels Hydrazonspaltung

**Abb. 48:** Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketone **44**.

Aufbauend auf den Erfahrungen, welche bei der Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketone **42** gewonnen wurden, sollte nun versucht werden die substituierten Hydrazone **70** zu den entsprechenden planar-chiralen Diferrocenylketonen **44** zu spalten (Abb. 48).

Tabelle 13: Hydrazonspaltung der monosubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**.

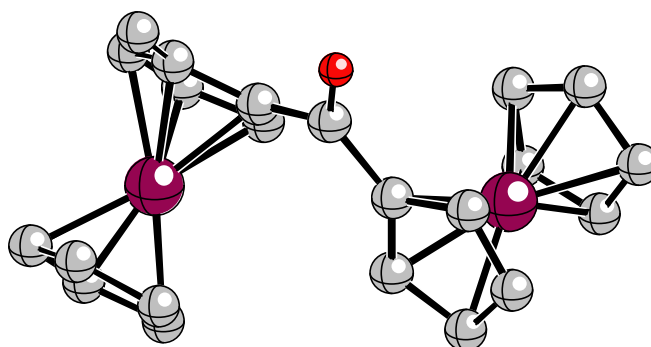
44	E	Spaltungsreagenz	Ausb. [%]	ee [%]	Konfig.
—	Me	O ₃	—	—	—
a	Me	MnO ₂	95	≥ 99	(<i>R_p</i>)
—	SiMe ₃	O ₃	—	—	—
b	SiMe ₃	MnO ₂	21	≥ 99	(<i>S_p</i>)
c	Ph ₂ CH	TiCl ₃	76	97	(<i>R_p</i>)
d	Ph ₂ COH	SnCl ₂	77	≥ 99	(<i>R_p</i>)
e	SMe	TiCl ₃	97	98	(<i>S_p</i>)
f	STol	TiCl ₃	80	≥ 99	(<i>S_p</i>)
g	S ^{<i>i</i>} Pr	TiCl ₃	91	98	(<i>S_p</i>)
—	Ph ₂ P·BH ₃	MnO ₂	—	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	TiCl ₃	—	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	O ₃	—	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Zitronensäure	—	—	—
—	Ph ₂ P·BH ₃	Oxalsäure	—	—	—
—	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	MnO ₂	—	—	—
—	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	TiCl ₃	—	—	—
—	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	O ₃	—	—	—

Bei den ersten Versuchen einer ozonolytischen Hydrazonspaltung stellte sich heraus, dass diese Methode nicht zur Spaltung monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone anwendbar ist. Eine Ozonolyse führte jeweils zur kompletten Zersetzung, was auf eine hohe Oxidationsempfindlichkeit des Systems zurückzuführen ist.

Im Falle der silylierten und phosphinylierten Hydrazone **70b** und **70g-h** warf dies eine gewisse Problematik auf, da diese Substanzklassen sich bevorzugt oxidativ spalten lassen und sich reduktive Spaltungsmethoden nicht anwenden lassen. Schließlich führte bei den Hydrazonen **70a-b** eine sehr milde oxidative Spaltung mit MnO₂ zu den gewünschten Ketonen **44a-b**. Dazu wurde eine Lösung des entsprechenden Hydrazons in DCM mit 30.0 Äq. MnO₂ versetzt und unter DC-Kontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Im Falle des silylierten Ketons **44b** konnte jedoch lediglich eine Ausbeute von 21% erreicht werden, was

auf eine Abspaltung der Silylgruppe zurückzuführen ist. Leider konnte bei den sehr interessanten phosphinylierten Hydrazonen **70g-h** bei der Reaktion mit MnO_2 nur Zersetzung beobachtet werden. Weitere milde Spaltungsmethoden, wie wässrige Zitronen- und Oxalsäurelösungen, führten auch nicht zum gewünschten Produkt. Da auch eine reduktive Spaltung mit TiCl_3 versagte, war es nicht möglich phosphinylierte Diferrocenylketone mittels Hydrazonspaltung zu erhalten. Dies ist sehr bedauerlich, da gerade diese Substanzen sehr vielversprechende Liganden darstellen. Im Falle des α -hydroxyalkylierten Hydrazons **70c** führte eine Spaltung mit TiCl_3 neben der gewünschten Hydrazonspaltung ebenfalls zu einer ungewünschten Reduktion der Hydroxyfunktion. Bei einer Spaltung mit SnCl_2 kann jedoch selektiv nur die Hydrazonfunktion gespalten werden und man erhält das gewünschte monosubstituierte Keton **44d** in einer guten Ausbeute von 77%. Die sulfanylierten Ketone **44e-g** konnten mit Hilfe der bewährten TiCl_3 -Spaltung in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Alle Spaltungsmethoden lieferten racemisierungsfrei die gewünschten Ketone **44** in hervorragenden Enantiomerenüberschüssen von 97 - $\geq 99\%$.

Die Absolutkonfiguration konnte mit Hilfe einer Röntgen-Strukturanalyse des monosubstituierten Diferrocenylketons **44a** ermittelt werden. Aufgrund der bestimmten absoluten Konfiguration wurde der vermutete Reaktionsmechanismus bestätigt. Da von einem einheitlichen Reaktionsmechanismus ausgegangen werden kann, sollten alle beschriebenen Beispiele **44a-g** die gleiche Konfiguration am substituierten Cyclopentadienyling aufweisen.



44a

Abb. 49: Röntgen-Strukturanalyse des monosubstituierten Diferrocenylketons **44a**.

2.12.1 Anwendung der monosubstituierten Diferrocenylketone **44** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die monosubstituierten Diferrocenylketone **44** wurden nun auf ihre katalytischen Eigenschaften in der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung untersucht. So katalysieren diese Liganden die Reaktion von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48** in Ausbeuten von 62 - 100% mit Enantiomerenüberschüssen von 46 - $\geq 99\%$.

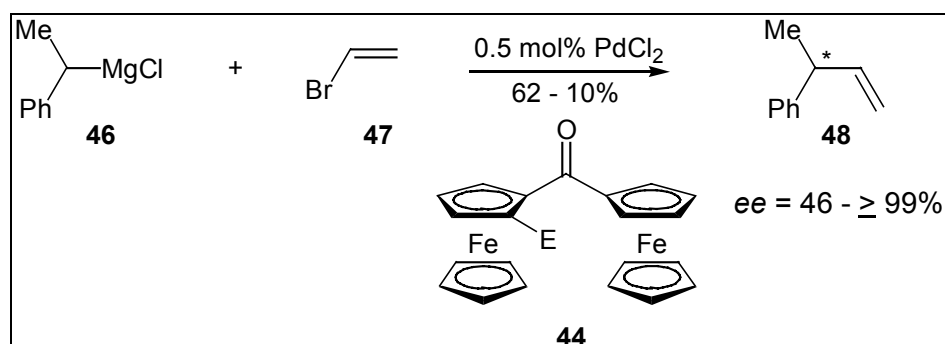


Abb. 50: Katalytische Untersuchungen der Liganden **44** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Der geringe Enantiomerenüberschuss von 46% im Falle des Liganden **44a** ist auf den geringen sterischen Anspruch der Methylgruppe und deren fehlende Koordinationsfähigkeit zurückzuführen. Wegen der wesentlich höheren sterischen Abschirmung des Biferrocenylsystems ist die Induktion jedoch wesentlich höher als bei dem vergleichbaren Bisbenzoylliganden **42a**. Die restlichen Liganden erreichen alle hervorragende Enantiomerenüberschüsse $\geq 99\%$, was die hohe Abschirmung bedingt durch die beiden Ferrocenylreste bestätigt. Zusätzlich zu den sehr guten Enantioselektivitäten gelingt mit den Liganden **44d-e** eine quantitative Ausbeute an 3-Phenylbuten **48**, welche die mit Abstand besten Ergebnisse darstellen, die jemals in dieser Kreuzkupplungsreaktion erzielt wurden. Mitverantwortlich für diese guten Ergebnisse dürfte die vorhandene Carbonylfunktion sein, da diese durch Ausbildung einer $\text{Mg}-\text{O}$ -Bindung eine sehr gute Koordination des *Grignard*-Reagenzes **46** am Katalysatorkomplex gewährleistet.

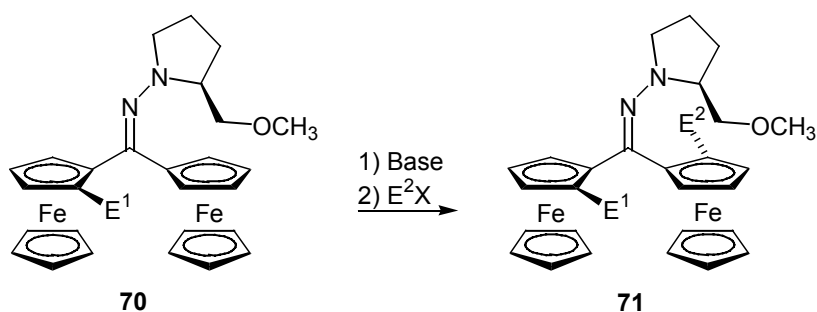
Tabelle 14: Katalytische Untersuchungen der Liganden **44**.

44	E ¹	Ausb. (48) [%]	ee ^a (48) [%]	Konfig.
a	Me	80	46	(<i>S</i>)
d	Ph ₂ COH	100	≥ 99	(<i>S</i>)
e	SMe	100	≥ 99	(<i>S</i>)
f	STol	62	≥ 99	(<i>R</i>)
g	S ^{<i>i</i>} Pr	77	≥ 99	(<i>S</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

2.13 Versuche zur Zweitsubstitution der Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**

Ebenfalls sollte untersucht werden, ob sich monosubstituierte Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70** einer weiteren *ortho*-Metallierung unterziehen lassen. Nach Abfangen mit verschiedenen Elektrophilen und anschließender Hydrazonspaltung könnten die disubstituierten Diferrocenylketone **45** erhalten werden, die eine sehr interessante, neue Ligandenklasse darstellen. Durch die Einführung verschiedener Elektrophile, wie es bereits im ersten Substitutionschritt gelungen ist, dürfte eine sehr hohe Variabilität in dem Substitutionsmuster erreicht werden, was im Falle eines Ligandenfeintunings erforderlich ist.

**Abb. 51:** Untersuchungen zur Zweitsubstitution der Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**.

Bei den ersten Metallierungsversuchen mit MeLi, ^{*n*}BuLi und ^{*s*}BuLi konnte keine Reaktion beobachtet werden. Unter Verwendung von ^{*t*}BuLi bei einer Reaktionszeit von 8 h in THF konnte das gewünschte Produkt lediglich in Spuren beobachtet werden. Eine Verlängerung

der Reaktionszeit auf 20 h führte zu keiner merklichen Ausbeutesteigerung, jedoch konnte das Produkt mit einem Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ isoliert werden. Die Verwendung von Promotoren wie TMEDA oder LiClO_4 in Kombination mit $t\text{BuLi}$ führte ebenfalls zu keinen besseren Ergebnissen. Der Verdacht lag nun nahe, dass $t\text{BuLi}$ nicht stark genug ist, das Hydrazon an der gewünschten Stelle zu deprotonieren. Die Verwendung von *Lochmann-Schlosser-Base* führte jedoch zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen, so dass lediglich ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten werden konnte. Bei Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether konnte das Produkt **71b**, unter Verwendung von 1.0 Äq. $t\text{BuLi}$ / 4.0 Äq. LiClO_4 , in einer Ausbeute von 35% isoliert werden. Eine Erhöhung der Basenäquivalente auf 2.0 Äq. $t\text{BuLi}$ / 8.0 Äq. LiClO_4 ergab das gewünschte Produkt **71b** schließlich in einer Ausbeute von 54%. Eine weitere Erhöhung der Basenäquivalente führte zu keinen besseren Ergebnissen. Die Diastereomerenüberschüsse lagen in allen Fällen $\geq 96\%$. Unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnte unter den optimierten Reaktionsbedingungen, das Produkt wiederum nur in Spuren isolierte werden.

Im Folgenden sollte unter den optimierten Reaktionsbedingungen das lithiierte Hydrazon mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden. Überraschenderweise zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Reaktion von dem verwendeten Elektrophil sowie der im ersten Substitutionsschritt eingeführten Gruppe E^1 . So konnte im Fall der Hydrazone **70d-e** ebenfalls die Funktionalisierung eines unteren Cyclopentadienylringes beobachtet werden (Abb. 52).

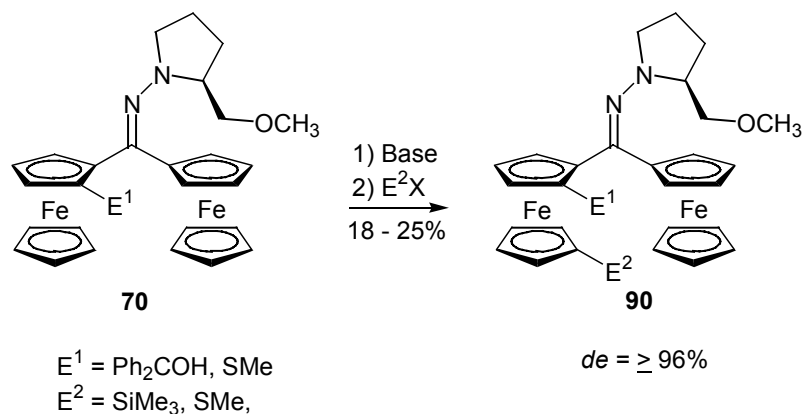


Abb. 52: Unerwünschte Substitution an einem unteren Cp-Ring.

Mittels NOE-Experimenten konnte gezeigt werden, dass es sich um den unteren Ring des bereits funktionalisierten Ferrocenylrestes handelt. Im Falle des Hydrazons **90c** führt die Zweitsubstitution des Hydrazons nur zu dem ungewünschten Reaktionsprodukt, wohingegen

im Falle des phosphinylierten Hydrazons **70f** wiederum der gewünschte Reaktionsablauf stattfindet. Das Produkt kann zwar mit einem Diastereomerenüberschuss $\geq 96\%$ erhalten werden, jedoch lediglich in einer Ausbeute von 20%. Aufgrund der niedrigen Ausbeuten und keiner gezielten Reaktionsführung wurde das Projekt schließlich aufgegeben.

Tabelle 15: Versuche zur Zweitsubstitution der Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70**.

90	71	E ¹	E ²	Base	t [h]	Lsgm.	Ausb. [%]	de [%]
—	—	STol	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi	8	THF	—	—
—	a	STol	Me	2.0 Äq. ^t BuLi	8	THF	Spuren	n.d
—	—	STol	Me	2.0 Äq. MeLi	8	THF	—	—
—	a	STol	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	8	THF	Spuren	n.d
—	a	STol	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 4.0 Äq. LiClO ₄	8	THF	Spuren	n.d
—	—	STol	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. KO ^t Bu	8	THF	Substitution	—
—	—	STol	SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 2.0 Äq. KO ^t Bu	8	THF	Substitution	—
—	—	SMe	Me	2.0 Äq. ^s BuLi	8	THF	—	—
—	b	SMe	Me	2.3 Äq. ^t BuLi	20	THF	5	≥ 96
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	8	THF	Gemisch	—
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 4.0 Äq. LiClO ₄	8	THF	Gemisch	—
—	b	SMe	Me	1.5 Äq. ⁿ BuLi/ 1.5 Äq. KO ^t Bu	3	THF	Gemisch	—
—	b	SMe	Me	1.0 Äq. ^t BuLi/ 1.0 Äq. KO ^t Bu	1	THF	3	n.d
—	b	SMe	Me	1.0 Äq. ⁿ BuLi/ 1.1 Äq. KO ^t Bu	3	THF	Gemisch	—
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi	20	Ether	Gemisch	—
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 4.0 Äq. LiClO ₄	8	Ether	—	—
—	b	SMe	Me	1.0 Äq. ^t BuLi/ 4.0 Äq. LiClO ₄	8	Ether	35	≥ 96
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	11	Ether	54	≥ 96
—	b	SMe	Me	6.0 Äq. ^t BuLi/ 24.0 Äq. LiClO ₄	8	Ether	30	≥ 96
—	b	SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	18	Toluol	Spuren	—
—	c	SMe	S ⁱ Pr	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	10	Ether	41	≥ 96
a	d	SMe	SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	10	Ether	37	≥ 96
b	e	SMe	SiMe ₃	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	10	Ether	41	≥ 96
—	f	Ph ₂ P·BH ₃	SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	10	Ether	20	≥ 96
c	—	Ph ₂ COH	SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	10	Ether	—	≥ 96

Grund für die Probleme bei der beabsichtigten Zweitsubstitution dürfte die vorliegende *E*-Konfiguration der verwendeten Edukte sein. Wie anhand des Übergangszustandes der lithiierten Spezies **89** bei der Erstsabstitution ersichtlich ist (Abb. 47), entsteht nach dem Abfangen mit einem geeigneten Elektrophil jeweils das monosubstituierte Diferrocenylketon- (*E*)-SAMP-Hydrazone **70**. Die im zweiten Substitutionsschritt zu deprotonierende Stelle ist nun jedoch *Z*-ständig zu dem vorhandenen SAMP-Rest. Wie schon in anderen Arbeiten beobachtet wurde, sind Ferrocenyl-(*Z*)-SAMP-Hydrazone sehr problematisch hinsichtlich der *ortho*-Metallierung, da der entsprechende Übergangszustand nur sehr schwer ausgebildet werden kann.^[32] Isomerisierungsversuche, um die gewünschte *E*-Konfiguration zu erhalten schlugen fehl.

2.14 Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthio- ketone **92**

Wie *Sato et al.*^[47] und *Bildstein et al.*^[48] bereits zeigen konnten, lässt sich Diferrocenylketon **68** mit Reagenzien wie P_4S_{10} und *Lawesson's* Reagenz **91** in guten Ausbeuten in das entsprechende Diferrocenylthioketon überführen. Es sollte nun untersucht werden, ob diese Methoden ebenfalls auf substituierte Diferrocenylketone **44** übertragbar sind und somit eine Synthese der ersten planar-chiralen Diferrocenylthioketone **92** möglich ist.

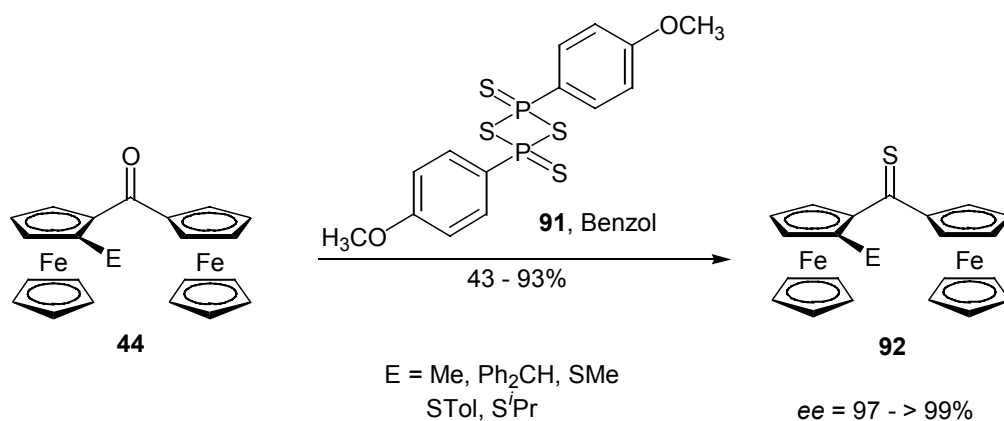


Abb. 53: Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthioketone **92**.

Die Methode nach *Bildstein et al.* mit P_4S_{10} als Reagenz stellte sich jedoch als nicht geeignet heraus. Das gewünschte Produkt konnte neben starker Zersetzung lediglich in Spuren beobachtet werden. Bessere Ergebnisse konnten nach *Sato et al.* mit *Lawesson's* Reagenz **91** erzielt werden, wobei die planar-chiralen Diferrocenylthioketone **92** in Ausbeuten von 43 - 93% mit unverändert hohen Enantiomerenüberschüssen erhalten werden konnten.

Tabelle 16: Synthese der monosubstituierten Diferrocenylthioketone **92**.

92	E^1	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	Konfig.
a	Me	59	≥ 99	(R_p)
b	Ph_2CH	47	97	(R_p)
c	SMe	43	98	(S_p)
d	STol	52	≥ 99	(S_p)
e	S^iPr	93	98	(S_p)

Die Stabilisierung der Thiocarbonylfunktion, welche durch die enormen Donoreigenschaften der Ferrocenylreste zustande kommt, wird durch die eingeführten Gruppen reduziert. Dies äußert sich vor allem in einer geringeren Luftstabilität der Substanzen und in geringeren erzielten Ausbeuten.

2.15 Einführung eines zweiten Stereoelementes an die monosubstituierten Diferrocenylketone **44**

Da eine zweite *ortho*-Metallierung über monosubstituierte Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70** fehl schlug, sollten nun weitere Möglichkeiten gesucht werden, ein zweites Stereoelement einzuführen.

Dabei erschienen zwei Varianten als sehr interessant. Zum Einen sollte untersucht werden, ob eine nukleophile Addition von Organolithiumreagenzien an die Carbonylgruppe der monosubstituierten Diferrocenylketone **44** möglich ist, und inwiefern die vorhandene planare Chiralität einen Einfluss auf die Stereoselektivität besitzt.

Zum Anderen sollte untersucht werden, ob eine zweite *ortho*-Funktionalisierung auch direkt über die monosubstituierten Diferrocenylketone **44** möglich ist, wobei auf ein zusätzliches chirales Auxiliar verzichtet wird. Hierbei würde die vorhandene Chiralität alleine für die Induktion eines weiteren Chiralitätselementes verantwortlich sein. Besonders interessant dürfte hierbei die Betrachtung des Einflusses verschiedener, vorhandener Substituenten sein (Abb. 54).

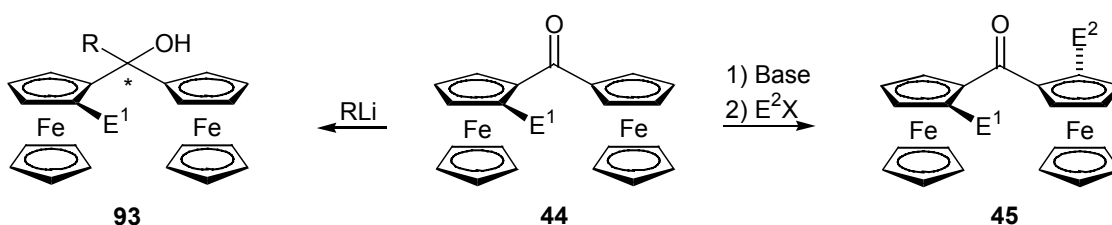


Abb. 54: Konzept zur Einführung eines zweiten Stereoelementes.

2.15.1 Diastereoselektive Addition von Lithiumorganylen an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone **44**

Ziel dieser Untersuchungen war die Synthese planar- und zentral- chiraler Diferrocenylalkohole **93**, wobei die Induktion der zentralen Chiralität über die vorhandene planare Chiralität erfolgen soll. So wäre es möglich, dass durch den Substituenten am monosubstituierten Keton **44**, im Falle eines hinreichenden sterischen Anspruches, ein Halbraum sterisch so abgeschirmt werden kann, so dass der nukleophile Angriff des Lithiumorganyls lediglich von dem verbleibendem freien Halbraum erfolgen kann. Die Diastereoselektivität dürfte somit maßgeblich von dem sterischen Anspruch des vorhandenen Substituenten sowie vom verwendeten Lithiumreagenz abhängen.

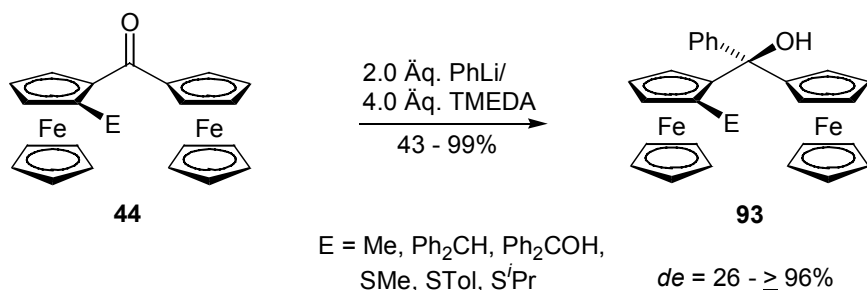


Abb. 55: Diastereoselektive Addition von Lithiumorganylen an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone **44**.

Ein erstes Experiment unter Verwendung des sulfanylierten Ketons **44e** und ⁿBuLi in THF zeigte überraschender Weise keine Reaktion.

Führt man die Reaktion jedoch in Toluol durch und versetzt die Lösung des Ketons vor der Zugabe von ⁿBuLi mit TMEDA, so kann das gewünschte Produkt in geringer Ausbeute isoliert werden. Erhöht man die Basenmenge auf 2.0 Äquivalente, so kann die Ausbeute auf 30% gesteigert werden. Der Diastereomerenüberschuss beträgt jedoch lediglich 22%. Eine inverse Zugabe der Substanzen führt zwar zu einer enormen Ausbeutesteigerung, jedoch auch zu einer starken Verschlechterung der Diastereoselektivität. Eine Erhöhung der TMEDA-Äquivalente führte zu einer geringen Verbesserung, wo hingegen ^sBuLi und ^tBuLi in dieser Reaktion weniger geeignet waren. Anscheinend verfügen diese Basen über einen zu geringen sterischen Anspruch um eine hohe Diastereoselektivität zu induzieren. Verwendet man jedoch PhLi, welches einen wesentlich größeren Raumanspruch besitzt, so kann das Produkt in einer Ausbeute von 77% mit einem Diastereomerenüberschuss von $\geq 96\%$ erhalten werden. Unter Verwendung von 2.0 Äq. PhLi/ 4.0 Äq. TMEDA kann die Ausbeute bei unverändert hoher Diastereoselektivität sogar noch gesteigert werden.

Tabelle 17: Versuche zur Addition von Lithiumorganylen an die monosubstituierten Diferrocenylketone **44**.

E	RLi	T [°C]	Lsgm.	Ausb. [%]	de [%]
SMe	2.0 Äq. ⁿ BuLi	– 78	THF	—	—
SMe	1.2 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	18	n.d.
SMe	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	30	22
SMe	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	83 ^a	4
SMe	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	32	25
SMe	2.0 Äq. ^s BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	15	n.d.
SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	Spuren	—
SMe	2.0 Äq. ^t BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	10	n.d.
SMe	1.2 Äq. PhLi/ 2.5 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	77	≥ 96
SMe	2.0 Äq. PhLi/ 4.0 Äq. TMEDA	– 78	Toluol	87	≥ 96

^a = Inverse Zugabe

Die Steigerung der Ausbeuten unter Verwendung von TMEDA beruht auf dem Aufbrechen der oligomeren Einheiten der Lithiumorganyle und auf der Komplexbildung der resultierenden Monomere. Somit wird die effektive Größe des Lithiumorganyls gesteigert und die Diastereoselektivität erhöht.

Im Folgenden sollte nun untersucht werden, welchen Einfluss die verschiedenen Substituenten am Ferrocenylgerüst auf die Ausbeute und vor allem die Diastereoselektivität haben. Dazu wurden die verschiedenen monosubstituierten Diferrocenylketone **44** unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit PhLi in Gegenwart von TMEDA umgesetzt. Dabei konnten die gewünschten Diferrocenylalkohole **93** in durchweg sehr guten Ausbeuten von 43 - 99% isoliert werden. Ausgenommen bei Produkt **93a** beträgt die Diastereoselektivität in allen Fällen $\geq 96\%$, was auf eine hohe sterische Abschirmung und somit einen gezielten diastereoselektiven nukleophilen Angriff an die Carbonylgruppe zurückzuführen ist. An dem niedrigen Diastereomerenüberschuss von 26% kann man erkennen, dass die Methylgruppe zu klein ist, um eine ausreichende Abschirmung zu erzielen.

Tabelle 18: Synthese planar- und zentral-chiraler Ferrocenylalkohole **93**.

93	E	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	Konfig.
a	Me	99	26	(<i>S,R_p</i>)
b	Ph ₂ CH	43	≥ 96	(<i>S,R_p</i>)
c	Ph ₂ COH	73	≥ 96	(<i>S,R_p</i>)
d	SMe	87	≥ 96	(<i>S,S_p</i>)
e	STol	88	≥ 96	(<i>S,S_p</i>)
f	S ^{<i>i</i>} Pr	72	≥ 96	(<i>S,S_p</i>)

Daher ist von beiden Seiten ein nukleophiler Angriff leicht möglich, was wiederum eine sehr hohe Ausbeute von 99% zur Folge hat. Nichts desto trotz konnten die gewünschten Diferrocenylalkohole **93** in sehr guten Ausbeuten und mit einer Ausnahme mit hervorragenden Diastereomerenüberschüssen synthetisiert werden.

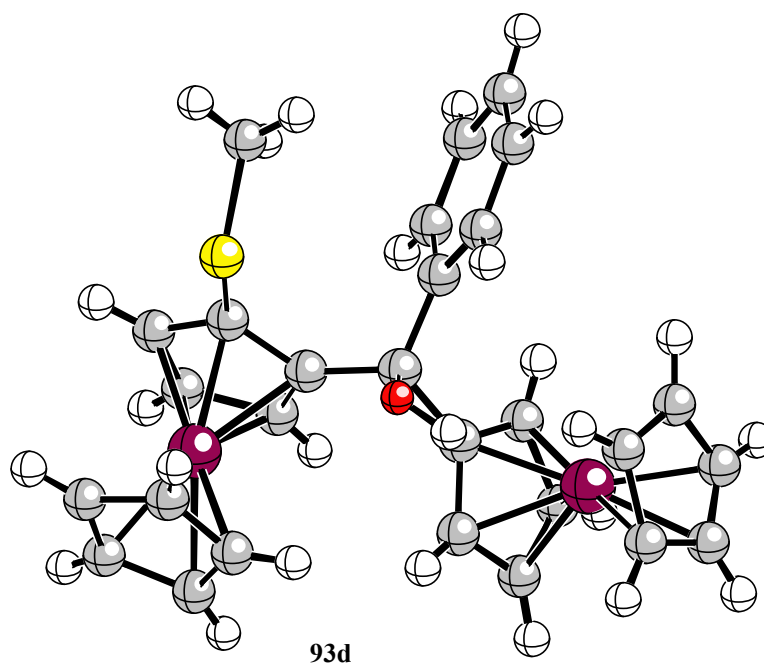


Abb. 56: Röntgen-Strukturanalyse des Ferrocenylalkohols **93d**.

2.15.1.1 Anwendung der monosubstituierten Diferrocenylalkohole **93** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die monosubstituierten Diferrocenylalkohole **93** wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften in der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung untersucht. So katalysieren diese Liganden die Reaktion von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48** in Ausbeuten von 44 - 60% mit Enantiomerenüberschüssen von 16 - $\geq 99\%$.

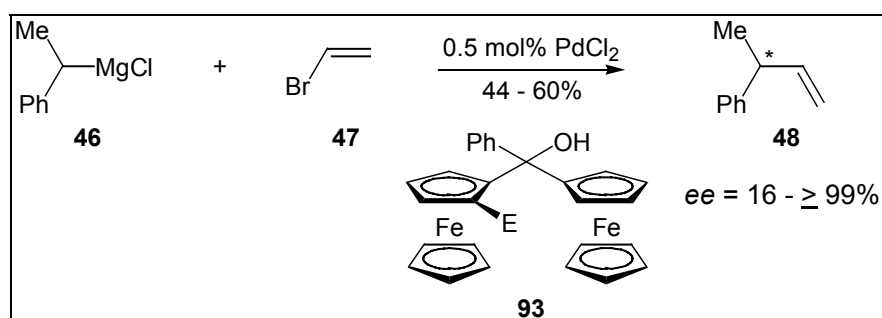


Abb. 57: Katalytische Untersuchungen der Liganden **93** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Es kann generell gesagt werden, dass die Ausbeuten wesentlich geringer sind, im Vergleich zu den entsprechenden Diferrocenylketonen **44**. Dies ist wahrscheinlich auf eine schlechte Koordination des *Grignard*-Reagenzes **46** an die Hydroxyfunktion, jedoch insbesondere auf die zusätzlich vorhandene sterisch anspruchsvolle Phenylgruppe zurückzuführen. Somit steigt der sterische Anspruch des Liganden derart an, dass eine Koordination der Reagenzien sehr erschwert wird und somit in der Regel nur mäßige Ausbeuten erreicht werden können. Das vorhandene Biferrocenylgerüst führt jedoch wiederum zu dem gewohnten hochenantioselektiven Ablauf der Reaktion. Ebenfalls ist eine Deprotonierung des Liganden durch das *Grignard*-Reagenz und somit eine Deaktivierung möglich.

Tabelle 19: Katalytische Untersuchungen der Liganden **93**.

93	E	Ausb. (48) [%]	<i>ee</i> ^a (48) [%]	Konfig.
a	Me	45	16	(<i>R</i>)
d	SMe	60	≥ 99	(<i>S</i>)
e	STol	52	≥ 99	(<i>S</i>)
f	S ^{<i>i</i>} Pr	44	≥ 99	(<i>S</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

2.15.2 Synthese planar-chiraler disubstituierter Diferrocenylketone **45**

In Kapitel 2.15.1 konnte eine diastereoselektive Addition von Lithiumorganylen an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone **44** erfolgreich unter Erzeugung eines neuen stereogenen Zentrums durchgeführt werden. Nun sollte untersucht werden, ob der Einfluss der planaren Chiralität in den monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** ausreicht, um eine weitere *ortho*-Metallierung am unsubstituierten Ferrocenylrest diastereoselektiv zu steuern. So könnte eine intramolekulare Induktion von planarer Chiralität zu planarer Chiralität erfolgen, welche unseres Wissens in der Literatur bislang noch nicht beschrieben wurde. So erfolgt eine Induktion von zentraler Chiralität zu planarer Chiralität z.B. vielfach bei der Ligandensynthese in Form einer *ortho*-Metallierung. Eine Induktion von planarer Chiralität

zu zentraler Chiralität erfolgt unter Verwendung eines planar-chiralen Liganden in der asymmetrischen Katalyse, wobei Produkte mit zentraler Chiralität gebildet werden. Eine Induktion von planarer Chiralität zu planarer Chiralität ist jedoch völlig unerforscht und soll nun anhand der monosubstituierten Diferrocenylketone **44** untersucht werden.

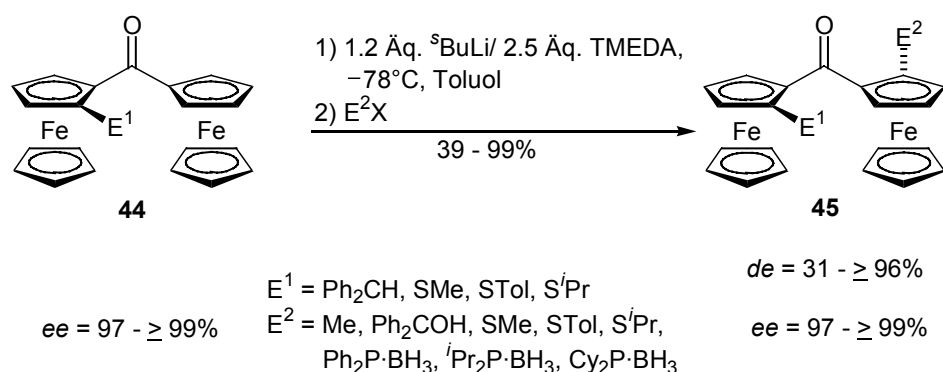


Abb. 58: Synthese planar-chiraler disubstituierter Diferrocenylketone **45**.

Eine erste Umsetzung des sulfanylierten Ketons **44e** mit $n\text{-BuLi}$ in THF führte zu keiner Reaktion. Unter Zusatz von TMEDA, welches sich bereits bei der diastereoselektiven Addition von Lithiumorganyleen an diese Ketone bewährt hat, konnte das gewünschte Produkt in Toluol nach Abfangen mit MeI in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Der Diastereomerenüberschuss betrug $\geq 96\%$, was darauf hinweist, dass die vorhandene planare Chiralität genug Einfluss besitzt, einen Halbraum um das Molekül sterisch so abzuschirmen, dass eine komplexierte und somit sterisch anspruchsvollere Base eine weitere *ortho*-Metallierung stereoselektiv durchführen kann. Eine Erhöhung der Basenmenge von 1.2 Äq. auf 2.0 Äq. $n\text{-BuLi}$ unter Verwendung von 2.0 Äq. TMEDA sowie eine Erhöhung der TMEDA-Äquivalente führte leider zu keiner Ausbeutesteigerung. Bei einer inversen Zugabe der Substanzen konnte kein Produkt isoliert werden. Im Folgenden wurde der Einfluss verschiedener Additive untersucht. So führten HMPA, Kronenether, DMAP und LiClO_4 , zu keinen besseren Ergebnissen. Erst eine Variation der Base führte im Fall von $s\text{-BuLi}$ zu etwas besseren Ausbeuten. Überraschenderweise konnte unter Verwendung von $t\text{-BuLi}$ kein Produkt isoliert werden.

Tabelle 20: Versuche zur Zweitsubstitution der monosubstituierten Diferrocenylketone **44**.

E ¹	E ²	Base	Lsgm.	Ausb. [%]	de, ee [%]
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi	THF	—	—
SMe	Me	1.2 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	58	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	57	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Toluol	55	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	— ^a	—
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 12.0 Äq. TMEDA	Toluol	59	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ HMPA	Toluol	Spuren	n.d.
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. 12-Krone-4	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 2.0 Äq. DMAP	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. ⁿ BuLi/ 8.0 Äq. LiClO ₄	Toluol	25	≥ 96
SMe	Me	1.2 Äq. ^s BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	63	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ^s BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Toluol	59	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ^s BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Et ₂ O	20	n.d.
SMe	Me	2.0 Äq. ^s BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	THF	43	≥ 96
SMe	Me	1.2 Äq. ^s BuLi/ 2.5 Äq. TMEDA	Toluol	84 ^b	≥ 96
SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. ^t BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Toluol	—	—
SMe	Me	1.2 Äq. PhLi/ 2.5 Äq. TMEDA	Toluol	—	—
SMe	Me	1.2 Äq. PhLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. LDA	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. LDA/ 2.0 Äq. TMEDA	Toluol	Spuren	n.d.
SMe	Me	2.0 Äq. MesitylLi/ 2.5 Äq. TMEDA	Toluol	—	—
SMe	Me	2.0 Äq. ^s BuLi/ 4.0 Äq. TMEDA	Toluol	—	—

^a = inverse Zugabe^b = hohe Verdünnung, langsame Basenzugabe

Da als Nebenprodukt immer der unerwünschte Diferrocenylalkohol isoliert werden konnte, der durch den nukleophilen Angriff an die Carbonylgruppe entsteht wurden als nichtnukleophile Basen LDA und Mesityllithium getestet, wobei jedoch keine Reaktion beobachtet werden konnte.

Die besten Ergebnisse konnten schließlich unter weiterer Optimierung der Reaktionsführung mit $^s\text{BuLi}$ erzielt werden. So konnte beobachtet werden, dass unter der Wahl einer großen Verdünnung und einer sehr langsamen Basenzugabe über eine Spritzenpumpe die Ausbeute auf 84% gesteigert werden konnte, ohne Einbußen bezüglich der Diastereoselektivität zu erhalten.

Die optimierten Reaktionsbedingungen sollten anschließend zur Synthese einer Vielzahl verschiedener planar-chiraler disubstituierter Diferrocenylketone **45** verwendet werden (Abb. 58).

Tabelle 21: Synthese der disubstituierten Diferrocenylketone **45**.

45	E^1	E^2	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	Konfig.
a	Ph_2CH	SMe	58	≥ 96	(S_p, R_p)
b	STol	Me	64	51	(S_p, R_p)
c	STol	SMe	41	48	(S_p, S_p)
d	S^iPr	Me	80	31	(S_p, R_p)
e	SMe	Me	84	≥ 96	(S_p, R_p)
f	SMe	Ph_2COH	82	≥ 96	(S_p, R_p)
g	SMe	SMe	99	≥ 96	(S_p, S_p)
h	SMe	STol	71	≥ 96	(S_p, S_p)
i	SMe	S^iPr	58	≥ 96	(S_p, S_p)
j	SMe	$\text{Ph}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	52	≥ 96	(S_p, S_p)
k	SMe	$^i\text{Pr}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	58	≥ 96	(S_p, S_p)
l	SMe	$\text{Cy}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$	39	≥ 96	(S_p, S_p)

Dabei musste festgestellt werden, dass unter diesen Reaktionsbedingungen, bei Verwendung anderer Edukte deutlich schwankende Ergebnisse erhalten werden. So ist bei Vorhandensein eines anderen Sulfanylrestes eine starke Verschlechterung der Diastereoselektivität zu beobachten. Der Einsatz unterschiedlicher Elektrophile E^2X zeigte jedoch, dass diese keinen Einfluss auf den Diastereomerenüberschuss haben. Lediglich sind die Ausbeuten deutlich geringer als bei dem optimierten System. Im Falle des Diferrocenylketons **45a** konnte

wiederum ein Diastereomenüberschuss $\geq 96\%$ erreicht werden mit einer mittleren Ausbeute von 58%.

Diese stark schwankenden Ergebnisse sind vermutlich auf Substituenteneffekte zurückzuführen, welche unterschiedliche Elektronendichten und sterische Effekte im gesamten Biferrocenylsystem bewirken und somit einen maßgeblichen Einfluß auf die Stereoselektivität und Ausbeute haben. Die Konfiguration konnte anhand des NMR-Spektrums des C_2 -symmetrischen Diferrocenylketons **45g** belegt werden.

Ausgehend von dem monosubstituierten Keton **44e** konnten eine Vielzahl verschiedener planar-chiraler disubstituierter Diferrocenylketone **45** synthetisiert werden. So konnten diese neuartigen Verbindungen in mäßigen bis sehr guten Ausbeute von 39% - 99% in hervorragenden Diastereoselektivitäten $\geq 96\%$ dargestellt werden.

2.15.2.1 Anwendung der disubstituierten Diferrocenylketone **45** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die disubstituierten Diferrocenylketone **45** konnten anschließend auf ihre katalytischen Eigenschaften in der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung untersucht werden. So katalysieren diese Liganden die Reaktion von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48** in Ausbeuten von 61 - 83% mit Enantiomerenüberschüssen von 16 - $\geq 99\%$.

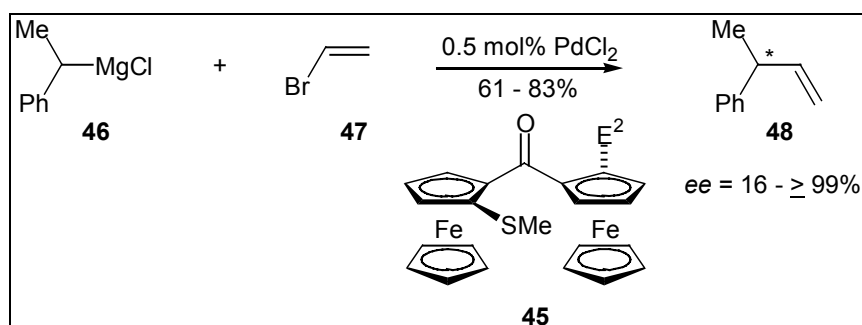


Abb. 59: Katalytische Untersuchungen der Liganden **45** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

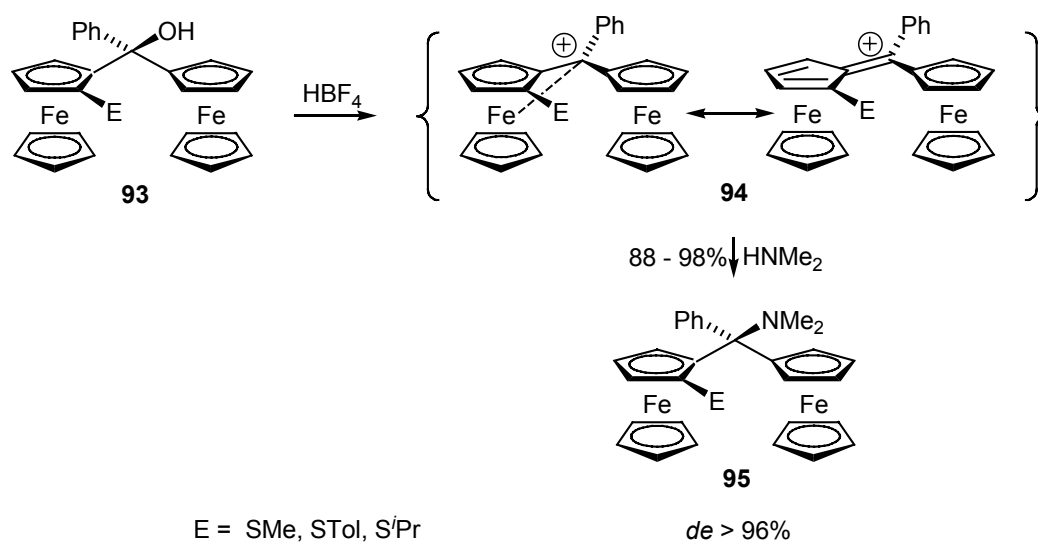
Tabelle 22: Katalytische Untersuchungen der Liganden **45**.

45	E^2	Ausb. (48) [%]	ee^a (48) [%]	Konfig.
e	Me	61	≥ 99	(<i>R</i>)
f	Ph ₂ COH	83	31	(<i>S</i>)
g	SMe	72	53	(<i>R</i>)
i	<i>S</i> ^{<i>i</i>} Pr	65	≥ 99	(<i>R</i>)
j	Ph ₂ P	65	≥ 99	(<i>S</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

2.16 Diastereoselektive nukleophile Substitution an monosubstituierten Diferrocenylalkoholen **93**

Wie *Togni et al.* zeigen konnten, sind Ferrocenylamine **2** sehr geeignete Vorläuferkomplexe, durch einfache Substitutionsreaktionen (S_N1 unter Retention der Konfiguration) eine Vielzahl von Verbindungen zu synthetisieren (Abb.4).^[8] Dies lässt sich durch die Tatsache begründen, dass, aufgrund der sterischen Hinderung durch den voluminösen Ferrocenrest, die Abgangsgruppe einer α -Ferrocenylalkylverbindung das Molekül stets in *exo*-Richtung verlässt. Das entstandene α -Ferrocenylalkylcarbokation verfügt über eine außergewöhnliche Stabilität.

**Abb. 60:** Synthese der Ferrocenylamine **95**.

Ebenfalls Ferrocenylalkohole wurden vielfach solchen Substitutionsreaktionen unterzogen, um die Seitenkette zu modifizieren.^[49] Die Überlegung lag nun nahe, die monosubstituierten planar-chiralen Diferrocenylalkohole **93** ebenfalls einer solchen Variation zu unterziehen. Das entstehende Carbokation dürfte durch die beiden sehr elektronenreichen Ferrocenylreste besonders stabilisiert werden. Es sollte nun im Folgenden versucht werden, die vorhandene Hydroxyfunktion durch eine Amino bzw. Phosphinofunktion zu substituieren. Eine Aktivierung der Ferrocenylalkohole über die Acetate führte leider nicht zu den gewünschten Produkten, da nach Zugabe verschiedener Stickstoffnukleophile kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Die Reaktion der synthetisierten Acetate mit Diphenylphosphin bzw. Diisopropylphosphin führte ebenfalls zu keinem Umsatz, was wahrscheinlich auf einen zu hohen sterischen Anspruch der Nukleophile hinweist.

Erst die Isolierung des α -Ferrocenylcarbokations nach *Allenmark et al.* durch die Umsetzung mit HBF_4 führte zu vielversprechenden Ergebnissen.^[50] So konnte das planar-chirale α -Ferrocenylcarbokation **94** als grünschwarzer Niederschlag aus der Reaktionslösung abfiltriert und aufgereinigt werden. Nach Lösen in abs. Dichlormethan gelang anschließend die Reaktion mit gasförmigen Dimethylamin zu den planar-chiralen Aminen **95** in sehr guten Ausbeuten unter hervorragenden Diastereomenüberschüssen, welche mittels ^{13}C -NMR bestimmt wurden. Es ist jedoch nur die Umsetzung sulfanylierter Ferrocenylalkohole **93** gelungen, da weitere Experimente lediglich zu Zersetzung führten. Man kann wiederum davon ausgehen, dass die Substitution der Hydroxyfunktion unter Retention der Konfiguration stattfindet. Ein nukleophiles Abfangen des isolierten α -Ferrocenylcarbokations mit Diphenylphosphin, Diisopropylphosphin und Kaliumdiphenylphosphit führte leider zu keiner Reaktion. Dies weist auf einen zu hohen sterischen Anspruch des Biferrocenylsystems hin um in α -Stellung eine ebenfalls sterisch anspruchsvolle Phosphingruppe einzuführen.

Tabelle 23: Synthese der Ferrocenylamine **95**.

95	E	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	Konfig.
b	SMe	95	≥ 96	(<i>S,S</i> _p)
c	STol	98	≥ 96	(<i>S,S</i> _p)
d	S ⁱ Pr	88	≥ 96	(<i>S,S</i> _p)

2.17 Synthese planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylmethane **97**

Um den Einfluss der Ketofunktion auf die palladiumkatalysierte *Grignard*-Kreuzkupplung untersuchen zu können, sollte nun im Folgenden untersucht werden, ob sich diese zu einer Methylenfunktion reduzieren lässt, um so zu den planar-chiralen Diferrocenylmethanen **97** zu gelangen. *Nystrom et al.* konnten zeigen, dass ein gemischtes Hydrid, synthetisiert aus gleichen Teilen LAH und AlCl_3 **72** ein sehr effektives Reagenz zur Reduktion aromatischer Ketone zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen darstellt.^[51] Es erfolgt dabei eine schrittweise Reduktion der Carbonylgruppe zunächst zum Alkohol mit Lithiumaluminiumhydrid. Nach der Zugabe von Aluminiumtrichlorid **72** kommt es zur Bildung des gemischten Hydrids, welches in der Lage ist, den Alkohol im nächsten Schritt zur CH_2 -Gruppe zu reduzieren. Es konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion ebenfalls zur Reduktion der monosubstituierten Diferrocenylketone **44** zu den monosubstituierten planar-chiralen Diferrocenylmethanen **97** geeignet ist.

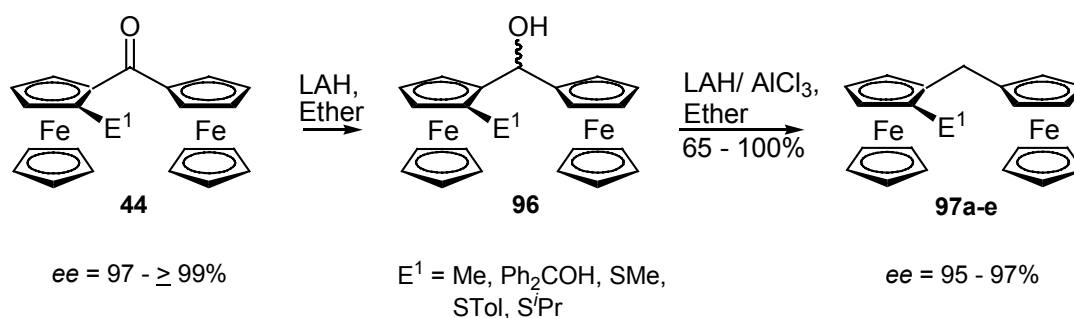


Abb. 61: Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylmethane **97a-e**.

Tabelle 24: Synthese der Diferrocenylmethane **97a-e**.

97	E^1	Ausb. [%]	ee^a [%]	Konfig.
a	Me	100	n.d.	(R_p)
b	Ph_2COH^b	65	96	(S_p)
c	SMe	99	97	(S_p)
d	STol	100	97	(S_p)
e	S^iPr	100	95	(S_p)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase.

^b $\text{Ph}_2\text{COH} \longrightarrow \text{Ph}_2\text{CH}$

So erfolgte die Synthese dieser Diferrocenylmethane in Ausbeuten von 65 - 100% unter Erhalt des Enantiomerenüberschusses (Abb. 61).

Im Falle des Ketons **44b** konnte die ungewünschte Reduktion der Hydroxygruppe, ebenfalls zum Kohlenwasserstoff, nicht verhindert werden. Dies ist sehr bedauerlich, da somit alle Koordinationsstellen des Liganden entfernt wurden. Bei den übrigen monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** verlief die gewünschte Reduktion jedoch reibungslos in durchweg quantitativen Ausbeuten.

2.17.1 Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten

Diferrocenylmethane **97f-g**

Um zu phosphinsubstituierten Diferrocenylmethanen **97f-g** zu gelangen musste eine Alternativroute beschritten werden, da die phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70g-h** nicht zu den entsprechenden Ketonen gespalten werden konnten.

Daher wurde untersucht, ob eine Synthese der phosphinsubstituierten Diferrocenylmethane **97f-g** über die Zwischenstufe der entsprechenden SAMP-Hydrazine **98** nach *Peters* möglich ist.^[52] So gelang schließlich eine Reduktion der phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70g-h** mit Catecholboran zu den Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazinen **98** in Ausbeuten von 52 - 87% mit Enantiomerenüberschüssen bzw. Diastereomerenüberschüssen von $\geq 96\%$.

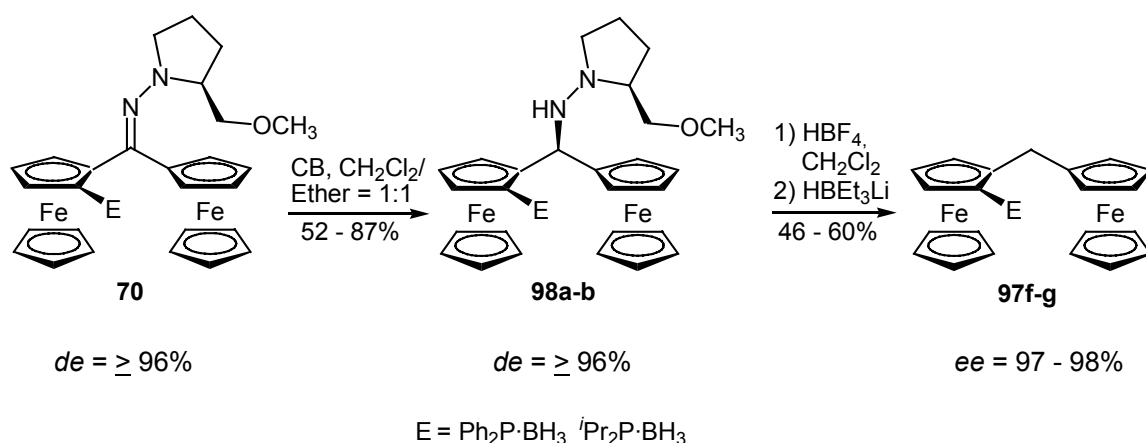


Abb. 62: Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylmethane **97f-g**.

Die geringe Elektrophilie der C=N-Doppelbindung kann damit erklärt werden, dass die Ferrocenylreste extrem elektronenschiebend wirken und die Doppelbindung somit sehr elektronenreich ist. Durch die Komplexbildung des *Lewis*-sauren Boratoms an das Iminostickstoffatom, erfolgt eine Steigerung der Elektrophilie der C=N-Doppelbindung, dass die Hydridübertragung stattfinden kann. Die geringe Ausbeute im Fall des Hydrazons **98e** ist wahrscheinlich auf die sterische Abschirmung der Diphenylphosphingruppe zurückzuführen, wodurch eine Koordination des Catecholborans erschwert wird.

Die Abspaltung des chiralen Auxiliars gelang schließlich unter sauren Bedingungen mit HBF₄, wobei das entstehende Carbokation mit Superhydride[®] (HBEt₃Li) abgefangen werden konnte. Somit gelangte man schließlich zum den gewünschten phosphinsubstituierten Diferrocenylmethanen **97f-g** in mäßigen Ausbeuten von 46 - 60% mit Enantiomerenüberschüssen von 97 - 98% (Abb. 62).

Tabelle 25: Diastereoselektive Synthese planar-chiraler Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazine **98a-b**.

98	E	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	Konfig.
a	Ph ₂ P·BH ₃	52	≥ 96	(<i>S,S,S_p</i>)
b	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	87	≥ 96	(<i>S,S,S_p</i>)

Tabelle 26: Diastereoselektive Synthese phosphinsubstituierter Diferrocenylmethane **97f-g**.

97	E	Ausb. [%]	<i>ee</i> ^a [%]	Konfig.
f	Ph ₂ P·BH ₃	46	98	(<i>S_p</i>)
g	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	60	97	(<i>S_p</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase.

2.17.2 Anwendung der monosubstituierten Diferrocenylmethane **97** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Bei der katalytischen Untersuchung zeigen die monosubstituierten Diferrocenylmethane **97** gute katalytische Eigenschaften in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung. So können mit diesen Liganden Ausbeuten von 60 - 79% und Enantiomerenüberschüsse von 9 - $\geq 99\%$ erzielt werden.

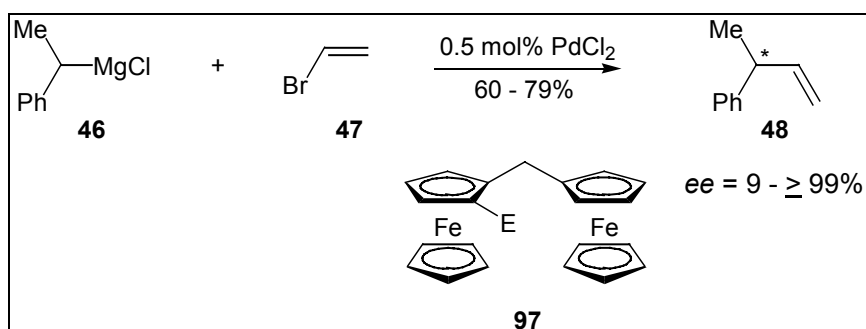


Abb. 63: Katalytische Untersuchungen der Liganden **97** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Der sehr schlechte erzielte Enantiomerenüberschuss im Falle des methylierten Liganden **97a** ist eindeutig auf die fehlende Koordinationsfähigkeit des Liganden zurückzuführen. Die Ausbildung eines chiralen katalytisch aktiven Komplexes ist daher nicht möglich. Somit kann die Kreuzkupplungsreaktion nicht enantioselektiv gesteuert werden. Unter Einsatz der sulfanylierten Liganden **97c-e** können gute Ausbeuten und sehr gute Enantiomerenüberschüsse erhalten werden.

Die phosphinylierten Diferrocenylmethane **97f-g** induzieren überraschenderweise nur mäßige Enantiomerenüberschüsse. Dies könnte eventuell auf den hohen sterischen Anspruch der Phoshynguppen zurückzuführen sein, wodurch die Koordination des Liganden an das Zentralmetall erschwert und somit die Bildung des anderen Enantiomers ermöglicht wird.

Tabelle 27: Katalytische Untersuchungen der Liganden **97**.

97	E ¹	Ausb. (48) [%]	ee ^a (48) [%]	Konfig.
a	Me	76	9	(<i>R</i>)
c	SMe	79	93	(<i>R</i>)
d	STol	71	≥ 99	(<i>R</i>)
e	S ^{<i>i</i>} Pr	76	≥ 99	(<i>R</i>)
f	Ph ₂ P	60	85	(<i>S</i>)
g	^{<i>i</i>} Pr ₂ P	64	41	(<i>R</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

Im Vergleich zu den entsprechenden monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** kann gesagt werden, dass die Carbonylgruppe bei der Katalyse eine wichtige Rolle spielt. So erfolgt über diese offensichtlich die Koordination des Grignardreagenzes **46**, wodurch im Falle der Diferrocenylketone eine wesentlich höhere Ausbeute erreicht werden kann. Die erzielte hohe Enantioselektivität ist hingegen auf den hohen sterischen Anspruch des Ligandensystems zurückzuführen und in beiden Ligandenklassen vergleichbar.

2.18 Synthese der planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane **100**

Die planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane **100** wurden, wie die monosubstituierten Diferrocenylmethane **97** durch Reduktion der Diferrocenylketone **45** mit 1.1 Äq. LAH und 1.1 Äq. AlCl₃ **72** in abs. Ether in guten Ausbeuten von 75 – 99% und sehr guten Diastereomerenüberschüssen von ≥ 96% erhalten.

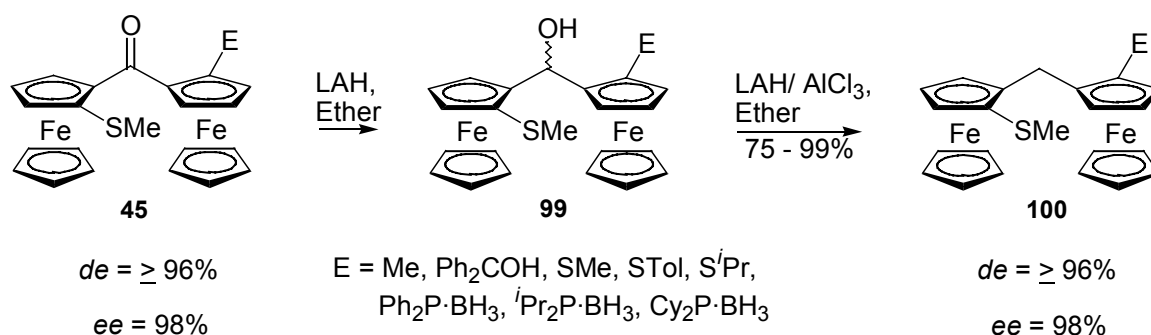


Abb. 64: Synthese der planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane **100**.

Auch hier ließ sich eine Reduktion der Alkoholfunktion des Diferrocenylketons (**77e**) nicht verhindern (Abb. 34).^[51]

Tabelle 27: Synthese der disubstituierten Diferrocenylmethane **100**.

100	E	Ausb. [%]	<i>de</i> [%]	<i>ee</i> [%]	Konfig.
a	Me	99	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>R_p</i>)
b	Ph ₂ COH*	75	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
c	SMe	86	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
d	STol	94	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
e	S ^{<i>i</i>} Pr	76	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
f	Ph ₂ P·BH ₃	93	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
g	^{<i>i</i>} Pr ₂ P·BH ₃	83	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)
h	Cy ₂ P·BH ₃	80	≥ 96	98	(<i>S_p</i> , <i>S_p</i>)

* Ph₂COH $\longrightarrow$ Ph₂CH

2.18.1 Anwendung der disubstituierten Diferrocenylmethane **100** in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung

Die disubstituierten Diferrocenylmethane **100** zeigen ebenfalls gute katalytische Eigenschaften in der asymmetrischen *Grignard*-Kreuzkupplung. So können mit diesen Liganden Ausbeuten von 34 – 93% und Enantiomerenüberschüsse von 4 - $\geq 99\%$ erzielt werden.

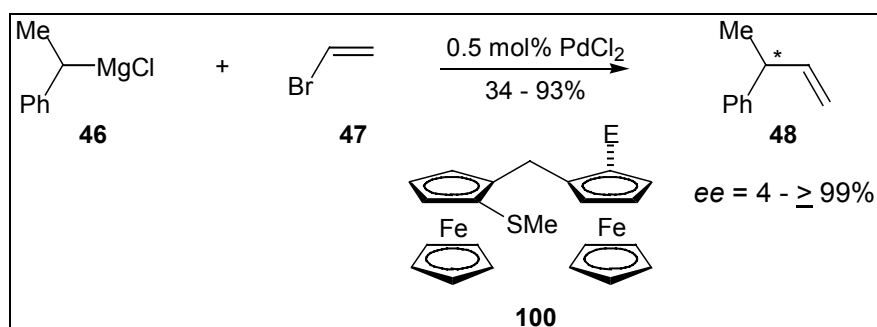


Abb. 65: Katalytische Untersuchungen der Liganden **100** anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Der C_2 -symmetrische Ligand **100c** ergibt das Kreuzkupplungsprodukt **48** mit einem Enantiomerenüberschuss $\geq 99\%$. Dies entspricht einer deutlichen Verbesserung gegenüber des entsprechenden Diferrocenylketons, wohingegen die Ausbeute mit 34% deutlich schlechter ist. Sehr gute Ergebnisse können mit dem P-S-Liganden **100f** erhalten werden, welcher die besten Ergebnisse der untersuchten disubstituierten Diferrocenylmethane **100** liefert.

Tabelle 28: Katalytische Untersuchungen der Liganden **100**.

100	E	Ausb. (48) [%]	ee^a (48) [%]	Konfig.
b	Ph_2CH	70	87	(<i>S</i>)
c	SMe	34	≥ 99	(<i>R</i>)
e	S^iPr	58	94	(<i>S</i>)
f	Ph_2P	93	≥ 99	(<i>S</i>)
g	$^i\text{Pr}_2\text{P}$	87	4	(<i>R</i>)
h	Cy_2P	92	22	(<i>R</i>)

^a Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse erfolgte mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase (Chiralcel-OD-H).

Die weiteren P-S-Liganden **100g-h** ergeben hingegen überraschenderweise nur sehr schlechte Enantiomerenüberschüsse. Ein genereller Vergleich mit den entsprechenden disubstituierten Diferrocenylketonen **45** ist leider nicht möglich, da aufgrund der hohen Spezifität keine Vereinheitlichungen gemacht werden können.

[illegible]

Abb. 66: Synthese planar-chiraler mono- und disubstituierter 1,1'-Bisbenzoylferrocene **42** und **43**.

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung der mono- und disubstituierten 1,1'-Bisbenzoylferrocene **42** und **43** diente 1,1'-Bisbenzoylferrocen **64a**, welches nach der Methode von *Bildstein et al.* zu dem entsprechenden Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazon **65a** in einer Ausbeute von 76% umgesetzt wurde. Der Schlüsselschritt der Synthese besteht in einer diastereoselektiven *ortho*-Metallierung des Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazons **65a** und anschließendem Abfangen der lithiierten Spezies mit verschiedenen Elektrophilen. Die monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **66e-i** ließen sich im Folgenden mittels Abspaltung des chiralen Auxiliars, zu den entsprechenden monosubstituierten planar-chiralen Diketonen **42a-e** umsetzen. So konnten durch Spaltung mit TiCl_3 sowie Ozonolyse die gewünschten Ketone **42a-e** in Ausbeuten von 82 - 99% und mit Enantiomerenüberschüssen von 98 - $\geq 99\%$ erhalten werden (Abb. 66).

Alternativ zu der Hydrazonspaltung konnten die monosubstituierten Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazone **66** einer weiteren diastereoselektiven *ortho*-Metallierung unterzogen werden. Das Abfangen mit verschiedenen Elektrophilen führte in Ausbeuten von 59 - 99% mit Diastereomerenüberschüssen $\geq 96\%$ zu den disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-Bis-SAMP-Hydrazonen **67c-j**. Durch Abspaltung des Auxiliars gelangte man schließlich racemisierungsfrei zu den disubstituierten 1,1'-Bisbenzoylferrocenen **43a-e** in Ausbeuten von 28 - 98% mit Diastereomerenüberschüssen $\geq 96\%$.

Anschließend gelang die Synthese neuer planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylketone **44**, welche eine vollkommen neue Ligandenklasse darstellen und auf die Auswirkungen eines in β -Stellung vorhandenen zweiten Ferrocenylrestes untersucht wurden. Ausgehend von dem Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **69**, welches in sehr guter Ausbeute aus Diferrocenylketon **68** mit Hilfe der Methode von *Bildstein et al.* darstellbar ist, gelang eine diastereoselektive *ortho*-Metallierung zur Erzeugung planarer Chiralität. Durch elektrophile Substitution mit verschiedenen Elektrophilen konnten die planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70** in sehr guten Ausbeuten von 88 - 100% und hervorragenden Diastereomerenüberschüssen $\geq 96\%$ isoliert werden. Racemisierungsfreie Abspaltung des Auxiliars führte schließlich zu den planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** mit einer Ausnahme in guten bis sehr guten Ausbeuten von 21- 97% und hervorragenden Enantiomerenüberschüssen von 97 - $\geq 99\%$. Es war allerdings nicht

möglich, phosphinylierte Hydrazone in die entsprechenden katalytisch sehr interessanten Diferrocenylketone zu spalten. Die isolierten planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylketone **44** stellen ihrerseits wertvolle Ausgangsprodukte für eine Vielzahl weiter Modifikationen des Ligandensystems dar.

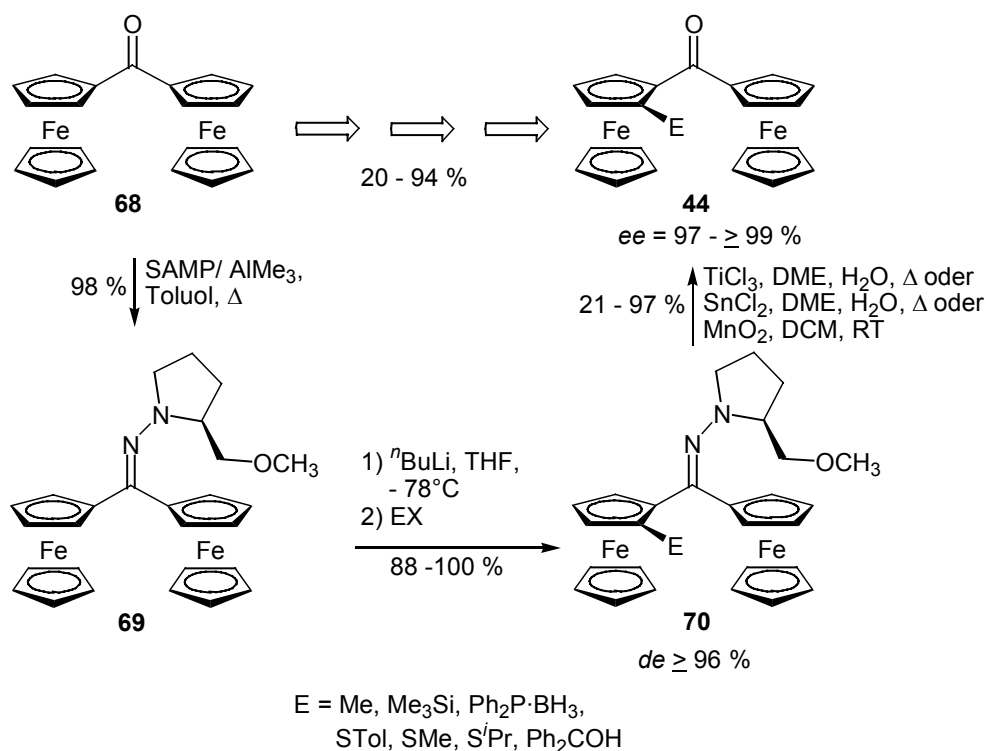


Abb. 67: Synthese planar-chiraler monosubstituierter Diferrocenylketone **44**.

So gelang z.B. die Synthese der ersten planar-chiralen Diferrocenylthioketone **92** mit Lawesson's Reagenz **91** nach einer Methode nach *Sato et al.* epimerisierungsfrei in Ausbeuten von 43 - 93% (Abb. 68).

Ebenfalls konnte die vorhandene Carbonylfunktion nach einer Methode von *Nystrom et al.* mit einem gemischten Hydrid, synthetisiert aus gleichen Teilen LAH und AlCl₃, zur Methylenbrücke reduziert werden. So erfolgte die Synthese der entsprechenden Diferrocenylmethane **97** in Ausbeuten von 65 - 100% unter Erhalt des Enantiomerenüberschusses. Anhand dieser Verbindungsklasse konnte nun der Einfluss der Carbonylfunktion auf die katalytischen Eigenschaften untersucht werden.

Des Weiteren war es möglich, ein zweites Stereoelement an die monosubstituierten Diferrocenylketone **44** einzuführen. So sollte untersucht werden ob die vorhandene planare Chiralität in der Lage ist, ohne ein zusätzliches chirales Auxiliar, weitere Chiralität zu induzieren.

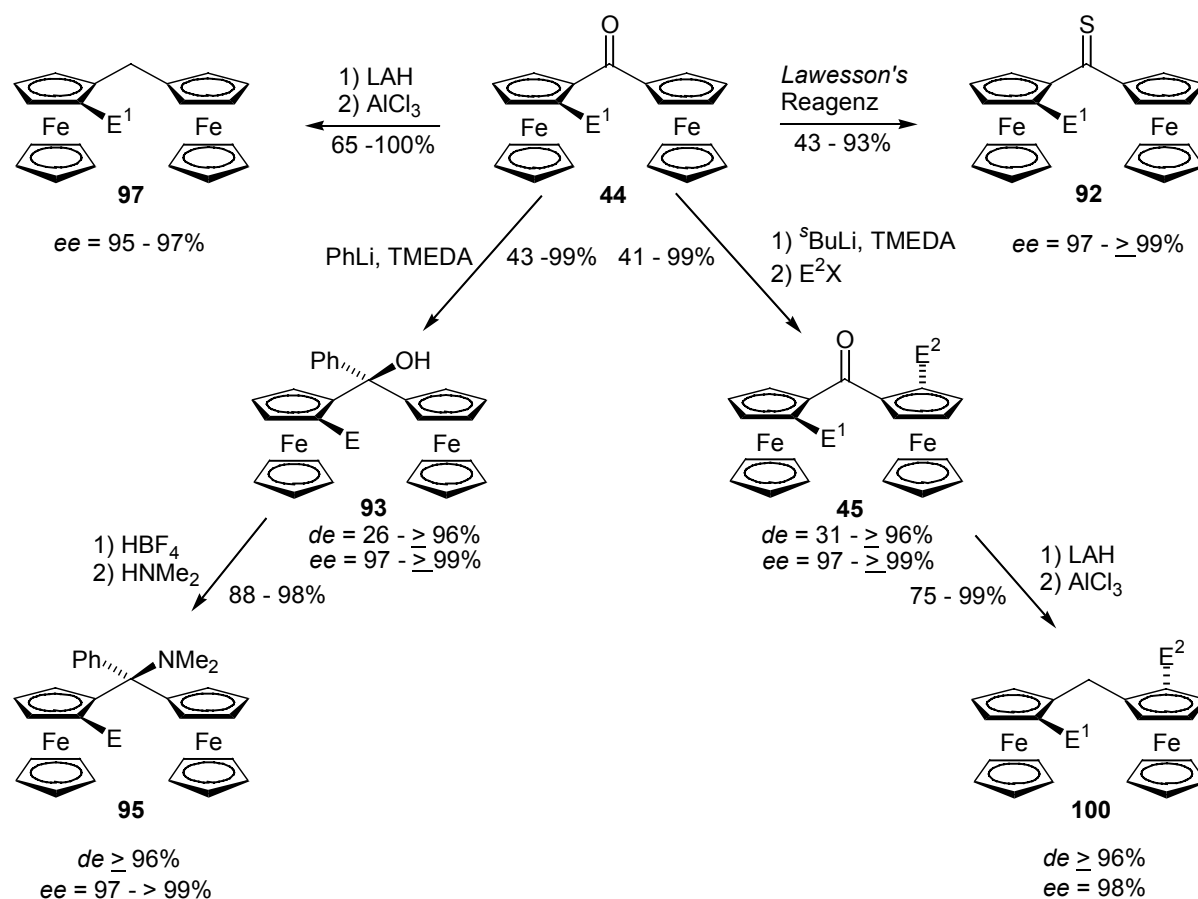


Abb. 68: Synthese verschiedener Ligandenklassen ausgehend von den monosubstituierten Diferrocenylketonen **44**.

Es gelang schließlich die diastereoselektive nukleophile Addition von Phenyllithium in Gegenwart von TMEDA an die monosubstituierten Diferrocenylketone **44**. Die Diastereoselektivität zeigte dabei eine starke Abhängigkeit von dem sterischen Anspruch der vorhandenen Substituenten. So konnte, im Falle eines hinreichenden sterischen Anspruches, ein Halbraum sterisch so abgeschirmt werden, dass der nukleophile Angriff des Phenyllithiums hochdiastereoselektiv erfolgte.

Die planar- und zentral-chiralen Diferrocenylalkohole **93** wurden schließlich in Ausbeuten von 43 - 99% mit Diastereomenüberschüssen von 26 - $\geq 96\%$ und mit Enantiomenüberschüssen von 97 - $\geq 99\%$ erhalten.

Mit Hilfe einer nukleophilen Substitution konnten diese Diferrocenylalkohole **93** weiter zu den Ferrocenylaminen **95** umgesetzt werden. Die Umsetzung mit HBF_4 führte zunächst zum äußerst stabilen α -Ferrocenylcarbokation welches mit HNMe_2 abgefangen werden konnte. Die Reaktion mit Phosphornukleophilen konnte aufgrund sterischer Probleme nicht durchgeführt werden. Die Isolierung der planar- und zentral-chiralen Diferrocenylamine **95** gelang in Ausbeuten von 88 - 98% mit Diastereomenüberschüssen $\geq 96\%$ und mit Enantiomenüberschüssen von 97 - $\geq 99\%$.

Um zu den katalytisch sehr interessanten disubstituierten Diferrocenylketonen **45** zu gelangen, sollte untersucht werden, ob der Einfluss der planaren Chiralität in den monosubstituierten Diferrocenylketonen **44** ausreicht, um eine weitere *ortho*-Metallierung am unsubstituierten Ferrocenylrest diastereoselektiv zu steuern. Dabei erfolgt eine intramolekulare Induktion von planarer Chiralität zu planarer Chiralität, die unseres Wissens in der Literatur bislang noch nicht beschrieben wurde. Eine diastereoselektive *ortho*-Metallierung konnte schließlich mit $^s\text{BuLi}$ -TMEDA durchgeführt werden, wobei eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den vorhandenen Substituenten zu beobachten war. Ausgehend von dem sulfanylierten Diferrocenylketon **44e** konnten die entsprechenden disubstituierten Diferrocenylketone **45** in mittleren bis sehr guten Ausbeute von 39 - 99% und in hervorragenden Diastereoselektivitäten $\geq 96\%$ dargestellt werden. Weitere monosubstituierte Diferrocenylketone **44c,f-g** führten unter den optimierten Reaktionsbedingungen jedoch lediglich zu geringeren Ausbeuten von 41 - 80% und Diastereoselektivitäten von 31 - $\geq 96\%$.

Anschließend konnten diese disubstituierten Diferrocenylketone **45**, wiederum mit einem gemischten Hydrid aus LAH und AlCl_3 , zu den entsprechenden disubstituierten Diferrocenylmethanen **100** reduziert werden.

Es ist schließlich gelungen, eine Vielzahl verschiedener Liganden zu synthetisieren, welche durch die hohenantio- und sukzessiven hochdiastereoselektiven Einführungen verschiedener Donorfunktionalitäten eine hohe Variabilität der Ligandenfeinabstimmung erlauben. Durch

anschließende Modifikationen der vorhandenen Funktionalitäten sind ebenfalls weitere Feinabstimmungen möglich.

Verschiedene Liganden wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften anhand der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung untersucht (Abb. 69).

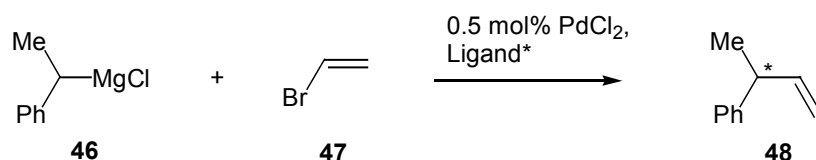


Abb. 69: Kupplung von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47**.

Dabei konnten mit den Liganden **44d-e** (E = Ph₂COH, SMe) unter Verwendung von 0.5 mol% Katalysator jeweils quantitative Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse $\geq 99\%$ erhalten werden.

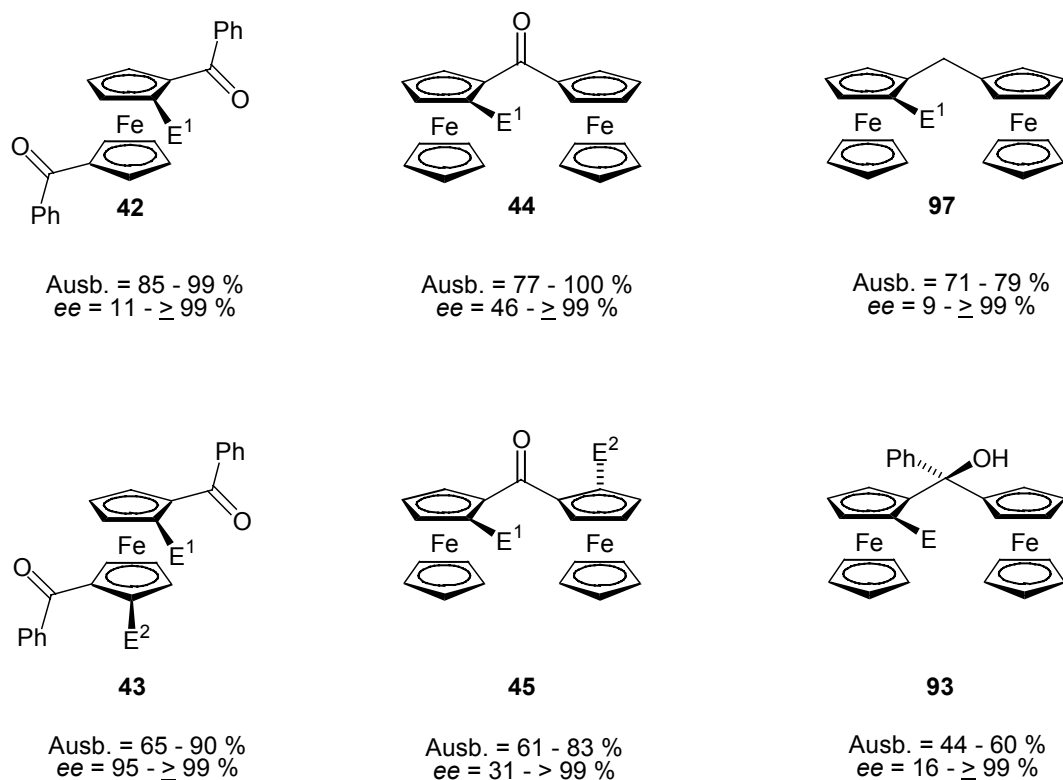


Abb. 70: Katalyseergebnisse der untersuchten Liganden in der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung.

Dies sind die besten Ergebnisse, die jemals in der palladiumkatalysierten Kreuzkupplung von Phenylethylmagnesiumchlorid **46** mit Vinylbromid **47** zu 3-Phenylbuten **48** erzielt wurden. Auch weitere Liganden erbrachten sehr gute Ausbeuten, wobei die hohe Effektivität der Liganden vermutlich auf eine Koordination des *Grignard*-Reagenzes an das vorhandene Sauerstoffatom und den hohen sterischen Anspruch der Ferrocenylsysteme zurückzuführen ist.

4 Ausblick

Eine Fortsetzung dieser Arbeit könnte sich mit folgenden Punkten beschäftigen:

- Synthese der katalytisch sehr interessanten diphosphinylierten Diferrocenylmethane **100** über die Zweitsubstitution der phosphinylierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **70g-h** mit anschließender reduktiven N-N-Spaltung der entsprechenden Hydrazine.

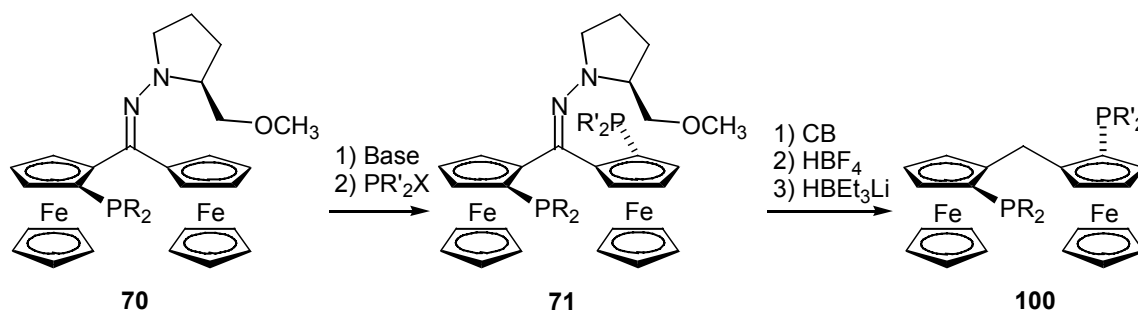


Abb. 71: Denkbare Weg zu diphosphinylierten Diferrocenylmethanen **100**.

- Synthese der primären Amine **101** durch Hydrazonspaltung.

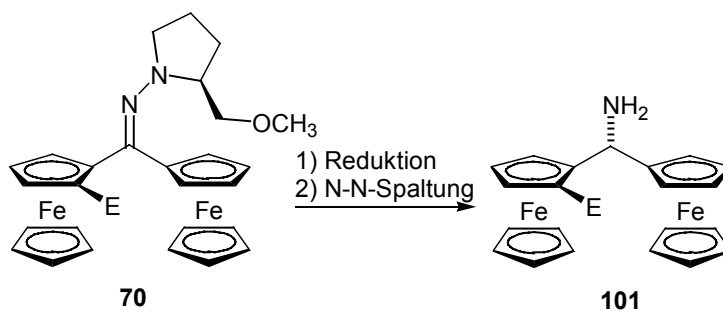


Abb. 72: Mögliche Route zu den primären Aminen **101**.

- Nukleophile Substitution an den planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylalkoholen **93** unter Verwendung weiterer katalytisch interessanter Nukleophile.

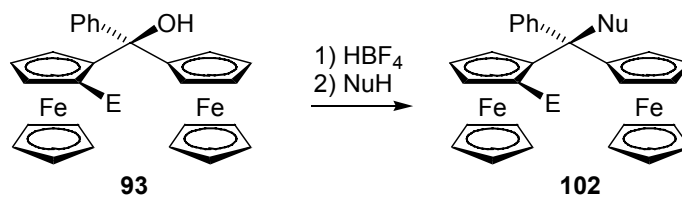


Abb. 73: Untersuchung weiterer Nukleophile.

- α -Funktionalisierung der monosubstituierten Diferrocenylmethane **97**.

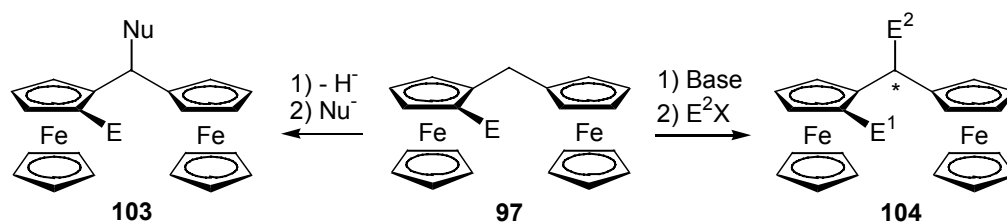


Abb. 74: Möglichkeiten zur α -Funktionalisierung der monosubstituierten Diferrocenylmethane **97**.

- Synthese planar-chiraler mono- und disubstituierter Biferrocenyl-1,2-diketone **105** und **107** und mono- und disubstituierter Biferrocenyl-1,3-diketone **108** und **110** über die entsprechenden Bis-SAMP-Hydrazone.

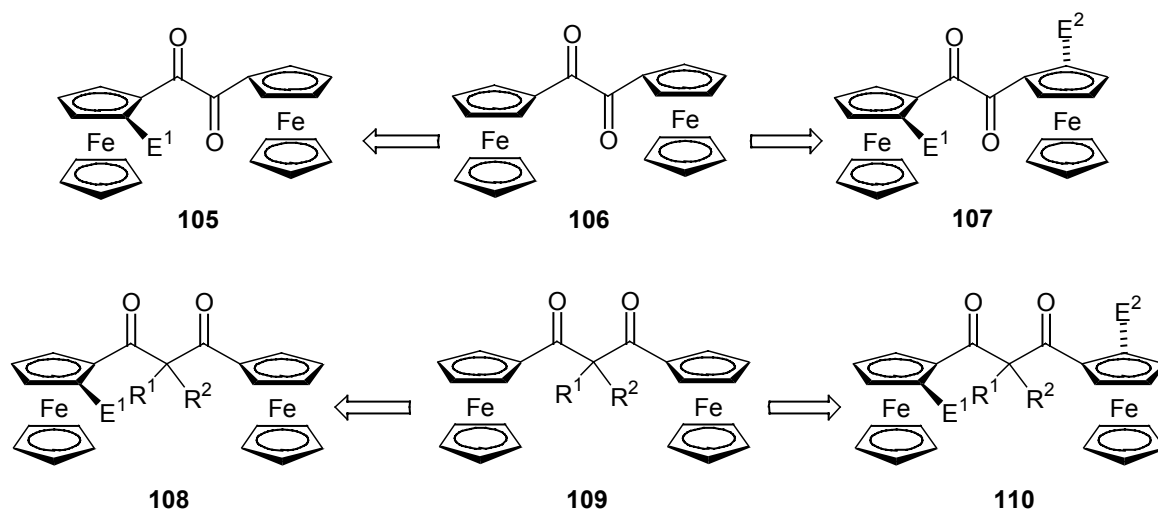


Abb. 74: Denkbare Route zu neuen Biferrocenylliganden mit verschiedenen Bisswinkeln.

5 Experimenteller Teil

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Anette Müller und Herrn Dr. Jan Runsink danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren. Frau Silke Küpper und Frau Fatma Vural für das Anfertigen der IR-Spektren und der massenspektroskopischen Messungen. Frau Silke Küpper und Herrn Dr. Hartmut Maisch danke ich für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren. Frau Claudia Schleep für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau Desiree Gilliam, Frau Silvia Rother, Camila Hennig und Frau Sabine Drehsen für das Erstellen der Gaschromatogramme, der analytischen sowie präparativen HPLC-Trennungen und den unterhaltsamen Mittagspausen. Bei Herrn Dr. Wolfgang Bettray möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung und für die Betreuung der GC-, HPLC-, IR- und MS-Abteilung bedanken. Herrn Dr. Gerhard Raabe danke ich für die Aufklärung der Röntgen-Strukturanalysen.

Herrn Hasso Jussen danke ich für die Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten sowie Herrn Rolf Winkels, Herrn Heinz Wollgarten und Herrn Jürgen Purwin für die Bewältigung vieler alltäglicher und technischer Probleme.

Herrn Dirk Reinartz möchte ich für ihre engagierte Mithilfe im Rahmen seines Forschungspraktikums danken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen Michael Backes für die vielen Diskussionen, die sehr gute Arbeitsatmosphäre, seine unendliche Geduld und die stetige Unterstützung. Herrn Achim Lenzen, Herrn Michael Moser und Herrn Michael Backes danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Schließlich gilt mein Dank allen Kolleginnen und Kollegen für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, die hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung während der gesamten Zeit in Aachen.

5.1 Anmerkungen zum präparativen Arbeiten

Arbeiten unter Inertgas

Zur Durchführung von Reaktionen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden im Hochvakuum ausgeheizte, mit Argon befüllte Schlenkkolben verwendet, welche mit einem PTFE-beschichteten Magnetührstab versehen und einem Gummiseptum verschlossen wurden. Während der Reaktion wurde ein permanenter geringer Argonüberdruck (ca. 0.2 bar bzw. „Argonballon“) gewährleistet. Die Zugabe oder Entnahme von Lösungsmitteln, flüssigen oder gelösten Substanzen erfolgte durch das Septum mit Hilfe von Kunststoffspritzen, die mit Edelstahlkanülen bestückt waren. Feste Reagenzien wurden nach Abnahme des Septums im Argongegenstrom eingefüllt bzw. bereits im Schlenkkolben vorgelegt.

Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen wurden die Reaktionsgefäße in Flachdewarbehältern der Firma Isotherm, Karlsruhe, abgekühlt. Als Kältemischung wurde Ethanol/Trockeneis (-78°C) verwendet.

Reaktionskontrolle

Der Reaktionsverlauf wurde zumeist dünnschichtchromatographisch auf Glas-Kieselgel-Fertigplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck-Schuchardt (Kieselgel 60 F₂₅₄, $d = 0.25\text{ mm}$) verfolgt. Die Probennahme erfolgte mittels Glaskapillaren. Die Detektion UV-aktiver Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung unter einer UV-Lampe ($\lambda = 254\text{ nm}$). Diese und nicht aktive Substanzen ließen sich durch Eintauchen der DC-Platte in eine 5%ige ethanolische Molybdätophosphorsäure-Lösung und anschließendem Erhitzen im Heißluftstrom detektieren. Die Sandwichkomplexe ließen sich durch ihre Eigenfarbe erkennen. Ferrocenylketohydrazone zeigten charakteristische Verfärbungen mit 1%ige wässriger HCl.

Produktreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie

Die chromatographische Reinigung erfolgte in Glassäulen, deren Länge und Durchmesser dem jeweiligen Trennproblem angepasst wurden. Als Säulenfüllmaterial standen zur Verfügung:

- a) Kieselgel 60, Korngröße 0.063 – 0.100 mm, (Merck)
- b) Kieselgel 60, Korngröße 0.040 – 0.063 mm, (Merck)
- c) Celite ®, (Fluka)
- d) Seesand (geglüht, mit Salzsäure gereinigt), (Riedel de Haën)

Beim Herstellen des Eluens (mobile Phase) wurden die Lösungsmittel einzeln volumetrisch abgemessen.

Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittel

Aceton:	4 Stunden refluxieren über Phosphorpentoxid und Destillation.
Dichlormethan:	4 Stunden refluxieren über Calciumhydrid und Destillation über eine Füllkörperkolonne (1 m).
abs. Dichlormethan:	Ausschütteln von vorgereinigtem Dichlormethan mit konz. Schwefelsäure bis zur Farblosigkeit der Schwefelsäurephase. Neutralisation, Trocknung und Destillation über Calciumhydrid unter Argon.
Diethylether:	2 Stunden refluxieren über Kaliumhydroxid und Destillation über eine Füllkörperkolonne (1 m).
abs. Diethylether:	Destillation über Natrium-Blei-Legierung/Benzophenon unter Argon.
Dimethoxyethan:	zur Synthese
Ethanol:	technisch
Methanol:	3 Stunden refluxieren über Magnesium und Destillation.

Pentan:	2 Stunden refluxieren über KOH und Destillation über eine Füllkörperkolonne (1 m).
Tetrahydrofuran:	4 Stunden refluxieren über Kaliumhydroxid und Destillation über eine Füllkörperkolonne (1 m).
abs. Tetrahydrofuran:	Destillation über Natrium-Blei-Legierung/Benzophenon unter Argon.
Toluol:	3 Stunden refluxieren über Calciumhydrid und Destillation über eine Füllkörperkolonne (1 m).
abs. Toluol:	Destillation über Natrium-Blei-Legierung/Benzophenon unter Argon.

Reagenzien

ⁿ Butyllithium:	Lösung (ca. 1.6M) in Hexan wurde von der Firma Merck bezogen
^s Butyllithium:	Lösung (ca. 1.3M) in Cyclohexan wurde von der Firma Aldrich bezogen
^t Butyllithium:	Lösung (ca. 1.6M) in Pentan wurde von der Firma Merck bezogen
Phenyllithium:	Lösung (ca. 2.0M) in Cyclohexan/Ether 70/30 wurde von der Firma Acros bezogen

Alle übrigen Reagenzien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Acros und Lancaster bezogen oder standen im Arbeitskreis zur Verfügung.

5.2 Anmerkungen zur Analytik

Geräte und Aufnahmetechniken

Gaschromatographie: analytische Kapillargaschromatographie:

	Siemens Sichromat 2 und Sichromat 3; Detektor: FID, Säulen: OV-1-CB, SE-54-CB, DB-5-CB (alle fused silica, 25 m x 0.25 mm, ID); Trägergas: Stickstoff, p = 1 bar.
HPLC _{analytisch} :	Hewlett-Packard; Säule: Sil 5 (Kieselgel 5 µm) 3,9 x 150 mm, Waters, UV- Detektor.
HPLC _{präparativ} :	Gilson Abimed; Säule: Hibar [®] Fertigsäule (25 cm x 25 mm) (Merck). Lichrosorb [®] -column Si 60 (7 µm), UV-Detektor.
Polarimetrie:	Perkin Elmer Polarimeter P241 Lösungsmittel: Merck Uvasol bzw. Spektranal Qualität.
IR-Spektroskopie:	a) Messungen von Filmen/KBr-Presslingen: Perkin-Elmer FT/IR 1760 b) Messungen in Lösung: Perkin-Elmer FT/IR 1760 Flüssige Substanzen wurden pur oder aus einer abgedampften CHCl ₃ -Lösung als Film zwischen Natriumchloridplatten, Feststoffe als Kaliumbromidpresslinge aufgenommen. Gelöste Substanzen wurden unter Argonatmosphäre in speziellen Natriumchlorid-Flüssigkeitsküvetten (d = 0.1 mm) subtraktiv gegenüber dem reinen Lösungsmittel vermessen.
¹ H-NMR-Spektroskopie:	Varian Gemini 300 (300 MHz); Varian Inova 400 (400 MHz); Varian Unity 500 (125 MHz).
¹³ C-NMR-Spektroskopie:	Varian VXR 300 (75 MHz), Varian Gemini 300 (75 MHz); Varian Inova 400 (100 MHz); Varian Unity 500 (125 MHz).
³¹ P-NMR-Spektroskopie:	Varian Inova 400 (162 MHz); Varian Unity 500 (202MHz).
¹¹ B-NMR-Spektroskopie:	Varian Unity 500 (160 MHz).
Massenspektroskopie:	MS: Finnigan SSQ 7000, CI 100 eV, EI 70 eV, 1 mA; HR-MS: Finnigan MAT 95.
Elementaranalyse:	Heraeus CHN-O-Rapid
Schmelzpunkte:	Büchi 510 Melting Point
Analysenwaage:	Mettler, Zürich

Anmerkungen zu den analytischen Daten in den Einzelbeschreibungen

Ausbeuten:	Die Ausbeute (in g) beziehen sich auf die gereinigten Produkte und sind bei Bedarf nach der GC- oder NMR-Analytik korrigiert.
Siedepunkte:	Die Siedepunkte (in °C) sind mit Quecksilberthermometern innerhalb der Apparatur gemessen und unkorrigiert.
Gaschromatographie:	Die Gehaltsangaben bei Gaschromatogrammen sind in Flächenprozent angegeben und unkorrigiert.
Polarimetrie:	Die angegebenen Drehwerte wurden, soweit nicht anders angegeben, bei der entsprechenden Temperatur und der D-Linie des Natriumspektrums in Küvetten mit $l = 1$ dm gemessen. Die Einheit der Konzentrationsangabe bei Messungen in Lösung ist: $[c] = \text{g/dl}$.
IR-Spektroskopie:	Die Angabe der Absorptionsbanden erfolgt in cm^{-1} . Die Bandenintensität wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach
^1H -NMR-Spektroskopie:	Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan als interner Standard angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten lautet $J = [\text{Hz}]$. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, usw., m = Multiplett, kB = komplexer Bereich, br. S = breites Signal. Die zum entsprechenden Signal gehörenden Protonen sind durch Kursivstellung im Strukturausschnitt erkenntlich. Aufgelöste Kopplungsmuster sind durch direkt aufeinanderfolgende Abkürzungen beschrieben z. B: dd = Dublett von Dublett.
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen Tetramethylsilan als interner Standard angegeben. Die Zuordnung der zum entsprechenden Signal gehörenden Kohlenstoffatome

	erfolgt bezüglich der vorangestellten durchnummerierten Skizze.
Massenspektroskopie:	Die Angabe der Massen der Fragmentionen (m/z) erfolgt als dimensionslose Zahl mit der Intensität prozentual zum Basis-peak, evtl. mit Zuordnungsvorschlag. Es werden nur Signale mit hoher Intensität ($\geq 10\%$) oder besonders charakteristische Signale angegeben.
Elementaranalyse:	Eine Substanzprobe wird für $\Delta C, H, N \leq 0.5\%$ als authentisch betrachtet.

Analytische Auswertungen der Katalysen

Die quantitative Bestimmung des 3-Phenylbutens erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie nach der Methode des inneren Standards. Das Massenverhältnis einer bestimmten Komponente i in der Probe und des Standards ist dabei proportional zu ihren relativen Peakflächen im Gaschromatogramm. Dabei wird vorausgesetzt, daß der verwendete Standard während des Versuchsablaufs keinerlei Reaktionen eingeht. Um die Proportionalität der Peakflächen vom Standard zum 3-Phenylbuten zu ermitteln, wird ein Korrekturfaktor benötigt. Dies läßt sich durch die Einwaage eines Gemisches mit bekannter Konzentration der Testsubstanzen ermitteln. Die Masse der gesuchten Komponente i erhält man aus folgender Gleichung:

$$m_i = K_i \cdot m_{St.} \cdot \frac{F_i}{F_{St.}}$$

m_i	Masse der Komponente i
K_i	Korrekturfaktor der Komponente i bezogen auf den Standard
F_i	Peakfläche der Komponente i im Gaschromatogramm
$m_{St.}$	Masse des Standards
$F_{St.}$	Peakfläche des Standards im Gaschromatogramm

Für die Ausbeute ergibt sich nun mit der obengenannten Gleichung:

$$A(\%) = K_i \cdot \frac{F_{\text{Prod.}} \cdot m_{\text{St.}} \cdot M_{\text{Ed.}}}{F_{\text{St.}} \cdot m_{\text{Ed.}} \cdot M_{\text{Prod.}}}$$

$m_{\text{Ed.}}$ Masse des Edukts (Vinylbromid)

$M_{\text{Ed.}}$ Molare Masse des Edukts

$m_{\text{St.}}$ Masse des eingewogenen Standards (Mesitylen)

$F_{\text{St.}}$ Peakfläche des Standards

$M_{\text{Prod.}}$ Molare Masse des Produkts (3-Phenylbuten)

$F_{\text{Prod.}}$ Peakfläche des Produkts

$K_{\text{Prod.}}$ Korrekturfaktor des Produkts bezogen auf den Standard

Der Korrekturfaktor für 3-Phenylbuten bezogen auf den Standard Mesitylen beträgt 1,02.

Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch HPLC an chiraler stationärer Phase (Chiralcel-OD-H) durch Vergleich mit den jeweiligen Racematen bestimmt.

5. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

5.3.1 Synthese der Ferrocenylketone 64a-c

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird nach Literaturvorschrift^[21] eine Suspension von 2.0 Äq. AlCl_3 in CH_2Cl_2 (0.5 ml/mmol) bei Raumtemperatur mit 2.0 Äq. des entsprechenden Carbonsäurechlorids versetzt. Man lässt das

Reaktionsgemisch so lange rühren, bis das AlCl_3 nahezu gelöst ist (ca. 20 min). Die entstandene braune Lösung wird von überschüssigem AlCl_3 abgetrennt und vorsichtig unter Eiskühlung zu einer Lösung von 1.0 Äq. Ferrocen (1) in CH_2Cl_2 (0.75 ml/mmol), welche sich in einem mit Argon gefüllten Schlenkkolben befindet, zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch aus Eis/gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung gegossen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wird die organische Phase zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Einengung am Rotationsverdampfer wird das entstandene Keton säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.2 Synthese der Ferrocenylketonhydrazone 65a-c

In einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten und mit Rückflusskühler versehenen Schlenkkolben werden 4.0 Äq. AlMe_3 in abs. Toluol (ca. 1-2 ml/mmol) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 4.0 Äq. SAMP (**S**)-**63** versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 7 h refluxiert. Zu dieser rotbraunen Lösung des Rohhydrazids tropft man vorsichtig eine Lösung von 1.0 Äq. des Ferrocenylketons **64a-c** in abs. Toluol (3 ml/mmol). Es wird weiterhin refluxiert. Man kühlt bei Reaktionsende (DC-Kontrolle) das Reaktionsgemisch auf 0°C ab und gießt dieses auf ein Gemisch aus Eis/gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird die organische Phase zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengung am Rotationsverdampfer wird das Hydrazon säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.3 Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **65a-c**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des Hydrazons **65a-c** in abs. THF (ca. 10 ml/mmol) auf -78°C (Ethanol/Trockeneis) abgekühlt und mit (2.4 Äq.) $^n\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.5M in Hexan) bzw. $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Cyclohexan) versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren und setzt anschließend das Elektrophil zu. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt dieses auf 0°C ab und beendet die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene Hydrazon **66a-i** wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.4 Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung der monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone **66e, g-i**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung der monosubstituierten Hydrazone **67c-j** in abs. THF (ca. 10 ml/mmol) auf -78°C (Ethanol/Trockeneis) abgekühlt und mit (2.4 Äq.) $^n\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.5M in Hexan) versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren und setzt das Elektrophil zu. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt dieses auf 0°C ab und beendet die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene Hydrazon **67c-j** wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.5 Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des Hydrazons **69** in abs. THF (ca. 20 ml/mmol) auf -78°C (Ethanol/Trockeneis) abgekühlt und mit (2.0 Äq.) $n\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.6M in Hexan) versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren und setzt anschließend das Elektrophil zu. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt dieses auf 0°C ab und beendet die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene Hydrazon **70a-h** wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.6 Hydrazonspaltung mit Ozon

In eine Lösung des Hydrazons **66** in CH_2Cl_2 (50 ml/mmol) wird bei -78°C unter DC-Kontrolle durch ein Gaseinleitungsrohr Ozon eingeleitet. Überschüssiges Ozon wird anschließend durch Einleiten von Argon ausgetrieben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, Einengung der Lösung und säulenchromatographischer Reinigung wird das Produkt im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.7 Hydrazonspaltung mit TiCl_3

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des Hydrazons **66** in DME (40 ml/mmol) bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl_3 -Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter DC-Kontrolle refluxiert. Anschließend wird mit Diethylether verdünnt, mit pH 9-Pufferlösung und mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 , Filtration und säulenchromatographischer Reinigung wird das entstandene Keton im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.8 Hydrazonspaltung mit SnCl_2

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des Hydrazons **70** in DME (40 ml/mmol) bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2.0 Äq. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und anschließend mit dest. Wasser (2.5 ml/mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter DC-Kontrolle refluxiert, und bei Bedarf wird weiteres $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Ether verdünnt, mit pH 9-Puffer versetzt und mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 und säulenchromatographischer Reinigung wird das entstandene Keton im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.9 Hydrazonspaltung mit MnO_2

Eine Lösung des Hydrazons **70** in CH_2Cl_2 (10 ml/mmol) wird mit 30.0 Äq. MnO_2 unter DC-Kontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite abfiltriert, das entstandene Keton säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.10 Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthioketone **92a-e**

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des monosubstituierten Ketons **44** (1.0 Äq.) und 1.0 Äq. Lawesson's Reagenz **91** in abs. Benzol (100 ml/mmol) für drei Stunden refluxiert. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Argonstrom ausgetrieben, das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92a-e** säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.11 Diastereoselektive Addition von Phenyllithium an planar-chirale monosubstituierte Diferrocenylketone **44a, c-g**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des monosubstituierten Diferrocenylketons **44a, c-g** in abs. Toluol (ca. 20 ml/mmol) mit 4.0 Äq. TMEDA versetzt. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C (Ethanol/Trockeneis) ab und tropft nun langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether 70:30) hinzu. Nun wird das Reaktionsgemisch 3 h bei -78°C gerührt und anschließend mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung versetzt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der entstandene Alkohol **93a-f** wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.12 Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung der monosubstituierten Diferrocenylketone **44c, e-g**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des monosubstituierten Diferrocenylketons **44c, e-g** in abs. Toluol (ca. 40 ml/mmol) mit 2.5 Äq. TMEDA versetzt. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C (Ethanol/Trockeneis) ab und tropft nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu. Nun wird das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C gerührt und das Elektrophil zugesetzt. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, kühlt dieses auf 0°C ab und beendet die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene disubstituierte Keton **45a-l** wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.13 Diastereoselektive Synthese der planar- und zentral-chiralen Amine 95a-c

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des monosubstituierten Diferrocenylalkohols **93d-f** in abs. Ether (ca. 20 ml/mmol) mit 54% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.75-1.00 ml/mmol) versetzt. Der ausfallende grün-schwarze kristalline Niederschlag wird abfiltriert und vorsichtig mit abs. Ether gewaschen. Anschließend wird dieser in abs. Dichlormethan gelöst und der Schlenkkolben mit einem mit Dimethylamin gefüllten Luftballon versehen. Innerhalb weniger Sekunden ist ein Farbumschlag der Lösung von dunkelgrün nach orange zu beobachten. Die organische Phase wird mit 1.0M NaOH und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.14 Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazine 98a-b

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird das Hydrazon **70g-h** in CH_2Cl_2 /Ether (1:1) (10 ml/mmol) gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend versetzt man mit 20.0 Äq. frisch unter Argon destilliertem Catecholboran und lässt langsam auf Raumtemperatur auftauen. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur unter DC-Kontrolle durchgeführt (Anfärben mit Nihydrin: Hydrazone meist violett, Hydrazine orange). Nach Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird mit gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt und zweimal mit gesättigter K_2CO_3 -Lösung, sowie zweimal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.15 Synthese der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylmethane 97a-e

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von 1.1 Äq. LAH in abs. Ether (10 ml/mmol) langsam eine Lösung des monosubstituierten Ketons

44a, d-g (1.0 Äq.) in abs. Ether (10 ml/mmol) zugetropft. Man lässt 30 min rühren und tropft langsam eine Lösung von 1.1 Äq. AlCl_3 in abs. Ether (10 ml/mmol) zu. Nach 45 min wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml H_2O und 2 ml 6N H_2SO_4 beendet und dreimal mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration, Einengung am Rotationsverdampfer wird das entstandene monosubstituierte Diferrocenylmethan säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.16 Synthese der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylmethane 97f-g

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben werden bei 0 °C zu einer Lösung von 1.0 Äq. Hydrazin **98a-b** in abs. DCM (50 ml/mmol) langsam 3.0 Äq. HBF_4 getropft. Man lässt 60 min rühren und spritzt vorsichtig 5.0 Äq. $\text{HB}(\text{Et})_3\text{Li}$ hinzu. Nach weiteren 15 min wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml NH_4Cl beendet und dreimal mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene phosphinsubstituierte Diferrocenylmethan wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.17 Synthese der planar-chiralen disubstituierten Diferrocenylmethane 100a-h

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird zu einer Lösung von 1.1 Äq. LAH in abs. Ether (10 ml/mmol) langsam eine Lösung des disubstituierten Ketons **45e-l** (1.0 Äq.) in abs. Ether (10 ml/mmol) zugetropft. Man lässt 30 min rühren und tropft nun langsam eine Lösung von 1.1 Äq. AlCl_3 in abs. Ether (10 ml/mmol) zu. Nach 45 min wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml H_2O und 2 ml 6N H_2SO_4 beendet und dreimal mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und

gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das entstandene disubstituierte Diferrocenylmethan wird säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

5.3.18 Abspaltung der BH_3 -Schutzgruppe

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wird eine Lösung des BH_3 -geschützten Phosphins in abs. THF (ca. 5 ml/mmol) bei Raumtemperatur mit 4.0 Äq. TMEDA versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) engt man die Lösung im Vakuum auf ca. ein Drittel ein, filtriert über Kieselgel und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum.

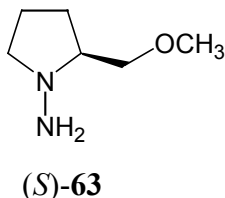
5.3.19 Durchführung der katalytischen Untersuchungen mittels der palladiumkatalysierten *Grignard*-Kreuzkupplung

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird eine Lösung von 1.1 mg PdCl_2 (0.006 mmol) und 1.3 Äq. Ligand (0.008 mmol) in abs. THF (2 ml) unter Rühren bei 0°C auf -78°C abgekühlt. Nun werden 3.6 ml Phenylethylmagnesiumchloridlösung (1.0M in THF) (3.6 mmol) und 1.15 g einer Vinylbromid-Mesitylen-Ansatzlösung (enthält 1.2 mmol Vinylbromid) langsam zugetropft. Man lässt 24 h bei 0°C rühren, beendet die Reaktion durch Zugabe von 2 ml 10 %iger HCl und extrahiert dreimal mit Ether. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

5.4 Einzelbeschreibung der Versuche, analytische Daten

5.4.1 Darstellung der chiralen Auxiliare

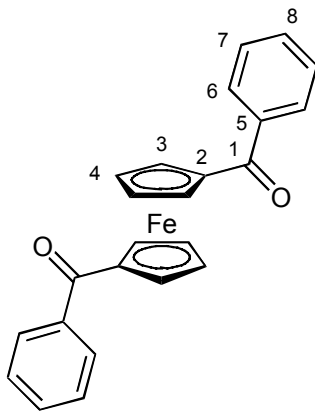
5.4.1.1 (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (SAMP) (*S*)-63



SAMP wurde nach *Enders et al.*^[53] in einer sechsstufigen Synthese ausgehend von (*S*)-Prolin dargestellt.

5.4.2 Darstellung der Ferrocenylketone 64a-c, 68

5.4.2.1 1,1'-Bisbenzoylferrocen 64a



Nach AAV 5.3.1 werden 10.00 g Ferrocen **1** (53.80 mmol) in 40 ml CH₂Cl₂ mit einer Lösung von 15.20 g AlCl₃ (2.1 Äq.) und 15.26 g Benzoylchlorid (2.0 Äq.) in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 3 d bei Raumtemperatur rühren und erhält das Keton **64a** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 2:1) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 18.48 g (46.90 mmol) (87% der Theorie)
DC: $R_f = 0.24$ (Pentan/Ether = 2:1)
HPLC : $R_t = 4.9$ min (Sil 5, (3.9x150 mm), n Hept./ i Pr.
= 92:8, 0.5 ml/min)
Schmelzpunkt: 105°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 4.58$ (m, 4H, Cp-*H*), 4.92 (m, 4H, Cp-*H*), 7.43 (m, 4H, *m*- C_6H_5), 7.54 (m, 2H, *p*- C_6H_5), 7.79 (m, 4H, *o*- C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 72.99 / 74.53$ (C-3, -4), 79.36 (C-2), 127.92 / 128.13 (C-6, -7), 131.71 (C-8), 138.89 (C-5), 197.66 (C-1) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3109$ (w), 3100 (w), 3084 (m), 3064 (w), 3036 (w), 1633 (vs), 1598 (m), 1577 (m), 1528 (w), 1449 (m), 1440 (m), 1400 (w), 1374 (m), 1318 (w), 1310 (w), 1289 (s), 1171 (m), 1053 (w), 1027 (m), 954 (w), 859 (m), 843 (w), 839 (w), 800 (w), 728 (w), 699 (m), 670 (w), 505 (w) cm^{-1} .

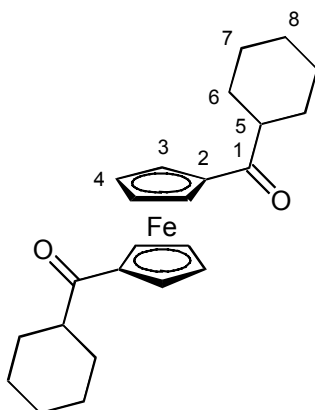
MS (100 eV, CI, H_2O):

m/z (r.I.%) = 395 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 6), 291 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{COC}_6\text{H}_5$, 12), 290 (68), 190 (11), 105 (100), 78 (32), 77 (78), 51 (15).

Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$ (394.244):

ber.: C = 73.12 H = 4.60

gef.: C = 73.28 H = 4.68

5.4.2.2 1,1'-Biscyclohexylcarbonylferrocen **64b**

Nach AAV 5.3.1 werden 10.00 g Ferrocen **1** (53.80 mmol) in 40 ml CH₂Cl₂ mit einer Lösung von 15.20 g AlCl₃ (2.1 Äq.) und 16.26 g Cyclohexancarbonsäurechlorid (2.0 Äq.) in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 7 d bei Raumtemperatur rühren und erhält das Keton **64b** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 1:1) als orangeroten kristallinen Feststoff.

Ausbeute:	15.02 g (37.00 mmol)	(69% der Theorie)
DC:	R _f = 0.40	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.5 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 95:5, 0.5 ml/min)
Schmelzpunkt:	124°C	

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.19 - 1.90 (kB, 20H, CH₂), 2.72 (tt, 2H, *J* = 11.3/3.0 Hz, COCH), 4.50 (m, 4H, Cp-*H*), 4.77 (m, 4H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 25.83 (C-7), 29.54 (C-6), 47.76 (C-5), 70.47 / 73.31 (C-3, -4), 79.31 (C-2), 206.77 (C-1) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3116$ (w), 3085 (w), 2931 (s), 2853 (s), 2663 (w), 1662 (vs), 1449 (s), 1401 (m), 1382 (m), 1371 (s), 1226 (m), 1176 (w), 1140 (m), 1088 (m), 1079 (m), 1044 (m), 1029 (m), 979 (m), 896 (m), 885 (m), 859 (w), 840 (m), 823 (m) cm^{-1} .

MS (100 eV, Cl, H₂O):

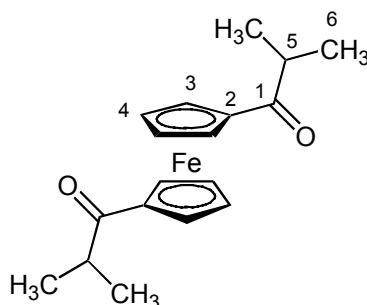
m/z (r.I.%) = 407 ($M^{+\bullet}+1$, 51), 379 ($M^{+\bullet} - \text{CO}$, 14), 298 (24), 297 (100), 295 ($M^{+\bullet} - \text{COC}_6\text{H}_{11}$, 10), 293 (13), 186 (Fc^+ , 15), 122 (10).

Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{FeO}_2$ (406.207):

ber.: C = 70.94 H = 7.44

gef.: C = 70.64 H = 7.35

5.4.2.3 1,1'-Bisisobutyrylferrocen 64c



Nach AAV 5.3.1 werden 10.00 g Ferrocen **1** (53.80 mmol) in 40 ml CH_2Cl_2 mit einer Lösung von 15.20 g AlCl_3 (2.1 Äq.) und 12.00 g Isobuttersäurechlorid (2.0 Äq.) in 30 ml CH_2Cl_2 versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur rühren und erhält das Keton **64c** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 2:1) als dunkelroten kristallinen Feststoff.

Ausbeute:	12.28 g (37.60 mmol)	(70% der Theorie)
DC:	$R_f = 0.35$	(Pentan/Ether = 2:1)
HPLC :	$R_t = 5.1$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 99:1, 0.5 ml/min)
Schmelzpunkt:	53°C	

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

δ = 1.14 (d, 12H, J = 6.9 Hz, CH_3), 2.77 (sept., 2H, J = 6.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.04 (m, 4H, Cp- H), 4.57 (m, 4H, Cp- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

δ = 19.42 (C-6), 37.57 (C-5), 70.86 / 73.28 (C-3, -4), 79.99 (C-2), 205.96 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 2961 (m), 2926 (m), 2868 (m), 1664 (vs), 1625 (m), 1467 (m), 1451 (m), 1398 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1351 (m), 1302 (w), 1250 (s), 1216 (m), 1089 (m), 1062 (s), 1029 (m), 985 (m), 964 (w), 849 (m), 841 (m), 829 (m), 761 (m), 532 (m), 497 (m), 487 (m) cm^{-1} .

MS (100 eV, Cl, H_2O):

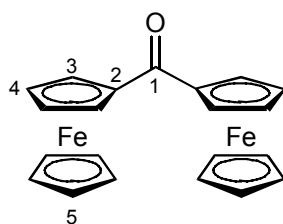
m/z (r.I.%) = 328 ($\text{M}^{+•}+2$, 18), 327 ($\text{M}^{+•}+1$, 97), 258 (14), 257 (100), 256 (11).

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FeO}_2$ (326.188):

ber.: C = 66.27 H = 6.80

gef.: C = 66.28 H = 6.59

5.4.2.4 Diferrocenylmethanon 68



In einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten Schlenkkolben werden 13.5 g Ferrocen **1** (72.50 mmol), 9.63 g AlCl_3 (72.50 mmol) und 3.5 g Triphosgen (11.80 mmol) vorgelegt und zügig unter Eiskühlung mit 50 ml Dichlormethan versetzt. Das Eisbad wird entfernt und man lässt bis zur Beendigung der Gasentwicklung rühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch aus Eis/gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung gegossen und dreimal mit

Dichlormethan extrahiert. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wird die organische Phase zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengung am Rotationsverdampfer wird das entstandene Keton säulenchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether = 4:1), im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt **68** wird als oranger kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 4.51 g (11.32 mmol) (32% der Theorie)

Schmelzpunkt: 208°C

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ = 2.21 (s, 10H, C_5H_5), 4.53 (s, 4H, Cp-H), 5.01 (s, 4H, Cp-H) ppm.

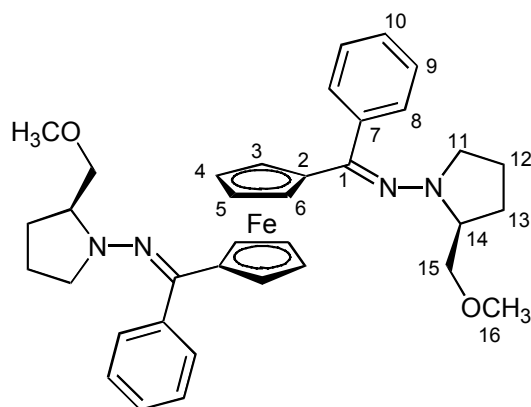
^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ = 69.97 (C-5), 70.60 / 71.44 (C-3, -4), 80.39 (C-2), 199.33 (C-1) ppm.

Die Analytik entspricht der Literatur ^[42].

5.4.3 Darstellung der Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 65a-c

5.4.3.1 1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-(*E*)-[phenylmethylidenamino]}ferrocen 65a



Nach AAV 5.3.2 gibt man zu der Lösung des Hydrazids, welches aus 5.48 g SAMP (*S*)-**63** und 21 ml AlMe₃-Lösung (2.0M in Toluol) nach einer Reaktionszeit von 7 h dargestellt wurde, eine Lösung von 3.94 g des Ketons **64a** (10.00 mmol) in 40 ml abs. Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 7 h refluxiert und anschließend aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) erhält man das (*EE*)-Isomer **65a** in Form von dunkelroten Kristallen.

Ausbeute:	4.69 g (7.60 mmol)	(76% der Theorie)
DC:	R _f = 0.42	(Pentan/Ether = 2:1)
HPLC :	R _t = 4.8 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 1.0 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -813.6$	(c = 0.76, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	72°C	

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.49 – 1.93 (kB, 8H, β-Ring-CH₂), 2.27 (m, 2H, NCHH), 2.55 (m, 2H, NCHH), 3.42 (s, 6H, OCH₃), 3.50 (m, 2H, OCHH), 3.70 (dd, 2H, J = 9.0/3.9 Hz, NCH), 4.21 (m, 4H, Cp-H), 4.38 (m, 4H, Cp-H), 7.27 – 7.38 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.43 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 23.05 (C-12), 26.79 (C-13), 54.55 (C-11), 59.20 (C-16), 66.30 / 67.98 / 68.17 / 70.51 / 70.55 (C-3, -4, -5, -6, -14), 76.04 (C-15), 86.93 (C-2), 127.26 (C-10), 127.66 / 128.56 (C-8, -9), 138.02 (C-7), 148.64 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3081 (m), 3056 (m), 2971 (s), 2924 (s), 2874 (vs), 2826 (s), 2731 (w), 1565 (m), 1492 (m), 1460 (s), 1443 (s), 1382 (m), 1337 (m), 1321 (m), 1295 (m), 1280 (m), 1219 (s), 1195 (s), 1112 (vs), 1072 (s), 1053 (s), 1025 (s), 1002 (m), 970 (m), 904 (m), 877 (m), 825 (m), 774 (s), 757 (s), 721 (m), 700 (vs), 667 (m), 620 (w), 601 (w), 576 (m), 505 (s) cm⁻¹.

MS (100 eV, Cl, H₂O):

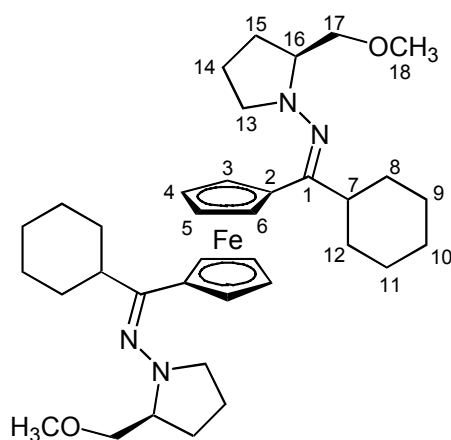
m/z (r.I.%) = 619 ($M^{+•}+1$, 100), 618 ($M^{+•}$, 14), 617 ($M^{+•}-1$, 11), 507 (19), 376 (18), 225 (11).

Elementaranalyse C₃₆H₄₂FeN₄O₂ (618.593):

ber.: C = 69.90 H = 6.84 N = 9.06

gef.: C = 69.89 H = 6.78 N = 8.90

5.4.3.2 1,1'-Bis{*N*-(*Z*)-[cyclohexylmethylidenamino]-*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]}ferrocen **65b**



Nach AAV 5.3.2 gibt man zu der Lösung des Hydrazids, welches aus 5.48 g SAMP (*S*)-**63** und 21 ml AlMe₃-Lösung (2.0M in Toluol) nach einer Reaktionszeit von 7 h dargestellt wurde, eine Lösung von 4.06 g des Ketons **64b** (10.00 mmol) in 40 ml abs. Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 7 h refluxiert und anschließend aufgearbeitet. Durch säulenchromatographische Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) erfolgt eine Separation des (*ZZ*)- vom (*EZ*)-Isomer. Das (*ZZ*)-Isomer wird als orangeroter Feststoff, das (*EZ*)-Isomer als dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute:	5.06 g (8.00 mmol)	(80% der Theorie)
DC:		
(<i>ZZ</i>)-Isomer:	R _f = 0.63	(Pentan/Ether = 2:1)
(<i>EZ</i>)-Isomer:	R _f = 0.53	(Pentan/Ether = 2:1)
<i>ZZ/EZ</i> :	2.9/1	

Das (*EE*)-Isomer konnte nicht nachgewiesen werden.

HPLC:

(*ZZ*)-Isomer: $R_t = 6.7$ min (Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿHept./ⁱPr.
= 98:2, 0.5 ml/min)

(*EZ*)-Isomer: $R_t = 5.5$ min (Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿHept./ⁱPr.
= 97:3, 0.5 ml/min)

Drehwert:

(*ZZ*)-Isomer: $[\alpha]_D^{25} = -583.2$ (c = 0.82, CHCl₃)

(*EZ*)-Isomer: $[\alpha]_D^{25} = -129.9$ (c = 0.74, CHCl₃)

Schmelzpunkt:

(*ZZ*)-Isomer: 88°C

¹H-NMR des (*ZZ*)-Isomeren (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.19 - 2.05$ (kB, 28H, (CH₂)₅ und β -Ring-CH₂), 2.05 (q, 2H, $J = 8.8$ Hz, NCHH), 2.60 (tt, 2H, $J = 11.1/3.0$ Hz, N=C-CH), 3.08 (m, 2H, NCHH), 3.17 – 3.29 (m, 2H, NCHH), 3.39 (s, 6H, OCH₃), 3.51 (dd, 2H, $J = 8.9/3.7$ Hz, OCHH), 4.23 (m, 2H, Cp-H), 4.26 (m, 2H, Cp-H), 4.51 (m, 2H, Cp-H), 5.09 (m, 2H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR des (*ZZ*)-Isomeren (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 22.16$ (C-14), 26.14 (C-9), 26.81 (C-10), 26.87 (C-11), 27.01 (C-15), 30.83 (C-8), 34.94 (C-12), 45.42 (C-7), 53.30 (C-13), 59.11 (C-18), 66.24 (C-3), 70.79 (C-4), 70.99 (C-5), 71.20 (C-6), 71.89 (C-16), 76.24 (C-17), 79.05 (C-2), 163.76 (C-1) ppm.

¹H-NMR des (*EZ*)-Isomeren (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.26 - 2.10$ (kB, 29H, (CH₂)₅ und β -Ring-CH₂), 2.16 (q, 1H, $J = 8.7$ Hz, NCHH), 2.50 (q, 1H, $J = 8.7$ Hz, NCHH), 2.63 (m, 1H, NCHH), 3.10 (m, 2H, N=C-CH), 3.20 (m, 2H, OCHH), 3.26 (qd, 2H, $J = 7.1/1.9$ Hz), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 3.47 (dd, H, $J = 8.9/3.6$ Hz, OCHH), 3.53 (dd, 1H, $J = 9.1/3.8$ Hz, OCHH), 4.22 (m, 4H, Cp-H), 4.48 (m, 1H, Cp-H), 4.67 (m, 1H, Cp-H), 4.73 (m, 1H, Cp-H), 5.06 (m, 1H, Cp-H) ppm.

^{13}C -NMR des (*EZ*)-Isomeren (100 MHz, CDCl_3):

δ = 22.14 (C-14), 26.17 / 26.51 / 26.57 / 26.79 / 27.05 (C-9, -10, -11, -15), 30.39 / 30.77 (C-12, -12'), 35.03 (C-8), 40.30 / 45.34 (C-7, -7'), 53.26 / 55.60 (C-13, -13'), 59.14 (C-18), 66.25 / 66.61 / 69.07 / 69.60 / 70.52 / 70.58 / 70.78 / 71.42 / 71.96 / 72.32 (C-3, -3', -4, -4', -5, -5', -6, -6', -15, -15'), 75.67 / 76.33 (C-17, -17'), 79.08 (C-2), 163.94 / 169.07 (C-1, -1') ppm.

IR (KBr):

ν = 2979 (m), 2919 (vs), 2875 (s), 2847 (s), 2827 (s), 2722 (w), 1594 (m), 1446 (m), 1394 (w), 1376 (w), 1349 (w), 1334 (w), 1304 (w), 1292 (w), 1279 (w), 1254 (m), 1223 (w), 1199 (m), 1132 (s), 1109 (s), 1065 (m), 1044 (m), 1029 (m), 1010 (m), 988 (w), 971 (m), 915 (m), 890 (m), 824 (m) cm^{-1} .

MS (100 eV, Cl , H_2O):

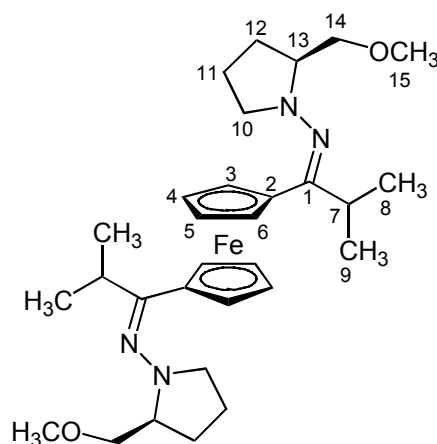
m/z (r.I.%) = 632 ($\text{M}^{+}+1$, 32), 631 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 631 (26).

Elementaranalyse $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{FeN}_4\text{O}_2$ (630.621):

ber.: C = 68.56 H = 8.63 N = 8.88

gef.: C = 68.30 H = 8.75 N = 8.98

5.4.3.3 1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*Z*)-2-methylpropylidenamino]}ferrocen 65c



Nach AAV 5.3.2 gibt man zu der Lösung des Hydrazids, welches aus 10.96 g SAMP (*S*)-**63** und 42 ml AlMe₃-Lösung (2.0M in Toluol) nach einer Reaktionszeit von 7 h dargestellt wurde, eine Lösung von 6.52 g des Ketons **64c** (20 mmol) in 40 ml abs. Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 7 h refluxiert und anschließend aufgearbeitet. Durch säulenchromatographische Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) erfolgt eine Separation des (*ZZ*)- vom (*EZ*)-Isomer. Das (*ZZ*)-Isomer wird als dunkelroter Feststoff, das (*EZ*)-Isomer als dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute: 9.64 g (17.51 mmol) (88% der Theorie)

DC:

(*ZZ*)-Isomer: $R_f = 0.50$ (Pentan/Ether = 4:1)

(*EZ*)-Isomer: $R_f = 0.33$ (Pentan/Ether = 4:1)

ZZ/EZ: 1.5/1

Das (*EE*)-Isomer konnte nicht nachgewiesen werden.

HPLC:

(*ZZ*)-Isomer: $R_t = 4.2$ min (Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿHept./ⁱPr. = 98:2, 1.0 ml/min)

(*EZ*)-Isomer: $R_t = 7.2$ min (Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿHept./ⁱPr. = 98:2, 1.0 ml/min)

Drehwert:

(*ZZ*)-Isomer: $[\alpha]_D^{25} = -644.9$ (c = 0.97, CHCl₃)

(*EZ*)-Isomer: $[\alpha]_D^{25} = -54.6$ (c = 0.61, CHCl₃)

Schmelzpunkt:

(*ZZ*)-Isomer: 55°C

¹H-NMR des (*ZZ*)-Isomer (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.17$ (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.28 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, CH(CH₃)(CH₃)), $1.56 - 1.76$ (kB, 6H, β -Ring-CH₂), 2.01 (m, 2H, NCHH), 2.18 (q, 2H, $J = 8.7$ Hz, NCHH), 2.92 (sept, 2H, $J = 6.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.09 (tt, 2H, $J = 5.8/1.99$, NCH), $3.18 - 3.30$ (m, 2H, NCH), 3.39 (s, 6H, OCH₃), 3.53 (dd, 2H, $J = 8.8/3.7$ Hz, OCHH), 4.23 (m, 2H, Cp-H), 4.27 (m, 2H, Cp-H), 4.54 (m, 2H, Cp-H), 5.13 (m, 2H, Cp-H) ppm.

^{13}C -NMR des (*ZZ*)-Isomer (100 MHz, CDCl_3):

δ = 20.69 / 24.25 (C-8, -9), 22.14 (C-11), 27.00 (C-12), 34.46 (C-7), 53.13 (C-10), 59.07 (C-15), 66.25 / 70.79 / 70.84 / 71.20 / 72.11 (C-3, -4, -5, -6, -13), 76.23 (C-14), 78.84 (C-2), 164.11 (C-1) ppm.

^1H -NMR des (*EZ*)-Isomer (300 MHz, CDCl_3):

δ = 1.14 – 1.31 (kB, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$), 1.60 – 1.94 (kB, 6H, β -Ring- CH_2), 2.02 (m, 2H, NCHH), 2.16 (q, 1H, J = 8.6 Hz, NCHH), 2.48 (q, 1H, J = 8.7 Hz, NCHH), 2.97 – 3.32 (kB, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CHCH_2 , OCHH), 3.37 (s, 3H, OCH_3), 3.40 (s, 3H, OCH_3), 3.5 (dm, 2H, NCH), 4.23 (m, 4H, Cp- H), 4.50 (s, 1H, Cp- H), 4.67 (m, 2H, Cp- H), 5.10 (s, 1H, Cp- H) ppm.

^{13}C -NMR des (*EZ*)-Isomer (75 MHz, CDCl_3):

δ = 20.60 / 20.71 / 21.00 / 24.34 (C-8, -8', -9, -9'), 22.03 / 22.16 (C-11, -11'), 26.40 / 27.05 (C-12, -12'), 29.03 / 34.40 (C-7, -7'), 53.14 / 55.56 (C-10, -10'), 59.21 / 59.25 (C-15, -15'), 66.37 / 66.52 / 68.94 / 69.53 / 70.61 / 70.64 / 71.16 / 71.43 / 71.83 / 72.52 (C-3, -3', -4, -4', -5, -5', -6, -6', -13, -13'), 76.48 / 76.42 (C-14, -14'), 79.06 / 81.75 (C-2, -2'), 164.73 / 171.25 (C-1, -1') ppm.

IR (kapillar):

ν = 3095 (w), 2962 (vs), 2928 (s), 2872 (vs), 2825 (s), 2729 (w), 1673 (m), 1600 (m), 1463 (s), 1381 (s), 1363 (m), 1311 (m), 1289 (m), 1247 (m), 1197 (m), 1128 (s), 1066 (s), 1046 (s), 1019 (s), 1012 (m), 970 (m), 909 (m), 875 (m), 829 (m), 489 (m) cm^{-1} .

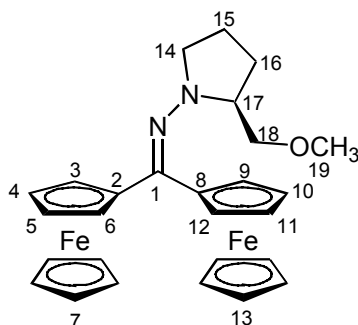
MS (70 eV, EI, H_2O):

m/z (r.I.%) = 550 ($\text{M}^{+\bullet}$, 15), 304 (17), 303 (100), 258 (34), 234 (16), 230 (13), 210 (10), 196 (12), 190 (12), 189 (16).

Elementaranalyse $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{FeN}_4\text{O}_2$ (550.547):

ber.: C = 65.45 H = 8.42 N = 10.18

gef.: C = 65.25 H = 8.51 N = 10.33

5.4.3.4 Diferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]methanimin

In einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten und mit Rückflusskühler versehenen Schlenkkolben werden 60 ml AlMe₃-Lösung (2.0M in Toluol, 2.0 Äq.) in 250 ml abs. Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 15.6 g SAMP (*S*)-**63** (2.0 Äq.) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 7 h refluxiert. Zu dieser rotbraunen Lösung des Rohhydrazids tropft man vorsichtig eine Lösung von 24.0 g des Diferrocenylketons **68** (0.06 mol) in 200 ml abs. Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 7 h refluxiert, auf 0°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus Eis/gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung gegossen. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird die organische Phase zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung und dreimal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengung am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **69** als orangegelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	30.00 g (58.80 mmol)	(98% der Theorie)
DC:	R _f = 0.39	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 16.8 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 95:5, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = -189.2	(c = 0.39, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	117°C	

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

δ = 1.56 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2$), 1.77 (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *trans* zu NCH), 2.02 (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH), 2.31 (q, 1H, J = 8.4 Hz, NCHH), 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.32 (m, 1H, NCHH), 3.51 (m, 1H, OCHH), 3.67 (m, 1H, NCH), 3.79 (dd, 1H, J = 8.9/3.7 Hz, OCHH), 4.02 (s, 5H, C_5H_5), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 4.14 (m, 1H, Cp-*H*), 4.21 (m, 3H, Cp-*H*), 4.88 (m, 1H, Cp-*H*), 5.18 (m, 1H, Cp-*H*), 5.34 (m, 1H, Cp-*H*), 5.43 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ = 22.96 (C-15), 27.53 (C-16), 54.26 (C-14), 59.04 (C-19), 67.59 (C-17), 68.38 / 68.57 / 68.69 / 68.88 / 68.91 / 70.19 / 71.41 / 72.40 (C-3, -4, -5, -6, -9, -10, -11, -12), 70.03 / 70.25 (C-7, -13), 76.61 (C-18), 79.39 / 85.92 (C-2, -8), 154.25 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 3905 (m), 3892 (w), 3872 (w), 3855 (w), 3841 (w), 3751 (w), 3691 (w), 3677 (w), 3650 (w), 3630 (w), 3620 (w), 3588 (w), 3568 (w), 3447 (w), 3096 (m), 2966 (m), 2941 (m), 2871 (m), 2805 (m), 1846 (w), 1774 (w), 1736 (w), 1719 (w), 1702 (m), 1686 (w), 1655 (m), 1638 (m), 1561 (m), 1545 (m), 1509 (m), 1467 (w), 1410 (w), 1383 (m), 1323 (m), 1289 (m), 1196 (m), 1106 (s), 1061 (m), 1002 (m), 956 (w), 904 (w), 821 (vs), 660 (s), 482 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

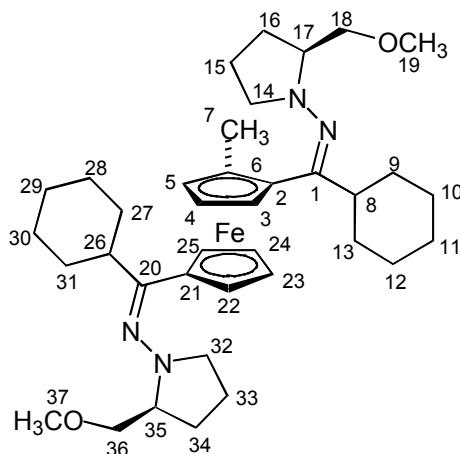
m/z (r.I.%) = 511 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 33), 510 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 508 (13), 465 (28), 445 (13), 400 (12), 397 (29), 396 (95), 394 (12), 330 (11), 304 (15), 185 (17), 129 (15).

Elementaranalyse $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}$ (510.106):

ber.:	C = 63.56	H = 5.93	N = 5.49
gef.:	C = 63.59	H = 6.16	N = 5.60

5.4.4 Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 66a-i

5.4.4.1 [1,1'-Bis{*N*-[(*Z*)-cyclohexylmethylidenamino]-*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]}]-[(*S_p*)-2-methyl]ferrocen 66a



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 315 mg des (*ZZ*)-Hydrazons **65b** (0.50 mmol) in 20 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.3M ^sBuLi-Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 94 µl Methyljodid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazone **66a** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	245 mg (0.38 mmol)	(76% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.58	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.4 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 479.6	(c = 0.26, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.69 – 2.17 (kB, 31H, (CH₂)₅ und β-Ring-CH₂), 1.79 (s, 3H, CH₃), 2.37 (m, 1H, NCHH), 2.63 (m, 1H, N=C-CH), 2.79 (tt, 1H, *J* = 11.3/3.0 Hz, N=C-CH), 3.15 (m, 2H, NCHH), 3.21 –

3.33 (kB, 2H, OCHH), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (dd, 2H, $J = 8.8/3.9$ Hz, OCHH), 3.96 (m, 1H, Cp-*H*), 4.05 (m, 1H, Cp-*H*), 4.08 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.20 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.24 (m, 1H, Cp-*H*), 4.45 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.13 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 15.06 (C-7), 22.10 / 22.91 (C-15, -33), 26.12 / 26.17 / 26.64 / 26.79 / 26.81 / 26.96 / 26.98 / 27.17 (C-10, -11, -12, -16, -28, -29, -30, -34), 30.23 / 30.85 (C-9, -27), 34.81 / 35.29 (C-13, -31), 45.24 / 48.51 (C-8, -26), 52.98 / 52.28 (C-14, -32), 58.91 / 59.04 (C-17, -35), 68.67 / 69.22 / 70.13 / 70.49 / 70.71 / 70.96 / 72.52 / 72.65 / 73.57 (C-3, -4, -5, -22, -23, -24, -25), 76.95 / 77.27 (C-18, -36), 78.58 / 83.37 (C-2, -19), 89.36 (C-6), 155.37 / 163.70 (C-1, -20) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 2925 (vs), 2851 (s), 2827 (m), 1594 (m), 1449 (s), 1382 (m), 1336 (m), 1306 (w), 1279 (w), 1256 (m), 1226 (m), 1197 (m), 1112 (s), 1060 (m), 1035 (m), 987 (m), 971 (m), 909 (w), 890 (w), 875 (w), 829 (w), 811 (w), 757 (s), 492 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

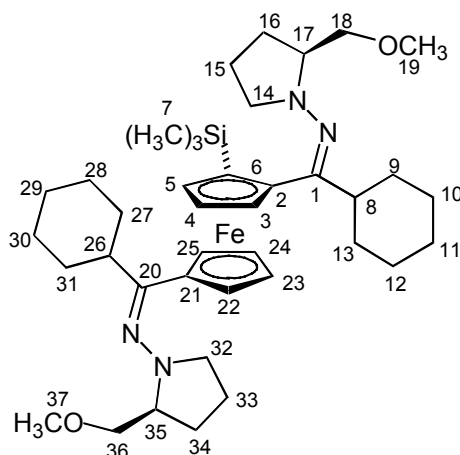
m/z (r.I.%) = 645 (M⁺+1, 30), 644 (M⁺, 60), 358 (22), 357 (100), 343 (40), 312 (15), 248 (20), 244 (11), 243 (45), 229 (17), 228 (19), 224 (13), 216 (14), 188 (13), 70 (25), 45 (10).

HR-MS: C₃₇H₅₆FeN₄O₂

ber.: 644.37526

gef.: 644.37596

5.4.4.2 [1,1'-Bis{*N*-[(*Z*)-cyclohexylmethylidenamino]-*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)-tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]}]-[(*R_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)]ferrocen **66b**



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 1.26 g des (*ZZ*)-Hydrazons **65b** (2.00 mmol) in 20 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.3M ^sBuLi-Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.57 ml Trimethylsilylchlorid (2.5 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66b** als orangerotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	1.1 g (1.56 mmol)	(79% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.79	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.2 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 545.8	(c = 0.52, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.39 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.25 – 2.35 (kB, 31H, (CH₂)₅ und β-Ring-CH₂), 2.53 (dq, 1H, *J* = 8.2/5.0 Hz, NCHH), 2.81 (tt, 1H, *J* = 11.0/3.3 Hz, N=C-CH), 2.95 (tt, 1H, *J* = 11.3/3.3 Hz, N=C-CH), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.46 – 3.63 (kB, 2H, NCHH), 3.75 (dd, 2H, *J* = 9.1/4.0 Hz, OCHH), 3.89 (dd, 2H, *J* = 8.0/3.3 Hz, OCHH), 4.26 (m, 2H, Cp-H), 4.33

(m, 1H, Cp-*H*), 4.37 (m, 1H, Cp-*H*), 4.43 (m, 1H, Cp-*H*) 4.54 (m, 1H, Cp-*H*), 5.32 (pent., 1H, $J = 1.4$ Hz, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.39$ (C-7), 22.70 (C-15, -33), 26.64 / 26.70 / 27.05 / 27.20 (C-10, -11, 28, -29), 27.24 / 27.43 (C-16, -34), 31.10 / 31.55 (C-9, -27), 35.35 / 36.07 (C-27, -31), 46.14 / 50.21 (C-8, -26), 53.68 / 54.17 (C-14, -32), 58.73 / 58.86 (C-19, -37), 67.38 / 67.75 (C-17, -35), 71.28 / 71.57 / 72.01 / 72.25 / 72.55 / 73.67 / 74.46 / 75.04 (C-3, -4, -5, -22, -23, -24, -25), 76.46 / 76.53 (C-18, -36), 79.94 (C-2, -21), 94.71 (C-6), 153.45 / 161.75 (C-1, -20) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3690$ (w), 3676 (m), 3652 (m), 3631 (m), 3433 (m), 3091 (m), 2926 (vs), 2850 (s), 2733 (m), 2185 (w), 1736 (w), 1719 (w), 1702 (w), 1654 (w), 1596 (m), 1562 (m), 1544 (m), 1524 (m), 1497 (m), 1449 (s), 1383 (m), 1326 (m), 1297 (m), 1245 (s), 1196 (m), 1118 (s), 1055 (s), 999 (m), 971 (m), 952 (m), 911 (m), 889 (m), 833 (s), 756 (m), 690 (w), 626 (w), 495 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

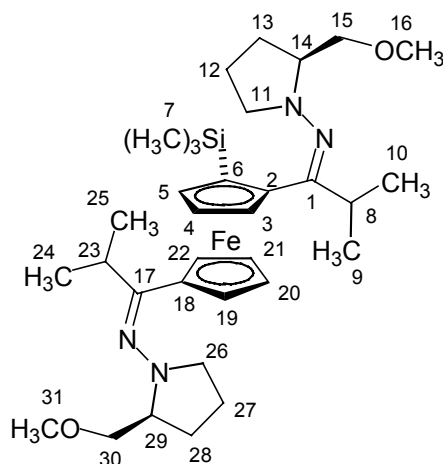
m/z (r.I.%) = 703 ($\text{M}^{+\bullet} + 1$, 40), 702 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 416 (13), 415 (50), 370 (12), 306 (15), 302 (10).

HR-MS: $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{FeN}_4\text{O}_2\text{Si}$

ber.: 702.39914

gef.: 702.39915

5.4.4.3 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*Z*)-2-methylpropylidenamino]]-[(*R_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)]ferrocen 66c



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 1.93 g des (*ZZ*)-Hydrazons **65c** (3.50 mmol) in 140 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.3M ^sBuLi-Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 1.33 ml Trimethylsilylchlorid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66c** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	826 mg (1.33 mmol)	(38% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.69	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.6 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 1.0 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 682.5	(c = 0.69, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.36 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.26 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.41 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.49 (dd, 6H, *J* = 6.6/3.0 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.32 – 1.92 (kB, 8H, β-Ring-CH₂), NCHH), 1.98 (m, 2H, NCHH), 2.22 (q, 1H, *J* = 8.6 Hz, NCHH), 2.50 (m, 1H, NCHH), 2.99 (sept, 1H, *J* = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 3.19 (sept, 1H, *J* = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 3.22 (s, 3H, OCH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (m, 2H, OCHH), 3.50 (m, 2H, NCH), 3.68 (dd, 1H, *J* =

8.8/3.9 Hz, OCHH), 3.83 (dd, 1H, $J = 7.1/2.3$ Hz, OCHH), 4.21 (dm, 2H, Cp-H), 4.26 (m, 1H, Cp-H), 4.30 (m, 1H, Cp-H), 4.32 (m, 1H, Cp-H), 4.49 (m, 1H, Cp-H), 5.28 (m, 1H, Cp-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.24$ (C-7), 20.80 / 21.29 / 24.59 / 24.82 (C-9, -10, -24, -25), 22.59 / 22.68 (C-12, -27), 27.05 / 27.31 (C-13, -28), 34.93 / 39.75 (C-8, -23), 53.49 / 53.93 (C-11, -26), 58.66 / 58.76 (C-16, -31), 67.20 / 67.61 / 71.34 / 71.98 / 72.23 / 72.48 / 74.09 / 74.15 / 74.77 (C-3, -4, -5, -14, -19, -20, -21, -22, -29), 76.34 / 76.38 (C-15, -30), 79.22 / 72.29 (C-2, -18), 94.22 (C-6), 153.58 / 162.81 (C-1, -17) ppm.

IR (kapillar):

$\nu = 3095$ (w), 2961 (vs), 2926 (s), 2872 (s), 2827 (s), 1599 (m), 1458 (m), 1380 (m), 1358 (m), 1326 (m), 1282 (m), 1246 (s), 1196 (m), 1178 (m), 1143 (s), 1126 (s), 1101 (s), 1066 (m), 1048 (s), 970 (m), 951 (m), 933 (m), 907 (m), 870 (m), 834 (vs), 757 (m), 689 (w), 630 (w), 502 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

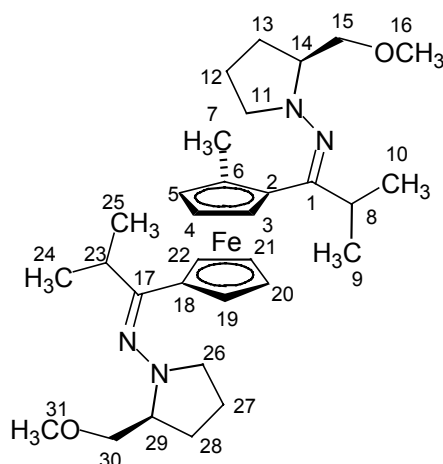
m/z (r.I.%) = 623 ($\text{M}^{+\bullet} + 1$, 13), 622 ($\text{M}^{+\bullet}$, 41), 376 (24), 375 (100), 351 (11), 330 (48), 306 (28), 303 (30), 287 (10), 282 (12), 266 (13), 262 (25), 259 (13), 258 (27), 232 (36), 218 (12), 202 (12), 190 (10), 189 (13), 184 (22).

Elementaranalyse $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{FeN}_4\text{O}_2\text{Si}$ (622.739):

ber.: C = 63.65 H = 8.74 N = 9.00

gef.: C = 64.04 H = 8.46 N = 9.02

5.4.4.4 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*Z*)-2-methylpropylidenamino]]-[(*S_p*)-2-methyl]ferrocen 66d



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 0.83 g des (*ZZ*)-Hydrazons **65c** (1.50 mmol) in 60 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.3M ^sBuLi-Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.281 ml Methyljodid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66d** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	324 mg (0.57 mmol)	(38% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.51	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 8.9 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 1.0 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 682.4	(c = 0.43, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.27 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.40 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.50 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.55 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)(CH₃)), 1.58 – 2.15 (kB, 10H, β-Ring-CH₂), NCHH), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.23 (m, 1H, NCHH), 2.58 (m, 1H,

NCHH), 2.98 (sept, 1H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (s, 3H, OCH_3), 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.34 (t, 1H, $J = 8.2$ Hz, NCH), 3.47 (t, 1H, $J = 8.2$ Hz, NCH), 3.52 – 3.68 (kB, 4H, OCHH, OCHH), 3.97 (m, 1H, Cp-*H*), 4.04 (m, 2H, Cp-*H*), 4.11 (m, 1H, Cp-*H*), 4.17 (m, 2H, Cp-*H*), 4.43 (m, 1H, Cp-*H*), 5.32 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.47$ (C-7), 20.70 / 21.31 / 24.88 / 24.94 (C-9, -10, -24, -25), 22.55 / 23.31 (C-12, -27), 27.43 / 27.55 (C-13, -28), 34.82 / 38.53 (C-8, -23), 53.63 / 53.86 (C-11, -26), 58.82 / 58.95 (C-16, -31), 67.11 / 67.32 / 69.45 / 69.51 / 71.05 / 71.25 / 71.34 / 73.41 / 74.54 (C-3, -4, -5, -14, -19, -20, -21, -22, -29), 76.69 / 76.82 (C-15, -30), 79.16 / 84.05 (C-2, -18), 89.50 (C-6), 155.84 / 163.77 (C-1, -17) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3088$ (w), 2963 (vs), 2925 (s), 2871 (s), 2826 (s), 2730 (w), 1597 (m), 1456 (s), 1381 (m), 1358 (m), 1279 (m), 1247 (m), 1216 (m), 1196 (m), 1130 (s), 1100 (s), 1054 (s), 1011 (m), 999 (m), 970 (m), 906 (m), 875 (w), 832 (m), 811 (m), 758 (vs), 682 (m), 667 (m), 500 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

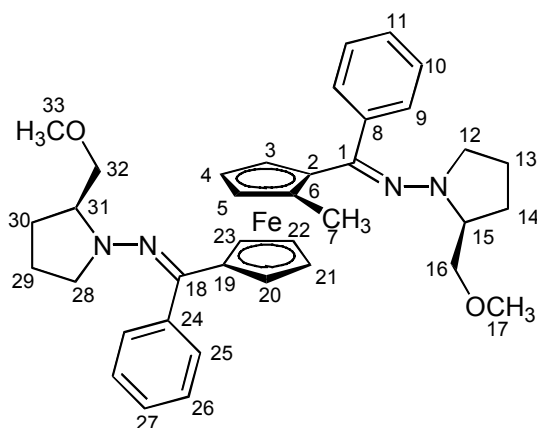
m/z (r.I.%) = 565 ($\text{M}^{+\bullet} + 1$, 26), 564 ($\text{M}^{+\bullet}$, 76), 318 (16), 317 (100), 293 (11), 272 (33), 258 (14), 248 (16), 203 (22), 188 (17).

HR-MS: $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{FeN}_4\text{O}_2$

ber.: 564.31266

gef.: 564.31253

5.4.4.5 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)phenyl-methylidenamino]}}-[(*R_p*)-2-methyl]ferrocen **66e**



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 0.59 g des (*EE*)-Hydrazons **65a** (0.95 mmol) in 15 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.16 ml Methyljodid (2.6 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1, Zusatz: 1.5% Triethylamin) kann das planar-chirale Hydrazon **66e** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	522 mg (0.81 mmol)	(85% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.51	(Pentan/Ether = 2:1)
HPLC :	R _t = 7.7 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 447.0	(c = 0.44, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.59 (m, 7H, β-Ring-CH₂), 1.93 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.31 (m, 2H, NCHH), 2.59 (m, 2H, NCHH), 2.76 (br.m, 2H, NCHH), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (qd, 2H, *J* = 9.1/3.9 Hz, OCHH), 3.85 (m, 1H, OCHH), 3.90 (m, 1H, NCH), 4.00

(m, 1H, Cp-*H*), 4.14 (m, 2H, Cp-*H*), 4.23 (m, 1H, Cp-*H*), 4.36 (dt, 2H, $J = 9.6 / 1.1$ Hz, Cp-*H*), 7.27 – 7.37 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.44 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

$\delta =$ 16.22 (C-7), 22.96 / 23.10 (C-13, -29), 26.77 (C-14, -30), 54.61 / 54.68 (C-12, -28), 59.18 (C-17, -33), 65.35 / 66.19 (C-15, -31), 66.39 / 66.43 / 67.59 / 68.09 / 69.60 / 70.45 / 70.80 / 72.41 / 74.54 (C-3, -4, -5, -20, -21, -22, -23), 75.79 / 76.02 (C-16, -32), 83.39 / 84.17 / 86.70 (C-2, -6, -19) 127.21 / 127.28 / 127.62 / 127.68 / 128.63 (C-9, -10, -11, -25, -26, -27), 138.05 / 138.63 (C-8, -24), 148.39 / 150.53 (C-1, -18) ppm.

IR (CHCl₃):

$\nu =$ 3080 (w), 3057 (w), 3006 (m), 2972 (m), 2925 (m), 2875 (m), 2827 (m), 2737 (w), 2676 (w), 1564 (w), 1459 (s), 1443 (s), 1378 (m), 1353 (w), 1337 (m), 1322 (w), 1294 (m), 1280 (m), 1218 (m), 1197 (m), 1100 (s), 1072 (m), 1055 (m), 1025 (m), 970 (m), 903 (w), 875 (w), 818 (m), 757 (vs), 723 (m), 700 (s), 667 (m), 508 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

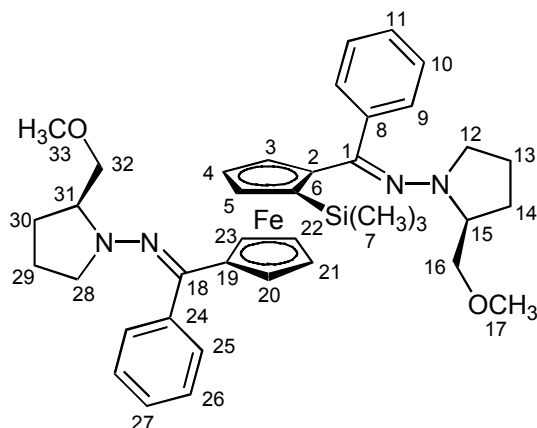
m/z (r.I.%) = 634 (M⁺+2, 40), 633 (M⁺+1, 100), 390 (21), 351 (20), 337 (12), 306 (46), 292 (21), 271 (17), 246 (26), 238 (12), 237 (29), 224 (21), 203 (17), 202 (46), 201 (10), 189 (15), 188 (29), 180 (11), 134 (CH₃C₅H₃Fe⁺, 12), 123 (13), 121 (CpFe⁺, 15).

HR-MS: C₃₇H₄₄FeN₄O₂

ber.: 632.28136

gef.: 632.28127

5.4.4.6 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)phenylmethylidenamino]}}-[(*S_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)]ferrocen 66f



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 1.24 g des (*EE*)-Hydrazons **65a** (2.00 mmol) in 20 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.57 ml Trimethylsilylchlorid (2.5 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66f** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	1.25 g (1.81 mmol)	(90% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.45	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.2 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 246.4	(c = 0.43, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.51 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.44 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.58 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.89 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.40 (m, 1H, NC²⁸HH *cis* zu NCH), 2.54 (m, 1H, NC¹²HH *cis* zu NCH), 2.75 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 3.21 (s, 3H, OC¹⁷H₃), 3.23 (s, 3H, OC³³H₃), 3.27 (t, 1H, *J* = 8.5 Hz, OC¹⁶HH), 3.43 (m, 1H, OC³²HH), 3.64 (dd, 1H, *J* = 9.1/3.9 Hz, OC¹⁶HH), 3.77 (m, 2H, OC³²HH, NC³¹H), 3.90 (m, 1H, NC¹⁵H), 4.05 (q, 1H, *J* = 1.1 Hz, C³H), 4.28 (m, 2H, C⁵H, C²²H), 4.31 (m, 1H, C²¹H), 4.39 (m, 2H, C⁴H, C²³H), 4.93

(m, 1H, $C^{20}H$), 7.10 – 7.24 (kB, 6H, m- C_6H_5 , p- C_6H_5), 7.48 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, $C^{25}H$, $C^{25'}H$), 7.56 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, C^9H , $C^{9'}H$) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.78$ (C-7), 23.46 / 23.71 (C-13, -29), 27.22 / 27.62 (C-14, -30), 55.43 (C-28), 56.04 (C-12), 58.86 (C-17, -33), 65.64 (C-15), 66.88 (C-31), 67.80 (C-20), 69.37 / 69.62 (C-4, -23), 70.91 (C-5, -22), 71.80 (C-21), 73.50 (C-5 / 22), 74.11 (C-3), 76.20 (C-32), 76.36 (C-16), 86.76 (C-2, -19), 92.10 (C-6), 127.43 / 127.96 / 128.85 / 129.03 (C-9, -10, -11, -25, -26, -27), 138.58 / 139.37 (C-8, -24), 147.82 / 152.13 (C-1, -18) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

$\nu = 3675$ (m), 3438 (m), 3082 (m), 3057 (m), 3024 (m), 2949 (s), 2871 (s), 2825 (s), 2185 (w), 1725 (m), 1661 (m), 1627 (m), 1562 (m), 1446 (s), 1383 (m), 1342 (m), 1295 (m), 1242 (s), 1197 (s), 1110 (vs), 1020 (s), 970 (m), 901 (m), 832 (vs), 773 (s), 720 (m), 697 (s), 632 (m), 576 (w), 508 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

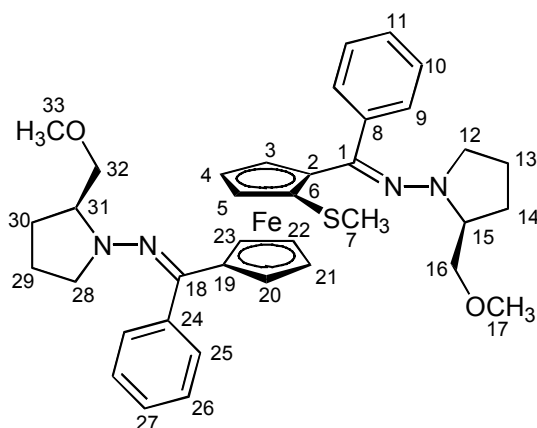
m/z (r.I.%) = 692 ($M^{+\bullet}+1$, 18), 691 ($M^{+\bullet}$, 48), 690 (100), 448 (13), 409 (26), 365 (10), 364 (47), 306 (10), 300 (34), 296 (15), 292 (11), 266 (34), 246 (11), 231 (54), 224 (10).

Elementaranalyse $C_{39}H_{50}FeN_4O_2Si$ (690.774):

ber.: C = 67.81 H = 7.30 N = 8.11

gef.: C = 68.04 H = 6.89 N = 7.85

5.4.4.7 [1,1'-Bis{N-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-N-[(*E*)phenylmethylidenamino]}}-[(*S_p*)-2-methylsulfanyl]ferrocen 66g



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 0.62 g des (*EE*)-Hydrazons **65a** (1.00 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.27 ml Dimethyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66g** als oranger Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	665 mg (1.00 mmol)	(100% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.23	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 7.7 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 53.1	(c = 0.39, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	49°C	

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.37 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.62 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.90 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.14 (s, 3H, SCH₃), 2.35 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.46 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.79 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (m, 1H, OCHH), 3.64 (m, 1H, OCHH), 3.84 (m, 2H, OCHH), 3.98 (m, 1H,

Cp-*H*), 4.05 (m, 1H, Cp-*H*), 4.07 (m, 2H, NCH), 4.15 (dd, $J = 2.5/1.7$ Hz, Cp-*H*), 4.19 (m, 1H, Cp-*H*), 4.25 (m, 1H, Cp-*H*), 4.32 (m, 1H, Cp-*H*), 4.89 (m, 1H, Cp-*H*), 7.06 – 7.11 (kB, 2H, *p*-C₆H₅), 7.21 (m, 4H, *m*-C₆H₅), 7.69 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 16.84 (C-7), 23.46 / 23.56 (C-13, -29), 27.30 / 27.52 (C-14, -30), 55.52 / 55.78 (C-12, -28), 58.97 / 59.04 (C-17, -33), 66.62 / 67.17 / 67.29 / 67.81 / 69.69 / 70.07 / 70.13 / 71.15 / 72.81 (C-3, -4, -5, -15, -20, -21, -22, -23, -31), 75.99 / 76.53 (C-16, -32), 86.36 (C-6), 88.64 / 89.45 (C-2, -19), 127.59 / 127.72 / 127.84 / 127.94 / 129.41 / 129.44 (C-9, -10, -11, -25, -26, -27), 138.56 / 138.64 (C-8, -24), 146.32 / 147.30 (C-1, -18) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3080 (w), 3057 (w), 2972 (m), 2920 (m), 2874 (m), 2828 (m), 1565 (w), 1491 (m), 1460 (m), 1443 (m), 1386 (m), 1334 (m), 1296 (m), 1279 (m), 1263 (m), 1218 (m), 1196 (m), 1135 (m), 1111 (s), 1094 (s), 1072 (m), 1054 (m), 1024 (m), 970 (m), 924 (w), 902 (w), 892 (m), 876 (m), 823 (m), 757 (vs), 723 (m), 701 (s), 667 (m), 520 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

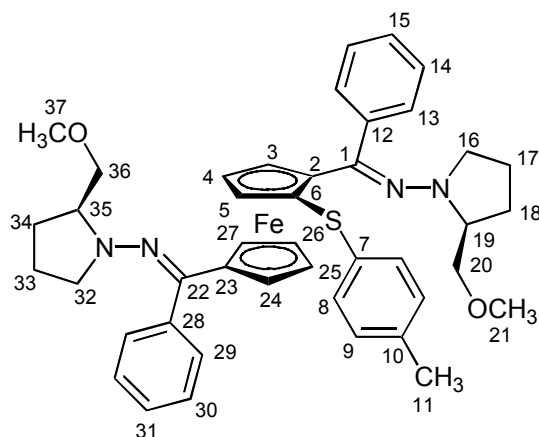
m/z (r.I.%) = 667 (M⁺+2, 13), 666 (M⁺+1, 43), 665 (M⁺, 88), 422 (18), 400 (22), 399 (100), 391 (11), 383 (13), 369 (13), 368 (26), 353 (10), 352 (32), 338 (23), 337 (62), 336 (14), 292 (43), 288 (14), 287 (31), 286 (45), 281 (21), 280 (13), 253 (14), 246 (15), 245 (11), 237 (15), 236 (22), 235 (18), 234 (10), 224 (15), 222 (10), 218 (15), 216 (21), 211 (14), 198 (12), 189 (18), 170 (12), 168 (18), 167 (12), 152 (10), 123 (14), 114 (13), 105 (15), 77 (16), 65 (10), 45 (41).

Elementaranalyse C₃₇H₄₄FeN₄O₂S (664.693):

ber.: C = 66.86 H = 6.67 N = 8.43

gef.: C = 66.45 H = 6.54 N = 8.16

5.4.4.8 [1,1'-Bis{N-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-N-[(*E*)phenylmethylidenamino]}}-[(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanyl]ferrocen 66h



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 0.62 g des (*EE*)-Hydrazons **65a** (1.00 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 0.74 g Di-*p*-tolylidisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 12:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66h** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	637 mg (0.86 mmol)	(86% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.20	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 5.4 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 395.2	(c = 0.38, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.34 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.62 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.87 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.05 (s, 3H, C₆H₄-CH₃), 2.43 (m, 2H, NCHH *cis* zu NCH), 2.76 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (m, 2H, OCHH), 3.73 (dd, 2H, *J* = 9.2/3.7 Hz, OCHH), 3.90 (m, 2H, NCH), 4.00 (m, 1H, Cp-*H*), 4.26

(m, 4H, Cp-*H*), 4.55 (m, 1H, Cp-*H*), 4.92 (m, 1H, Cp-*H*), 6.85 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, C₆H₄), 7.03 – 7.11 (kB, 2H, *p*-C₆H₅), 7.22 (t, 4H, $J = 7.7$ Hz, *m*-C₆H₅), 7.35 (dt, 2H, $J = 8.2/1.9$ Hz, C₆H₄), 7.70 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 20.94 (C-11), 23.59 (C-17, -33), 27.14 / 27.52 (C-18, -34), 55.61 / 55.69 (C-16, -32), 58.88 / 58.98 (C-21, -37), 66.64 / 67.14 / 68.44 / 68.92 / 71.38 / 71.59 / 71.64 / 72.08 / 74.68 (C-3, -4, -5, -19, -24, -25, -26, -27, -35), 75.66 / 76.58 (C-20, -36), 85.54 (C-6), 88.31 / 89.94 (C-2, -23), 127.48 / 127.59 / 127.72 / 127.84 / 127.97 / 128.08 (C-13, -14, -15, -29, -30, -31), 129.53 / 130.02 (C-8, -9), 135.25 / 136.27 (C-7, -10), 138.60 / 138.84 (C-12, -28), 144.87 / 146.20 (C-1, -22) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3055 (w), 2971 (m), 2923 (m), 2873 (m), 2827 (m), 1597 (w), 1565 (w), 1492 (m), 1459 (m), 1445 (m), 1385 (m), 1339 (m), 1323 (m), 1296 (m), 1279 (m), 1218 (m), 1197 (m), 1113 (s), 1090 (s), 1072 (m), 1054 (m), 1024 (m), 970 (w), 891 (w), 877 (w), 812 (m), 803 (m), 757 (vs), 723 (m), 701 (m), 667 (w), 506 (m), 486 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

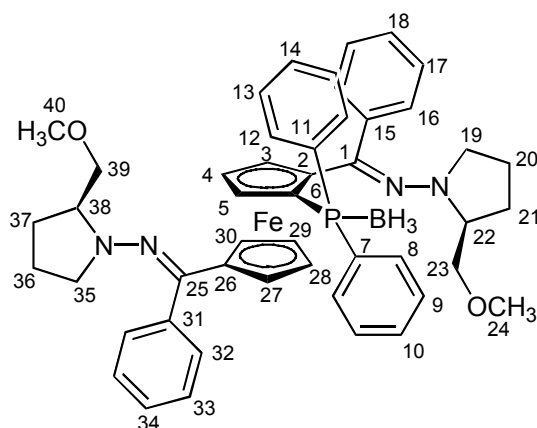
m/z (r.I.%) = 743 (M⁺+2, 13), 742 (M⁺+1, 46), 741 (M⁺, 100), 459 (12), 337 (12), 325 (13), 292 (14).

Elementaranalyse C₄₃H₄₈FeN₄O₂S (740.790):

ber.: C = 69.72 H = 6.53 N = 7.56

gef.: C = 69.31 H = 6.47 N = 7.36

5.4.4.9 $[(S_p)-2-(1\text{-boranato-1,1-diphenylphosphino})]-[1,1'\text{-Bis}\{N-[(2S)\text{-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolyl}]-N-[(E)\text{phenylmethylidenamino}]\}] \text{ferrocen } \mathbf{66i}$



Nach AAV 5.3.3 versetzt man eine Lösung von 1.24 g des (*EE*)-Hydrazons **65a** (2.00 mmol) in 20 ml entgastem THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M *n*BuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 0.88 g Diphenylphosphinchlorid (2.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird nun auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 7.5:1) kann das planar-chirale Hydrazon **66i** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	1.39 g (1.70 mmol)	(85% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.15$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	$R_t = 9.4 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), <i>n</i> Hept./ <i>i</i> Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +244.7$	($c = 0.41$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.31$ (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.58 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *trans* zu NCH), 1.89 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH), 2.21 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.60 (m, 3H, NCHH *cis* zu

NCH, OCHH), 2.82 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 2.96 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 3.04 (s, 3H, OCH₃), 3.21 (s, 3H, OCH₃), 3.40 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz, OCHH), 3.65 (m, 2H, OCHH, NCH), 3.83 (m, 1H, NCH), 3.88 (br. s, 1H, Cp-H), 4.29 (m, 1H, Cp-H), 4.43 (br. s, 1H, Cp-H), 4.48 (br. s, 1H, Cp-H), 4.90 (br. s, 1H, Cp-H), 4.97 (br. s, 1H, Cp-H), 5.25 (br. s, 1H, Cp-H), 6.95 – 7.27 (kB, 14H, *p*-C₆H₅, *m*-C₆H₅, *o*-C₆H₅), 7.72 – 7.93 (kB, 6H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 23.43 / 24.36$ (C-20, -36), $26.97 / 27.02$ (C-21, -37), $55.17 / 57.28$ (C-19, -35), $58.65 / 59.00$ (C-24, -40), $64.99 / 66.85 / 69.17 / 71.04 / 73.75 / 73.87 / 73.94 / 74.50 / 75.33$ (C-3, -4, -5, -22, -27, -28, -29, -30, -38), $76.15 / 76.50$ (C-23, -39), 88.58 (C-6), $94.10 / 94.23$ (C-2, -26), $127.14 / 128.17 / 128.23 / 128.98 / 129.52 / 129.87 / 130.34$ (C-8, -9, -10, -12, -13, -14, -16, -17, -18, -32, -33, -34), 132.68 (d) / 134.67 (d) (C-7, -11), $138.54 / 139.34$ (C-15, -31), $141.89 / 146.77$ (C-1, -25) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆):

$\delta = 18.74$ (s) ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆):

$\delta = -34.47$ (s) ppm.

IR (CHCl₃):

$\nu = 3077$ (w), 3056 (m), 2967 (m), 2924 (m), 2873 (s), 2826 (m), 2428 (m), 2390 (m), 2350 (m), 1562 (m), 1484 (m), 1458 (m), 1437 (m), 1383 (w), 1342 (m), 1322 (m), 1295 (m), 1283 (m), 1220 (m), 1197 (m), 1158 (m), 1106 (s), 1071 (s), 1023 (m), 1001 (w), 971 (m), 900 (m), 878 (w), 830 (m), 756 (vs), 723 (m), 698 (s), 667 (m), 636 (w), 525 (m), 499 (m), 481 (m), 457 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 691 (11), 690 (41), 689 (M⁺• – C₆H₁₂N₂O, 100), 406 (25), 337 (37), 322 (28), 292 (27), 287 (18).

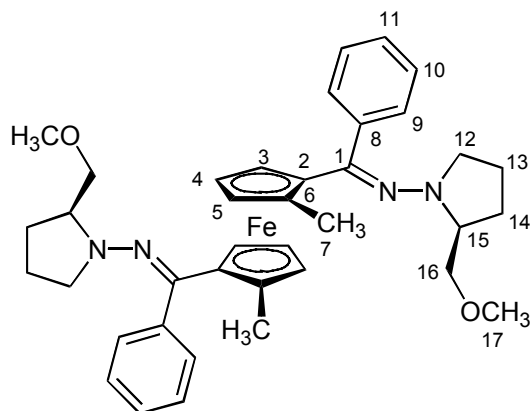
HR-MS: $C_{48}H_{54}FeN_4O_2BP - C_6H_{15}NOB = C_{42}H_{39}FeN_3OP$

ber.: 688.21801

gef.: 688.21819

5.4.5 Darstellung C_2 -symmetrischer Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67a-b

5.4.5.1 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)phenylmethylidenamino]]-[(*R_p*)-2,2'-bismethyl]}ferrocen 67a



Man versetzt eine Lösung von 155 mg des (EE)-Hydrazons **65a** (0.25 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.4 Äq. einer 1.3M sBuLi -Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei $-78^\circ C$ rühren, tropft anschließend 47 μl Methyljodid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das C_2 -symmetrische Hydrazon **67a** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	87 mg (0.13 mmol)	(54% der Theorie)
de:	92%	(^{13}C -NMR n. Chrom.)
DC:	$R_f = 0.45$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	$R_t = 7.0$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^nHept./^iPr.$ = 99:1, 1.0 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -105.0$	($c = 0.20$, $CHCl_3$)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.48 – 1.68 (kB, 6H, β -Ring-CH₂), 1.92 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH), 2.14 (s, 6H, CH₃), 2.36 (m, 2H, NCHH), 2.58 (m, 2H, NCHH), 3.38 (s, 6H, OCH₃), 3.48 (m, 2H, OCHH), 3.66 (m, 2H, OCHH), 3.82 (t, 2H, J = 1.9 Hz, NCH), 4.04 (d, 4H, J = 2.2 Hz, Cp-H), 4.19 (m, 2H, Cp-H), 7.25 – 7.37 (kB, 6H, m -C₆H₅, p -C₆H₅), 7.43 (m, 4H, o -C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz):

δ = 15.80 (C-7), 22.97 (C-13), 26.71 (C-14), 54.67 (C-12), 59.15 (C-17), 65.87 (C-15), 66.47 / 68.53 / 70.68 (C-3, -4, -5), 75.76 (C-16), 83.21 / 83.69 (C-2, -6), 127.17 / 127.63 / 128.57 (C-9, -10, -11), 138.65 (C-8), 150.63 (C-1) ppm.

IR (kapillar):

ν = 3080 (m), 3057 (m), 3022 (m), 2971 (s), 2922 (s), 2875 (s), 2827 (s), 2732 (w), 2245 (w), 1641 (m), 1599 (m), 1577 (m), 1565 (m), 1490 (m), 1459 (vs), 1444 (vs), 1428 (s), 1376 (s), 1352 (s), 1100 (vs), 1038 (s), 1028 (s), 970 (s), 909 (s), 876 (m), 811 (m), 775 (s), 733 (vs), 700 (vs), 671 (m), 648 (m), 623 (w), 594 (m), 581 (m), 509 (s), 481 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

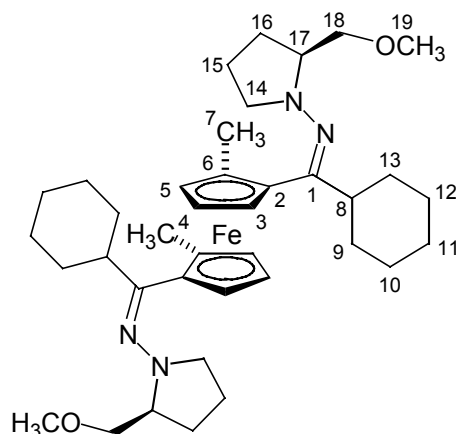
m/z (r.I.%) = 647 (M⁺•, 100), 364 (16), 352 (12), 351 (50), 315 (12), 307 (19), 306 (96), 279 (10), 278 (65), 251 (19), 249 (23), 248 (19), 247 (13), 246 (46), 244 (48), 239 (145), 238 (61), 237 (17), 236 (14), 216 (22), 210 (15), 209 (90), 208 (14), 203 (33), 188 (61), 182 (14), 180 (32), 165 (13), 160 (12), 153 (11), 149 (23), 135 (28), 134 (CH₃C₅H₃Fe⁺, 30), 133 (11), 125 (13), 123 (14), 121 (CpFe⁺, 11), 111 (13), 104 (12), 97 (19), 95 (10), 85 (20), 84 (12), 83 (30), 82 (16), 81 (12), 79 (20), 77 (27), 73 (10), 71 (32), 70 (29), 69 (24), 67 (11), 60 (14), 57 (58), 56 (29), 55 (38), 46 (24), 45 (43).

HR-MS: C₃₈H₄₆FeN₄O₂

ber.: 646.29701

gef.: 646.29707

5.4.5.2 [1,1'-Bis{*N*-[(*Z*)-cyclohexylmethylidenamino]-*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]}]-[(*S_p*)-2,2'-Bismethyl]ferrocen **67b**



Man versetzt eine Lösung von 158 mg des (*ZZ*)-Hydrazons **65b** (0.25 mmol) in 10 ml abs. THF mit 4.8 Äq. einer 1.3M ^sBuLi-Lösung in Cyclohexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 94 µl Methyljodid (6.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) kann das C₂-symmetrische Hydrazon **67b** als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	49 mg (0.07 mmol)	(30% der Theorie)
de:	85%	(¹³ C-NMR, Rohprodukt)
DC:	R _f = 0.45	(Pentan/Ether = 9:1)
HPLC :	R _t = 3.5 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 410.8	(c = 1.20, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	158°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.28 – 2.25 (kB, 30H, (CH₂)₅ und β-Ring-CH₂), 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.62 (m, 2H, NCHH), 3.08 (tt, 2H, *J* = 11.5/3.0 Hz, N=C-CH), 3.24 (s, 6H, OCH₃), 3.38 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz, NCH), 3.68 (m, 2H, NCHH), 3.80 (dd, 2H, *J* = 8.5/3.9 Hz, OCHH), 3.93 (m, 2H, Cp-*H*), 4.04 (m, 2H, Cp-*H*), 4.12 (m, 2H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 15.38 (C-7), 23.31 (C-15), 26.68 / 27.29 / 27.45 / 27.62 (C-10, -11, -12, -16), 31.55 (C-9), 35.49 (C-13), 49.41 (C-8), 54.02 (C-14), 58.87 (C-19), 67.17 (C-17), 70.09 / 71.58 / 71.88 (C-3, -4, -5), 74.56 (C-18), 83.24 (C-2), 89.58 (C-6), 155.67 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

ν = 2920 (vs), 2871 (s), 2853 (s), 1589 (w), 1449 (s), 1383 (m), 1308 (w), 1278 (w), 1261 (w), 1237 (w), 1195 (m), 1175 (m), 1117 (s), 1096 (m), 1051 (m), 1015 (m), 986 (m), 972 (m), 955 (m), 877 (m), 824 (m), 757 (w), 690 (m), 488 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 661 ($\text{M}^{+}+2$, 11), 659 ($\text{M}^{+}+1$, 70), 658 (M^{+} , 76), 358 (23), 357 (100), 347 (13), 312 (22), 250 (18), 248 (26), 244 (14), 243 (18), 238 (11), 228 (21), 216 (20), 188 (19), 135 (14), 134 (11), 70 (15), 55 (14).

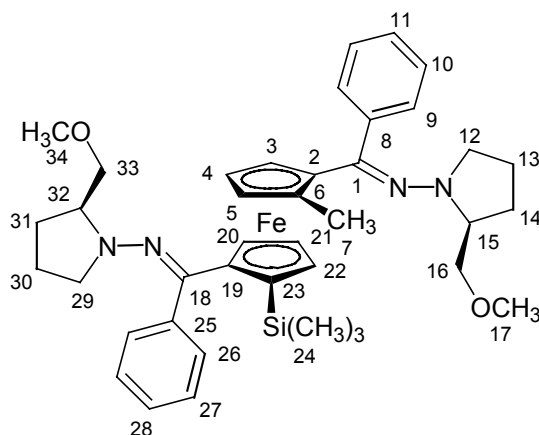
HR-MS: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{FeN}_4\text{O}_2$

ber.: 658.39091

gef.: 685.39094

5.4.6 Darstellung disubstituierter Ferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 67c-j

5.4.6.1 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino]}}-{(*R*_p)-2-methyl-(*S*_p)-2'-(1,1,1-trimethylsilyl)}ferrocen 67c



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 100 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66e** (0.16 mmol) in 10 ml abs. THF mit 1.5 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 47 µl Trimethylsilylchlorid (2.4 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67c** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	66 mg (0.09 mmol)	(59% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR n. Chrom.)
DC:	R _f = 0.55	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 4.6 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -611.6$	(c = 0.47, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.60 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.39 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.45 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 1.58 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.89 (m, 2H, N(CH₂)₂CH₂ *cis* zu NCH), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.53 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.69 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 2.78 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 3.22 (s, 3H, OCH₃), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.28 (m, 1H, OCHH), 3.44 (m, 1H, OCHH), 3.63 (m, 1H, NCH), 3.68 (dd, 1H, *J* = 9.1/3.9 Hz, OCHH), 3.75 (dd, 1H, *J* = 9.1/3.9 Hz, OCHH), 3.93 (m, 1H, NCH), 4.05 (m, 1H, Cp-*H*), 4.14 (m, 1H, Cp-*H*), 4.21 (m, 2H, Cp-*H*), 4.29 (m, 1H, Cp-*H*), 4.45 (m, 1H, Cp-*H*), 7.07 – 7.15 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.40 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 7.58 (m, 2H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 1.89 (C-24), 16.99 (C-7), 23.18 / 23.76 (C-13, -30), 27.20 / 27.76 (C-14, -31), 55.09 / 56.12 (C-12, -29), 58.93 (C-17, -34), 65.73 / 66.94 / 69.08 / 72.57 / 75.04 / 76.74 (C-3, -4, -5, -20, -21, -22), 68.87 (C-15, -32), 76.11 / 76.54 (C-16, -33), 82.77 (C-2, -19), 84.76 / 92.10 (C-6, -23), 127.04 / 127.41 / 128.67 / 128.89 / 129.15 (C-9, -10, -11, -26, -27, -28), 139.25 / 139.50 (C-8, -25), 151.35 / 152.69 (C-1, -18) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl₃):

ν = 3082 (m), 3056 (m), 2951 (s), 2923 (s), 2874 (s), 2826 (m), 1565 (w), 1490 (m), 1458 (m), 1445 (s), 1382 (m), 1345 (m), 1321 (w), 1279 (m), 1241 (s), 1199 (s), 1150 (s), 1111 (s), 1075 (s), 1019 (m), 970 (m), 924 (m), 901 (m), 859 (m), 833 (vs), 772 (s), 757 (s), 723 (m), 698 (s), 629 (w), 594 (w), 578 (w), 512 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

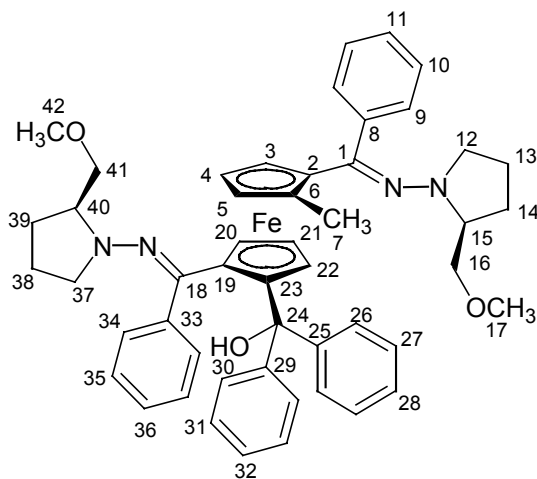
m/z (r.I.%) = 707 (19), 706 (M⁺+2, 26), 704 (M⁺, 100), 364 (21), 307 (13), 306 (13), 238 (26), 188 (12).

HR-MS: C₄₀H₅₂FeN₄O₂Si

ber.: 704.32089

gef.: 704.32079

5.4.6.2 [1,1'-Bis{N-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-N-[(*E*)-phenyl-methylidenamino]}}-{(*R_p*)-2-methyl-(*S_p*)-2'-[diphenyl(hydroxy)methyl]}ferrocen 67d



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 154 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66e** (0.24 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in

Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 118 mg Benzophenon (2.7 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67d** als orangefarbener Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	150 mg (0.18 mmol)	(77% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR n. Chrom.)
DC:	$R_f = 0.11$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	$R_t = 10.9 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -717.8$	(c = 0.56, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	66°C	

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.20 - 1.40$ (kB, 6H, β -Ring- CH_2), $1.45 - 1.59$ (kB, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *trans* zu NCH), 1.65 (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH), 1.81 (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH), 1.89 (s, 3H, CH_3), 2.35 (m, 1H, NCHH), 2.53 (m, 1H, NCHH), 2.70 (m, 2H, NCHH), 3.04 (s, 3H, OCH_3), 3.19 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (dd, 1H, $J = 9.1/2.4 \text{ Hz}$, OCHH), 3.61 (m, 1H, OCHH), 3.70 (dd, 1H, $J = 9.1/3.8 \text{ Hz}$, OCHH), 3.75 (dd, 1H, $J = 9.1/3.9 \text{ Hz}$, OCHH), 3.98 (m, 1H, NCH), 4.14 (m, 1H, Cp-H), 4.25 (m, 1H, Cp-H), 4.28 (m, 1H, Cp-H), 4.43 (m, 1H, Cp-H), 5.18 (m, 1H, Cp-H), $7.00 - 7.17$ (kB, 12H, *m*- C_6H_5 , *p*- C_6H_5), $7.21 - 7.47$ (kB, 6H, *o*- C_6H_5), 7.90 (br. s, 2H, $\text{C}^9\text{-H}$), 9.14 (s, 1H, OH) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.95$ (C-7), $22.85 / 23.31$ (C-13, -38), $26.93 / 27.24$ (C-14, -39), $55.16 / 56.10$ (C-12, -37), $58.52 / 58.94$ (C-17, -42), $66.43 / 66.80$ (C-15, -40), $72.36 / 72.84 / 75.40 / 76.14 / 77.61 / 79.55$ (C-3, -4, -5, -20, -21, -22), 74.28 (C-16), $76.04 / 79.01 / 83.64 / 86.51$ (C-2, -6, -19, -23), $126.33 / 126.50 / 127.22 / 127.49 / 128.30 / 128.76 / 129.07$ (C-9, -10, -11, -26, -27, -28, -30, -31, -32, -34, -35, -36), $139.02 / 139.28$ (C-8, -33), $147.54 / 151.31$ (C-1, -18) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

$\nu = 3752$ (w), 3676 (m), 3654 (m), 3432 (s), 3056 (s), 3025 (s), 2922 (s), 2871 (vs), 2188 (m), 1596 (m), 1489 (m), 1445 (s), 1384 (s), 1347 (s), 1281 (m), 1226 (s), 1179 (s), 1114 (vs), 1029 (s), 971 (s), 905 (s), 824 (m), 756 (s), 701 (vs), 516 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

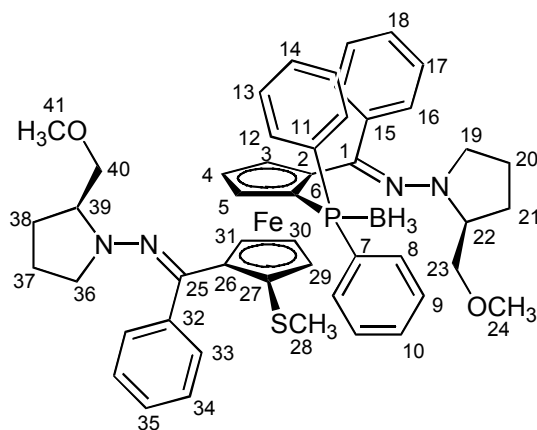
m/z (r.I.%) = 814 ($\text{M}^{+\bullet}$, 3), 446 (35), 407 (20), 406 (96), 405 (20), 402 (30), 401 (100), 333 (25), 332 (96), 330 (11), 327 (11), 296 (13), 285 (12), 284 (23), 254 (24), 251 (17), 239 (11), 237 (14), 229 (42), 228 (77), 227 (29), 226 (15), 202 (14), 182 (19), 149 (19), 105 (27), 97 (13), 83 (18), 81 (12), 79 (30), 77 (32), 74 (11), 72 (14), 70 (21), 69 (20), 68 (10), 61 (12), 57 (12), 55 (34).

HR-MS: $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{FeN}_4\text{O}_3$

ber.: 814.35453

gef.: 814.35468

5.4.6.3 [[(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)]-[1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino]}]-{(*S_p*)-2'-methylsulfanyl}]ferrocen 67e



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 0.82 g des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66g** (1.00 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in

Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 0.27 ml Dimethyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazone **67e** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	0.57 mg (0.66 mmol)	(66% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.12	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 7.1 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 260.0	(c = 0.40, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz):

δ = 1.36 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.50 (s, 3H, SCH₃) 1.60 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.84 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.41 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.59 (m, 1H, NCHH *cis* zu NCH), 2.65 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 2.94 (m, 1H, OCHH), 3.02 (s, 3H, OCH₃), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 3.58 (dd, 1H, *J* = 9.7/7.7 Hz, OCHH), 3.71 (m, 1H, OCHH), 3.85 (m, 1H, NCH), 3.94 (dd, 1H, *J* = 9.7/3.6 Hz, OCHH), 4.11 (m, 1H, Cp-*H*), 4.32 (m, 1H, Cp-*H*), 4.35 (m, 1H, Cp-*H*), 4.48 (m, 1H, Cp-*H*), 4.77 (m, 1H, Cp-*H*), 5.04 (m, 1H, Cp-*H*), 6.95 – 7.13 (kB, 12H, *p*-C₆H₅, *m*-C₆H₅), 7.29 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 7.52 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 7.74 (m, 2H, *o*-C₆H₅ (P)), 8.05 (m, 2H, *o*-C₆H₅ (P)) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 15.91 (C-28), 23.43 / 24.36 (C-20, -37), 26.86 / 27.11 (C-21, -38), 55.28 / 57.06 (C-19, -36), 58.66 / 59.08 (C-24, -41), 65.10 / 66.61 / 69.47 / 70.57 / 74.51 / 76.36 / 77.92 / 79.66 (C-3, -4, -5, -22, -29, -30, 31, -39), 75.35 / 75.58 (C-23, -40), 85.77 / 85.52 / 90.51 / 90.59, (C-2, -6, -26, -27), 127.41 / 128.21 / 129.34 / 129.54 / 130.02 / 130.43 (C-8, -9, -10, -12, -13, -14, -16, -17, -18, -33, -34, -35), 132.43 (d) / 135.24 (d) (C-7, -11), 138.40 / 139.52 (C-15, -32), 140.77 / 146.26 (C-1, -25) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.47$ (s) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3058$ (w), 3004 (m), 2958 (m), 2925 (m), 2854 (m), 2389 (w), 1438 (m), 1384 (m), 1346 (w), 1216 (m), 1105 (m), 1072 (m), 1021 (w), 757 (vs), 699 (m), 668 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

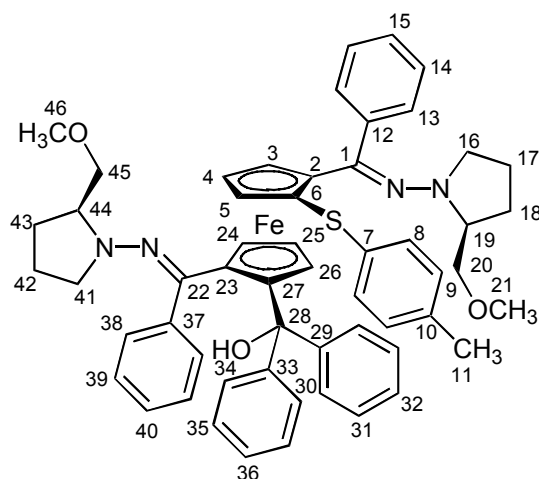
m/z (r.I.%) = 737 (20), 735 (51), 734 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 100), 407 (17), 406 (59), 384 (10), 383 (38), 369 (11), 368 (48), 345 (19), 338 (11), 310 (10), 303 (19), 280 (12).

Elementaranalyse $\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{FeBN}_4\text{PO}_2\text{S}$ (862.703):

ber.: C = 68.22 H = 6.54 N = 6.49

gef.: C = 68.24 H = 6.68 N = 6.26

5.4.6.4 [1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino]}}-{(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanyl-(*S_p*)-2'-[diphenyl(hydroxy)methyl]}ferrocen **67f**



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 220 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66h** (0.30 mmol) in 5 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in

Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 219 mg Benzophenon (4.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67f** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	271 mg (0.30 mmol)	(99% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.08	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 6.6 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = – 260.0	(c = 0.40, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.01 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.20 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.37 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.54 (m, 1H, NCH), 1.74 (s, 3H, C₆H₄-CH₃), 2.14 – 2.33 (kB, 4H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH, NCHH *cis* zu NCH), 2.46 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 2.76 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 3.16 (m, 2H, OCHH), 3.58 (m, 2H, OCHH), 3.63 (m, 1H, NCH), 3.94 (m, 1H, Cp-H), 4.08 (m, 1H, Cp-H), 4.12 (m, 1H, Cp-H), 4.16 (m, 1H, Cp-H), 4.29 (m, 1H, Cp-H), 4.47 (m, 1H, Cp-H), 6.51 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz, C⁸-H), 6.72 – 6.98 (kB, 15H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅, C⁹-H), 7.20 (br.d, 2H, *J* = 8.3 Hz, *o*-C₆H₅), 7.24 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz, *o*-C₆H₅), 7.37 (d, 2H, *J* = 6.7 Hz, *o*-C₆H₅), 7.55 (br. s, 2H, *o*-C₆H₅), 8.15 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 19.57 (C-11), 21.89 / 22.27 / 25.76 / 25.85 (C-17, -18, -42, -43), 54.26 / 55.22 (C-16, -41), 57.26 / 57.64 (C-21, -46), 65.13 / 65.25 / 69.75 / 70.14 / 72.89 / 73.26 / 74.13 / 74.86 (C-3, -4, -5, -19, -24, -25, -26, -44), 76.50 / 77.52 (C-20, -45), 81.48 / 88.62 (C-6, -27), 89.10 / 90.74 (C-2, -23), 97.78 (C-28), 125.27 / 125.33 / 125.75 / 125.90 / 127.35 / 127.56 / 127.88 / 128.36 / 128.47 / 129.47 (C-8, -9, -13, -14, -15, -30, -31, -32, -34, -35, -36, -38, -39, -40), 134.09 / 134.52 (C-7, -10), 137.89 / 142.11 (C-1, -22), 146.47 / 149.66 / 156.72 / 158.95 (C-12, -29, -33, -37) ppm.

Die übrigen Aromatsignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3904$ (w), 3884 (w), 3855 (w), 3748 (w), 3445 (vs), 2925 (s), 2868 (s), 1719 (m), 1637 (m), 1491 (m), 1445 (m), 1384 (m), 1344 (w), 1279 (w), 1226 (w), 1116 (s), 1028 (m), 900 (w), 826 (w), 756 (m), 701 (s), 505 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

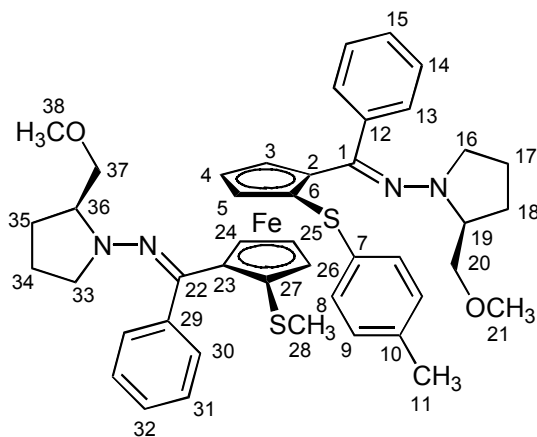
m/z (r.I.%) = 924 ($\text{M}^{+\bullet}$, 1), 923 ($\text{M}^{+\bullet} - 1$, 1), 520 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{SO}$, 25), 476 (10), 447 (16), 406 (21), 403 (14), 401 (41), 332 (30), 291 (14), 229 (15), 228 (18), 227 (10).

Elementaranalyse $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{FeN}_4\text{O}_3\text{S}$ (924.019):

ber.: C = 72.79 H = 6.44 N = 6.06

gef.: C = 72.77 H = 6.46 N = 5.86

5.4.6.5 [1,1'-Bis{N-[(2S)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolyl]-N-[(E)-phenylmethylidenamino]}]-{(S_p)-2-(4-methylphenyl)sulfanyl -(S_p)-2'-methylsulfanyl}ferrocen 67g



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 259 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66h** (0.35 mmol) in 5 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 0.10 ml

Dimethyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67g** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	245 mg (0.31 mmol)	(89% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.22	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 5.3 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = - 332.9	(c = 0.50, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.35 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.65 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.87 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 1.97 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.06 (s, 3H, C₆H₄-CH₃), 2.16 (s, 3H, SCH₃) 2.38 (m, 2H, NCHH *cis* zu NCH), 2.80 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 3.44 (m, 1H, OCHH), 3.66 (m, 2H, OCHH), 3.78 (dd, 1H, *J* = 9.1/3.6 Hz, OCHH), 4.02 (m, 2H, NCH), 4.05 (br. s, 4H, Cp-H), 4.12 (m, 1H, Cp-H), 4.16 (m, 1H, Cp-H), 6.90 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz, C₆H₄), 7.02 – 7.11 (kB, 2H, *p*-C₆H₅), 7.22 (m, 4H, *m*-C₆H₅), 7.50 (br.d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄), 7.77 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz, *o*-C₆H₅), 7.84 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 16.79 (C-28), 21.03 (C-11), 23.64 / 23.76 (C-17, -34), 27.32 / 27.52 (C-18, -35), 55.88 / 56.18 (C-16, -33), 58.99 / 59.18 (C-21,-38), 65.89 / 66.75 / 67.21 / 67.47 / 68.77 / 72.57 / 73.16 / 73.53 (C-3, -4, -5, -19, -24, -25, -26, -36), 75.79 / 76.17 (C-20, -37), 84.09 / 88.16 (C-6, -27), 88.35 / 90.34 (C-2, -23), 128.22 / 129.77 (C-13, -14, -15, -30, -31, -32), 130.09 / 131.89 (C-8, -9), 135.55 / 136.11 (C-7, -10), 138.21 / 138.46 (C-12, -29), 144.47 / 144.62 (C-1, -22) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl₃):

ν = 3056 (w), 2972 (m), 2922 (m), 2873 (m), 2829 (m), 1565 (w), 1492 (m), 1447 (m), 1388 (m), 1343 (w), 1331 (w), 1299 (w), 1279 (w), 1262 (w), 1217 (w), 1199 (m), 1153 (m), 1114 (m), 1091 (m), 1073 (m), 1019 (m), 969 (w), 892 (w), 812 (m), 757 (vs), 726 (m), 702 (m), 667 (m), 508 (m), 485 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

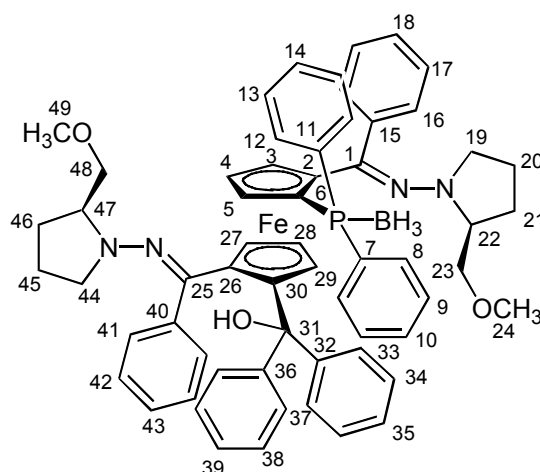
m/z (r.I.%) = 789 (22), 788 (M⁺+1, 52), 787 (M⁺, 100), 460 (21), 459 (63), 483 (26), 369 (12), 368 (44), 348 (19), 346 (19), 345 (15), 338 (17), 323 (10), 280 (18), 260 (14), 256 (10), 255 (10), 243 (11), 242 (30), 235 (13), 184 (10), 170 (19), 157 (10), 57 (21), 55 (14), 45 (18).

Elementaranalyse C₄₄H₅₀FeN₄O₂S₂ (786.883):

ber.: C = 67.16 H = 6.40 N = 7.12

gef.: C = 67.46 H = 6.87 N = 6.62

5.4.6.6 [[(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)]-[1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino]}}-{(*S_p*)-2'-[diphenyl(hydroxy)methyl]}}]ferrocen **67h**



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 245 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66i** (0.30 mmol) in 5 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in

Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 149 mg Benzophenon (2.5 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 2:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67h** als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	216 mg (0.22 mmol)	(72% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.13	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	R _t = 7.9 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -1039.8$	(c = 0.52, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	126°C	

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.38 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.56 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 1.72 (m, 2H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.28 (m, 2H, NCHH *cis* zu NCH), 2.39 (m, 2H, NCHH *trans* zu NCH), 2.55 (m, 2H, OCHH), 2.75 (m, 2H, OCHH), 2.95 (s, 3H, OCH₃), 3.12 (s, 3H, OCH₃), 3.23 (m, 1H, NCH), 3.41 (m, 1H, NCH), 3.77 (m, 1H, Cp-H), 4.32 (m, 1H, Cp-H), 4.44 (m, 1H, Cp-H), 5.09 (m, 1H, Cp-H), 5.14 (m, 1H, Cp-H), 5.24 (m, 1H, Cp-H), 6.95 – 7.35 (kB, 30H, C₆H₅), 8.15 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 23.21 / 23.70 (C-20, -45), 26.30 / 26.64 (C-21, -46), 55.45 / 56.64 (C-19, -44), 58.44 / 58.74 (C-24, -49), 64.49 / 66.60 / 74.92 / 75.87 / 76.58 / 77.11 / 77.21 / 77.73 / (C-3, -4, -5, -22, -27, -28, 29, -47), 71.14 / 73.36 (C-23, -48), 81.57 / 85.21 / 85.65 / 96.34 (d) (C-2, -6, -26, -30), 100.53 (C-31), 126.36 / 126.56 / 126.91 / 127.15 / 127.27 / 127.42 / 127.58 / 127.65 / 127.81 / 127.93 / 128.05 / 128.95 / 129.49 / 130.49 / 131.91 / 132.00 / 133.07 / 133.16 (C-8, -9, -10, -12, -13, -14, -16, -17, -18, -33, -34, -35, -37, -38, -39, -41, -42, -43), 137.63 / 138.10 (C-7, -11), 141.52 / 145.83 (C-1, -25), 145.87 / 147.93 / 149.40 / 160.90 (C-15, -32, -36, -40) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.12$ (s) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -35.75$ (s) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3057$ (m), 3002 (m), 2968 (s), 2925 (m), 2874 (m), 2827 (m), 2393 (m), 2350 (m), 1598 (w), 1559 (m), 1489 (m), 1446 (s), 1437 (s), 1385 (m), 1347 (m), 1322 (m), 1284 (m), 1261 (m), 1218 (m), 1198 (m), 1165 (m), 1105 (s), 1059 (s), 1027 (m), 1002 (m), 971 (w), 953 (w), 903 (m), 829 (m), 801 (m), 755 (vs), 699 (vs), 667 (m), 635 (m), 614 (w), 527 (m), 495 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

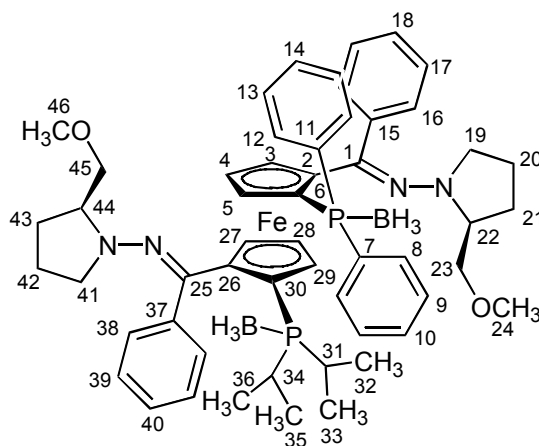
m/z (r.I.%) = 870 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NOB}$, 16), 520 (16), 519 (50), 446 (20), 424 (15), 407 (15), 406 (65), 405 (14), 402 (22), 401 (74), 388 (13), 353 (12), 352 (29), 351 (22), 333 (24), 332 (80), 285 (22), 284 (18), 254 (18), 239 (10), 230 (15), 229 (76), 228 (80), 227 (30), 226 (26), 215 (11), 202 (22), 186 (14), 183 (16), 182 (49), 181 (14), 171 (11), 170 (13), 168 (10), 152 (14), 105 (100), 98 (11), 97 (21), 85 (13), 83 (20), 82 (17), 77 (55), 71 (23), 70 (37), 60 (16), 57 (29), 55 (19), 45 (29).

Elementaranalyse $\text{C}_{61}\text{H}_{64}\text{FeBN}_4\text{PO}_3$ (998.830):

ber.: C = 73.35 H = 6.46 N = 5.61

gef.: C = 73.08 H = 6.48 N = 5.25

5.4.6.7 [(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)-(*S_p*)-2'-(1-boranato-1,1-diisopropylphosphino)]-[1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino}]]ferrocen **67i**



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 245 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66i** (0.30 mmol) in 5 ml entgastem THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M *n*BuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 100 mg Diisopropylphosphinchlorid (2.2 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird nun auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M BH₃·DMS-Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67i** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	241 mg (0.26 mmol)	(85% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.14	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 6.7 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 370.0	(c = 0.34, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.51 (dd, 3H, ³J_{HP} = 14.6/7.1 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 0.90 (dd, 3H, ³J_{HP} = 13.6/7.4 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.02 (dd, 3H, ³J_{HP} = 13.6/7.0 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.27 (dd, 3H, ³J_{HP} =

15.8/7.3 Hz, $P(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.49 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.67 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *trans* zu NCH), 1.88 (sept, 1H, $J = 6.3$ Hz, $P(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.38 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH, NCHH *cis* zu NCH), 2.48 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 2.61 (m, 1H, NCHH *trans* zu NCH), 2.76 (sept, 1H, $J = 6.4$ Hz, $P(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3.06 (s, 3H, OCH_3), 3.24 (m, 2H, OCHH), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 3.36 (m, 2H, OCHH), 3.47 (m, 2H, NCH), 4.22 (m, 1H, Cp-*H*), 4.36 (m, 1H, Cp-*H*), 4.39 (m, 1H, Cp-*H*), 4.57 (m, 1H, Cp-*H*), 4.89 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.38 (m, 1H, Cp-*H*), 7.18 – 7.37 (kB, 12H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5), 7.44 (m, 6H, *o*- C_6H_5), 7.75 (m, 2H, *o*- C_6H_5 (P)) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 16.79 / 16.82 / 17.34 / 18.11$ (C-31, -32, -35, -36), 22.43 / 23.01 (C-20, -42), 23.31 / 23.37 (C-31, -34), 25.50 / 26.26 (C-21, -43), 54.42 / 55.47 (C-19, -41), 57.43 / 57.79 (C-24, -46), 63.97 / 65.15 (C-22, -44), 66.89 / 69.48 (C-2, -26), 73.69 / 75.18 (C-23, -45), 73.43 / 74.69 / 74.94 / 76.28 / 77.42 / 78.58 (C-3, -4, -5, -27, -28, -29), 93.75 (d) / 94.17 (d) (C-6, -30), 126.23 / 127.35 / 128.14 / 128.40 / 128.67 / 129.59 (C-8, -9, -10, -12, -13, -14), 131.06 (d) / 133.70 (d) (C-7, -11), 134.61 / 137.98 (C-15, -37), 138.22 / 143.54 (C-1, -25) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.03$ ($P((\text{C}_6\text{H}_5)_2)$), 35.49 ($P(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$) ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -35.98, -41.16$ ppm.

IR (kapillar):

$\nu = 3078$ (m), 3057 (m), 2966 (m), 2929 (m), 2873 (m), 2827 (m), 2385 (m), 2241 (m), 1564 (m), 1486 (m), 1461 (m), 1438 (m), 1385 (m), 1367 (w), 1346 (m), 1322 (m), 1283 (m), 1260 (m), 1199 (m), 1105 (m), 1020 (m), 971 (w), 911 (m), 832 (m), 802 (m), 775 (m), 732 (m), 698 (m), 648 (m), 614 (w), 590 (w), 525 (m), 494 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

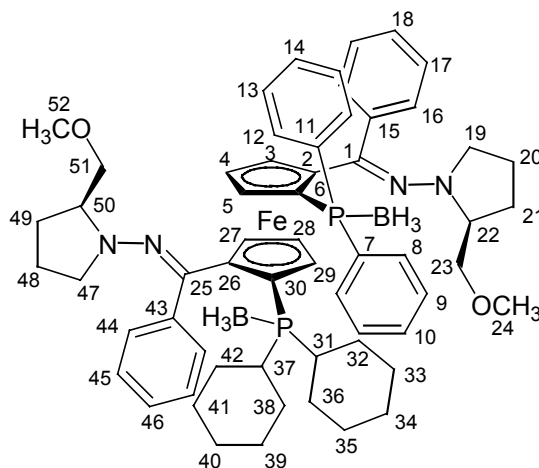
m/z (r.I.%) = 819 (10), 818 ($M^+ - C_6H_{15}NOB$, 21), 806 (23), 804 (67), 521 (14), 418 (31), 408 (20), 407 (28), 406 (100), 352 (16), 350 (10), 345 (14), 305 (12), 296 (21), 284 (11), 254 (35), 246 (19), 198 (18), 170 (17).

Elementaranalyse $C_{54}H_{70}FeB_2N_4P_2O_2$ (946.587):

ber.: C = 68.52 H = 7.45 N = 5.92

gef.: C = 68.22 H = 7.61 N = 5.69

5.4.6.8 [[(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)-(*S_p*)-2'-(1-boranato-1,1-dicyclohexylphosphino)]-[1,1'-Bis{*N*-[(2*S*)-2-(methoxymethyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolyl]-*N*-[(*E*)-phenylmethylidenamino]}]]ferrocen **67j**



Nach AAV 5.3.4 versetzt man eine Lösung von 245 mg des monosubstituierten (*EE*)-Hydrazons **66i** (0.30 mmol) in 5 ml entgastem THF mit 2.4 Äq. einer 1.6M n BuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 151 mg Dicyclohexylphosphinchlorid (2.2 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird nun auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $BH_3 \cdot DMS$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale disubstituierte Hydrazon **67j** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	268 mg (0.26 mmol)	(87% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.18$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 7.6$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +219.3$	($c = 0.40$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.80 - 1.01$ (kB, 8H, C_6H_{11}), 1.35 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.40 – 1.62 (kB, 10H, C_6H_{11}), 1.72 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH trans}$ zu NCH), 1.90 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH cis}$ zu NCH), 2.19 (m, 2H, C_6H_{11}), 2.49 (m, 2H, C_6H_{11}), 2.61 (m, 1H, NCHH cis zu NCH), 2.71 (m, 2H, NCHH trans zu NCH), 2.89 (m, 2H, NCHH trans zu NCH), 3.04 (s, 3H, OCH_3), 3.21 (s, 3H, OCH_3), 3.41 (m, 2H, OCHH), 3.79 (m, 2H, NCH), 4.57 (br. s, 1H, Cp-H), 4.66 (br. s, 1H, Cp-H), 4.95 (br. s, 2H, Cp-H), 5.11 (m, 1H, Cp-H), 6.01 (br. s, 1H, Cp-H), 6.94 – 7.27 (kB, 12H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.36 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.52 (d, 2H, $J = 7.4$ Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.73 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$ (P)), 8.03 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$ (P)) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 23.70 / 24.25$ (C-20, -48), 26.26 / 26.33 / 26.80 / 27.09 / 27.15 / 27.23 / 27.31 / 27.43 / 27.56 / 27.65 / 27.92 / 28.51 / 33.63 / 34.05 (C-21, -32, -33, -34, -35, -36, -39, -40, -41, -42, -42, -49), 55.78 / 56.73 (C-19, -47), 58.67 / 59.03 (C-24, -52), 65.26 / 66.66 (C-22, -50), 75.24 / 77.02 (C-23, -51) 74.47 / 74.90 / 75.24 / 77.79 / 77.87 / 78.53 (C-3, -4, -5, -27, -28, -29), 80.92 (d) / 94.77 (d) / 95.06 / 95.02 (C-2, -6, -26, -30), 127.41 / 127.82 / 128.25 / 128.69 / 128.81 / 129.50 / 129.65 / 129.68 / 130.02 / 131.01 / 131.03 (C-8, -9, -10, -12, -13, -14, -16, -17, -18, -44, -45, -46), 132.56 (d) / 134.79 (d) (C-7, -11), 139.03 / 139.25 (C-15, -43), 141.13 / 144.26 (C-1, -25) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6):

$\delta = 18.13$ ($P((\text{C}_6\text{H}_5)_2)$), 30.67 ($P((\text{C}_6\text{H}_{11})_2)$) ppm

IR (KBr):

$\nu = 3691$ (w), 3677 (w), 3652 (w), 3631 (w), 3618 (w), 3590 (w), 3569 (w), 3434 (m), 3055 (m), 3023 (w), 2925 (vs), 2852 (s), 2377 (s), 2345 (m), 2259 (m), 1656 (w), 1561 (m), 1485 (m), 1439 (m), 1382 (w), 1343 (m), 1323 (m), 1281 (m), 1219 (m), 1198 (m), 1109 (s), 1061 (s), 1019 (m), 971 (m), 921 (w), 900 (m), 832 (m), 741 (s), 697 (s), 634 (w), 613 (w), 520 (m), 496 (m), 458 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 900 (23), 899 ($M^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 39), 898 (12), 887 (17), 886 (56), 885 (100), 689 (12), 689 (35), 406 (25), 337 (12), 126 (26), 82 (28).

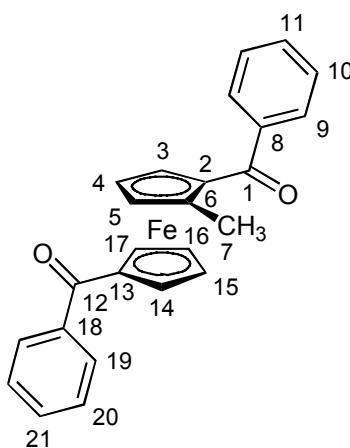
HR-MS: $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{FeN}_4\text{O}_2\text{B}_2\text{P}_2 - \text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NOB}_2\text{P} = \text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{FeN}_3\text{OP}$

ber.: 688.21801

gef.: 688.21842

5.4.7 Darstellung monosubstituierter Bisbenzoylferrocene 42a-e

5.4.7.1 1,1'-Bisbenzoyl-(R_p)-2-methylferrocen 42a



In eine, auf -78°C gekühlte, Lösung von 247 mg des Hydrazons **66e** in 30 ml CH_2Cl_2 , wird unter DC-Kontrolle Ozon eingeleitet (50 l/h, Dauer: 180 s). Überschüssiges Ozon wird

anschließend durch Einleiten von Argon ausgetrieben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, Einengung der Lösung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das planar-chirale Keton **42a** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	147 mg (0.36 mmol)	(92% der Theorie)
ee:	98%	(analyt. HPLC : (S,S)-Welk-01, "Hept./ ⁱ Pr. = 80:20, 1.0 ml/min)
DC:	R _f = 0.19	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 6.6 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 165.1$	(c = 0.42, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	105°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 2.23 (s, 3H, CH₃), 3.98 (m, 1H, Cp-H), 4.10 (m, 1H, Cp-H), 4.12 (m, 1H, Cp-H), 4.15 (m, 1H, Cp-H), 4.29 (m, 1H, Cp-H), 4.76 (m, 1H, Cp-H), 4.79 (m, 1H, Cp-H), 7.02 – 7.14 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.78 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 14.15 (C-7), 71.21 / 73.35 / 73.72 / 74.23 / 75.23 / 75.86 / 76.33 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 78.83 / 80.21 (C-2, -13), 89.93 (C-6), 128.27 / 128.58 / 128.80 (C-9, -10, -19, -20), 131.60 / 131.64 (C-11, -21), 140.36 / 142.46 (C-8, -18), 196.98 / 198.64 (C-1, -12) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl₃):

ν = 3083 (w), 3060 (w), 3014 (m), 2956 (w), 2923 (m), 2852 (w), 1642 (vs), 1598 (m), 1578 (m), 1450 (s), 1417 (s), 1375 (m), 1349 (m), 1314 (m), 1285 (s), 1226 (m), 1178 (m), 1075 (w), 1052 (m), 1027 (m), 887 (m), 854 (m), 799 (m), 757 (s), 730 (s), 699 (s), 668 (m), 494 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

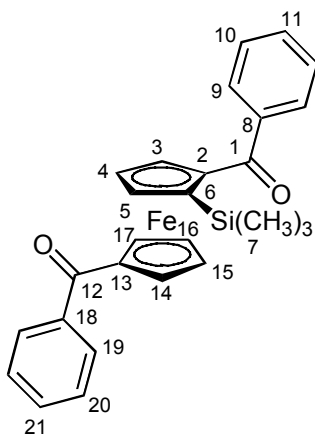
m/z (r.I.%) = 409 ($M^{+\bullet} + 1$, 30), 408 ($M^{+\bullet}$, 100), 303 (26), 165 (10), 153 (13), 133 (13), 56 (11).

Elementaranalyse $C_{25}H_{20}FeO_2$ (408.278):

ber.: C = 73.55 H = 4.94

gef.: C = 73.14 H = 5.40

5.4.7.2 1,1'-Bisbenzoyl-(*S_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)ferrocen **42b**



In eine, auf -78°C gekühlte, Lösung von 173 mg des Hydrazons **66f** in 30 ml CH_2Cl_2 , wird unter DC-Kontrolle Ozon eingeleitet (50 l/h, Dauer: 90 s). Überschüssiges Ozon wird anschließend durch Einleiten von Argon ausgetrieben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, Einengung der Lösung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) kann das planar-chirale Keton **42b** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	116 mg (0.25 mmol)	(99% der Theorie)
ee:	99%	(analyt. HPLC : Daicel OD, "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 1.0 ml/min)
DC:	$R_f = 0.24$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 5.6$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -20.0$ (c = 0.32, CHCl₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 0.45 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 4.26 (m, 2H, Cp-*H*), 4.35 (d, 2H, *J* = 1.9 Hz, Cp-*H*), 4.57 (m, 1H, Cp-*H*), 4.78 (m, 1H, Cp-*H*), 4.93 (m, 1H, Cp-*H*), 7.04 – 7.62 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.72 – 7.85 (kB, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 0.61 (C-7), 72.79 / 73.62 / 74.40 / 74.64 / 76.07 / 78.08 / 81.64 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 77.88 / 79.60 (C-2, -13), 84.62 (C-6), 129.15 / 129.24 / 129.33 (C-8, -9, -10, -19, -20), 131.66 / 131.79 (C-11, -21), 139.81 / 139.89 (C-8, -18), 196.67 / 198.18 (C-1, -12) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl₃):

ν = 3084 (w), 3060 (w), 3012 (w), 2952 (m), 2897 (m), 1643 (vs), 1599 (m), 1578 (m), 1491 (w), 1449 (s), 1424 (m), 1400 (m), 1376 (s), 1329 (s), 1316 (m), 1286 (s), 1247 (s), 1217 (m), 1194 (m), 1176 (m), 1157 (m), 1110 (w), 1082 (m), 1053 (m), 1027 (m), 1009 (m), 955 (w), 884 (m), 834 (vs), 800 (m), 755 (s), 729 (s), 698 (s), 672 (m), 638 (w), 510 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

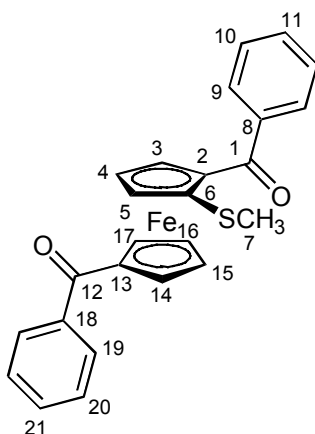
m/z (r.I.%) = 467 (M⁺+1, 17), 466 (M⁺, 48), 452 (31), 451 (100), 225 (16), 197 (13), 141 (13), 133 (16), 105 (12).

HR-MS: C₂₇H₂₆FeO₂Si

ber.: 466.10515

gef.: 466.10513

5.4.7.4 1,1'-Bisbenzoyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocen **42c**



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 266 mg des Hydrazons **66g** (0.40 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%ige wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale Keton **42c** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	148 mg (0.34 mmol)	(84% der Theorie)
ee:	98%	(analyt. HPLC : (<i>S,S</i>)-Welk-01, "Hept./ ⁱ Pr. = 65:35, 1.0 ml/min)
DC:	$R_f = 0.08$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 10.3$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 60.6$	(c = 0.32, CHCl_3)

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.95$ (s, 3H, SCH_3), 4.03 (m, 1H, Cp-*H*), 4.18 (m, 1H, Cp-*H*), 4.26 (br. s, 2H, Cp-*H*), 4.37 (m, 1H, Cp-*H*), 4.78 (m, 1H, Cp-*H*), 4.86 (m, 1H, Cp-*H*), 7.02 – 7.14 (kB, 6H, *m*- C_6H_5 , *p*- C_6H_5), 7.80 (m, 4H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 16.45 (C-7), 71.24 / 71.46 / 73.53 / 73.66 / 75.34 / 76.04 / 77.15 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 77.97 / 80.46 (C-2, -13), 95.85 (C-6), 128.65 / 128.69 (C-9, -10, -19, -20), 131.72 / 131.75 (C-11, -21), 139.84 / 139.96 (C-8, -18), 196.67 / 197.24 (C-1, -12) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (kapillar):

ν = 3085 (w), 3060 (w), 2919 (w), 1742 (w), 1641 (vs), 1598 (m), 1577 (m), 1448 (s), 1423 (s), 1394 (m), 1374 (m), 1334 (s), 1317 (m), 1286 (s), 1261 (s), 1195 (w), 1172 (m), 1075 (w), 1052 (m), 1027 (m), 1014 (m), 954 (w), 873 (m), 854 (m), 814 (m), 799 (m), 730 (s), 699 (s), 673 (m), 520 (m), 502 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

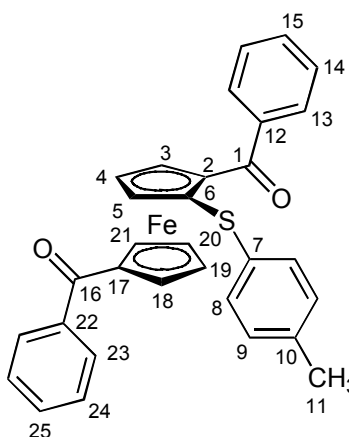
m/z (r.I.%) = 441 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 24), 440 ($\text{M}^{+\bullet}$, 83), 335 (12), 202 (14), 172 (16), 171 (12), 141 (10), 133 (10), 105 (100), 77 (15).

Elementaranalyse $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeO}_2\text{S}$ (440.344):

ber.: C = 68.19 H = 4.58

gef.: C = 68.12 H = 5.04

5.4.7.5 1,1'-Bisbenzoyl-(S_p)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocen 42d



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 222 mg des Hydrazons **66h** (0.30 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%ige wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 5:1) kann das planar-chirale Keton **42d** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	124 mg (0.24 mmol)	(82% der Theorie)
ee:	98%	(analyt. HPLC : (S,S)-Welk-01, "Hept./ ⁱ Pr. = 65:35, 1.0 ml/min)
DC:	$R_f = 0.16$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 6.2$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 17.0$	(c = 0.54, CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.99$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 4.01 (m, 1H, Cp-*H*), 4.29 (m, 1H, Cp-*H*), 4.34 (m, 1H, Cp-*H*), 4.39 (m, 2H, Cp-*H*), 4.88 (m, 2H, Cp-*H*), 6.80 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, C_6H_4), 6.98 – 7.14 (kB, 6H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5), 7.31 (m, 2H, C_6H_4), 7.80 (m, 4H, *o*- C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.45$ (C-11), 72.02 / 73.66 / 74.53 / 74.60 / 75.88 / 77.03 / 77.09 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 79.71 / 80.79 (C-2, -17), 92.54 (C-6), 128.70 / 128.92 / 130.11 / 131.70 (C-13, -14, -15, -23, -24, -25), 131.89 / 132.98 (C-8, -9), 132.70 / 137.46 (C-7, -10), 139.51 / 139.84 (C-12, -22), 196.31 / 196.47 (C-1, -16) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (kapillar):

$\nu = 3084$ (w), 3059 (m), 3025 (w), 2964 (w), 2922 (m), 2866 (w), 2279 (w), 1642 (vs), 1598 (m), 1578 (m), 1492 (m), 1449 (s), 1424 (s), 1375 (s), 1331 (s), 1286 (s), 1262 (s), 1176 (m), 1105 (w), 1075 (m), 1051 (m), 1027 (m), 1006 (m), 954 (w), 873 (m), 854 (m), 813 (m), 729 (s), 698 (s), 674 (m), 501 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

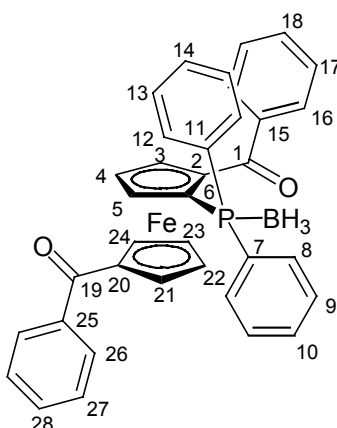
m/z (r.I.%) = 517 ($M^{+\bullet}+1$, 29), 516 ($M^{+\bullet}$, 100), 105 (24).

HR-MS: $C_{31}H_{24}FeO_2S$

ber.: 516.08464

gef.: 516.08470

5.4.7.6 1,1'-Bisbenzoyl-(S_p)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocene **42e**



In eine, auf -78°C gekühlte, Lösung von 360 mg des Hydrazons **66i** in 22 ml CH_2Cl_2 , wird unter DC-Kontrolle Ozon eingeleitet (50 l/h, Dauer: 105 s). Überschüssiges Ozon wird anschließend durch Einleiten von Argon ausgetrieben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, Einengung der Lösung und Filtration über Kieselgel (DCM) kann das planar-chirale Keton **42e** als dunkelrotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	240 mg (0.41 mmol)	(92% der Theorie)
ee:	98%	(analyt. HPLC : (S,S)-Welk-01, "Hept./ i Pr. = 65:35, 1.0 ml/min)
DC:	$R_f = 0.04$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 14.3$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ i Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -113.5$	($c = 0.16$, CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ = 4.41 (s, 1H, Cp-*H*), 4.62 (s, 1H, Cp-*H*), 4.86 (s, 1H, Cp-*H*), 4.92 (m, 3H, Cp-*H*), 5.02 (s, 1H, Cp-*H*), 6.98 – 7.43 (kB, 14H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5 , *o*- C_6H_5), 7.50 – 7.80 (kB, 6H, *o*- C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ = 73.97 / 74.67 / 75.16 / 75.23 / 76.82 / 78.34 / 78.38 (C-3, -4, -5, -21, -22, -23, -24), 79.93 / 80.01 / 84.82 (C-2, -6, -20), 127.92, 128.04, 128.11, 128.14, 128.24, 128.31, 130.71 (C-9, -10, -13, -14, -16, -17, -18, -26, -27, -28), 130.62 (d) / 132.04 (d) (C-8, -12), 132.48(d) / 132.73 (d)(C-7, -11), 137.98 / 138.40 (C-15, -25), 194.74 / 197.10 (C-1, -19) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6):

δ = 19.49 (s) ppm.

IR (CHCl_3):

ν = 3060 (m), 3007 (m), 2928 (w), 2389 (m), 2351 (m), 2260 (w), 2112 (w), 1970 (w), 1907 (w), 1818 (w), 1646 (s), 1599 (m), 1579 (m), 1485 (m), 1450 (m), 1438 (m), 1426 (m), 1377 (m), 1330 (m), 1316 (m), 1286 (s), 1251 (m), 1217 (m), 1197 (m), 1168 (m), 1136 (w), 1105 (m), 1058 (m), 1028 (m), 1011 (m), 1001 (m), 955 (m), 877 (m), 853 (m), 799 (m), 755 (vs), 697 (s), 672 (m), 639 (m), 612 (w), 521 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 592 ($\text{M}^{+\bullet}$, 3), 579 (36), 578 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{BH}_3$, 100), 576 (18), 550 (11), 549 (5), 474 (15), 473 ($578 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 45), 410 (7), 409 (10), 408 (22), 354 (7), 349 (8), 338 (14), 337 (17), 229 (7), 228 (6), 183 (7), 170 (9), 154 (7), 153 (12), 152 (8), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 10), 77 (7).

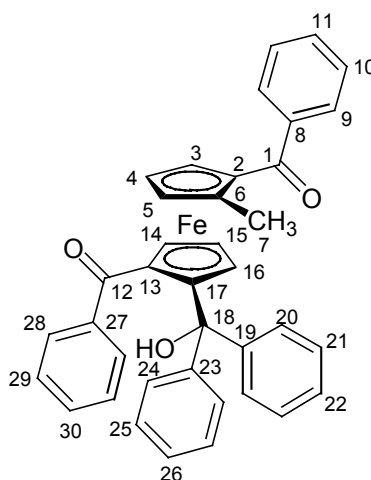
HR-MS: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{FeO}_2\text{BP}$

ber.: 592.14259

gef.: 592.14262

5.4.8 Darstellung disubstituierter Bisbenzoylferrocene 43

5.4.8.1 1,1'-Bisbenzoyl-(*R_p*)-2-methyl-(*R_p*)-2'-(diphenyl(hydroxy)methyl)ferrocen 43a



Eine Lösung von 140 mg des disubstituierten Hydrazons **67d** (0.12 mmol) in 5 ml DME, wird zuerst bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2.1 Äq. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und anschließend mit dest. Wasser (2.5 ml/mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter DC-Kontrolle und unter mehrmaliger Zugabe von insgesamt 4.0 Äq. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Ether verdünnt, mit pH 9-Puffer versetzt und mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO_4 , Einengung der Lösung und anschließender Aufreinigung mittels präparativer HPLC kann das Keton **43a** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	42 mg (0.07 mmol)	(58% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.59$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 7.4 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ i Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -215.1$	(c = 0.27, CHCl_3)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 2.04 (s, 3H, CH₃), 4.02 (dd, 1H, J = 2.8/1.7 Hz, Cp-*H*), 4.10 (m, 1H, Cp-*H*), 4.40 (dd, 1H, J = 2.8/1.7 Hz, Cp-*H*), 4.53 (m, 1H, Cp-*H*), 4.56 (dd, 1H, J = 2.8/1.4 Hz, Cp-*H*), 4.82 (m, 1H, Cp-*H*), 6.80 – 7.80 (kB, 20H, C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 13.86 (C-7), 73.65 / 74.23 / 75.03 / 76.36 / 76.96 / 79.53 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16), 77.13 / 77.26 (C-2, -13), 82.36 / 90.45 (C-6, -17), 106.91 (C-18), 126.83 / 126.91 / 127.41 / 127.48 / 127.52 / 128.57 / 128.57 (C-9, -10, -20, -21, -22, -24, -25, -26, , -28, -29), 131.55 / 131.69 (C-11, -30), 139.60 / 139.81 (C-8, -27), 146.15 / 149.47 (C-19, -23), 197.97 / 202.42 (C-1, -12) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl₃):

ν = 3299 (w), 3060 (w), 3016 (m), 2955 (w), 2918 (m), 2850 (w), 1627 (m), 1598 (m), 1578 (m), 1490 (m), 1449 (s), 1421 (m), 1382 (m), 1339 (m), 1271 (m), 1264 (m), 1218 (m), 1179 (m), 1074 (w), 1044 (w), 1026 (m), 938 (w), 906 (w), 888 (w), 843 (w), 756 (vs), 700 (s), 668 (m), 518 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

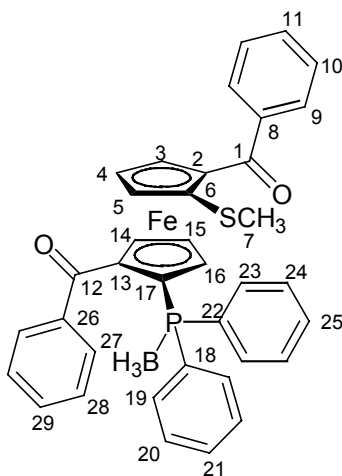
m/z (r.I.%) = 590 (M⁺•, 1), 407 (20), 369 (25), 368 (100), 350 (34), 334 (23), 309 (16), 254 (30), 251 (11), 237 (19), 229 (31), 228 (19), 226 (11), 202 (11), 186 (Fc⁺•, 21), 182 (10), 180 (11), 105 (28), 79 (12), 77 (26), 57 (17), 55 (15).

HR-MS: C₃₈H₃₀FeO₃:

ber.: 590.15443

gef.: 590.15460

5.4.8.2 1,1'-Bisbenzoyl-(*S_p*)-2'-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocen **43b**



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 345 mg des Hydrazons **67e** (0.40 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%ige wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Ether) kann das planar-chirale Keton **43b** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	71 mg (0.11 mmol)	(28% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.27$	(Ether)
HPLC:	$R_t = 24.6 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 1.0 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -576.2$	(c = 0.28, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.74$ (s, 3H, SCH_3) 3.98 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.28 (m, 1H, Cp-*H*), 4.49 (m, 2H, Cp-*H*), 4.67 (m, 1H, Cp-*H*), 5.01 (m, 1H, Cp-*H*), 6.82 – 7.14 (kB, 14H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5 , *o*- C_6H_5), 7.49 (m, 2H, *o*- C_6H_5), 7.88 (m, 4H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.46$ (C-7), 70.42 / 72.05 / 74.20 / 76.02 / 76.16 / 77.50 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16), 77.62 / 94.10 / 94.24 / 94.39, (C-2, -6, -13, -17), 124.95 / 126.12 / 127.84 / 128.19 / 130.11 / 130.40

/ 130.50 (C-9, -10, -11, -19, -20, -21, -23, -24, -25, -27, -28, -29), 130.67 (d) / 130.92 (d) (C-7, -11), 139.06 / 139.81 (C-8, -26), 196.51 / 198.12 (C-1, -12) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6):

$\delta = 26.51$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -4.29$ ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3059$ (w), 3025 (w), 2977 (m), 2921 (w), 1636 (s), 1599 (m), 1577 (m), 1495 (m), 1438 (s), 1425 (m), 1395 (m), 1377 (m), 1334 (m), 1262 (m), 1217 (w), 1195 (m), 1174 (m), 1118 (m), 1101 (m), 1073 (m), 1044 (m), 1029 (m), 1016 (w), 999 (w), 873 (m), 841 (m), 828 (m), 799 (m), 754 (vs), 724 (s), 702 (vs), 675 (m), 666 (m), 565 (s), 531 (m), 483 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

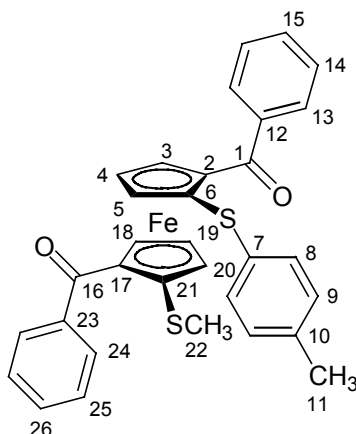
m/z (r.I.%) = 628 ($\text{M}^{+\bullet}$, 11), 627 ($\text{M}^{+\bullet} - 1$, 41), 626 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{BH}$, 100), 612 (30), 611 (71), 580 (27), 579 (62), 457 (16), 411 (14), 410 (25), 357 (22), 356 (81), 355 (15), 354 (15), 280 (10), 279 (49), 277 (17), 229 (10), 228 (10), 216 (29), 217 (11), 203 (10), 202 (65), 201 (47), 183 (18), 155 (30), 154 (12), 153 (25), 152 (22), 139 (12), 125 (11), 105(86), 77 (48).

HR-MS: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{FeBPSO}_2 - \text{BH} = \text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{FePSO}_2$

ber.: 626.11318

gef.: 626.11317

5.4.8.3 1,1'-Bisbenzoyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanyl-(*S_p*)-2'-methylsulfanylferrocene **43c**



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 236 mg des Hydrazons **67g** (0.30 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%ige wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das planar-chirale Keton **43c** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	138 mg (0.25 mmol)	(82% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.17$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 6.3 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -1146.4$	($c = 0.27$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.99$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.20 (s, 3H, SCH_3), 4.08 (q, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$, Cp-*H*), 4.25 (q, 1H, $J = 2.7 \text{ Hz}$, Cp-*H*), 4.38 (m, 1H, Cp-*H*), 4.43 (m, 2H, Cp-*H*), 4.50 (m, 1H, Cp-*H*), 6.86 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, C_6H_4), 6.96 – 7.12 (m, 6H, *p*- C_6H_5 , *m*- C_6H_5), 7.51 (m, 2H, C_6H_4), 7.69 (m, 4H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.48$ (C-22), 20.96 (C-11), 73.33 / 73.65 / 74.11 / 74.23 / 74.32 / 79.18 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20), 77.51 / 81.36 / 93.83 / 97.49 (C-2, -6, -17, -21), 127.12 / 128.55 / 128.89 / 130.12 /

131.56 / 133.14 (C-13, -14, -15, -24, -25, -26), 133.56 / 131.91 (C-8, -9), 133.01 / 137.53 (C-7, -10), 139.47 / 139.89 (C-12, -23), 196.59 / 197.24 (C-1, -16) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3057 (w), 3016 (m), 2963 (w), 2921 (m), 2856 (w), 1637 (vs), 1597 (m), 1577 (m), 1491 (m), 1447 (s), 1423 (s), 1392 (m), 1378 (m), 1333 (s), 1262 (s), 1216 (w), 1195 (w), 1176 (m), 1105 (w), 1074 (m), 1051 (m), 1015 (m), 872 (s), 848 (m), 813 (m), 756 (s), 728 (s), 699 (m), 675 (m), 501 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

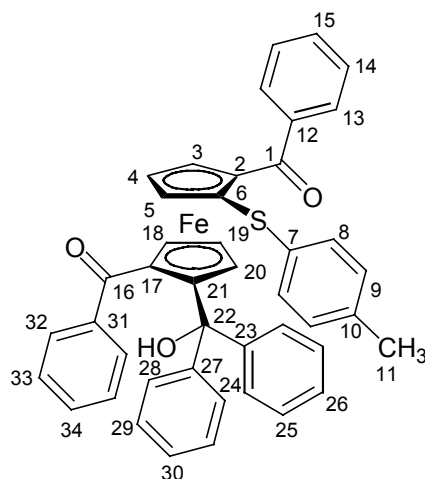
m/z (r.I.%) = 564 (M⁺ + 1, 15), 563 (M⁺, 36), 562 (M⁺ - 1, 100), 392 (17), 292 (20), 229 (10), 216 (15), 172 (10), 171 (11), 105 (C₆H₅CO⁺, 90), 77 (22).

Elementaranalyse C₃₂H₂₆FeO₂S₂ (562.534):

ber.: C = 68.33 H = 4.66

gef.: C = 68.29 H = 5.13

5.4.8.4 1,1'-Bisbenzoyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanyl-(*R_p*)-2'-[diphenyl(hydroxy)-methyl]ferrocen 43d



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 185 mg des Hydrazons **67f** (0.20 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl₃-Lösung und refluxiert

1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das planar-chirale Keton **43d** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	102 mg (0.15 mmol)	(73% der Theorie)
de, ee:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.21	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.8 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = − 807.0	(c = 0.30, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	132°C	

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 2.01 (s, 3H, C₆H₄-CH₃), 4.00 (m, 1H, Cp-*H*), 4.26 (m, 1H, Cp-*H*), 4.40 (m, 1H, Cp-*H*), 4.47 (m, 1H, Cp-*H*), 4.64 (m, 1H, Cp-*H*), 4.74 (m, 1H, Cp-*H*), 6.70 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄), 6.83 – 7.12 (kB, 6H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.24 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄), 7.67 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, *o*-C₆H₅), 7.75 (d, 2H, *J* = 6.7 Hz, *o*-C₆H₅), 8.56 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 19.60 (C-11), 72.67 / 74.30 / 74.34 / 74.53 / 74.79 / 76.01 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20), 78.50 / 79.17 (C-2, -17), 90.29 / 96.79 (C-6, -21), 99.85 (C-22), 126.84 / 126.88 / 127.03 / 127.09 / 127.50 / 127.54 / 128.70 / 128.90 / 130.28 / 130.40 (C-13, -14, -15, -24, -25, -26, -28, -29, -30, -32, -33, -34), 128.65 / 131.30 (C-7, -10), 138.33 / 138.66 / 142.85 / 144.25 (C-12, -23, -27, -31) 196.34 / 194.98 (C-1, -16) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3084 (m), 3060 (m), 3025 (m), 1642 (vs), 1598 (m), 1578 (m), 1493 (s), 1448 (s), 1424 (s), 1378 (m), 1355 (m), 1334 (m), 1301 (w), 1263 (m), 1218 (s), 1178 (m), 1158 (w), 1078 (m), 1052 (m), 1020 (s), 930 (w), 895 (m), 872 (m), 852 (m), 843 (m), 833 (m), 811 (m), 753 (vs), 699 (vs), 673 (m), 637 (w), 618 (w), 499 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

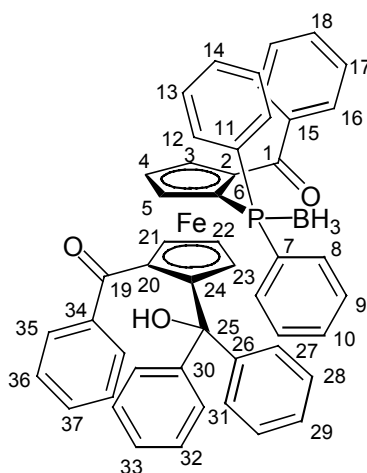
m/z (r.I.%) = 698 ($M^{+\bullet}$, 25), 684 (31), 683 (64), 362 (18), 229 (27), 228 (18), 167 (10), 105 (100).

HR-MS: $C_{44}H_{34}FeO_2S$

ber.: 682.16289

gef.: 682.16297

5.4.8.5 1,1'-Bisbenzoyl-(S_p)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)-(R_p)-2'-[diphenyl(hydroxy)methyl]ferrocen **43e**



In eine, auf -78°C gekühlte, Lösung von 130 mg des Hydrazons **67h** in 12 ml CH_2Cl_2 , wird unter DC-Kontrolle Ozon eingeleitet (50 l/h, Dauer: 90 sec). Überschüssiges Ozon wird anschließend durch Einleiten von Argon ausgetrieben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur, Einengung der Lösung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 2:1) kann das planar-chirale Keton **43e** als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	99 mg (0.13 mmol)	(98% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.21$	(Pentan/Ether = 1:1)
HPLC:	$R_t = 3.3$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 1.0 ml/min)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -540.3$ (c = 0.32, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 175°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.87 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.42 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.58 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.03 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.22 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.50 (br. s, 1H, Cp-*H*), 6.95 – 7.70 (kB, 30H, C₆H₅), 8.26 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 73.56 / 76.41 / 76.80 / 77.79 / 78.93 / 79.22 (C-3, -4, -5, -21, -22, -23), 79.26 / 80.86 / 80.95 / 85.88 (C-2, -6, -20, -24), 107.95 (C-25), 126.00 / 126.49 / 126.73 / 126.97 / 127.27 / 127.43 / 127.62 / 127.78 / 127.97 / 128.07 / 128.12 / 128.20 / 128.40 / 128.57 / 129.15 / 129.56 / 129.75 / 130.33 / 130.45 / 130.73 / 130.91 / 131.95 / 132.02 / 132.11 / 132.49 / 132.76 / 132.86 (C-7, -8, -9, -10, -11, -12, -13, -14, -16, -17, -18, -27, -28, -29, -31, -32, -33, -35, -36, -37), 137.98 / 138.52 / 144.64 / 147.78 (C-15, -26, -30, -34), 194.73 / 202.46 (C-1, -19) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃):

δ = 19.55 ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3321 (s), 3101 (w), 3082 (m), 3058 (m), 3020 (m), 2927 (w), 2453 (m), 2389 (m), 2361 (m), 1962 (w), 1655 (s), 1631 (s), 1597 (m), 1574 (m), 1518 (w), 1489 (m), 1447 (s), 1438 (s), 1407 (m), 1381 (m), 1337 (s), 1258 (s), 1217 (s), 1220 (m), 1171 (m), 1104 (m), 1054 (s), 1041 (m), 1028 (m), 1015 (m), 1001 (m), 938 (m), 909 (m), 892 (w), 878 (m), 862 (m), 846 (s), 797 (m), 754 (vs), 700 (s), 669 (s), 639 (m), 618 (w), 587 (w), 525 (s), 500 (s), 486 (m), 475 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 774 (M⁺•, 1), 335 (25), 334 (80), 257 (14), 230 (19), 229 (100), 228 (36), 227 (16), 226 (22), 202 (10), 105 (61), 77 (25).

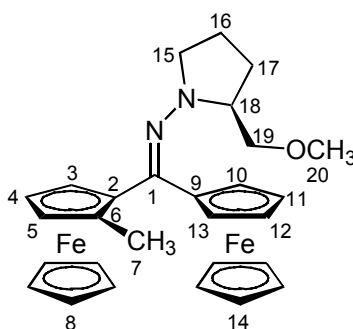
HR-MS: C₄₉H₄₀FeBPO₂

ber.: 774.48387

gef.: 774.48382

5.4.9 Darstellung der monosubstituierter Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazone 70a-h

5.4.9.1 Ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]-(*R_p*)-2-methyl-ferrocenylmethanimin 70a



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M *n*BuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.08 ml Methyljodid (2.4 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70a** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	262 mg (0.50 mmol)	(100% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.80	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 3.8 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), <i>n</i> Hept./ <i>i</i> Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 967.0	(c = 0.53, CHCl ₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.60 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.75 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.02 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.40 (m, 1H, NCHH), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 3.36 (m, 1H, NCHH), 3.48 (m, 1H, OCHH), 3.56 (m, 1H, NCH), 3.73 (dd, 1H, *J* = 8.7/3.7 Hz, OCHH), 3.98 (s, 5H, C₅H₅), 4.08 (m, 3H, Cp-H), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.16 (m, 1H, Cp-H), 4.81 (m, 1H, Cp-H), 4.95 (m, 1H, Cp-H), 5.06 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 15.20 (C-7), 21.82 (C-16), 26.44 (C-17), 53.67 (C-15), 58.10 (C-20), 64.73 (C-18), 66.58 / 67.72 / 68.23 / 68.34 / 69.39 / 70.79 / 71.11 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.98 / 70.03 (C-8, -14), 75.57 (C-19), 79.14 / 85.77 (C-2, -9), 84.04 (C-6), 155.49 (C-1) ppm.

IR (kapillar):

ν = 3093 (m), 2970 (m), 2921 (s), 2873 (s), 2824 (s), 2279 (w), 1458 (m), 1413 (w), 1377 (m), 1342 (w), 1331 (w), 1278 (m), 1233 (m), 1194 (m), 1125 (m), 1107 (vs), 1059 (m), 1029 (m), 1002 (m), 969 (w), 934 (w), 876 (w), 815 (vs), 490 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

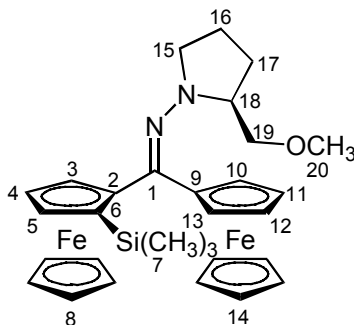
m/z (r.I.%) = 525 (M⁺+1, 41), 524 (M⁺, 100), 523 (12), 459 (19), 414 (11), 411 (22), 410 (78), 408 (10), 346 (15), 344 (11), 343 (11), 318 (15), 199 (16), 129 (13), 121 (28).

HR-MS: C₂₈H₃₂Fe₂N₂O

ber.: 524.12134

gef.: 524.12131

5.4.9.2 Ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]-(*S_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)ferrocenylmethanimin **70b**



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.5 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 0.19 ml Trimethylsilylchlorid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 7:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70b** als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	288 mg (0.49 mmol)	(99% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.85	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 2.3 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 491.6	(c = 0.31, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	158°C	

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.47 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.61 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.75 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.04 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.40 (m, 1H, NCHH), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (m, 2H, NCHH, OCHH), 3.69 (dd, 1H, *J* = 9.2/3.7 Hz, OCHH), 3.90 (m, 1H, NCH), 3.99 (s, 5H, C₅H₅), 4.10 (m, 1H, Cp-*H*), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.23 (m, 1H, Cp-*H*), 4.30 (m, 1H, Cp-*H*), 4.42 (m, 1H, Cp-*H*), 5.08 (m, 1H, Cp-*H*), 5.28 (m, 1H, Cp-*H*), 5.54 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

δ = 0.47 (C-7), 21.79 (C-16), 26.09 (C-17), 53.16 (C-15), 57.05 (C-20), 63.73 (C-18), 66.13 / 66.73 / 66.86 / 68.77 / 69.78 / 70.38 / 71.53 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 67.85 / 68.19 (C-8, -14), 74.62 (C-19), 75.98 / 79.83 (C-2, -9), 89.42 (C-6), 152.17 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

ν = 3094 (m), 2952 (m), 2874 (m), 2826 (m), 1451 (m), 1412 (w), 1242 (m), 1216 (m), 1201 (m), 1149 (m), 1105 (s), 1058 (m), 1003 (m), 926 (m), 821 (vs), 756 (vs), 675 (m), 631 (m), 491 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

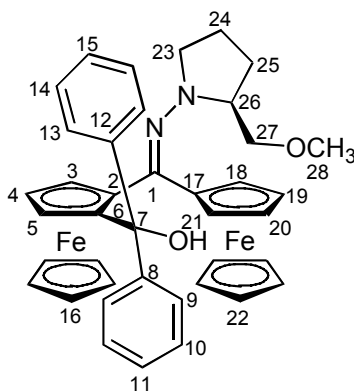
m/z (r.I.%) = 584 ($\text{M}^{\bullet}+2$, 12), 583 ($\text{M}^{\bullet}+1$, 42), 582 ($\text{M}^{\bullet}$, 100), 580 (13), 517 (16), 472 (10), 469 (17), 468 (47).

HR-MS: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{OSi}$

ber.: 582.14522

gef.: 582.14555

5.4.9.3 Ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]-(*S_p*)-2-[diphenyl(hydroxy)methyl]ferrocenylmethanimin **70c**



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 273 mg

Benzophenon (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 5:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70c** als oranger Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	339 mg (0.49 mmol)	(98% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.24	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.1 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 205.6	(c = 0.34, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	58°C	

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 1.40 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.76 (m, 2H, N(CH₂)₂CH₂), 2.32 (m, 1H, NCHH), 2.70 (dd, 1H, *J* = 9.3/6.6 Hz, OCHH), 2.84 (m, 1H, NCHH), 3.04 (dd, 1H, *J* = 9.5/3.4 Hz, OCHH), 3.09 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (m, 1H, NCH), 3.72 (m, 1H, Cp-*H*), 3.94 (m, 2H, Cp-*H*), 4.03 (s, 5H, C₅H₅), 4.13 (m, 1H, Cp-*H*), 4.33 (s, 5H, C₅H₅), 4.59 (m, 1H, Cp-*H*), 4.67 (m, 1H, Cp-*H*), 5.27 (m, 1H, Cp-*H*), 6.98 – 7.30 (kB, 6H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.55 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, *o*-C₆H₅), 7.87 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz, *o*-C₆H₅), 9.29 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 21.36 (C-24), 25.35 (C-25), 54.08 (C-23), 57.33 (C-28), 64.49 (C-26), 64.56 / 66.92 / 67.32 / 68.09 / 70.26 / 70.55 / 73.40 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 68.81 / 70.06 (C-16, -22), 72.84 (C-27), 76.49 / 78.44 / 80.28 (C-2, -6, -17), 100.03 (C-7), 125.15 / 125.57 / 125.97 / 126.15 / 127.25 / 127.44 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15), 147.21 / 149.42 (C-8, -12), 166.01 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3087 (w), 3059 (w), 3007 (m), 2973 (m), 2874 (w), 1447 (w), 1218 (m), 1107 (m), 1087 (w), 1048 (m), 1033 (m), 1003 (w), 820 (m), 757 (vs), 702 (s), 667 (w), 490 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

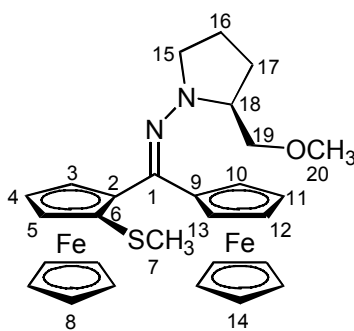
m/z (r.I.%) = 694 ($M^{+•}+2$, 10), 693 ($M^{+•}+1$, 37), 692 ($M^{+•}$, 73), 628 (40), 627 (100), 625 (13), 497 (13), 496 (44), 495 (13), 440 (11), 318 (13), 228 (11).

HR-MS: $C_{40}H_{40}Fe_2N_2O_2$

ber.: 692.178850

gef.: 692.178745

5.4.9.4 Ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethanimin **70d**



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M *n*BuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, tropft anschließend 0.14 ml Dimethyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70d** als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	278 mg (0.50 mmol)	(100% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.53$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.2$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), <i>n</i> Hept./ <i>i</i> Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -470.0$ (c = 0.30, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 50°C

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.64 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.83 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.07 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.14 (s, 3H, SCH₃), 2.45 (m, 1H, NCHH), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (m, 1H, NCHH), 3.62 (m, 1H, OCHH), 3.92 (m, 2H, NCH, OCHH), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 4.06 (m, 1H, Cp-H), 4.11 (s, 5H, C₅H₅), 4.22 (m, 3H, Cp-H), 5.05 (m, 1H, Cp-H), 5.12 (m, 1H, Cp-H), 5.27 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 16.31 (C-7), 22.07 (C-16), 26.45 (C-17), 54.08 (C-15), 58.11 (C-20), 65.29 (C-18), 65.39 / 66.15 / 67.64 / 68.01 / 68.40 / 70.24 / 70.62 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 69.19 / 70.70 (C-8, -14), 75.21 (C-19), 78.37 / 84.63 (C-2, -9), 89.29 (C-6), 152.09 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3094 (m), 2972 (s), 2920 (s), 2873 (s), 2828 (m), 1548 (w), 1458 (m), 1415 (m), 1393 (w), 1328 (m), 1268 (m), 1219 (m), 1106 (s), 1059 (m), 1004 (m), 968 (w), 924 (w), 820 (s), 756 (vs), 667 (m), 490 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

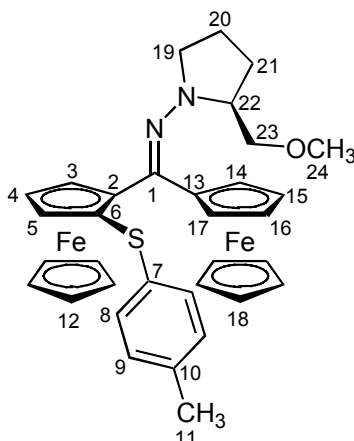
m/z (r.I.%) = 557 (M⁺+1, 29), 556 (M⁺, 100), 554 (14), 491 (10), 443 (11), 442 (38), 428 (11), 427 (39).

Elementaranalyse C₂₈H₃₂Fe₂N₂OS (556.093):

ber.: C = 60.48 H = 5.78 N = 5.04

gef.: C = 60.74 H = 5.91 N = 4.95

5.4.9.5 Ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenylmethanimin **70e**



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 1.02 g des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (2.00 mmol) in 40 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, gibt anschließend 1.48 g Di-p-tolyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70e** als oranger Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	1.26 g (2.00 mmol)	(100% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.62	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.3 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98/2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 302.6	(c = 0.35, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	127°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.66 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.84 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.03 (br. s, 4H, C₆H₄-CH₃, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.54 (m, 1H, NCHH), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (m, 1H, NCHH), 3.61 (m, 1H, OCHH), 3.72 (m, 1H, NCH), 3.88 (br.d, 1H, *J* = 8.0 Hz, OCHH), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 4.06 (m, 3H, Cp-H), 4.09 (s, 1H, Cp-H), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.25 (s, 1H,

Cp-*H*), 5.01 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.05 (m, 1H, Cp-*H*), 6.91 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz, C₆H₄), 7.48 (d, 2H, $J = 7.4$ Hz, C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 20.06$ (C-11), 21.97 (C-20), 26.25 (C-21), 53.97 (C-19), 58.11 (C-24), 66.19 (C-22), 66.32 / 67.80 / 68.31 / 68.82 / 70.53 / 70.79 / 71.35 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 69.13 / 71.22 (C-12, -18), 74.89 (C-23), 78.42 / 85.18 (C-2, -13), 85.77 (C-6), 128.83 / 130.69 (C-8, -9), 134.52 / 135.28 (C-7, -10), 153.42 (C-1) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3905$ (w), 3888 (w), 3676 (m), 3653 (m), 3433 (vs), 3090 (w), 2924 (s), 2868 (s), 2369 (m), 2185 (m), 1739 (m), 1720 (m), 1703 (m), 1636 (m), 1492 (m), 1457 (m), 1384 (m), 1323 (w), 1264 (m), 1182 (w), 1106 (s), 1057 (m), 1004 (m), 922 (w), 812 (s), 489 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

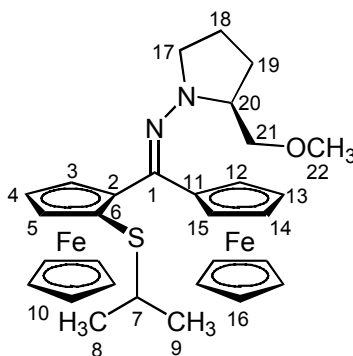
m/z (r.l.%) = 634 (M⁺+2, 13), 633 (M⁺+1, 42), 632 (M⁺, 100), 630 (12), 567 (15), 519 (16), 518 (42), 388 (14).

Elementaranalyse C₃₄H₃₆Fe₂N₂OS (632.125):

ber.: C = 64.60 H = 5.74 N = 4.43

gef.: C = 64.71 H = 5.94 N = 4.63

5.4.9.6 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-isopropylsulfanylferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]methanimin 70f



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml abs. THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M ⁿBuLi-Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei – 78°C rühren, tropft anschließend 2.39 ml Diisopropyldisulfid (3.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 5:1) kann das planar-chirale Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazon **70f** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	281 mg (0.48 mmol)	(96% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.75	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 35.1 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.3 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 127.3	(c = 0.26, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.15 (m, 3H, (CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, (CH(CH₃)₂), 1.71 (m, 2H, N(CH₂)CH₂), 1.87 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.10 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.58 (m, 1H, NCHH), 2.76 (sept, 1H, *J* = 6.9 Hz, (CH(CH₃)₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.44 (m, 1H, NCHH), 3.64 (m, 3H, OCH₂, NCH), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 4.14 (m, 3H, Cp-*H*), 4.28 (s, 5H, C₅H₅), 4.44 (m, 1H, Cp-*H*), 4.66 (m, 1H, Cp-*H*), 4.83 (m, 1H, Cp-*H*), 5.26 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 21.76 (C-18), 22.38 / 22.80 (C-8, -9), 26.36 (C-19), 37.50 (C-7), 53.67 (C-17), 58.09 (C-22), 66.08 (C-20), 66.51 / 67.57 / 68.74 / 68.90 / 70.42 / 71.52 / 72.17 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 68.91 / 71.01 (C-10, -16), 75.03 (C-21), 78.57 / 82.13 (C-2, -11), 89.14 (C-6), 155.34 (C-1) ppm.

IR (kapillar):

$\nu = 3095$ (m), 2960 (vs), 2923 (s), 2866 (s), 2826 (m), 1459 (m), 1381 (m), 1364 (w), 1329 (m), 1259 (m), 1241 (w), 1200 (w), 1153 (m), 1108 (s), 1056 (m), 1003 (m), 925 (m), 818 (vs), 495 (vs) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

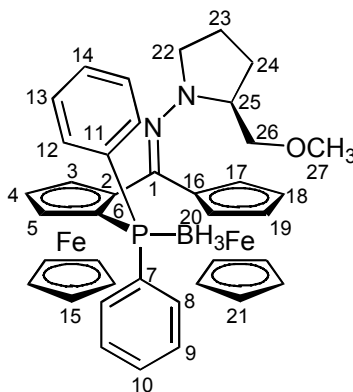
m/z (r.I.%) = 586 ($M^{+}+2$, 12), 585 ($M^{+}+1$, 38), 584 (M^{+} , 100), 582 (13), 476 (12), 428 (52), 427 (90), 425 (11), 363 (36), 272 (20), 216 (15).

HR-MS: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{OS}$

ber.: 584.12471

gef.: 584.12485

5.4.9.7 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocenyl-*N*-[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]methanimin 70g



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml entgastem THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 330 mg Diphenylphosphinchlorid (2.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und

säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazon **70g** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	312 mg (0.44 mmol)	(88% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.46$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 3.8 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -380.8$	($c = 0.37$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	98°C	

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.60$ (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CHH}$), 1.72 (m, 1H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *trans* zu NCH), 2.08 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHH}$ *cis* zu NCH, $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CHH}$), 2.50 (dd, 1H, $J = 8.9/6.1 \text{ Hz}$, NCHH), 2.63 (dd, 1H, $J = 9.2/3.4 \text{ Hz}$, OCHH), 2.93 (m, 1H, NCHH), 3.10 (s, 3H, OCH_3), 3.47 (m, 1H, OCHH), 3.57 (m, 1H, NCH), 3.98 (m, 1H, Cp-H), 4.06 (s, 5H, C_5H_5), 4.12 (m, 2H, Cp-H), 4.21 (m, 1H, Cp-H), 4.41 (s, 5H, C_5H_5), 4.90 (m, 1H, Cp-H), 5.44 (m, 1H, Cp-H), 5.81 (m, 1H, Cp-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6):

$\delta = 24.42$ (C-23), 27.79 (C-24), 57.18 (C-22), 58.82 (C-27), 64.68 (C-25), $68.32 / 68.75 / 70.23 / 71.89 / 72.30 / 72.88 / 72.91$ (C-3, -4, -5, -17, -18, -19, -20), $70.30 / 71.63$ (C-15, -21), 75.44 (C-26), $76.33 / 79.68$ (C-2, -16), 90.42 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.6 \text{ Hz}$, C-6), $127.31 / 127.50$ (C-9, -13), 129.40 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1 \text{ Hz}$), 130.17 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2 \text{ Hz}$, C-10, -14), 132.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.8 \text{ Hz}$), 134.70 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.2 \text{ Hz}$, C-8, -12), 135.38 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.7 \text{ Hz}$), 135.82 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.7 \text{ Hz}$, C-7, -11), 146.44 (C-1) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.24$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -33.39$ ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3003$ (m), 2966 (m), 2922 (w), 2872 (w), 2437 (w), 2392 (w), 2353 (w), 1436 (m), 1258 (w), 1218 (m), 1161 (w), 1107 (m), 1062 (m), 1028 (w), 1002 (m), 824 (m), 756 (vs), 695 (m), 668 (m), 627 (w), 499 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

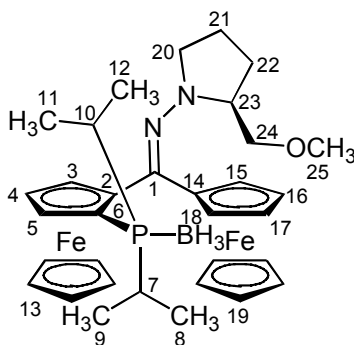
m/z (r.I.%) = 581 ($\text{M}^{+\bullet} + 1 - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{BNO}$, 38), 580 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{BNO}$, 100), 578 (13), 290 (11).

HR-MS: $\text{C}_{39}\text{H}_{42}^{56}\text{Fe}_2\text{BN}_2\text{OP} - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{BNO} = \text{C}_{33}\text{H}_{27}^{56}\text{Fe}_2\text{NP}$

ber.: 580.05799

gef.: 580.05797

5.4.9.8 Ferrocenyl- (S_p) -2-(1-boranato-1,1-diisopropylphosphino)ferrocenyl- N -[(2*S*)-(2-methoxymethyltetrahydro-1-*H*-1-pyrrolyl)]methanimin 70h



Nach AAV 5.3.5 versetzt man eine Lösung von 255 mg des Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazons **69** (0.50 mmol) in 10 ml entgastem THF mit 2.0 Äq. einer 1.6M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan. Man lässt das Reaktionsgemisch 9 h bei -78°C rühren, gibt anschließend 230 mg Diisopropylphosphinchlorid (2.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -

Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Hydrazon **70h** als orangegelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	285 mg (0.45 mmol)	(89% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.47	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.0 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 837.8	(c = 0.32, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	158°C	

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆):

δ = 0.97 (dd, 3H, *J*_{HP} = 13.5/6.9 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.10 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.0/7.2 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.12 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.8/6.9 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.62 (dd, 3H, *J*_{HP} = 16.1/7.1 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.74 (m, 3H, N(CH₂)CH₂, P(CH(CH₃)₂)₂), 2.00 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *trans* zu NCH), 2.08 (m, 1H, N(CH₂)₂CHH *cis* zu NCH), 2.58 (m, 1H, NCHH), 2.99 (sept, 1H, *J* = 7.2 Hz, P(CH(CH₃)₂), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (m, 1H, NCHH), 3.47 (dd, 1H, *J* = 8.9/4.3 Hz, OCHH), 3.58 (m, 1H, NCH), 3.73 (m, 1H, OCHH), 3.92 (m, 1H, Cp-H), 3.95 (s, 5H, C₅H₅), 4.11 (m, 2H, Cp-H), 4.24 (m, 1H, Cp-H), 4.43 (s, 5H, C₅H₅), 4.79 (m, 1H, Cp-H), 4.94 (m, 1H, Cp-H), 5.22 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆):

δ = 17.93 / 18.25 / 18.39 / 20.12 (C-8, -9, -11, -12), 22.72 (d, ¹*J*_{CP} = 34.0 Hz), 23.47 (d, ¹*J*_{CP} = 20.6 Hz, C-7, -10), 23.37 (C-21), 27.85 (C-22), 54.67 (C-20), 58.97 (C-25), 66.88 (C-23), 68.22 / 69.24 / 69.32 / 70.07 / 70.67 / 70.72 / 72.30 (C-3, -4, -5, -15, -16, -17, -18), 69.95 / 71.94 (C-13, -19), 76.46 (C-24), 76.13 / 79.60 (C-2, -14), 91.52 (C-6), 157.40 (C-1) ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆):

δ = 38.26 ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -41.39$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3436$ (m), 3094 (m), 2967 (s), 2920 (s), 2875 (s), 2840 (s), 2728 (m), 2380 (vs), 2264 (m), 1575 (m), 1450 (s), 1413 (m), 1383 (m), 1329 (m), 1250 (m), 1199 (m), 1185 (m), 1151 (m), 1123 (s), 1103 (s), 1057 (s), 1038 (vs), 1004 (s), 975 (m), 931 (m), 882 (m), 826 (vs), 750 (m), 680 (m), 653 (m), 613 (w), 593 (w), 557 (w), 479 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 527 ($\text{M}^{+\bullet} + 1 - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{BNO}$, 29), 526 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{BNO}$, 100), 525 (27), 524 (13), 625 (13), 513 (11), 512 (34), 511 (38), 510 (13), 426 (17).

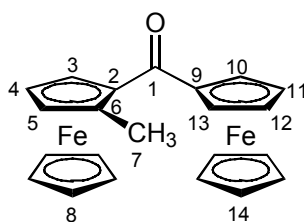
HR-MS: $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{BN}_2\text{OP}$

ber.: 640.213955

gef.: 640.213434

5.4.10 Darstellung der monosubstituierten Diferrocenylketone 44a-g

5.4.10.1 Ferrocenyl- (R_p) -2-methylferrocenylmethanon 44a



Eine Lösung von 0.52 g des Hydrazons **70a** (1.00 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 30.0 Äq. MnO_2 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Keton **44a** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	391 mg (0.95 mmol)	(95% der Theorie)
ee:	$\geq 99\%$	(analyt. HPLC : Daicel OD, "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
DC:	$R_f = 0.50$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.1$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 770.9$	(c = 0.11, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	129°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

$\delta = 2.44$ (s, 3H, CH₃), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.00 (s, 5H, C₅H₅), 4.06 (m, 1H, Cp-H), 4.14 (m, 3H, Cp-H), 4.78 (m, 1H, Cp-H), 4.95 (m, 1H, Cp-H), 5.13 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 14.06$ (C-7), 67.19 / 69.35 / 69.73 / 70.23 / 70.28 / 70.30 / 71.73 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.71 / 69.45 (C-8, -14), 78.54 / 80.52 (C-2, -9), 85.98 (C-6), 198.04 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

$\nu = 3094$ (w), 3008 (m), 2965 (m), 2923 (w), 1618 (s), 1458 (s), 1416 (m), 1378 (m), 1341 (m), 1281 (s), 1237 (m), 1219 (w), 1107 (m), 1045 (m), 1004 (m), 820 (s), 756 (vs), 667 (w), 482 (s) cm⁻¹.

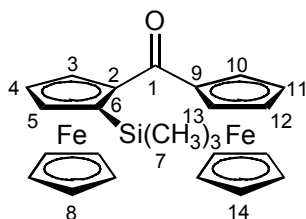
MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 413 (M⁺+1, 25), 412 (M⁺, 100), 410 (15).

HR-MS: C₂₂H₂₀Fe₂O

ber.: 412.021287

gef.: 412.021549

5.4.10.2 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(1,1,1-trimethylsilyl)ferrocenylmethanon **44b**

Eine Lösung von 291 mg des Hydrazons **70b** (0.50 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 30.0 Äq. MnO₂ 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) kann das planar-chirale Keton **44b** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	50 mg (0.11 mmol)	(21% der Theorie)
ee:	≥ 99%	(analyt. HPLC : Daicel OD, "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
DC:	R _f = 0.70	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 3.3 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 645.2	(c = 0.29, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 0.56 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.98 (s, 5H, C₅H₅), 4.04 (s, 5H, C₅H₅), 4.16 (m, 2H, Cp-*H*), 4.35 (m, 2H, Cp-*H*), 4.93 (m, 1H, Cp-*H*), 5.02 (m, 1H, Cp-*H*), 5.13 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 0.95 (C-7), 69.33 / 69.82 / 69.93 / 70.60 / 71.33 / 72.50 / 75.01 / 71.73 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 69.13 / 69.18 (C-8, -14), 77.02 / 80.46 (C-2, -9), 83.52 (C-6), 197.89 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

ν = 3095 (m), 2952 (m), 2897 (m), 1712 (m), 1621 (s), 1452 (s), 1416 (m), 1382 (m), 1325 (s), 1254 (s), 1217 (m), 1203 (m), 1154 (m), 1103 (m), 1093 (m), 1045 (m), 1003 (m), 926 (w), 863 (m), 825 (vs), 757 (s), 692 (w), 633 (w), 482 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

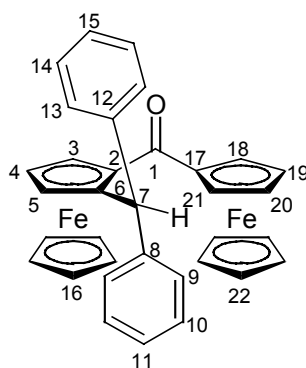
m/z (r.I.%) = 471($M^{+•}+1$, 17), 470 ($M^{+•}$, 49), 456 (35), 454 (100), 452 (13), 186 (13).

HR-MS: $C_{24}H_{26}Fe_2OSi$

ber.: 470.045166

gef.: 470.044869

5.4.10.3 [(*R_p*)-2-Benzhydrylferrocenyl]ferrocenylmethanon **44c**



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 0.69 g des Hydrazons **70c** (1.00 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%ige wässrigen $TiCl_3$ -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das planar-chirale Keton **44c** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	429 mg (0.76 mmol)	(76% der Theorie)
ee:	97%	(analyt. HPLC : Daicel OD, "Hept./ ⁱ Pr. = 95/5, 0.5 ml/min)
DC:	$R_f = 0.47$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.4$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99/1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 163.4$	(c = 0.32, $CHCl_3$)
Schmelzpunkt:	165°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ = 3.74 (s, 5H, C_5H_5), 3.97 (s, 5H, C_5H_5), 4.13 (m, 2H, Cp-*H*), 4.18 (m, 1H, Cp-*H*), 4.63 (m, 1H, Cp-*H*), 4.72 (m, 1H, Cp-*H*), 5.13 (m, 1H, Cp-*H*), 5.61 (m, 1H, Cp-*H*), 6.55 (s, 1H, Ph_2CH), 7.06 –7.45 (kB, 10H, C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 48.64 (C-7), 67.90 / 68.81 / 69.11 / 70.60 / 71.08 / 71.78 / 75.18 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 69.19 / 70.17 (C-16, -22), 77.80 / 80.70 (C-2, -17), 96.04 (C-6), 125.50 / 126.02 / 126.43 / 127.53 / 127.82 / 129.39 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15), 143.80 / 145.56 (-8, -12), 199.12 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 3434 (m), 3085 (w), 3056 (w), 3025 (w), 1625 (vs), 1582 (m), 1493 (m), 1447 (vs), 1418 (m), 1372 (m), 1349 (m), 1330 (w), 1296 (w), 1278 (m), 1226 (m), 1184 (m), 1106 (m), 1076 (w), 1047 (m), 1031 (m), 1002 (m), 921 (w), 861 (w), 822 (vs), 789 (m), 767 (s), 742 (s), 701 (s), 633 (w), 597 (w), 568 (m), 517 (w), 485 (vs) cm^{-1} .

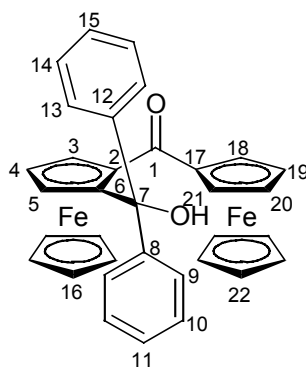
MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 565 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 41), 564 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 562 (13), 498 (13), 444 (18), 351 (16), 349 (21), 212 (33), 185 (11), 184 (16), 105 (20), 86 (12), 84 (16).

Elementaranalyse $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{O}$ (564.084):

ber.: C = 72.37 H = 5.00

gef.: C = 72.28 H = 5.29

5.4.10.4 Ferrocenyl-(R_p)-2-[diphenyl(hydroxy)methyl]ferrocenylmethanon **44d**

Nach AAV 5.3.8 versetzt man eine Lösung von 4.15 g des Hydrazons **70c** (6.00 mmol) in 60 ml DME zuerst bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2.1 Äq. SnCl₂·2H₂O und anschließend mit dest. Wasser (2.5 ml/mmol). Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter DC-Kontrolle und mehrmaliger Zugabe von insgesamt 4.0 Äq. SnCl₂·2H₂O refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Ether verdünnt, mit pH 9-Puffer versetzt und mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄, Einengen der Lösung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Keton **44d** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	2.68 g (4.62 mmol)	(77% der Theorie)
ee:	≥ 99%	(analyt. HPLC : Daicel OD, "Hept./ ⁱ Pr. = 95:5, 0.5 ml/min)
DC:	R _f = 0.37	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.0 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98/2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 438.3	(c = 0.12, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	99°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 3.66 (s, 5H, C₅H₅), 3.89 (m, 1H, Cp-H), 4.00 (m, 1H, Cp-H), 4.07 (m, 1H, Cp-H), 4.13 (m, 1H, Cp-H), 4.18 (s, 5H, C₅H₅), 4.49 (m, 1H, Cp-H), 4.68 (m, 1H, Cp-H), 5.08 (m, 1H,

Cp-*H*), 6.96 –7.30 (kB, 6H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.57 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz, *o*-C₆H₅), 7.57 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz, *o*-C₆H₅), 8.77 (s, 1H, *OH*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 67.88 / 68.31 / 70.06 / 70.35 / 70.96 / 72.22 / 76.71 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 69.50 / 70.52 (C-16, -22), 76.27 / 76.49 / 80.21 (C-2, -6, -17), 105.15 (C-7), 125.90 / 126.11 / 126.52 / 127.50 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15), 146.10 / 149.34 (-8, -12), 203.75 (C-1) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

ν = 3856 (w), 3458 (m), 3117 (m), 3055 (m), 3021 (w), 1590 (vs), 1489 (m), 1446 (vs), 1408 (m), 1374 (m), 1351 (w), 1329 (vs), 1265 (s), 1215 (w), 1175 (m), 1154 (m), 1107 (w), 1051 (s), 1033 (s), 1003 (m), 941 (w), 900 (w), 824 (s), 769 (s), 754 (s), 702 (vs), 621 (w), 580 (m), 513 (m), 486 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

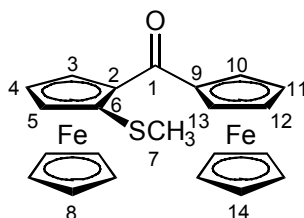
m/z (r.I.%) = 581 (M⁺+1, 11), 580 (M⁺, 27), 497 (12), 443 (33), 442 (100), 229 (17), 228 (11).

HR-MS: C₃₄H₂₈Fe₂O₂

ber.: 580.34095

gef.: 580.34820

5.4.10.5 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethanon 44e



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 556 mg des Hydrazons **70d** (1.00 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale Keton **44e** als oranger Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	431 mg (0.97 mmol)	(97% der Theorie)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2, "Hept./ ⁱ Pr. = 90:10, 0.8 ml/min)
DC:	$R_f = 0.26$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 5.6$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 685.4$	(c = 0.28, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	98°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.14$ (s, 3H, CH_3), 3.99 (s, 5H, C_5H_5), 4.03 (s, 5H, C_5H_5), 4.07 (m, 1H, Cp-*H*), 4.17 (m, 2H, Cp-*H*), 4.26 (m, 1H, Cp-*H*), 4.82 (m, 1H, Cp-*H*), 4.89 (m, 1H, Cp-*H*), 5.16 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.25$ (C-7), 67.91 / 68.05 / 69.23 / 69.47 / 70.17 / 70.67 / 70.86 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 69.13 / 70.60 (C-8, -14), 79.54 / 80.28 (C-2, -9), 90.63 (C-6), 196.64 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3096$ (m), 3007 (m), 2919 (m), 1779 (w), 1613 (vs), 1452 (vs), 1419 (s), 1379 (m), 1353 (w), 1327 (s), 1269 (s), 1218 (m), 1107 (s), 1093 (m), 1046 (s), 1028 (m), 1004 (s), 821 (vs), 753 (vs), 666 (m), 606 (m), 590 (m), 571 (m), 524 (m), 482 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

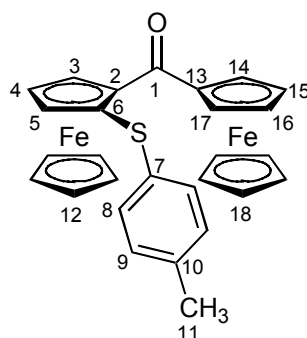
m/z (r.I.%) = 445 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 28), 444 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 442 (12), 429 (24), 333 (17).

Elementaranalyse C₂₂H₂₀Fe₂OS (443.993):

ber.: C = 59.49 H = 4.54

gef.: C = 59.88 H = 5.01

5.4.10.6 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenylmethanon 44f



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 474 mg des Hydrazons **70e** (0.75 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl₃-Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das planar-chirale Keton **44f** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	312 mg (0.60 mmol)	(80% der Theorie)
ee:	≥ 99%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2, "Hept./ ⁱ Pr. = 90:10, 1.0 ml/min)
DC:	R _f = 0.34	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 3.8 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = − 194.5	(c = 0.38, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	144°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 2.03 (s, 3H, CH₃), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (m, 3H, Cp-*H*), 4.35 (m, 1H, Cp-*H*), 4.81 (m, 1H, Cp-*H*), 4.86 (m, 1H, Cp-*H*), 5.13 (m, 1H, Cp-*H*), 6.91(d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄), 7.44 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 20.95 (C-11), 69.66 / 70.93 / 71.02 / 71.06 / 71.57 / 71.73 / 74.34 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 70.13 / 71.99 (C-12, -18), 81.22 / 81.72 (C-2, -13), 87.74 (C-6), 129.93 / 131.09 (C-8, -9), 134.97 / 136.39 (C-7, -10), 197.31 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 3857 (w), 3676 (m), 3653 (m), 3435 (s), 3096 (w), 2918 (m), 1738 (w), 1704 (m), 1641 (s), 1610 (s), 1490 (m), 1450 (vs), 1411 (m), 1383 (s), 1312 (m), 1258 (s), 1163 (w), 1120 (m), 1106 (m), 1088 (m), 1046 (m), 1003 (m), 809 (vs), 768 (m), 728 (w), 492 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

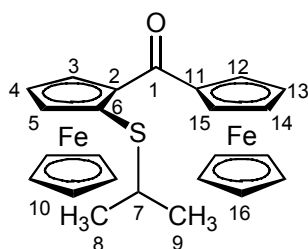
m/z (r.I.%) = 522 ($\text{M}^{+\bullet}+2$, 15), 520 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 518 (18), 455 (33), 260 (11).

Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{OS}$ (520.025):

ber.: C = 64.64 H = 4.65

gef.: C = 64.26 H = 4.87

5.4.10.7 Ferrocenyl- (S_p) -2-isopropylsulfanylferrocenylmethanon **44g**



Nach AAV 5.3.7 versetzt man eine Lösung von 0.58 g des Hydrazons **70f** (1.00 mmol) in DME bei Raumtemperatur mit 2.5 Äq. einer 20%igen wässrigen TiCl_3 -Lösung und refluxiert 1.5 h. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das planar-chirale Keton **44g** als rotes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 430 mg (0.91 mmol) (91% der Theorie)

ee:	98%	(analyt. HPLC : Daicel AD 2, "Hept./ ⁱ Pr. = 90:10, 1.0 ml/min)
DC:	R _f = 0.41	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.4 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 779.0$	(c = 0.29, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.24 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept, 1H, *J* = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 4.03 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.14 (m, 3H, Cp-*H*), 4.47 (m, 1H, Cp-*H*), 4.81 (m, 1H, Cp-*H*), 4.93 (m, 1H, Cp-*H*), 5.07 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 23.24 / 23.64 (C-8, -9), 39.14 (C-7), 69.50 / 71.10 / 71.20 / 71.32 / 71.64 / 72.24 / 76.05 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 70.10 / 71.90 (C-10, -16), 81.50 / 84.04 / 84.14 (C-2, -6, -11), 197.26 (C-1) ppm.

IR (kapillar):

ν = 3921 (w), 3375 (m), 3096 (m), 2960 (s), 2863 (m), 2279 (m), 1629 (s), 1450 (vs), 1418 (m), 1379 (m), 1318 (s), 1260 (s), 1155 (m), 1108 (s), 1091 (m), 1045 (s), 1004 (s), 814 (vs), 769 (m), 665 (m), 641 (w), 618 (m), 573 (w), 497 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 473 (M⁺+1, 31), 472 (M⁺, 100), 470 (13), 430 (16), 429 (56), 364 (12), 334 (11), 333 (16).

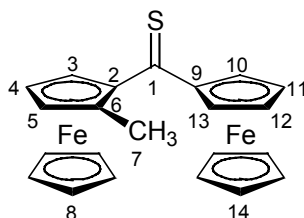
HR-MS: C₂₄H₂₄Fe₂OS

ber.: 472.024660

gef.: 472.024724

5.4.11 Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylthio- ketone **92a-e**

5.4.11.1 Ferrocenyl-(*R_p*)-2-methylferrocenylmethanthion **92a**



Nach AVV 5.3.10 wird eine Lösung aus 288 mg monosubstituiertem Keton **44a** (0.70 mmol) und 404 mg *Lawesson's* Reagenz (1.2 Äq.) in 60 ml abs. Benzol für drei Stunden refluxiert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 2:1) kann das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92a** als blauvioletttes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 176 mg (0.41 mmol) (59% der Theorie)
DC: $R_f = 0.71$ (Pentan/Ether = 4:1)

¹H-NMR (300 MHz):

$\delta = 2.33$ (s, 3H, CH₃), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.00 (s, 5H, C₅H₅), 4.11 (m, 1H, Cp-H), 4.21 (m, 1H, Cp-H), 4.29 (m, 2H, Cp-H), 4.78 (m, 1H, Cp-H), 5.18 (m, 2H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 15.98$ (C-7), 67.26 / 69.88 / 71.05 / 72.17 / 73.16 / 73.25 / 73.57 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 71.78 / 72.50 (C-8, -14), 73.64 (C-6), 82.36 / 84.12 (C-2, -9), 231.82 (C-1) ppm.

IR (CHCl₃):

$\nu = 3374$ (m), 3092 (m), 2923 (m), 2856 (m), 1725 (m), 1431 (s), 1410 (s), 1377 (m), 1325 (m), 1274 (s), 1124 (m), 1107 (m), 1069 (m), 1003 (m), 820 (s), 771 (w), 753 (w), 553 (w), 482 (vs) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV):

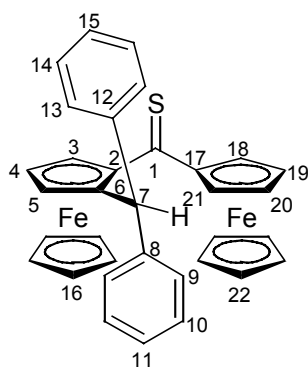
m/z (r.I.%) = 428 ($M^{\bullet+}$, 87), 427 (18), 426 ($M^{\bullet+} - 2$, 11), 413 (26), 412 ($M^{\bullet+} - CH_3$, 100), 410 (13), 362 (20), 360 (18), 308 (15), 306 (14), 296 (12), 279 (11), 274 (16), 272 (13), 186 (22), 167 (15), 152 (15), 149 (32), 121 (15), 57 (11), 56 (10).

HR-MS: $C_{22}H_{20}Fe_2S$

ber.: 427.99845

gef.: 427.99837

5.4.11.2 [(*R_p*)-2-Benzhydrylferrocenyl]ferrocenylmethanthion **92b**



Nach AVV 5.3.10 wird eine Lösung aus 451 mg monosubstituiertem Keton **44c** (0.80 mmol) und 324 mg *Lawesson's* Reagenz (1.2 Äq.) in 40 ml abs. Benzol für drei Stunden refluxiert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92b** als violettschwarzes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 218 mg (0.38 mmol) (47% der Theorie)

DC: $R_f = 0.72$ (Pentan/Ether = 4:1)

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.63$ (s, 1H, Cp-H), 3.75 (s, 5H, C_5H_5), 3.91 (m, 2H, Cp-H), 3.97 (s, 1H, C_5H_5), 4.12 (m, 2H, Cp-H), 4.70 (m, 2H, Cp-H), 5.14 (s, 1H, CH), 6.56 (m, 2H, *o*- C_6H_5), 6.90 – 7.15 (kB, 4H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.40 – 7.70 (kB, 4H, *m*-, *p*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 49.61 (C-7), 68.40 / 68.85 / 69.82 / 71.15 / 70.48 / 71.47 / 71.65 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, 21), 70.11 / 71.11 (C-16, -22), 73.30 (C-17), 96.89 (C-2), 114.31 (C-6), 126.23 / 126.48 / 127.32 / 127.68 / 128.01 / 128.33 / 128.51 / 128.86 / 130.36 / 135.79 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15), 145.19 / 146.58 (C-8, -12), 199.51 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 3890 (m), 3856 (w), 3841 (w), 3676 (m), 3655 (m), 3446 (vs), 3083 (w), 3056 (w), 2927 (m), 2836 (w), 1656 (m), 1625 (s), 1593 (s), 1493 (m), 1295 (m), 1258 (m), 1180 (m), 1121 (w), 1105 (m), 1048 (w), 1030 (m), 1001 (m), 930 (m), 820 (s), 753 (m), 699 (s), 613 (w), 498 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

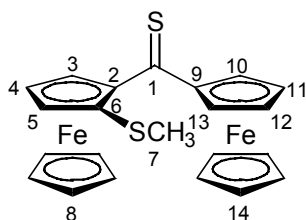
m/z (r.I.%) = 580 (10), 565 ($\text{M}^{*+}+1$, 41), 564 (M^{*+} , 100), 562 ($\text{M}^{*+}-2$, 100), 498 (13), 458 (18), 426 (13), 351 (15), 349 (15), 45 (13).

HR-MS: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}$

ber.: 564.08689

gef.: 564.08780

5.4.11.3 Ferrocenyl-(S_p)-2-methylsulfanylferrrocenylmethanthion 92c



Nach AVV 5.3.10 wird eine Lösung aus 222 mg monosubstituiertem Keton **44e** (0.50 mmol) und 142 mg *Lawesson's* Reagenz (1.2 Äq.) in 50 ml abs. Benzol für drei Stunden refluxiert.

Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 7:1) kann das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92c** als violett-schwarzer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 99 mg (0.22 mmol) (43% der Theorie)
DC: $R_f = 0.71$ (Pentan/Ether = 4:1)
Schmelzpunkt: 57 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.05$ (s, 3H, SCH_3), 4.01 (s, 5H, C_5H_5), 4.04 (s, 5H, C_5H_5), 4.11 (s, 1H, Cp-*H*), 4.29 (br. s, 2H, Cp-*H*), 4.44 (m, 1H, Cp-*H*), 4.81 (m, 1H, Cp-*H*), 5.09 (br. s, 1H, Cp-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 18.70$ (C-7), 68.04 / 70.07 / 71.50 / 71.61 / 72.91 / 73.80 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 71.52 / 73.27 (C-8, -14), 91.30 / 93.00 / 94.69 (C-2, -6, -9), 225.06 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3356$ (m), 3252 (m), 3094 (m), 2989 (m), 2917 (m), 2866 (w), 1433 (s), 1382 (m), 1351 (m), 1301 (m), 1252 (s), 1106 (m), 1056 (m), 1024 (m), 1003 (m), 480 (s) cm^{-1} .

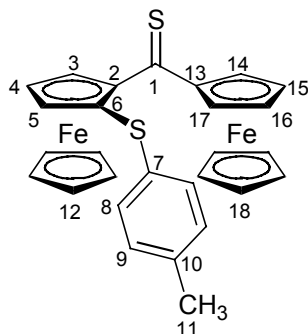
MS-Spektrum (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 461 ($\text{M}^{\bullet+}+1$, 28), 460 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 458 ($\text{M}^{\bullet+}-2$, 13), 446 (21), 445 (80), 444 (27), 379 (24), 346 (14), 272 (12), 259 (23), 203 (11), 186 (16), 171 (10), 139 (15).

Elementaranalyse $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{OS}$ (459.971):

ber.: C = 57.42 H = 4.38

gef.: C = 57.01 H = 4.81

5.4.11.4 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenylmethanthion 92d

Nach AVV 5.3.10 wird eine Lösung aus 442 mg monosubstituiertem Keton **44f** (0.70 mmol) und 340 mg *Lawesson's* Reagenz (1.2 Äq.) in 80 ml abs. Benzol für drei Stunden refluxiert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) kann das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92d** als violettschwarzer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	195 mg (0.36 mmol)	(52% der Theorie)
DC:	$R_f = 0.36$	(Pentan/Ether = 4:1)
Schmelzpunkt:	78 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

$\delta = 1.98$ (s, 3H, CH₃), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.32 (m, 3H, Cp-H), 4.59 (br. s, 1H, Cp-H), 4.71 (br. s, 1H, Cp-H), 4.93 (br. s, 1H, Cp-H), 5.29 (br. s, 1H, Cp-H), 6.85 (br. s, 2H, C₆H₄), 7.23 (m, 2H, C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 20.87$ (C-11), 68.21 / 68.43 / 70.20 / 72.81 / 73.87 / 74.77 / 76.77 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 71.70 / 73.79 (C-12, -18), 90.40 / 92.15 / 94.81 (C-2, -6, -13), 129.11 / 129.83 (C-8, -9), 135.50 / 136.79 (C-7, -10) 233.63 (C-1) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3932$ (w), 3431 (m), 3089 (w), 2918 (w), 1639 (w), 1489 (m), 1433 (s), 1411 (m), 1375 (m), 1295 (s), 1255 (s), 1182 (w), 1105 (m), 1068 (w), 1034 (m), 1016 (w), 1000 (m), 906 (w), 819 (vs), 766 (m), 702 (w), 643 (w), 484 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

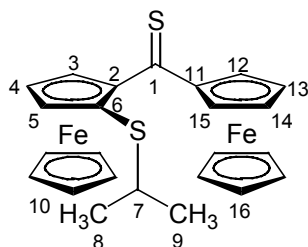
m/z (r.I.%) = 538 ($M^{\bullet+}+2$, 16), 537 ($M^{\bullet+}+1$, 32), 536 ($M^{\bullet+}$, 100), 534 ($M^{\bullet+}-2$, 15), 521 ($M^{\bullet+}-\text{CH}_3$, 13), 520 (38), 471 (11), 470 (25), 413 (15), 380 (28), 348 (10), 346 (23), 291 (11), 186 (12).

HR-MS: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{S}_2$

ber.: 536.00182

gef.: 536.00189

5.4.11.5 Ferrocenyl-(S_p)-2-isopropylsulfanylferrrocenylmethanthion **92e**



Nach AVV 5.3.10 wird eine Lösung aus 156 mg monosubstituiertem Keton **44g** (0.33 mmol) und 134 mg *Lawesson's* Reagenz (1.2 Äq.) in 50 ml abs. Benzol für drei Stunden refluxiert. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das monosubstituierte Diferrocenylthioketon **92e** als violett-schwarzes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	150 mg (0.31 mmol)	(93% der Theorie)
DC:	$R_f = 0.83$	(Pentan/Ether = 4:1)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ = 1.06 (m, 3H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (m, 3H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.04 (m, 1H, $\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.05 (s, 5H, C_5H_5), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 4.17 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.28 (br. s, 2H, Cp-*H*), 4.63 (br. s, 1H, Cp-*H*), 4.77 (br. s, 1H, Cp-*H*), 5.10 (br. s, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 23.09 / 23.42 (C-8, -9), 39.80 (C-7), 67.96 / 68.22 / 69.54 / 72.87 / 73.40 / 74.28 / 75.95 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 71.48 / 73.58 (C-10, -16), 89.63 / 92.07 (C-2, -11), 94.25 (C-6), 234.30 (C-1) ppm.

IR (KBr):

ν = 3094 (m), 2961 (m), 2923 (m), 2862 (m), 1435 (s), 1415 (m), 1379 (m), 1353 (w), 1295 (s), 1253 (s), 1219 (m), 1155 (m), 1107 (m), 1093 (m), 1068 (m), 1052 (m), 1021 (m), 1003 (m), 821 (s), 756 (vs), 704 (w), 666 (w), 479 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 488 ($\text{M}^{\bullet+}$, 58), 473 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{CH}_3$, 25), 472 (91), 470 (11), 447 (11), 446 (24), 445 (100), 443 (18), 430 (17), 428 (60), 379 (27), 364 (15), 346 (12), 334 (19), 332 (26), 331 (10), 259 (27), 203 (13), 202 (13), 186 (10), 171 (11), 149 (11), 139 (20), 97 (10), 73 (10), 71 (14), 69 (16), 57 (31), 55 (17), 45 (70).

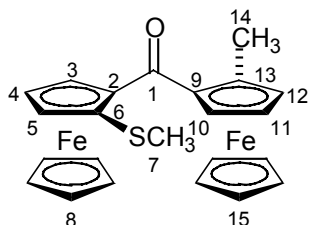
HR-MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{S}$

ber.: 488.00182

gef.: 488.00176

5.4.12 Darstellung disubstituierter Diferrocenylketone 45

5.4.12.1 (*R_p*)-2-Methylferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethanon 45e



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 222 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.50 mmol) in 20 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.13 ml Methyljodid (4.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das disubstituierte Keton **45e** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	192 mg (0.42 mmol)	(84% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.44$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 9.0$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 99:1, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +708.9$	(c = 0.27, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.15$ (s, 3H, SCH_3 , CH_3), 2.50 (s, 3H, SCH_3 , CH_3), 3.93 (s, 5H, C_5H_5), 4.00 (s, 5H, C_5H_5), 4.09 (m, 2H, Cp-*H*), 4.16 (m, 1H, Cp-*H*), 4.26 (m, 1H, Cp-*H*), 4.86 (m, 1H, Cp-*H*), 4.93 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.81 / 15.95$ (C-7, -14), $67.34 / 67.83 / 67.89 / 71.08 / 71.20 / 72.55$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $69.82 / 70.61$ (C-8, -15), $77.94 / 79.24$ (C-2, -9), $86.57 / 90.63$ (C-6, -13), 198.69 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3094$ (m), 3006 (m), 2952 (w), 2920 (m), 1615 (vs), 1457 (m), 1430 (s), 1379 (m), 1343 (m), 1323 (m), 1265 (m), 1237 (m), 1198 (w), 1107 (m), 1038 (m), 1002 (m), 824 (s), 754 (vs), 684 (w), 666 (w), 587 (w), 567 (w), 483 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

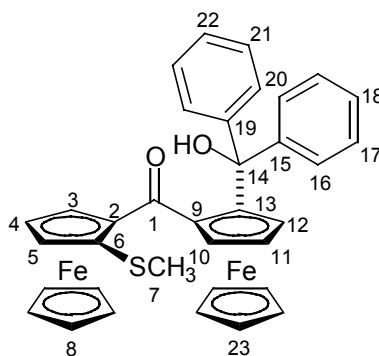
m/z (r.I.%) = 459 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 31), 458 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 456 (11), 443 (12).

HR-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{OS}$

ber.: 458.00901

gef.: 458.00903

5.4.12.2 (*S_p*)-2-Methylsulfanylferrocenyl-(*R_p*)-2-[diphenyl(hydroxy)methyl]ferrocenyl-methanon **45f**



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 444 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (1.00 mmol) in 40 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq.

einer ^sBuLi-Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei – 78°C rühren. Anschließend gibt man 0.92 g Benzophenon (5.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das disubstituierte Keton **45f** als violetter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	514 mg (0.82 mmol)	(82% der Theorie)
de, ee:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.37	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 7.5 min	(Sil 5, (3.9x150 mm), ⁿ Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 210.9$	(c = 0.11, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	214°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 2.04 (s, 3H, SCH₃), 3.68 (s, 5H, C₅H₅), 3.86 (m, 1H, Cp-*H*), 3.98 (m, 3H, Cp-*H*), 4.27 (s, 5H, C₅H₅), 4.34 (m, 1H, Cp-*H*), 4.55 (m, 1H, Cp-*H*), 7.00 – 7.25 (kB, 6H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.59 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, *o*-C₆H₅), 7.87 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz, *o*-C₆H₅), 8.79 (s, 1H, Ph₂COH), ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 16.73 (C-7), 67.39 / 67.57 / 67.81 / 70.35 / 70.52 / 76.93 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), 70.45 / 71.23 (C-8, -23), 76.37 / 76.62 (C-2, -9), 78.48 / 94.00 (C-6, -13), 105.64 (C-14), 125.91 / 126.08 / 126.55 / 127.15 / 127.45 (C-16, -17, -18, -20, -21, -22), 203.63 (C-1) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

ν = 3676 (w), 3454 (m), 3195 (s), 3103 (m), 3020 (m), 2921 (m), 1595 (s), 1488 (m), 1434 (vs), 1387 (m), 1335 (s), 1252 (s), 1197 (w), 1173 (m), 1106 (m), 1092 (w), 1045 (m), 997 (m), 819 (s), 755 (s), 701 (vs), 656 (w), 627 (w), 598 (w), 487 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

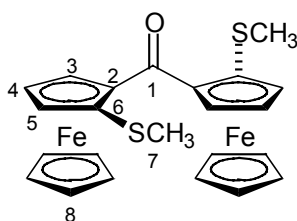
m/z (r.I.%) = 658 (11), 627 ($M^{+•}+1$, 35), 626 ($M^{+•}$, 100), 624 (12), 561 (46), 543 (28), 528 (13), 489 (17), 488 (55), 440 (32), 375 (11).

Elementaranalyse $C_{35}H_{30}Fe_2O_2S$ (626.38):

ber.: C = 67.11 H = 4.83

gef.: C = 66.93 H = 5.33

5.4.12.3 Di-(S_p)-2-Methylsulfanylferrocenylmethanon **45g**



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 222 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.50 mmol) in 20 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.18 ml Dimethyldisulfid (4.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 8:1) kann das disubstituierte Keton **45g** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	243 mg (0.50 mmol)	(99% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.17$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 8.3$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +398.5$	(c = 0.27, CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.14$ (s, 3H, SCH_3), 3.98 (s, 10H, C_5H_5), 4.0 (s, 2H, Cp-*H*), 4.25 (s, 2H, Cp-*H*), 4.90 (s, 2H, Cp-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.90$ (C-7), 67.64 / 67.82 / 70.73 (C-3, -4, -5), 70.44 (C-8), 78.49 (C-2), 91.30 (C-6), 197.67 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3930$ (m), 3675 (m), 3467 (s), 3089 (w), 2917 (m), 2859 (m), 1611 (vs), 1436 (vs), 1386 (m), 1329 (s), 1252 (m), 1107 (m), 1043 (w), 1002 (m), 972 (w), 823 (s), 768 (w), 610 (w), 581 (w), 480 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

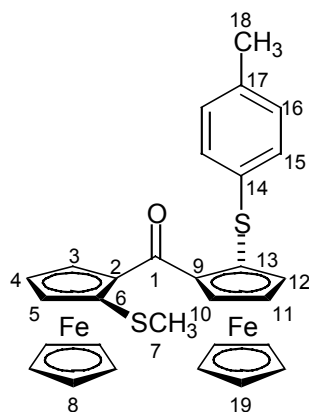
m/z (r.I.%) = 490 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 100) 489 (17) 475 (11) 290 (51) 258 (23).

Elementaranalyse $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{OS}_2$ (490.252):

ber.: C = 56.35 H = 4.52

gef.: C = 56.74 H = 4.99

5.4.12.4 (*S_p*)-2-(4-Methylphenyl)sulfanylferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenyl-methanon 45h



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 444 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (1.00 mmol) in 40 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend gibt man 1.23 g Di-*p*-tolylidisulfid (5.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 14:1) kann das disubstituierte Keton **45h** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	402 mg (0.71 mmol)	(71% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.26$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC :	$R_t = 19.2 \text{ min}$	(Zorbax CN (250x4.6) "Hept./ ^iPr . = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +49.2$	(c = 0.25, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	156°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.03$ (s, 3H, CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.13 (s, 3H, CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.98 (s, 5H, C_5H_5), 4.04 (m, 1H, Cp-*H*), 4.08 (m, 1H, Cp-*H*), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 4.31 (m, 2H, Cp-*H*), 4.76 (m, 2H, Cp-*H*), 6.89 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, C_6H_4), 7.45 (d, 2H, $J = 8.2 \text{ Hz}$, C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.94 / 19.94$ (C-7, 18), $67.91 / 68.51 / 68.57 / 69.97 / 70.07 / 73.03$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $70.70 / 71.06$ (C-8, -19), $78.46 / 79.75$ (C-2, -9), $88.31 / 92.04$ (C-6, -13), $128.98 / 130.63$ (C-15, -16), $133.77 / 135.62$ (C-14, -17), 196.76 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3093$ (w), 3006 (m), 2918 (m), 1611 (s), 1491 (m), 1436 (vs), 1381 (m), 1328 (s), 1249 (m), 1217 (m), 1107 (m), 1042 (m), 1020 (w), 1003 (m), 968 (w), 819 (s), 753 (vs), 666 (w), 609 (w), 581 (w), 487 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

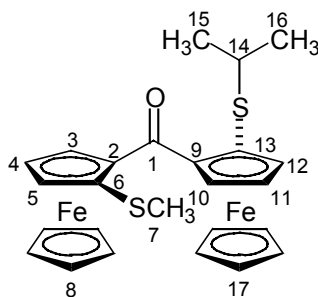
m/z (r.I.%) = 568 ($M^{+•}+2$, 16), 567 ($M^{+•}+1$, 34), 566 ($M^{+•}$, 100), 564 (13), 428 (19).

Elementaranalyse $C_{29}H_{26}Fe_2OS_2$ (566.349):

ber.: C = 61.50 H = 4.63

gef.: C = 61.59 H = 5.06

5.4.12.5 (S_p)-2-Isopropylsulfanylferrrocenyl-(S_p)-2-methylsulfanylferrrocenylmethanon **45i**



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 222 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.50 mmol) in 20 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.32 ml Diisopropyldisulfid (4.0 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 15:1) kann das disubstituierte Keton **45i** als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	150 mg (0.29 mmol)	(58% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.32$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 15.8$ min	(Zorbax CN (250x4.6) $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.} = 98:2$, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +364.9$	($c = 0.55$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	48°C	

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.28$ (dd, 6H, $J = 6.7/2.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.14 (s, 3H, CH_3), 3.49 (sept, 1H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.02 (s, 5H, C_5H_5), 4.05 (s, 5H, C_5H_5), 4.06 (m, 2H, Cp- H), 4.12 (m, 1H, Cp- H), 4.26 (m, 1H, Cp- H), 4.48 (m, 1H, Cp- H), 4.90 (m, 1H, Cp- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.99$ (C-7), $22.24 / 22.66$ (C-8, -9), 37.67 (C-14), $67.82 / 68.62 / 70.55 / 71.67 / 72.48 / 74.67$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $70.61 / 70.94$ (C-8, -17), $75.92 / 77.14$ (C-2, -9), $81.63 / 84.08$ (C-6, -13), 189.75 (C-1) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3690$ (w), 3676 (w), 3652 (w), 3435 (s), 3087 (w), 2956 (m), 2920 (m), 2858 (m), 1616 (s), 1433 (vs), 1381 (m), 1326 (s), 1244 (s), 1155 (m), 1106 (m), 1042 (m), 1001 (m), 968 (w), 820 (s), 767 (m), 609 (w), 518 (w), 478 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

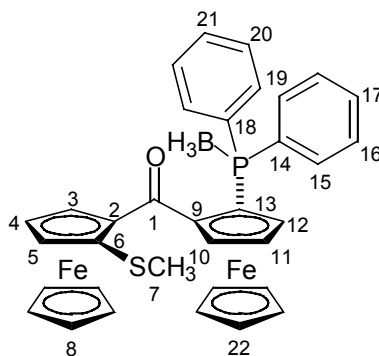
m/z (r.I.%) = 520 ($\text{M}^{+\bullet}+2$, 10), 519 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 22), 518 ($\text{M}^{+\bullet}$, 100), 516 (13), 528 (36), 507 (11).

HR-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{OS}_2$

ber.: 518.01238

gef.: 518.01254

5.4.12.6 (S_p)-2-(1-Boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocenyl-(S_p)-2-methylsulfanylferrocenylmethanon 45j



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 333 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.75 mmol) in 30 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.39 ml Diphenylphosphinchlorid (2.6 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird nun auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 5:1) kann das disubstituierte Keton **45j** als rotes Öl isoliert werden.

Ausbeute:	250 mg (0.39 mmol)	(52% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.13$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 7.7 \text{ min}$	(Zorbax CN (250x4.6) "Hept./ ^iPr . = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +268.0$	($c = 0.35$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.01$ (s, 3H, SCH_3), 3.90 (s, 5H, C_5H_5), 4.03 (m, 1H, Cp-*H*), 4.14 (s, 5H, C_5H_5), 4.20 (m, 1H, Cp-*H*), 4.29 (m, 1H, Cp-*H*), 4.31 (m, 1H, Cp-*H*), 4.60 (m, 1H, Cp-*H*), 4.67 (m, 1H, Cp-*H*), 5.01 (m, 1H, Cp-*H*), $7.01 - 7.14$ (kB, 6H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.82 (m, 2H, *o*- C_6H_5), 8.26 (m, 2H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.55$ (C-7), $68.65 / 68.78 / 69.91 / 70.41 / 70.86 / 71.75$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $71.59 / 71.82$ (C-8, -22), $72.63 / 72.57$ (C-2, -9), 75.61 (C-6), 79.91 (d, $J_{\text{CP}} = 11.4 \text{ Hz}$, C-13), $127.97 / 129.90 / 130.48 / 133.73$ (C-15, -16, -17, -19, -20, -21), 132.89 (d, $J_{\text{CP}} = 10.4 \text{ Hz}$, C-14, -18), 134.06 (d, $J_{\text{CP}} = 10.4 \text{ Hz}$, C-14, -18), 194.50 (C-1) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6):

$\delta = 22.33$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -34.07$ ppm.

.

IR (KBr):

$\nu = 3871$ (w), 3856 (w), 3838 (w), 3823 (w), 3804 (w), 3676 (m), 3653 (m), 3631 (m), 3613 (m), 3449 (vs), 3077 (w), 2923 (s), 2862 (s), 1622 (s), 1563 (m), 1545 (m), 1525 (w), 1510 (w), 1499 (w), 1479 (w), 1436 (s), 1384 (s), 1327 (m), 1243 (m), 1158 (m), 1107 (m), 1057 (m), 1001 (m), 917 (w), 900 (w), 826 (m), 740 (s), 695 (m), 628 (m), 596 (w), 578 (w), 540 (m), 500 (m), 476 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

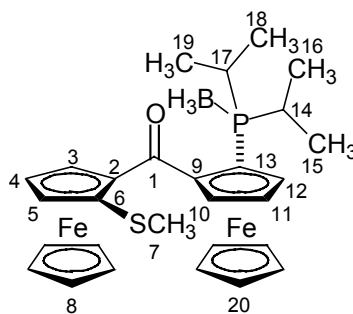
m/z (r.I.%) = 630 ($\text{M}^{+\bullet}+2$, 12), 629 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 30), 628 ($\text{M}^{+\bullet}$, 92), 626 (12), 614 (13), 613 (31), 582 (22), 581 (65), 580 (13), 579 (22), 565 (17), 564 (47), 563 (100), 561 (13), 548 (14), 547 (14), 529 (17), 498 (21), 497 (26), 427 (34), 314 (11).

HR-MS: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{BOPS}$

ber.: 628.07032

gef.: 628.07058

5.4.12.7 (S_p)-2-(1-Boranato-1,1-diisopropylphosphino)ferrocenyl-(S_p)-2-methylsulfanylferrocenylmethanon **45k**



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 444 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (1.00 mmol) in 40 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.56 ml Diisopropylphosphinchlorid (3.5 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) kann das disubstituierte Keton **45k** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	333 mg (0.58 mmol)	(58% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.34$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 8.1 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98/2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 611.7$	($c = 0.35$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	195°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.98$ (dd, 3H, $J_{\text{HP}} = 13.3/6.9 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.21 (dd, 3H, $J_{\text{HP}} = 15.7/6.9 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.40 (dd, 3H, $J_{\text{HP}} = 15.4/7.1 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.54 (dd, 3H, $J_{\text{HP}} = 16.3/7.0 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.04 (s, 3H, SCH_3), 2.50 (m, 1H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3.29 (sept, 1H, $J = 7.2 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3.98 (s, 5H, C_5H_5), 4.08 (m, 1H, Cp-*H*), 4.14 (s, 5H, C_5H_5), 4.21 (m, 1H, Cp-*H*), 4.30 (m, 1H, Cp-*H*), 4.81 (m, 1H, Cp-*H*), 5.12 (m, 1H, Cp-*H*), 5.28 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.67 / 17.22 / 17.37 / 17.50$ (C-15, -16, -18, -19), 18.76 (C-7), $22.33 / 23.47$ (C-14, -17), $67.30 / 68.12 / 70.64 / 70.74 / 71.85 / 76.02$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $70.75 / 70.93$ (C-8, -20), $77.81 / 81.72 / 92.77$ (C-2, -6, -9), 79.86 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.9 \text{ Hz}$, C-13), 197.94 (C-1) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6):

$\delta = 40.09$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -41.46$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3449$ (m), 2964 (m), 2915 (m), 2868 (m), 2367 (s), 2270 (m), 1620 (vs), 1437 (vs), 1385 (m), 1365 (w), 1332 (m), 1247 (s), 1219 (w), 1158 (m), 1114 (m), 1039 (s), 1003 (m), 878 (w), 824 (s), 771 (w), 685 (m), 665 (w), 562 (m), 495 (m), 477 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

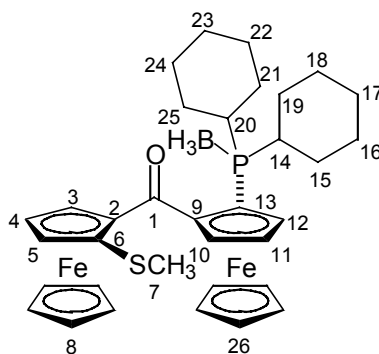
m/z (r.I.%) = 576 ($\text{M}^{+\bullet}+2$, 19), 574 ($\text{M}^{+\bullet}$, 57), 573 (18), 561 (18), 560 (52), 545 (20), 518 (18), 517 (54), 497 (11), 496 (34), 495 (100), 494 (11), 493 (14), 480 (10), 429 (12), 427 (16), 359 (15).

Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{BOPS}$ (574.136):

ber.: C = 58.58 H = 6.32

gef.: C = 58.71 H = 6.56

5.4.12.8 (*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-dicyclohexylphosphino)ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanyl-ferrocenylmethanon 45l



Nach AAV 5.3.12 versetzt man eine Lösung von 333 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.75 mmol) in 30 ml abs. Toluol mit 2.5 Äq. TMEDA und lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abkühlen auf -78°C tropft man nun langsam 1.2 Äq. einer $^s\text{BuLi}$ -Lösung (ca. 1.3M in Hexan) hinzu und lässt 9 h bei -78°C rühren. Anschließend tropft man 0.44 ml Dicyclohexylphosphinchlorid (2.6 Äq.) hinzu und lässt den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur auftauen. Es wird nun auf 0°C gekühlt, mit 4.0 Äq. einer 2.0M $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ -Lösung in THF versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 12:1) kann das disubstituierte Keton **45i** als roter kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	191 mg (0.29 mmol)	(39% der Theorie)
de, ee:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.35$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.4 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 612.6$	($c = 0.23$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	92°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.90\text{--}2.43$ (kB, 22H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 2.05 (s, 3H, SCH_3), 3.98 (s, 5H, C_5H_5), 4.05 (m, 1H, Cp-*H*), 4.18 (m, 1H, Cp-*H*), 4.22 (s, 5H, C_5H_5), 4.33 (m, 1H, Cp-*H*), 4.86 (m, 1H, Cp-*H*), 5.12 (m, 1H, Cp-*H*), 5.33 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.73$ (C-7), 25.40 / 25.56 / 26.26 / 26.46 / 26.60 / 27.02 / 27.07 / 27.33 / 27.80 / 28.72 (C-15, -16, -17, -18, -19, -21, -22, -23, -24, -25), 32.35 (d, $J_{\text{CP}} = 15.4 \text{ Hz}$, C-14, -20), 32.81 (d, $J_{\text{CP}} = 14.9 \text{ Hz}$, C-14, -20), 67.42 / 68.16 / 70.52 / 71.65 / 71.77 / 75.84 (C-3, -4, -5, -10, -11, -1), 70.73 / 70.97 (C-8, -26), 77.65 / 82.12 / 92.83 (C-2, -6, -9), 79.66 (d, $J_{\text{CP}} = 16.1 \text{ Hz}$, C-13), 197.80 (C-1) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6):

$\delta = 31.54$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -40.47$ ppm.

IR (kapillar):

$\nu = 2928$ (s), 2853 (m), 2374 (m), 2279 (m), 1624 (s), 1435 (s), 1391 (w), 1329 (m), 1243 (m), 1211 (w), 1156 (w), 1111 (m), 1068 (m), 1042 (m), 1028 (w), 1004 (m), 853 (m), 825 (s), 768 (w), 499 (vs) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 655 ($\text{M}^{\bullet}+1$, 11), 654 ($\text{M}^{\bullet}$, 39), 653 (10), 641 (26), 640 (59), 627 (17), 625 (44), 577 (40), 575 (100), 574 (14), 573 (13), 559 (13), 558 (14), 557 (34), 439 (21), 427 (14), 307 (11), 56 (12).

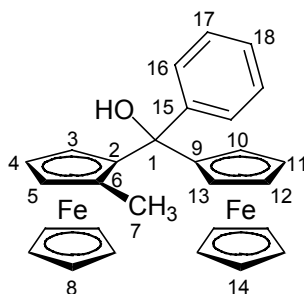
Elementaranalyse $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{BOPS}$ (654.266):

ber.: C = 62.42 H = 6.78

gef.: C = 62.51 H = 7.11

5.4.13 Darstellung monosubstituierter Diferrocenylalkohole 93a-f

5.4.13.1 Ferrocenyl-*(R_p)*-2-methylferrocenylferrocenylphenyl-*(S)*-methanol 93a



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 50 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44a** (0.12 mmol) in 10 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft nun langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 12:1) kann das entstandene Produkt **93a** als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	58 mg (0.12 mmol)	(99% der Theorie)
de:	= 26%	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.74$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 8.2$ min	(Zorbax CN (250x4.6) "Hept./ i Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -239.1$	($c = 0.55$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	142°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.69$ (s, 3H, CH_3), 3.39 (br. s, 1H, OH), 3.73 (m, 2H, Cp- H), 3.78 (m, 1H, Cp- H), 3.83 (m, 1H, Cp- H), 3.88 (m, 1H, Cp- H), 3.91 (m, 1H, Cp- H), 4.02 (s, 5H, C_5H_5), 4.04 (s, 5H, C_5H_5), 4.58 (m, 1H, Cp- H), 7.06 – 7.23 (kB, 3H, m - C_6H_5 , p - C_6H_5), 7.69 (d, 2H, $J = 6.9$ Hz, o - C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.35$ (C-7), 64.97 / 66.54 / 66.86 / 67.36 / 69.30 / 70.11 / 71.85 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.07 / 68.50 (C-8, -14), 73.24 (C-1), 81.96 (C-6), 97.96 / 98.48 (C-2, -9), 125.60 / 125.97 / 126.12 (C-16, -17, -18), 147.40 (C-15) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3526$ (m), 3091 (m), 3008 (m), 2924 (m), 2856 (m), 1491 (m), 1446 (m), 1413 (m), 1379 (m), 1345 (m), 1328 (m), 1220 (m), 1168 (w), 1107 (s), 1051 (m), 1033 (m), 1005 (s), 878 (m), 818 (vs), 756 (vs), 703 (s), 668 (w), 520 (m), 845 (vs) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

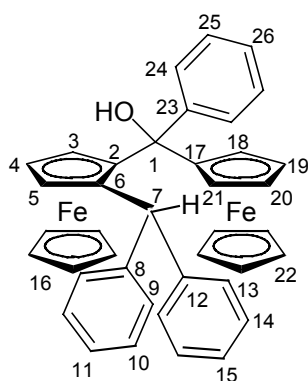
m/z (r.I.%) = 491 ($M^{+•}+1$, 31), 490 ($M^{+•}$, 100), 488 (12), 352 (89), 350 (14).

HR-MS: $C_{28}H_{26}Fe_2O$

ber.: 490.06824

gef.: 490.06840

5.4.13.2 [(*R_p*)-2-Benzhydrylferrocenyl]ferrocenylphenyl-(*S*)-methanol **93b**



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 320 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44c** (0.55 mmol) in 10 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft zuerst langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) und nach 1 h dann 0.141 ml Trimethylsilylchlorid (2.0 Äq.) hinzu. Anschließend wird 1 h bei -78°C gerührt und wiederum mit 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) versetzt. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und 2 h mit 20 ml NH_4F -Lösung rühren. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) kann das entstandene Produkt **93b** als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	152 mg (0.24 mmol)	(43% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.83$	(Pentan/Ether = 4:1)

HPLC: $R_t = 2.1 \text{ min}$ (Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$
= 98:2, 0.7 ml/min)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -305.5$ ($c = 0.31$, CHCl_3)

Schmelzpunkt: 67°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.65$ (br. s, 1H, OH), 3.73 (m, 1H, Cp-H), 3.78 (s, 5H, C_5H_5), 4.92 (m, 2H, Cp-H), 4.05 (s, 5H, C_5H_5), 4.10 (m, 1H, Cp-H), 4.13 (m, 1H, Cp-H), 4.56 (m, 1H, Cp-H), 5.38 (m, 1H, Cp-H), 6.59 (s, 1H, Ph_2CH), 6.70 – 7.12 (kB, 9H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.43 (m, 6H, *o*- C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 47.50$ (C-7), 65.14 / 65.77 / 66.58 / 67.00 / 68.28 / 68.55 / 69.82 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 68.18 / 68.63 (C-16, -22), 73.21 (C-1), 89.13 (C-6), 97.37 / 100.88 (C-2, -17), 124.15 / 125.24 / 125.40 / 125.87 / 125.90 / 126.40 / 126.46 / 128.00 / 128.67 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15, -24, -25, -26), 143.15 / 143.55 / 146.67 (C-8, -12, -23) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3514$ (w), 3086 (w), 3060 (w), 3026 (m), 1493 (m), 1450 (w), 1219 (m), 1107 (m), 1078 (w), 1051 (m), 1031 (m), 1004 (m), 820 (m), 757 (vs), 700 (s), 524 (w), 485 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

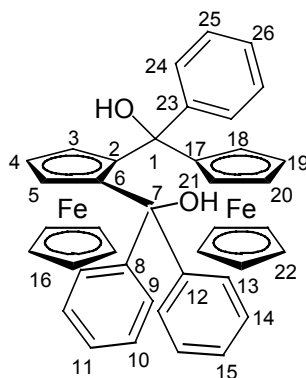
m/z (r.I.%) = 644 ($\text{M}^{+\bullet}+2$, 11), 643 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 43), 642 ($\text{M}^{+\bullet}$, 10), 640 (11), 505 (16), 504 (42), 428 (15), 428 (45), 337 (31), 321 (15), 215 (11).

Elementaranalyse $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{O}$ (642.402):

ber.: C = 74.79 H = 5.33

gef.: C = 74.42 H = 5.29

5.4.13.2 Ferrocenyl-(*R_p*)-2-[diphenyl(hydroxy)methylferrocenylferrocenylphenyl-(*S*)-methanol **93c**



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 290 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44d** (0.50 mmol) in 10 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft zuerst langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) und nach 1 h dann 0.13 ml Trimethylsilylchlorid (2.0 Äq.) hinzu. Anschließend wird 1 h bei -78°C gerührt und wiederum mit 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) versetzt. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und 2 h mit 20 ml NH_4F -Lösung rühren. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 6:1) kann das entstandene Produkt **93c** als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	240 mg (0.37 mmol)	(73% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.35$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 2.5$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.7 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -132.8$	($c = 0.29$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	119°C	

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.70$ (br. s, 1H, OH), 3.84 (m, 2H, Cp-H), 3.93 (s, 5H, C_5H_5), 4.00 (m, 1H, Cp-H), 4.13 (m, 1H, Cp-H), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.28 (m, 1H, Cp-H), 4.55 (m, 1H, Cp-H), 4.71 (m, 1H,

Cp-*H*), 6.66 – 7.32 (kB, 13H, C₆H₅), 7.46 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, *o*-C₆H₅), 9.35 (s, 1H, Ph₂COH) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 64.88 / 66.34 / 67.68 / 68.00 / 70.10 / 72.68 / 73.07 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 68.57 / 69.84 (C-16, -22), 75.55 (C-1), 77.62 (C-6), 93.26 / 94.80 (C-2, -17), 98.42 (C-7), 125.48 / 125.75 / 126.09 / 126.21 / 126.59 / 126.79 / 126.85 / 126.89 / 127.47 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15, -24, -25, -26), 144.02 / 146.17 / 146.64 (C-8, -12, -23) ppm.

IR (KBr):

ν = 3907 (w), 3856 (w), 3691 (w), 3677 (w), 3652 (w), 3398 (s), 3086 (w), 3057 (m), 3024 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2854 (m), 1656 (m), 1638 (m), 1600 (m), 1492 (m), 1447 (m), 1411 (m), 1385 (w), 1333 (w), 1234 (w), 1220 (w), 1168 (m), 1108 (m), 1057 (m), 1024 (m), 1003 (m), 888 (w), 818 (s), 753 (s), 737 (s), 700 (vs), 528 (m), 488 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

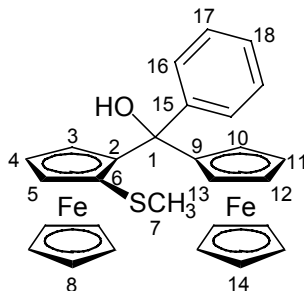
m/z (r.l.%) = 660 (M⁺+2, 13), 659 (M⁺+1, 49), 658 (M⁺, 100), 656 (15), 641 (30), 640 (61), 520 (12), 502 (11), 438 (10), 437 (32), 426 (16), 383 (14), 382 (50), 337 (12), 329 (13), 305 (14), 304 (12), 303 (23), 302 (12), 291 (10), 290 (22), 289 (16), 215 (11).

HR-MS: C₄₀H₃₄Fe₂O

ber.: 658.12575

gef.: 658.12583

5.4.13.4 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylferrocenylferrocenylphenyl-(*S*)-methanol 93d



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 333 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44e** (0.75 mmol) in 15 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft nun langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) kann das entstandene Produkt **93d** als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	340 mg (0.65 mmol)	(87% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.79$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.9$ min	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +75.6$	(c = 0.25, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	93°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.21$ (s, 3H, CH_3), 3.69 (br. s, 1H, OH), 3.80 (m, 2H, Cp-H), 3.95 (m, 1H, Cp-H), 4.11 (m, 1H, Cp-H), 4.16 (m, 1H, Cp-H), 4.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.27 (s, 5H, C_5H_5), 4.80 (m, 1H, Cp-H), 5.17 (m, 1H, Cp-H), 7.03 – 7.15 (kB, 3H, *m*- C_6H_5 , *p*- C_6H_5), 7.62 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 18.68$ (C-7), 66.17 / 66.34 / 66.39 / 66.89 / 68.12 / 71.49 / 74.67 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.29 / 69.73 (C-8, -14), 71.34 (C-1), 74.91 (C-6), 94.55 / 103.68 (C-2, -9), 125.67 / 126.22 / 126.34 (C-16, -17, -18), 147.90 (C-15) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3929$ (w), 3443 (m), 3094 (m), 3058 (m), 3008 (m), 2921 (m), 2855 (w), 1770 (w), 1599 (w), 1490 (m), 1460 (m), 1446 (m), 1413 (m), 1391 (s), 1361 (m), 1335 (m), 1311 (m), 1223

(m), 1164 (m), 1107 (s), 1051 (s), 1037 (s), 1020 (s), 1003 (s), 971 (w), 882 (m), 819 (vs), 741 (s), 704 (s), 688 (m), 667 (m), 573 (m), 529 (s), 487 (s), 456 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

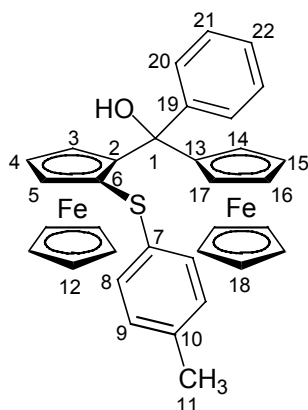
m/z (r.I.%) = 524 ($M^{+}+2$, 10), 523 ($M^{+}+1$, 30), 522 (M^{+} , 95), 520 (14), 385 (24), 384 (100), 369 (110), 338 (16), 337 (72), 336 (12), 261 (12), 216 (23), 215 (56).

Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{OS}$ (522.272):

ber.: C = 64.39 H = 5.02

gef.: C = 63.67 H = 4.91

5.4.13.5 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenylferrocenylphenyl-(*S*)-methanol **93e**



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 390 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44f** (0.75 mmol) in 15 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft nun langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) kann das entstandene Produkt **93e** als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 395 mg (0.66 mmol) (88% der Theorie)

de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.87$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 5.0 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 99/1, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 53.1$	($c = 0.26$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	106°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.97$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) 3.75 (br. s, 1H, OH), 3.84 (m, 1H, Cp-H), 3.90 (m, 1H, Cp-H), 3.95 (m, 1H, Cp-H), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 4.13 (m, 1H, Cp-H), 4.23 (m, 1H, Cp-H), 4.28 (s, 5H, C_5H_5), 4.81 (m, 1H, Cp-H), 5.02 (m, 1H, Cp-H), 6.54 (m, 4H, C_6H_4), 6.88 (m, 3H, *m*- C_6H_5 , *p*- C_6H_5), 7.42 (d, 2H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 19.78$ (C-11), 66.54 / 66.74 / 67.06 / 68.11 / 69.35 / 71.70 / 75.82 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 68.29 / 70.07 (C-12, -18), 70.98 (C-1), 75.05 (C-6), 94.74 / 102.01 (C-2, -13), 125.14 / 125.81 / 126.12 / 128.16 (C-8, -9, -20, -21, -22, -23), 133.37 / 133.69 (C-7, -10), 146.36 (C-19) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

$\nu = 3856$ (w), 3843 (w), 3676 (m), 3439 (vs), 2926 (w), 1702 (w), 1686 (w), 1637 (m), 1596 (m), 1562 (w), 1491 (m), 1458 (w), 1443 (w), 1385 (s), 1359 (w), 1223 (w), 1211 (w), 1158 (w), 1107 (m), 1086 (w), 1044 (m), 1018 (m), 1003 (m), 989 (m), 816 (s), 803 (s), 741 (s), 702 (m), 539 (w), 524 (m), 485 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

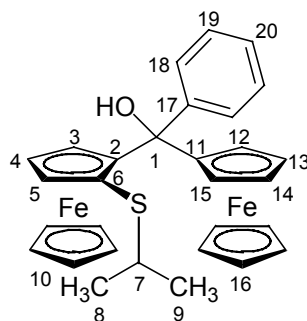
m/z (r.I.%) = 599 ($\text{M}^{+\bullet}+1$, 25), 597 ($\text{M}^{+\bullet}-1$, 69), 461 (24), 460 (82), 338 (21), 337 (100), 305 (20), 216 (11), 215 (43).

Elementaranalyse C₃₄H₃₀Fe₂OS (598.37):

ber.: C = 68.25 H = 5.05

gef.: C = 67.92 H = 5.19

5.4.13.6 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-isopropylsulfanylferrocenylmethan 93f



Nach AAV 5.3.11 versetzt man eine Lösung von 162 mg des monosubstituierten Diferrocenylketons **44g** (0.33 mmol) in 10 ml abs. Toluol mit 4.0 Äq. TMEDA. Man lässt 15 min bei Raumtemperatur rühren, kühlt auf -78°C ab und tropft nun langsam 2.0 Äq. einer PhLi-Lösung (2.0M in Cyclohexan/Ether = 70:30) hinzu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) kann das entstandene Produkt **93f** als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	135 mg (0.24 mmol)	(72% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
DC:	$R_f = 0.91$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.9 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9x150 mm), $^n\text{Hept.}/^i\text{Pr.}$ = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -6.8$	(c = 0.28, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	86°C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 0.80 (dd, 6H, J = 6.3/3.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.26 (sept., 1H, J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 3.67 (br. s, 1H, OH), 3.81 (m, 1H, Cp-*H*), 3.85 (m, 1H, Cp-*H*), 3.95 (m, 1H, Cp-*H*), 4.16 (m, 2H, Cp-*H*), 4.18 (s, 5H, C₅H₅), 4.28 (s, 5H, C₅H₅), 4.81 (m, 1H, Cp-*H*), 5.38 (m, 1H, Cp-*H*), 7.01 – 7.14 (kB, 3H, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 7.57 (d, 2H, J = 7.2 Hz, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 21.03 / 22.59 (C-8, -9), 37.06 (C-7), 66.32 / 66.44 / 66.86 / 68.12 / 71.77 / 73.36 / 76.11 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 68.31 / 69.88 (C-10, -16), 71.68 (C-1), 75.00 (C-6), 94.60 / 103.02 (C-2, -11), 125.63 / 126.13 / 126.24 (C-18, -19, -20), 148.35 (C-17) ppm.

IR (KBr):

ν = 3675 (w), 3434 (s), 3094 (w), 2958 (m), 2922 (m), 2860 (w), 1702 (w), 1637 (w), 1460 (w), 1445 (m), 1386 (m), 1363 (m), 1243 (w), 1158 (w), 1106 (m), 1041 (m), 1021 (w), 1001 (m), 851 (w), 819 (s), 746 (m), 706 (m), 518 (w), 488 (s), 470 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 551 (M⁺+1, 35), 550 (M⁺, 100), 548 (12), 412 (96), 370 (16), 369 (66), 337 (18), 275 (11), 216 (10), 215 (29), 57 (14), 45 (14).

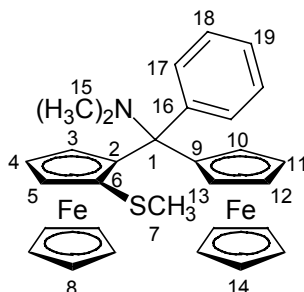
HR-MS: C₃₀H₃₀Fe₂OS

ber.: 550.07161

gef.: 550.07154

5.4.14 Darstellung monosubstituierter Ferrocenylamine **95**

5.4.14.1 (*S*)-1-Ferrocenyl-1-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenyl-1-phenylmethyl(dimethyl)-amin **95a**



Nach AAV 5.3.13 versetzt man eine Lösung von 157 mg des monosubstituierten Diferrocenylalkohols **93d** (0.30 mmol) in 6 ml abs. Ether mit 0.20 ml 54% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Der ausfallende grün-schwarze kristalline Niederschlag wird abfiltriert und vorsichtig mit abs. Ether gewaschen. Anschließend wird dieser in abs. Dichlormethan gelöst und der Schlenkkolben mit einem mit Dimethylamin gefüllten Luftballon versehen. Nach Aufarbeitung kann das Amin **95a** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	157 mg (0.29 mmol)	(95% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -27.1$	($c = 0.07$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.40$ (s, 3H, CH_3), 3.64 (br. s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (m, 3H, Cp-*H*), 4.12 (m, 2H, Cp-*H*), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.28 (m, 2H, Cp-*H*), 4.41 (s, 5H, C_5H_5), 7.15 (m, 1H, *p*- C_6H_5), 7.27 (m, 2H, *m*- C_6H_5), 7.47 (m, 2H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 17.35$ (C-7), 40.52 (C-15), 62.96 / 66.23 / 66.55 / 68.75 / 69.48 / 70.45 / 71.23 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 69.99 / 70.23 (C-8, -14), 72.05 (C-6), 80.21 / 87.53 (C-2, -9), 126.17 / 126.61 (C-18, -19), 130.14 (C-17), 133.76 (C-16) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3856$ (w), 3677 (m), 3653 (m), 3631 (m), 3450 (m), 3089 (m), 2965 (m), 2921 (m), 2859 (m), 2823 (m), 2780 (m), 1442 (m), 1385 (m), 1262 (m), 1222 (w), 1106 (s), 1042 (s), 1003 (s), 816 (vs), 747 (m), 705 (m), 675 (w), 542 (w), 491 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

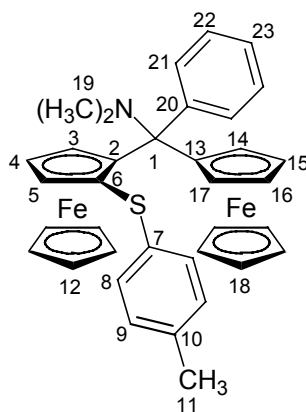
m/z (r.I.%) = 550 ($M^{+\bullet}+1$, 12), 549 ($M^{+\bullet}$, 29), 506 (13), 505 (30), 385 (24), 384 (95), 369 (15), 364 (11), 338 (25), 337 (97), 336 (18), 319 (24), 318 (100), 216 (31), 215 (83).

HR-MS: $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Fe}_2\text{NS}$

ber.: 549.08760

gef.: 549.08752

5.4.14.2 (*S*)-1-Ferrocenyl-1-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenyl-1-phenylmethyl(dimethyl)amin **95b**



Nach AAV 5.3.13 versetzt man eine Lösung von 120 mg des monosubstituierten Diferrocenylalkohols **93e** (0.20 mmol) in 5 ml abs. Ether mit 0.20 ml 54% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Der ausfallende grün-schwarze kristalline Niederschlag wird abfiltriert und vorsichtig mit abs. Ether gewaschen. Anschließend wird dieser in abs. Dichlormethan gelöst und der Schlenkkolben mit einem mit Dimethylamin gefüllten Luftballon versehen. Nach Aufarbeitung kann das Amin **95b** als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	123 mg (0.19 mmol)	(98% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -396.5$	($c = 0.31$, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	92°C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.07$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.76 (br. s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.95 (m, 3H, Cp-*H*), 3.98 (s, 2H, Cp-*H*), 4.12 (s, 5H, C_5H_5), 4.17 (m, 2H, Cp-*H*), 4.27 (s, 5H, C_5H_5), 6.88 (m, 1H, *p*- C_6H_5), 6.94 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.28 (m, 2H, *m*- C_6H_5), 7.50 (m, 2H, *o*- C_6H_5), 7.64 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.05$ (C-11), 39.86 (C-19), 63.14 / 65.29 / 65.71 / 66.01 / 67.52 / 70.13 / 71.09 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 69.36 / 70.26 (C-12, -18), 73.72 (C-6), 86.25 / 88.96 (C-2, -13), 125.67 / 126.06 / 126.33 / 128.76 / 129.77 (C-8, -9, -21, -22, -23), 133.61 (C-20), 134.86 / 136.45 (C-7, -10), ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3060$ (m), 3012 (m), 2930 (w), 1706 (w), 1594 (m), 1491 (m), 1445 (m), 1218 (m), 1109 (m), 1079 (m), 1035 (m), 1004 (m), 821 (m), 756 (vs), 703 (s), 668 (m), 493 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

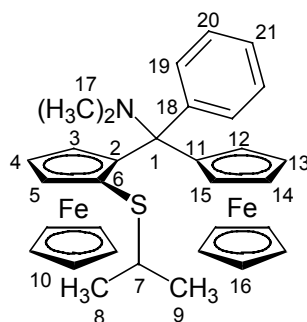
m/z (r.I.%) = 551 (15), 550 (36), 461 (31), 460 (90), 338 (26), 337 (100), 336 (12), 305 (22), 244 (11), 216 (16), 215 (58), 149 (11), 57 (13), 45 (26).

HR-MS: $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{NS} - \text{C}_6\text{H}_3 = \text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{NS}$

ber.: 550.09542

gef.: 550.09558

5.4.14.3 (*S*)-1-Ferrocenyl-1-(*S_p*)-2-isopropylsulfanylferrocenyl-1-phenylmethyl(dimethyl)amin **95c**



Nach AAV 5.3.13 versetzt man eine Lösung von 157 mg des monosubstituierten Diferrocenylalkohols **93f** (0.20 mmol) in 5 ml abs. Ether mit 0.20 ml 54% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Der ausfallende grün-schwarze kristalline Niederschlag wird abfiltriert und vorsichtig mit abs. Ether gewaschen. Anschließend wird dieser in abs. Dichlormethan gelöst und der Schlenkkolben mit einem mit Dimethylamin gefüllten Luftballon versehen. Nach Aufarbeitung kann das Amin **95c** als oranges Öl isoliert werden.

Ausbeute:	102 mg (0.18 mmol)	(88% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +1327.6$	($c = 0.21$, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.33$ (d, 3H, $J = 6.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.82 (br. s, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.45 (sept., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.78 (br. s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.98 (m, 2H, Cp-H), 4.05 (m, 1H, Cp-H), 4.08 (m, 1H, Cp-H), 4.13 (s, 1H, Cp-H), 4.17 (s, 1H, Cp-H), 4.20 (s, 1H, Cp-H), 4.29 (s, 5H, C_5H_5), 4.30 (s, 5H, C_5H_5), 7.21 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.26 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.44 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 23.13 / 23.35$ (C-8, -9), 39.92 (C-17), 52.28 (C-7), 63.26 / 64.86 / 65.76 / 68.15 / 69.11 / 69.74 / 70.98 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 69.32 / 70.34 (C-10, -16), 74.35 (C-6), 82.25 / 86.41 (C-2, -11), 125.55 / 125.75 (C-20, -21), 129.91 (C-19), 134.89 (C-18) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3431$ (s), 3078 (m), 2995 (w), 2963 (m), 2923 (m), 2857 (m), 2815 (m), 2776 (m), 1638 (m), 1598 (w), 1445 (m), 1380 (m), 1261 (m), 1239 (m), 1220 (m), 1154 (w), 1106 (s), 1043 (s), 1001 (s), 815 (vs), 747 (m), 705 (m), 677 (m), 546 (m), 534 (m), 491 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI):

m/z (r.I.%) = 413 (20), 412 (67), 370 (26), 369 (100), 337 (21), 318 (21), 216 (12), 215 (40), 45 (12).

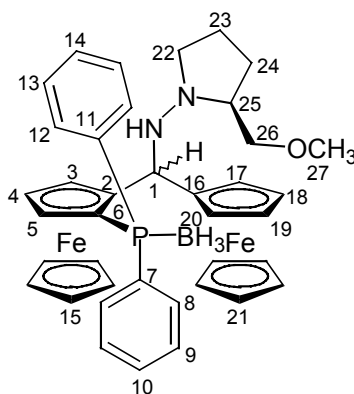
HR-MS: $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{NS}$

ber.: 577.14122

gef.: 577.14133

5.4.15 Darstellung der planar-chiralen phosphinsubstituierten Diferrocenylketon-SAMP-hydrazine **98**

5.4.15.1 *N*-1-(*S*)-[(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocenylmethyl]-[(2*S*)-(2-methoxymethyl-1-pyrrolidinamin **98a**



Nach AVV 5.3.14 wird eine Lösung von 0.71 g Hydrazon **70g** (1.00 mmol) in 40 ml DCM/Ether = 1:1 gelöst und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend versetzt man mit 2.40 g frisch unter Argon destillierten Catecholboran (20.0 Äq.) und lässt langsam auf Raumtemperatur auftauen. Die Reaktion wird anschließend bei Raumtemperatur unter DC-

Kontrolle fortgeführt und für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C, Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) erhält man das phosphinsubstituierte Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazin **98a** als oranges Öl.

Ausbeute:	0.369 g (0.52 mmol)	(52% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.55	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 5.87 min	Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.3 ml/min
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -408.7$	(c = 0.23, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	92 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.60 (m, 1H, N(CH₂)CH₂), 1.74 (m, 1H, N(CH₂)CH₂), 2.09 (m, 2H, N(CH₂)₂CH₂), 2.50 (dd, 2H, *J* = 9.6/6.0 Hz, NCH₂), 2.64 (dd, 1H, *J* = 9.1/3.3 Hz, OCH₂), 2.93 (m, 1H, NCH), 3.11 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (br. s, 1H, NH), 3.58 (m, 2H, OCH₂), 3.98 (m, 1H, Cp-*H*), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (m, 2H, Cp-*H*), 4.22 (m, 1H, Cp-*H*), 4.43 (s, 5H, C₅H₅), 4.91 (m, 1H, Cp-*H*), 5.44 (m, 1H, Cp-*H*), 5.82 (m, 1H, Cp-*H*), 7.07 (m, 6H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.80 (m, 4H, *o*-C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 24.43 (C-23), 27.81 (C-24), 57.22 (C-22), 58.83 (C-27), 68.33 / 68.77 / 69.46 / 71.90 / 72.51 / 72.85 / 72.82 (C-3, -4, -5, -16, -17, -18, -19), 64.68 (C-25), 70.32 / 71.64 (C-15, -21), 75.44 (C-26), 76.33 / 79.68 / 90.10 (C-2, -6, -16), 128.23 / 129.44 / 130.16 (C-9, -10, -13, 14), 131.65 (d, *J*_{CP} = 8.6 Hz, C-8, -12), 134.72 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, C-8, -12), 135.24 (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, C-7, -11), 135.98 (d, *J*_{CP} = 35.1 Hz, C-7, -11).

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆):

δ = 20.25 ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -33.45$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3857$ (w), 3433 (vs), 3080 (w), 3054 (w), 2965 (m), 2921 (m), 2968 (s), 2821 (m), 2435 (m), 2389 (m), 2347 (m), 1637 (m), 1533 (w), 1483 (w), 1436 (m), 1384 (m), 1319 (w), 1257 (m), 1221 (m), 1198 (w), 1158 (m), 1106 (vs), 1061 (s), 1002 (m), 924 (w), 822 (s), 741 (s), 695 (s), 628 (w), 612 (m), 592 (w), 534 (w), 492 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

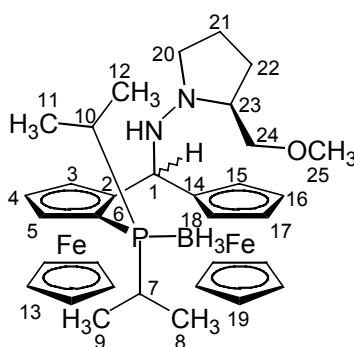
m/z (r.I.%) = 581 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 40), 580 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 578 (12), 290 (11).

Elementaranalyse $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{PBN}_2\text{O}$ (710.389):

ber.: C = 65.94 H = 6.24 N = 3.94

gef.: C = 65.89 H = 6.12 N = 3.89

5.4.15.2 *N*-1-(*S*)-[(*S_p*)-2-(1-boranato-1,1-diisopropylphosphino)ferrocenylmethyl]-[(2*S*)-(2-methoxymethyl-1-pyrrolidinamin 98b



Nach AVV 5.3.14 wird eine Lösung von 0.64 g Hydrazon **70h** (1.00 mmol) in 40 ml DCM/Ether = 1:1 gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Anschließend versetzt man mit 2.40 g frisch unter Argon destillierten Catecholboran (20.0 Äq.) und lässt langsam auf Raumtemperatur auftauen. Die Reaktion wird anschließend bei Raumtemperatur unter DC-

Kontrolle fortgeführt und für 30 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C, Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) erhält man das phosphinsubstituierte Diferrocenylketon-SAMP-Hydrazin **98b** als roten kristallinen Feststoff.

Ausbeute:	559 mg (0.87 mmol)	(87% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
DC:	R _f = 0.50	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 6.69 min	Sil 5, (3.9x150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.3 ml/min
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -861.1$	(c = 0.45, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	162 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 0.97 (dd, 3H, ¹J_{HP} = 13.5/7.2 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.13 (m, 6H, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.62 (dd, 3H, ¹J_{HP} = 16.2/7.1 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.68 – 1.82 (kB, 4H, (NCH₂)CH₂, (NCH₂)₂CH₂), 2.04 (m, 2H, P(CH(CH₃)₂)₂, NCHH), 2.59 (m, 1H, NCHH), 3.00 (sept., 1H, J = 16.2 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 3.21 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (m, 1H, NCH), 3.48 (dd, 1H, J = 8.9/4.3 Hz, OCH₂), 3.60 (m, 1H, OCH₂), 3.75 (br. s, 1H, NH), 3.94 (m, 1H, Cp-H), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (m, 2H, Cp-H), 4.25 (m, 1H, Cp-H), 4.45 (s, 5H, C₅H₅), 4.79 (m, 1H, Cp-H), 4.95 (m, 1H, Cp-H), 5.23 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 17.93 / 18.23 / 18.39 / 20.14 (C-8, -9, 11, 12), 22.71 (d, ¹J_{CP} = 34.1 Hz, C-7, -10), 23.38 (C-21), 23.73 (d, ¹J_{CP} = 32.6 Hz, C-7, -10), 27.88 (C-22), 54.70 (C-20), 59.06 (C-25), 66.95 (C-23), 68.33 / 69.84 / 70.78 / 72.39 / 74.35 / 74.42 / 76.17 / 76.37 (C-1, -3, -4, -5, -15, -16, -17, -18), 70.04 / 72.03 (C-13, -19), 76.45 (d, ¹J_{CP} = 15.0 Hz, C-6), 76.57 (C-24), 79.67 / 91.35 (C-2, -14), 157.60 (C-1) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆):

δ = 38.32 ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -41.29$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3926$ (w), 3452 (m), 3095 (m), 2975 (s), 2945 (s), 2876 (s), 2841 (s), 2813 (m), 2382 (vs), 2264 (m), 1641 (w), 1576 (m), 1451 (s), 1413 (m), 1384 (m), 1330 (m), 1250 (m), 1200 (m), 1185 (m), 1151 (m), 1124 (s), 1105 (s), 1058 (s), 1040 (s), 1004 (m), 975 (m), 932 (m), 883 (m), 827 (vs), 750 (w), 681 (m), 480 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 527 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 27), 526 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 525 ($\text{M}^{\bullet+} - 1$, 27), 524 (14), 512 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{BH}_3$, 37), 511 (41), 510 (14), 425 (19).

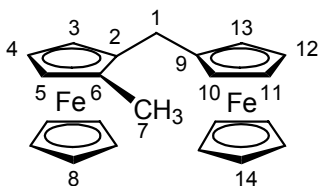
Elementaranalyse $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{PBN}_2\text{O}$ (642.230):

ber.: C = 61.72 H = 7.53 N = 4.36

gef.: C = 61.86 H = 7.16 N = 4.00

5.4.16 Darstellung der planar-chiralen monosubstituierten Diferrocenylmethane 97

5.4.16.1 Ferrocenyl-(R_p)-2-methylferrocenylmethan 97a



Nach AVV 5.3.15 wird zu einer Lösung von 3.2 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 30 mg Keton **44a** (0.50 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 12 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das monosubstituierte

Diferrocenylmethan **97a** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als gelbes Öl.

Ausbeute:	29 mg (0.50 mmol)	(100% der Theorie)
ee:	98%	(Daicel OD (250 x 4.6 mm))
DC:	$R_f = 0.98$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.80$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = +5.0$	(c = 0.14, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

$\delta = 1.87$ (s, 3H, CH₃), 3.32 (s, 2H, CH₂), 3.85 (m, 1H, Cp-*H*), 3.93 (m, 3H, Cp-*H*), 3.94 (s, 5H, C₅H₅), 3.96 (m, 1H, Cp-*H*), 4.02 (m, 1H, Cp-*H*), 4.03 (s, 5H, C₅H₅), 4.05 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 13.46$ (C-7), 28.64 (C-1), 65.22 / 67.34 / 67.52 / 68.42 / 68.49 / 68.68 / 69.24 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.83 / 69.41 (C-8, -14) 82.10 (C-6), 87.39 / 86.63 (C-2, -9) ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3457$ (w), 3081 (w), 2953 (w), 2913 (m), 1626 (w), 1461 (w), 1444 (w), 1102 (m), 1032 (m), 998 (m), 836 (m), 807 (s), 481 (vs) cm⁻¹.

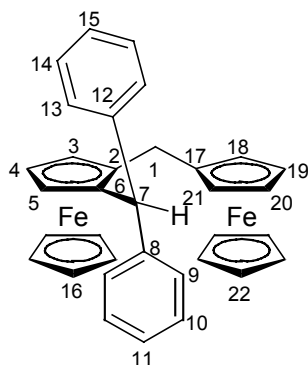
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 399 (M^{•+}+1, 27), 398 (M^{•+}, 100), 396 (12), 333 (13), 332 (23), 199 (12).

HR-MS: C₂₂H₂₂Fe₂

ber.: 398.04202

gef.: 398.04202

5.4.16.2 [(*S_p*)-2-Benzhydrylferrocenyl]ferrocenylmethan **97b**

Nach AVV 5.3.15 wird zu einer Lösung von 22 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 290 mg Keton **44d** (0.50 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 73 mg AlCl₃ (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97b** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 40:1) als gelbes Öl.

Ausbeute:	179 mg (0.33 mmol)	(65% der Theorie)
ee:	96%	(Daicel OD (250 x 4.6 mm))
DC:	R _f = 0.91	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.85 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -61.4$	(c = 0.29, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 3.35 (dd, 2H, *J* = 69.9/15.3 Hz, CH₂), 3.62 (s, 2H, Cp-*H*), 3.85 (m, 3H, Cp-*H*), 3.90 (s, 5H, C₅H₅), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.10 (m, 2H, Cp-*H*), 5.22 (s, 1H, CHPh₂), 6.95 – 7.12 (kB, 8H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.30 (m, 2H, *o*-C₆H₅) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 27.84 (C-1), 49.72 (C-7), 64.97 / 66.36 / 66.64 / 67.36 / 68.09 / 68.37 (C-3, -4, -5, -18, -19, -20, -21), 67.87 / 68.66 (C-16, -22) 86.36 / 87.24 / 88.74 (C-2, -6, -17), 125.25 / 125.50 / 127.79 / 128.92 (C-9, -10, -11, -13, -14, -15), 143.62 / 144.39 (C-8, -12) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (KBr):

ν = 3933 (w), 3906 (w), 3691 (w), 3677 (w), 3651 (m), 3420 (s), 3084 (m), 3024 (m), 2926 (w), 1637 (m), 1600 (m), 1492 (m), 1449 (m), 1384 (w), 1105 (m), 1077 (w), 1031 (m), 1000 (m), 922 (w), 815 (s), 740 (m), 701 (vs), 635 (m), 522 (w), 482 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

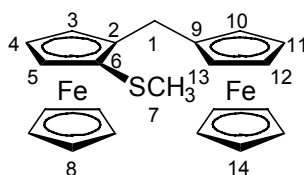
m/z (r.I.%) = 551 ($\text{M}^{\bullet+}+1$, 39), 550 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 548 ($\text{M}^{\bullet+}-2$, 12), 383 (16).

HR-MS: $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Fe}_2$

ber.: 550.10462

gef.: 550.10460

5.4.16.3 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethan **97c**



Nach AVV 5.3.15 wird zu einer Lösung von 22 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 200 mg Keton **44e** (0.50 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 73 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97c** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als gelben kristallinen Feststoff.

Ausbeute:	213 mg (0.50 mmol)	(99% der Theorie)
ee:	97%	(Chiralcel OJ (250x4.6 mm))
DC:	$R_f = 0.94$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 2.94$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./"Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -42.7$	(c = 0.3, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	78 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 2.00 (s, 3H, SCH₃), 3.64 (dd, 2H, $J = 53.2/15.1$ Hz, CH₂), 3.89 (m, 1H, Cp-H), 3.93 (m, 2H, Cp-H), 3.96 (m, 2H, Cp-H), 4.04 (s, 5H, C₅H₅), 4.05 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (m, 1H, Cp-H), 4.21 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 19.50 (C-7), 27.67 (C-1), 66.16 / 66.49 / 66.67 / 68.37 / 71.12 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12, -13), 68.02 / 69.26 (C-8, -14), 81.24 (C-6), 87.52 / 90.55 (C-2, -9) ppm.

IR (KBr):

ν = 3919 (w), 3448 (m), 3092 (m), 2915 (m), 1637 (w), 1427 (m), 1410 (m), 1386 (w), 1312 (w), 1222 (w), 1171 (w), 1105 (m), 1033 (m), 1000 (s), 970 (m), 924 (w), 811 (vs), 524 (m), 491 (vs), 456 (w) cm⁻¹.

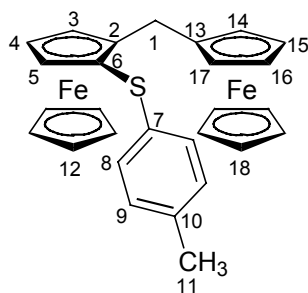
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 431 (M^{•+}+1, 30), 430 (M^{•+}, 100), 428 (M^{•+}-2, 13), 383 (M^{•+}-SCH₃, 33), 350 (12), 349 (20), 319 (11), 318 (12), 316 (12), 284 (11), 283 (25), 215 (16), 139 (11), 121 (10).

Elementaranalyse C₂₂H₂₂Fe₂S (430.176):

ber.: C = 61.43 H = 5.16

gef.: C = 61.13 H = 5.33

5.4.16.4 Ferrocenyl-(*S_p*)-2-(4-methylphenyl)sulfanylferrocenylmethan **97d**

Nach AVV 5.3.15 wird zu einer Lösung von 22 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 260 mg Keton **44f** (0.50 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 73 mg AlCl₃ (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97d** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als gelben Feststoff.

Ausbeute:	253 mg (0.5 mmol)	(100% der Theorie)
ee:	97%	(Daicel OD (250 x 4.6 mm))
DC:	R _f = 0.90	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 4.86 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 100.7$	(c = 0.27, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	65 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.98 (s, 3H, SCH₃), 3.63 (dd., 2H, *J* = 22.4/15.2 Hz, CH₂), 3.85 (m, 3H, Cp-*H*), 3.91 (m, 2H, Cp-*H*), 3.96 (s, 5H, C₅H₅), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (m, 1H, Cp-*H*), 4.35 (m, 1H, Cp-*H*), 6.82 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄), 7.13 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, C₆H₄) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 19.75 (C-11), 27.51 (C-1), 66.47 / 66.66 / 67.45 / 68.05 / 68.42 / 69.19 / 74.03 (C-3, -4, -5, -14, -15, -16, -17), 67.93 / 69.53 (C-12, -18) 74.67 / 86.75 / 92.53 (C-2, -6, -13), 125.29 / 128.73 (C-8, -9), 133.46 / 136.69 (C-7, -10) ppm.

IR (kapillar):

ν = 3093 (m), 3012 (m), 2919 (w), 1492 (m), 1219 (m), 1106 (m), 1087 (w), 1023 (m), 1001 (m), 806 (s), 757 (vs), 485 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

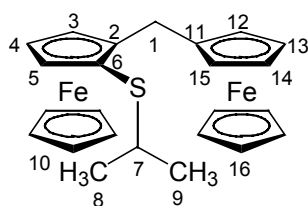
m/z (r.I.%) = 508 ($\text{M}^{\bullet+}+2$, 11), 507 ($\text{M}^{\bullet+}+1$, 36), 506 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 504 ($\text{M}^{\bullet+}-2$, 13), 383 (15), 373 (10).

HR-MS: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{S}$

ber.: 506.04540

gef.: 506.04550

5.4.16.5 Ferrocenyl-(S_p)-2-isopropylsulfanylferrrocenylmethan **97e**



Nach AVV 5.3.15 wird zu einer Lösung von 22 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 236 mg Keton **44g** (0.50 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 73 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97e** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als gelbes Öl.

Ausbeute:	229 mg (0.5 mmol)	(100% der Theorie)
ee:	96%	(Daicel OD (250 x 4.6 mm))
DC:	$R_f = 0.93$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 4.81$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./"Pr. = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 20.0$	(c = 0.49, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.15 (dq, 6H, $J = 6.5/2.1$ Hz, SCH(CH₃)₂), 2.82 (sept., 1H, $J = 6.6$ Hz, SCH(CH₃)₂), 3.69 (d, 2H, $J = 2.2$ Hz, CH₂), 3.96 (m, 3H, Cp-H), 4.02 (m, 1H, Cp-H), 4.05 (s, 5H, C₅H₅), 4.08 (m, 5H, C₅H₅), 4.15 (s, 2H, Cp-H), 4.32 (m, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 22.26 / 22.67 (C-8, -9), 27.72 (C-1), 38.78 (C-7), 64.85 / 66.45 / 66.64 / 68.11 / 68.27 / 68.75 / 74.20 (C-3, -4, -5, -12, -13, -14, -15), 68.04 / 69.40 (C-10, -16) 76.89 (C-6), 87.26 / 91.74 (C-2, -11) ppm.

IR (kapillar):

ν = 3092 (m), 2957 (m), 2922 (m), 2862 (m), 1640 (w), 1462 (m), 1444 (m), 1428 (m), 1411 (m), 1380 (w), 1364 (m), 1239 (m), 1155 (w), 1106 (s), 1050 (m), 1034 (m), 1001 (s), 925 (w), 818 (vs), 484 (vs) cm⁻¹.

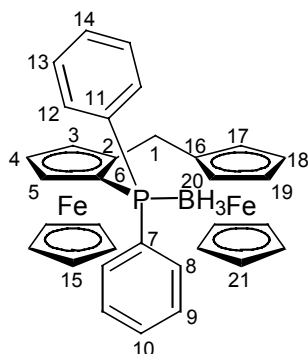
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 459 (M^{•+}+1, 30), 430 (M^{•+}, 100), 456 (M^{•+}- 2, 11), 350 (26), 349 (13), 316 (11), 283 (18).

HR-MS: C₂₄H₂₆Fe₂S

ber.: 458.04540

gef.: 458.04538

5.4.16.6 [(*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocenyl]ferrocenylmethan **97f**

Nach AVV 5.3.16 wird zu einer Lösung aus 213 mg Hydrazin **98a** (0.30 mmol) in 15 ml abs. DCM bei 0 °C 0.15 ml HBF₄ (1.3 Äq.) getropft. Man lässt 60 Minuten rühren und spritzt nun vorsichtig 4.5 ml HBEt₃Li (15.0 Äq.) hinzu. Nach weiteren 15 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml NH₄Cl beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97f** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 30:1) als oranges Öl.

Ausbeute:	80 mg (0.14 mmol)	(46% der Theorie)
ee:	98%	(Daicel OD (250 x 4.6 mm))
DC:	R _f = 0.77	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 3.33 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = − 102.2	(c = 0.45, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)

δ = 3.41 (s, 2H, CH₂), 3.73 (m, 1H, Cp-*H*), 3.78 (m, 1H, Cp-*H*), 3.86 (m, 1H, Cp-*H*), 3.91 (m, 1H, Cp-*H*), 3.96 (m, 1H, Cp-*H*), 3.98 (s, 5H, C₅H₅), 4.07 (m, 1H, Cp-*H*), 4.17 (s, 5H, C₅H₅), 4.22 (m, 1H, Cp-*H*), 6.94 – 7.04 (kB, 6H, *m*-, *p*-C₆H₅), 7.57 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 7.78 (m, 2H, *o*-C₆H₅) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 29.38$ (C-1), 67.50 / 67.61 / 69.27 / 69.46 / 69.82 / 69.90 / 70.59 (C-3, -4, -5, -17, -18, -19, -20), 69.06 / 70.87 (C-15, -21), 72.93 / 72.98 (C-2, -16), 87.50 (C-6), 127.71 / 128.04 / 128.35 / 128.51 / 128.65 / 130.90 / 133.07 / 133.19 / 133.76 / 133.88 (C-8, -9, -10, -12, -13, -14), 182,11 / 185,32 (C-7, -11) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.66$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -35.46$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3446$ (vs), 3088 (m), 3057 (w), 2925 (w), 2390 (s), 2348 (m), 1637 (m), 1482 (w), 1436 (w), 1384 (w), 1172 (w), 1106 (s), 1062 (m), 1000 (m), 821 (s), 741 (s), 698 (s), 640 (m), 608 (w), 482 (s) cm^{-1} .

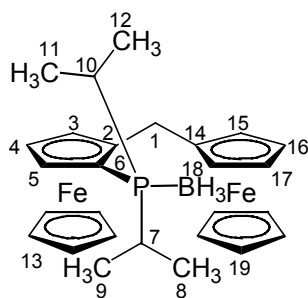
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 582 ($\text{M}^{\bullet+} - 2$, 22), 581 ($\text{M}^{\bullet+}$, 14), 580 ($\text{M}^{\bullet+}$, 24), 569 (40), 568 ($\text{M}^{\bullet+} - \text{BH}_3$, 100), 566 (13), 503 (16), 501 (13), 251 (11).

Elementaranalyse $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{PB}$ (582.095):

ber.: C = 68.09 H = 5.54

gef.: C = 68.35 H = 5.84

5.4.16.7 [(*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-diisopropylphosphino)ferrocenyl]ferrocenylmethan **97g**

Nach AVV 5.3.16 wird zu einer Lösung aus 192 mg Hydrazin **98b** (0.30 mmol) in 15 ml abs. DCM bei 0 °C 0.15 ml HBF₄ (3.0 Äq.) getropft. Man lässt 60 Minuten rühren und spritzt vorsichtig 1.5 ml HBEt₃Li (5.0 Äq.) hinzu. Nach weiteren 15 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml NH₄Cl beendet und man erhält das monosubstituierte Diferrocenylmethan **97g** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 40:1) als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute:	92 mg (0.18 mmol)	(60% der Theorie)
ee:	97%	(Chiralcel OJ (250 x 4.6 mm))
DC:	R _f = 0.79	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 5.27 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 99:1, 0.3 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = + 90.9	(c = 0.34, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	86 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 0.95 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.0/7.2 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.09 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.0/7.3 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.10 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.3/7.2 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.27 (dd, 3H, *J*_{HP} = 14.0/7.0 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.96 (m, 2H, P(CH(CH₃)₂)₂), 3.74 (d, 2H, *J* = 15.9 Hz, CH₂), 3.98 (m, 4H, Cp-*H*), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (m, 2H, Cp-*H*), 4.17 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.10 / 17.70 / 17.79 / 18.59$ (C-8, -9, 11, 12), 22.72 (d, $^1J_{CP} = 34.4$ Hz, C-7, -10), 25.15 (d, $^1J_{CP} = 33.3$ Hz, C-7, -10), 30.05 (C-1), 67.60 / 67.79 / 68.89 / 68.97 / 69.49 / 69.75 / 71.50 (C-3, -4, -5, -15, -16, -17, -18), 69.21 / 71.08 (C-13, -19), 87.08 / 93.03 (C-2, -14), 115.04 (C-6) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6):

$\delta = 33.25$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -40.98$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3924$ (w), 3438 (s), 3081 (w), 2982 (m), 2926 (s), 2871 (m), 2400 (s), 2367 (s), 2338 (s), 2271 (s), 1640 (w), 1466 (s), 1424 (m), 1409 (m), 1384 (m), 1367 (w), 1275 (m), 1250 (m), 1227 (m), 1157 (m), 1133 (m), 1104 (m), 1088 (w), 1068 (m), 1044 (s), 1029 (m), 1000 (m), 931 (w), 888 (m), 825 (vs), 761 (m), 695 (m), 635 (m), 599 (m), 583 (m), 529 (w), 495 (s), 479 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 515 ($\text{M}^{\bullet+}+1$, 23), 514 ($\text{M}^{\bullet+}$, 68), 513 ($\text{M}^{\bullet+}-1$, 18), 512 ($\text{M}^{\bullet+}-2$, 13), 501 (35), 500 ($-\text{BH}_3$, 100), 499 (17), 498 (15), 458 (24), 457 (51), 434 (26), 349 (16), 348 (28), 347 (21), 346 (14), 217 (12).

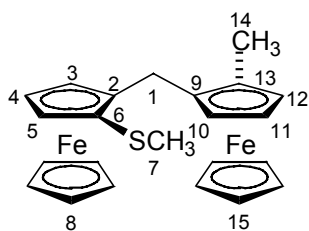
HR-MS: $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{PB}$

ber.: 514.13464

gef.: 514.13457

5.4.17 Darstellung der disubstituierten Diferrocenylmethane 100

5.4.17.1 (*R_p*)-2-Methylferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfonylferrocenylmethan 100a



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 8.4 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 90 mg Keton **45e** (0.20 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 29 mg AlCl₃ (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte Diferrocenylmethan **100a** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als oranges Öl.

Ausbeute:	88 mg (0.20 mmol)	(99% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	R _f = 0.90	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 2.87 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = − 80.6	(c = 0.36, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, SCH₃), 3.55 (d, 2H, *J* = 14.8 Hz, CH₂), 3.79 (m, 1H, Cp-*H*), 3.88 (m, 1H, Cp-*H*), 3.92 (m, 1H, Cp-*H*), 4.00 (s, 5H, C₅H₅), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.08 (m, 1H, Cp-*H*), 4.19 (m, 1H, Cp-*H*), 4.24 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 13.93 (C-14), 20.76 (C-7), 21.36 (C-1), 65.41 / 67.22 / 69.13 / 69.31 / 69.44 / 72.09 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), 69.61 / 70.26 (C-8, -15), 82.45 / 82.66 (C-6, -13), 87.44 / 91.15 (C-2, -9) ppm.

IR (CHCl_3):

ν = 3091 (m), 3006 (w), 2918 (s), 2859 (m), 1709 (w), 1642 (w), 1461 (m), 1433 (m), 1376 (w), 1218 (w), 1106 (s), 1032 (m), 1001 (s), 964 (w), 816 (s), 757 (vs), 487 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

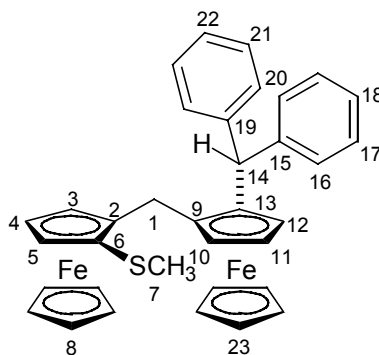
m/z (r.I.%) = 445 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 31), 444 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 442 ($\text{M}^{\bullet+}$, 12), 397 (16), 363 (10), 222 (12).

Elementaranalyse $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{S}$ (444.203):

ber.: C = 62.19 H = 5.45

gef.: C = 62.05 H = 5.31

5.4.17.2 (*S_p*)-2-Benzhydrylferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfonylferrocenylmethanon 100b



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 1 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 14 mg Keton **45f** (0.03 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 3.3 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte

Diferrocenylmethan **100b** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) als orangefarbenes Öl.

Ausbeute:	10 mg (0.02 mmol)	(75% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	$R_f = 0.90$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 2.89$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ i Pr. = 98:2 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -56.7$	(c = 0.15, CHCl_3)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.15$ (s, 3H, SCH_3), 3.42 (d, 2H, $J = 15.1$, CH_2), 3.72 (m, 2H, Cp- H), 3.89 (m, 1H, Cp- H), 3.95 (s, 5H, C_5H_5), 3.98 (s, 5H, C_5H_5), 4.05 (m, 2H, Cp- H), 4.36 (m, 1H, Cp- H), 5.36 (s, 1H, CH), $6.98 - 7.12$ (kB, 6H, m -, p - C_6H_5), 7.34 (m, 4H, o - C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 19.20$ (C-7), 25.93 (C-1), 49.75 (C-14), $65.21 / 66.04 / 67.05 / 68.50 / 68.70 / 69.31$ (C-3, -4, -5, -10, -11, 12), $68.91 / 69.25$ (C-8, -23), $83.13 / 86.44$ (C-6, -13), $88.80 / 89.36$ (C-2, -9), $125.23 / 125.53 / 126.19 / 127.94 / 128.99$ (C-16, -17, -18, -20, -21, -22), $143.62 / 144.78$ (C-15, -19) ppm.

Die übrigen Aromatensignale werden vom Lösungsmittel verdeckt.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3092$ (m), 2959 (s), 2919 (s), 2862 (m), 1441 (m), 1424 (m), 1364 (w), 1241 (m), 1154 (w), 1106 (m), 1051 (w), 1030 (m), 1000 (s), 818 (vs), 757 (vs), 490 (vs) cm^{-1} .

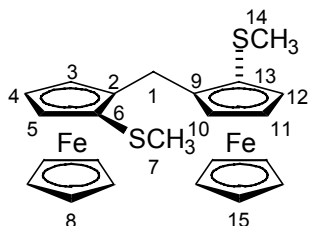
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 598 ($\text{M}^{\bullet+} + 2$, 15), 597 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 46), 596 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 594 ($\text{M}^{\bullet+}$, 15), 298 (16).

HR-MS: C₃₅H₃₂Fe₂S

ber.: 596.09235

gef.: 596.09233

5.4.17.3 Di-(S_p)-2-Methylsulfanylferrrocenylmethan 100c

Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 4 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 38 mg Keton **45g** (0.08 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 12 mg AlCl₃ (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte Diferrocenylmethan **100c** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 4:1) als gelbes Öl.

Ausbeute:	32 mg (0.07 mmol)	(86% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	R _f = 0.91	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 2.94 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = -198.7	(c = 0.15, CHCl ₃)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 2.01 (s, 6H, SCH₃), 3.91 (d, 2H, *J* = 14.5 Hz, CH₂), 3.96 (s, 2H, Cp-*H*), 4.10 (s, 10H, C₅H₅), 4.19 (m, 2H, Cp-*H*), 4.42 (m, 2H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ = 20.75 (C-7), 27.77 (C-1), 67.27 / 70.23 / 71.99 (C-3, -4, -5), 70.40 (C-8), 83.01 (C-2), 90.78 (C-6) ppm.

IR (CHCl_3):

ν = 3093 (m), 2982 (m), 2919 (s), 2855 (w), 1425 (m), 1219 (m), 1106 (m), 1030 (m), 1001 (m), 820 (s), 757 (vs), 667 (w), 489 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

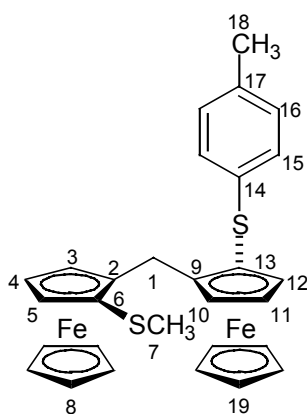
m/z (r.I.%) = 478 ($\text{M}^{\bullet+}+2$, 17), 477 ($\text{M}^{\bullet+}+1$, 36), 476 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 474 ($\text{M}^{\bullet+}-2$, 16), 429 (21), 348 (11), 139 (12).

HR-MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{S}_2$

ber.: 476.00182

gef.: 476.00188

5.4.17.4 (S_p)-2-(4-Methylphenyl)sulfanylferrrocenyl-(S_p)-2-methylsulfanylferrrocenyl-methan 100d



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 10 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 142 mg Keton **45h** (0.25 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 35 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte

Diferrocenylmethan **100d** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als orangegelbes Öl.

Ausbeute:	130 mg (0.24 mmol)	(94% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	$R_f = 0.84$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 7.48 \text{ min}$	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ i Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -42.0$	(c = 0.45, CHCl_3)

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.99$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.08 (s, 3H, SCH_3), 3.68 (m, 2H, CH_2), 3.98 (s, 5H, C_5H_5), 4.05 (m, 4H, Cp-*H*), 4.13 (s, 5H, C_5H_5), 4.32 (m, 1H, Cp-*H*), 4.52 (m, 1H, Cp-*H*), 6.78 (d, 2H, $J = 8.2 \text{ Hz}$, C_6H_4), 7.04 (d, 2H, $J = 8.2 \text{ Hz}$, C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.55 / 20.77$ (C-7, -18), 27.47 (C-1), 67.11 / 68.72 / 69.02 / 70.68 / 70.97 / 71.14 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), 70.26 / 70.68 (C-8, -19), 72.26 / 75.95 (C-2, -9), 90.04 / 92.55 (C-6, -13), 126.16 / 129.58 (C-15, -16), 134.20 / 137.97 (C-14, -17) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3093$ (m), 3012 (m), 2980 (m), 2918 (m), 2865 (w), 1492 (s), 1424 (m), 1218 (m), 1185 (w), 1106 (s), 1087 (m), 1030 (m), 1001 (s), 806 (vs), 756 (vs), 667 (w), 488 (vs) cm^{-1} .

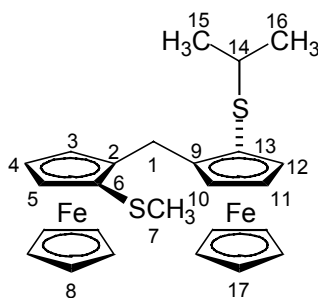
MS (EI, 70 eV):

m/z (r.I.%) = 554 ($\text{M}^{\bullet+} + 2$, 16), 553 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 37), 552 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 550 (12).

Elementaranalyse $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}_2$ (552.366):

ber.: C = 63.06 H = 5.12

gef.: C = 62.94 H = 5.23

5.4.17.5 (*S_p*)-2-Isopropylsulfanylferrrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrrocenylmethan **100e**

Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 5.6 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 78 mg Keton **45i** (0.13 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 20 mg AlCl₃ (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte Diferrocenylmethan **100e** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 9:1) als orangegelben Feststoff.

Ausbeute:	52 mg (0.10 mmol)	(76% der Theorie)
de:	≥ 96%	(¹³ C-NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	R _f = 0.88	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	R _t = 2.87 min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	[α] _D ²⁵ = − 67.8	(c = 0.32, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	98 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

δ = 1.13 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, SCH(CH₃)₂), 1.18 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, SCH(CH₃)₂), 2.01 (s, 1H, SCH₃), 2.76 (sept, 1H, *J* = 6.7 Hz, SCH(CH₃)₂), 3.93 (m, 2H, CH₂), 4.01 (s, 1H, Cp-*H*), 4.08 (s, 5H, C₅H₅), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.18 (m, 2H, Cp-*H*), 4.30 (m, 1H, Cp-*H*), 4.39 (m, 1H, Cp-*H*), 4.47 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.65$ (C-7), $23.10 / 23.75$ (C-15, -16), 27.84 (C-1), 40.05 (C-14), $67.05 / 67.68 / 70.27 / 70.90 / 71.81 / 75.20$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $70.42 / 70.58$ (C-8, -17), $78.74 / 83.36$ (C-6, -13), $90.71 / 97.76$ (C-2, -9) ppm.

IR (CHCl_3):

$\nu = 3092$ (m), 2959 (s), 2918 (s), 2862 (m), 1441 (m), 1424 (m), 1364 (w), 1241 (m), 1154 (w), 1106 (m), 1051 (w), 1030 (m), 1000 (s), 818 (vs), 756 (vs), 490 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

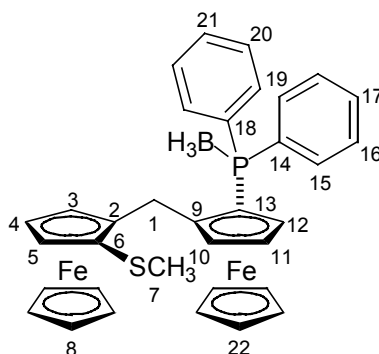
m/z (r.I.%) = 505 ($\text{M}^{\bullet+} + 1$, 31), 504 ($\text{M}^{\bullet+}$, 100), 502 ($\text{M}^{\bullet+} - 2$, 12), 414 (16), 348 (14), 293 (13).

HR-MS: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{S}_2$

ber.: 504.03311

gef.: 504.03311

5.4.17.6 (*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-diphenylphosphino)ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethan 100f



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 6.5 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 97 mg Keton **45j** (0.15 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 22 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte

Diferrocenylmethan **100f** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 12:1) als gelben Feststoff.

Ausbeute:	88 mg (0.14 mmol)	(93% der Theorie)
de:	$\geq 96\%$	(^{13}C -NMR)
ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	$R_f = 0.46$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 3.62$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ i Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = -157.0$	(c = 0.23, CHCl_3)
Schmelzpunkt:	170 °C	

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.95$ (s, 3H, SCH_3), 3.29 (m, 1H, Cp-*H*), 3.57 (m, 1H, Cp-*H*), 3.85 (m, 2H, CH_2), 4.04 (m, 1H, Cp-*H*), 4.14 (s, 5H, C_5H_5), 4.22 (m, 1H, Cp-*H*), 4.45 (s, 5H, C_5H_5), 5.15 (m, 1H, Cp-*H*), 6.30 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz, Cp-*H*), 6.78-7.04 (kB, 6H, *m*-, *p*- C_6H_5), 7.30 (m, 2H, C_6H_5), 7.75 (m, 2H, *o*- C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.69$ (C-7), 51.30 (C-1), 66.94 / 67.06 / 67.90 / 68.73 / 71.38 / 71.69 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), 77.72 / 85.84 (C-6, -13), 86.88 / 93.96 (C-2, -9), 130.31 / 133.03 / 133.15 / 133.95 / 134.07 (C-15, -16, -17, -19, -20, -21), 136.23 / 141.90 (C-14, -18) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.43$ ppm.

^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6):

$\delta = -35.67$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3616$ (w), 3434 (vs), 3081 (w), 2925 (w), 2396 (m), 1637 (m), 1438 (w), 1384 (m), 1106 (m), 1061 (m), 821 (m), 739 (m), 696 (m), 640 (w), 508 (w), 484 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

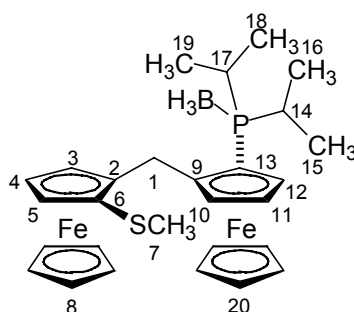
m/z (r.I.%) = 630 ($M^{*+}+2$, 10), 614 ($M^{*+}-\text{BH}_3$, 19), 567 (10), 492 (20), 477 (11), 447 (14), 446 (46), 445 (100), 443 (15), 325 (11), 324 (37), 246 (11), 245 (12), 223 (21), 215 (19), 183 (12), 139 (20), 121 (10), 66 (26), 65 (18), 60 (16), 57 (15), 56 (13), 55 (17), 45 (18).

HR-MS: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{BPS} - \text{BH}_3 = \text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{Fe}_2\text{PS}$

ber.: 614.05829

gef.: 614.05872

5.4.17.7 (*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-diisopropylphosphino)ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethan 100g



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 11 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 144 mg Keton **45k** (0.25 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 37 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte Diferrocenylmethan **100g** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 12:1) als orangegelben kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 116 mg (0.21 mmol) (83% der Theorie)

de: $\geq 96\%$ (^{13}C -NMR)

ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	$R_f = 0.64$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 11.31$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.5 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 6.5$	(c = 0.20, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	162 °C	

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆):

$\delta = 0.95$ (dd, 3H, $J_{HP} = 13.6/7.3$ Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.13 (dd, 3H, $J_{HP} = 14.2/7.0$ Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.17 (dd, 3H, $J_{HP} = 13.7/7.3$ Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.32 (dd, 3H, $J_{HP} = 14.0/7.0$ Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 2.00 (m, 2H, P(CH(CH₃)₂)₂), 2.05 (s, 3H, SCH₃), 3.89 (m, 2H, Cp-H), 3.92 (s, 2H, CH₂), 3.98 (m, 2H, Cp-H), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (s, 1H, Cp-H), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 4.32 (s, 1H, Cp-H), 4.49 (s, 1H, Cp-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 15.54 / 16.50 / 16.63 / 17.22$ (C-15, -16, -18, -19), 18.77 (C-7), 21.34 (d, $J_{CP} = 35.0$ Hz, C-14, -17), 24.30 (d, $J_{CP} = 32.6$ Hz, C-14, -17), 27.27 (C-1), $65.79 / 67.51 / 67.59 / 68.37 / 69.22 / 71.99$ (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), $69.18 / 70.00$ (C-8, -20), $72.09 / 83.38$ (C-2, -9), 88.04 (C-6), 90.84 (d, $J_{CP} = 10.3$ Hz, C-13) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆):

$\delta = 32.22$ ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆):

$\delta = -40.93$ ppm.

IR-Spektrum (KBr):

$\nu = 3890$ (m), 3856 (m), 3841 (w), 3712 (w), 3691 (m), 3676 (m), 3652 (m), 3631 (m), 3444 (s), 3090 (m), 2967 (s), 2912 (s), 2873 (s), 2395 (s), 2311 (s), 2336 (s), 2254 (w), 1655 (w), 1638 (m), 1464 (m), 1425 (m), 1410 (w), 1385 (m), 1309 (w), 1247 (m), 1229 (m), 1164 (m),

1144 (w), 1106 (m), 1067 (s), 1033 (s), 998 (m), 971 (w), 891 (w), 839 (s), 810 (s), 749 (m), 618 (m), 679 (m), 630 (m), 575 (m), 512 (m), 486 (vs) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV):

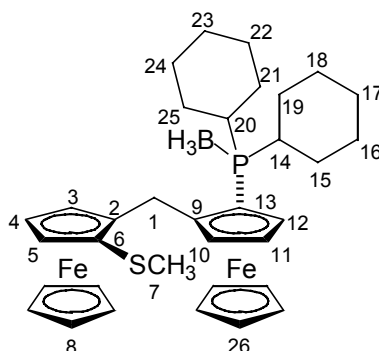
m/z (r.I.%) = 562 ($M^{\bullet+}+2$, 11), 562 ($M^{\bullet+}+1$, 34), 560 ($M^{\bullet+}$, 100), 559 ($M^{\bullet+}-1$, 18), 558 ($M^{\bullet+}-2$, 18), 547 (12), 546 ($M^{\bullet+}-\text{BH}_3$, 37), 533 (10), 532 (31), 531 (98), 529 (13), 503 (20), 500 (34), 499 (100), 497 (14), 481 (11), 413 (20), 379 (23), 378 (70), 348 (12), 347 (14), 315 (15), 314 (15), 293 (14), 292 (28), 291 (14), 240 (15).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{SPB}$ (560.153):

ber.: C = 60.04 H = 6.84

gef.: C = 59.75 H = 6.65

5.4.17.8 (*S_p*)-2-(1-Boranato-1,1-dicyclohexylphosphino)ferrocenyl-(*S_p*)-2-methylsulfanylferrocenylmethan 100h



Nach AVV 5.3.17 wird zu einer Lösung von 6.3 mg LAH (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether eine Lösung aus 98 mg Keton **45i** (0.15 mmol) in 5 ml abs. Ether getropft. Nun lässt man 30 Minuten rühren und spritzt eine Lösung von 22 mg AlCl_3 (1.1 Äq.) in 5 ml abs. Ether zu. Nach 45 Minuten wird die Reaktion beendet und man erhält das disubstituierte Diferrocenylmethan **100h** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) als gelben Feststoff.

Ausbeute: 77 mg (0.12 mmol) (80% der Theorie)

de: $\geq 96\%$ (^{13}C -NMR)

ee:	98%	(analyt. HPLC : Chiralpak AD 2)
DC:	$R_f = 0.91$	(Pentan/Ether = 4:1)
HPLC:	$R_t = 5.07$ min	(Sil 5, (3.9 x 150 mm), "Hept./ ⁱ Pr. = 98:2, 0.3 ml/min)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 10.3$	(c = 0.30, CHCl ₃)
Schmelzpunkt:	162 °C	

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

$\delta = 0.90 - 2.53$ (kB, 22H, C₆H₁₁), 2.06 (s, 3H, SCH₃), 3.92 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz, CH₂), 4.03 (m, 2H, Cp-*H*), 4.10 (s, 5H, C₅H₅), 4.18 (m, 1H, Cp-*H*), 4.27 (m, 1H, Cp-*H*), 4.30 (s, 5H, C₅H₅), 4.46 (m, 1H, Cp-*H*), 4.59 (m, 1H, Cp-*H*) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 20.34$ (C-7), 26.26 / 26.39 / 27.09 / 27.16 / 27.24 / 27.47 / 27.65 / 27.73 / 28.19 / 28.34 (C-15, -16, -17, -18, -19, -21, -22, -23, -24, -25), 28.94 (C-1), 33.41 (d, $J_{CP} = 33.8$ Hz, C-14, -20), 35.57 (d, $J_{CP} = 32.1$ Hz, C-14, -20), 67.30 / 68.95 / 69.03 / 70.08 / 71.07 / 71.61 (C-3, -4, -5, -10, -11, -12), 70.58 / 71.39 (C-8, -26), 72.83 / 84.52 (C-2, -9), 89.55 / 91.87 (d, $J_{CP} = 9.1$ Hz, C-13) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆):

$\delta = 25.81$ ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆):

$\delta = -40.24$ ppm.

IR (KBr):

$\nu = 3905$ (m), 3856 (w), 3713 (w), 3690 (m), 3676 (m), 3652 (m), 3631 (m), 3436 (s), 3092 (w), 2928 (vs), 2849 (s), 2370 (m), 2338 (m), 1654 (w), 1637 (w), 1446 (m), 1384 (m), 1167 (m), 1106 (m), 1061 (m), 1001 (m), 888 (w), 836 (w), 817 (s), 627 (w), 587 (w), 487 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV):

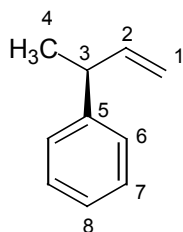
m/z (r.I.%) = 642 ($M^{\bullet+}+2$, 24), 641 ($M^{\bullet+}+1$, 11), 640 ($M^{\bullet+}$, 64), 639 ($M^{\bullet+}-1$, 21), 626 ($M^{\bullet+}-BH_3$, 16), 612 (31), 611 (76), 609 (10), 580 (39), 579 (100), 577 (11), 459 (11), 458 (18), 413 (13), 393 (12), 348 (13), 347 (13), 315 (12), 314 (12), 293 (21), 292 (16), 291 (11), 280 (18).

Elementaranalyse $C_{35}H_{32}Fe_2BPS$ (640.282):

ber.: C = 63.78 H = 7.24

gef.: C = 63.50 H = 7.23

5.4.18 Darstellung von (*S*)-3-Phenylbuten **48**



In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wird eine Lösung von 11 mg $PdCl_2$ (0.06 mmol) und 47 mg Ligand **42e** (0.08 mmol) in abs. THF (20 ml) unter Rühren bei 0°C auf – 78°C abgekühlt. Nun werden 36.0 ml Phenylethylmagnesiumchloridlösung (1.0M in THF) (36.0 mmol) und 12.0 ml einer Vinylbromidlösung (1.0M in THF) (12.0 mmol) langsam zutropft. Man lässt 24 h bei 0°C rühren, beendet die Reaktion durch Zugabe von 20 ml 10 %iger HCl und extrahiert dreimal mit Ether. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtration, Einengung am Rotationsverdampfer kann das Produkt **48** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute:	1.54 g (11.6 mmol)	(97% der Theorie)
ee:	$\geq 99\%$	(Chiralcel-OD-H)
Drehwert:	$[\alpha]_D^{25} = + 5.93$	(in Substanz)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.32$ (d, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 3.43 (m, 1H, CH), 5.03 (m, 2H, CH_2), 5.99 (m, 1H, CHCH_2), 7.12 – 7.32 (kB, 5H, C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.35$ (C-4), 43.47 (C-3), 113.21 (C-1), 126.45 / 127.50 / 128.69 (C-6, -7, -8), 143.51 (C-5), 146.12 (C-2) ppm.

Die Analytik entspricht der Literatur ^[54].

6 Anhang

6.1 Abkürzungen

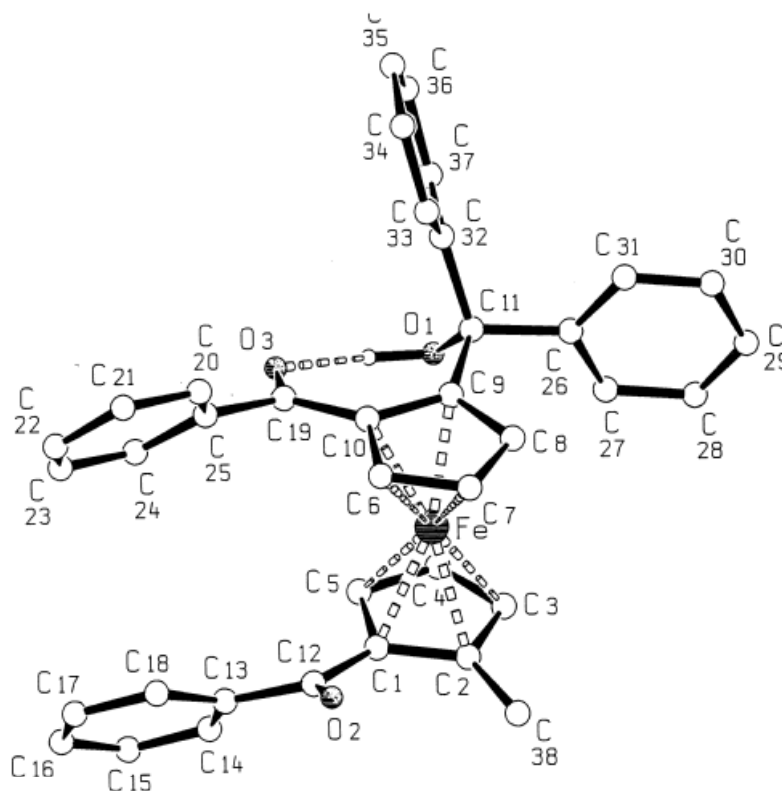
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolut
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalent
analyt.	analytisch
BuLi	Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CB	Catecholboran
CBS	<i>Corey-Bakshi-Shibata</i>
CIP	<i>Cahn-Ingold-Prelog</i>
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Duplett
δ	chemische Verschiebung in ppm
DC	Dünnschichtchromatographie/ Dünnschichtchromatogramm
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuß (diastereomeric excess)
DE	Diethylether
d.h.	das heißt
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMS	Dimethylsulfid
<i>ds</i>	Diastereoselektivität
Δ	Siedehitze
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
et al.	et altera (und weitere)
EX	Elektrophil

g	Gramm
GC	Gaschromatographie/ Gaschromatogramm
h	Stunde
Hal	Halogen
Hept.	Heptan
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR-MS	High Resolution Mass Spectroscopy
i	iso
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
Konfig.	Konfiguration
LAH	Lithiumtetrahydridaluminat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
Me	Methyl
MHz	Megahertz
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
ν	Wellenzahl in cm^{-1}
n. Chrom.	nach Chromatographie
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
NOE	Nuclear- <i>Overhauser</i> -Effekt
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
P	Pentan
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (10^{-6}) (NMR)
Pr	Propyl
q	Quartett

R	organischer Rest
r.I.	relative Intensität
R _f	Ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
R _t	Retentionszeit
s	Singulett (NMR), stark (IR)
^s	sekundär
SAMP	(S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SMP	(S)-2-Methoxymethyl-pyrrolidin
t	Triplett
^t	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Tol	<i>p</i> -Tolyl
TRAP	2,2'-Bis[1-dialkyl/arylphosphino)ethyl]-1,1'-biferrocen
z. B.	zum Beispiel

6.2 Strukturberichte zu den Röntgen-Strukturanalysen

6.2.1 Strukturbericht des disubstituierten Ferrocenyl-1,1'-diketons 43a



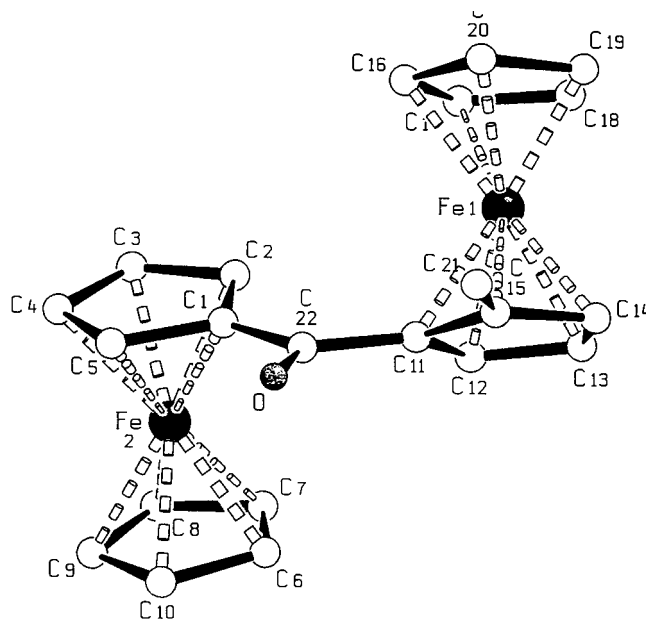
Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz ($C_{38}H_{30}O_3Fe$, $M_{\text{ber}} = 590.50$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (4), $a = 7.8839(6)$, $b = 16.688(1)$, $c = 11.2136(8)$ Å, $\beta = 93.751^\circ$, $V = 1472.17$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.332$ g/cm³, $T = 293$ K. Bruker SMART APEX-Diffraktometer, MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Kristallabmessungen: $0.48 \times 0.36 \times 0.19$ mm; von den gesamten 25118 Reflexen wurden 4691 mit $I > 4\sigma(I)$ zur Strukturverfeinerung von 379 Parametern auf F verwendet. Die Position der Wasserstoffatome wurde berechnet und nicht verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von $R = 0.050$ ($R_w = 0.030$), $s = 1.521$ und einer Restelektronendichte von $\rho = -0.89/1.45$ eÅ⁻³. $X_{\text{ABS}} = 0.0027(41)$.

Atomkoordinaten und äquivalente isotope Verschiebungsparameter, Äquivalente isotopische Verschiebung. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq/Å ²
Fe	0.48565 (7)	0.4880 (6)	0.75228 (5)	* 0.0456 (3)
O1	0.7973 (3)	0.5610 (6)	0.9607 (2)	* 0.054 (2)
O2	0.3435 (5)	0.3970 (6)	0.4779 (3)	* 0.094 (3)
O3	0.9101 (3)	0.5674 (6)	0.7373 (2)	* 0.060 (2)
C1	0.4849 (6)	0.3802 (6)	0.6675 (4)	* 0.052 (3)
C2	0.3490 (6)	0.3835 (6)	0.7457 (4)	* 0.054 (3)
C3	0.4205 (7)	0.3971 (7)	0.8616 (4)	* 0.062 (3)
C4	0.5974 (6)	0.4013 (7)	0.8594 (4)	* 0.057 (3)
C5	0.6389 (6)	0.3904 (7)	0.7402 (4)	* 0.054 (3)
C6	0.4643 (5)	0.5725 (7)	0.6230 (4)	* 0.048 (3)
C7	0.3215 (5)	0.5762 (6)	0.6914 (4)	* 0.048 (3)
C8	0.3786 (5)	0.5913 (6)	0.8105 (4)	* 0.045 (3)
C9	0.5599 (5)	0.5964 (6)	0.8203 (3)	* 0.042 (3)
C10	0.6134 (5)	0.5846 (7)	0.7000 (3)	* 0.047 (3)
C11	0.6699 (5)	0.6192 (6)	0.9331 (3)	* 0.045 (3)
C12	0.4686 (6)	0.3729 (6)	0.5359 (4)	* 0.061 (3)
C13	0.6138 (6)	0.3365 (6)	0.4764 (4)	* 0.057 (3)
C14	0.7115 (7)	0.2768 (6)	0.5271 (4)	* 0.071 (4)
C15	0.8367 (8)	0.2410 (6)	0.4668 (5)	* 0.088 (4)
C16	0.8671 (8)	0.2653 (7)	0.3564 (6)	* 0.096 (5)
C17	0.772 (1)	0.3255 (7)	0.3021 (6)	* 0.109 (6)
C18	0.6442 (7)	0.3615 (7)	0.3618 (5)	* 0.082 (4)
C19	0.7883 (5)	0.5764 (6)	0.6648 (3)	* 0.049 (3)
C20	0.7420 (6)	0.6348 (6)	0.4591 (4)	* 0.066 (3)
C21	0.7777 (8)	0.6353 (7)	0.3379 (5)	* 0.079 (5)
C22	0.8878 (7)	0.5797 (7)	0.2974 (5)	* 0.096 (5)
C23	0.9645 (6)	0.5262 (6)	0.3720 (4)	* 0.078 (4)
C24	0.9304 (5)	0.5256 (6)	0.4905 (4)	* 0.060 (3)
C25	0.8174 (5)	0.5793 (6)	0.5352 (3)	* 0.047 (3)
C26	0.5538 (5)	0.6203 (6)	1.0375 (3)	* 0.044 (3)
C27	0.5270 (5)	0.5518 (6)	1.1000 (4)	* 0.059 (3)
C28	0.4131 (6)	0.5514 (6)	1.1909 (4)	* 0.073 (4)
C29	0.3287 (6)	0.6181 (6)	1.2174 (4)	* 0.067 (3)
C30	0.3548 (6)	0.6878 (6)	1.1555 (4)	* 0.067 (4)
C31	0.4672 (6)	0.6887 (6)	1.0667 (4)	* 0.058 (3)
C32	0.7520 (5)	0.7018 (6)	0.9179 (3)	* 0.044 (2)
C33	0.6919 (6)	0.7571 (6)	0.8357 (4)	* 0.056 (3)
C34	0.7675 (7)	0.8320 (6)	0.8279 (5)	* 0.065 (4)
C35	0.9033 (7)	0.8514 (6)	0.9007 (5)	* 0.069 (4)
C36	0.9669 (6)	0.7969 (6)	0.9828 (4)	* 0.075 (4)
C37	0.8924 (6)	0.7213 (6)	0.9901 (4)	* 0.064 (3)
C38	0.1653 (6)	0.3704 (6)	0.7126 (5)	* 0.079 (4)
H24	0.9949 (-)	0.4839 (-)	0.5399 (-)	* 0.092 (-)
H3	0.3419 (-)	0.3989 (-)	0.9165 (-)	* 0.092 (-)
H18	0.5743 (-)	0.4102 (-)	0.3203 (-)	* 0.122 (-)
H29	0.2441 (-)	0.6468 (-)	1.2706 (-)	* 0.099 (-)
H37	0.9611 (-)	0.6777 (-)	1.0463 (-)	* 0.092 (-)
H33	0.6072 (-)	0.7461 (-)	0.7756 (-)	* 0.084 (-)
H34	0.6911 (-)	0.8506 (-)	0.7333 (-)	* 0.095 (-)
H4	0.6733 (-)	0.3978 (-)	0.9276 (-)	* 0.086 (-)
H28	0.3927 (-)	0.5028 (-)	1.2309 (-)	* 0.110 (-)
H22	0.9020 (-)	0.5796 (-)	0.2356 (-)	* 0.150 (-)

H35	0.9612 (-)	0.9096 (-)	0.8968 (-)	* 0.105 (-)
H36	1.0780 (-)	0.8122 (-)	1.0399 (-)	* 0.112 (-)
H30	0.2827 (-)	0.7416 (-)	1.1777 (-)	* 0.101 (-)
H31	0.4933 (-)	0.7440 (-)	1.0170 (-)	* 0.087 (-)
H23	1.0534 (-)	0.4846 (-)	0.3385 (-)	* 0.114 (-)
H21	0.7269 (-)	0.6801 (-)	0.2784 (-)	* 0.122 (-)
H20	0.6529 (-)	0.6776 (-)	0.4924 (-)	* 0.099 (-)

6.2.2 Strukturbericht des monosubstituierten Diferrocenylketons 44a

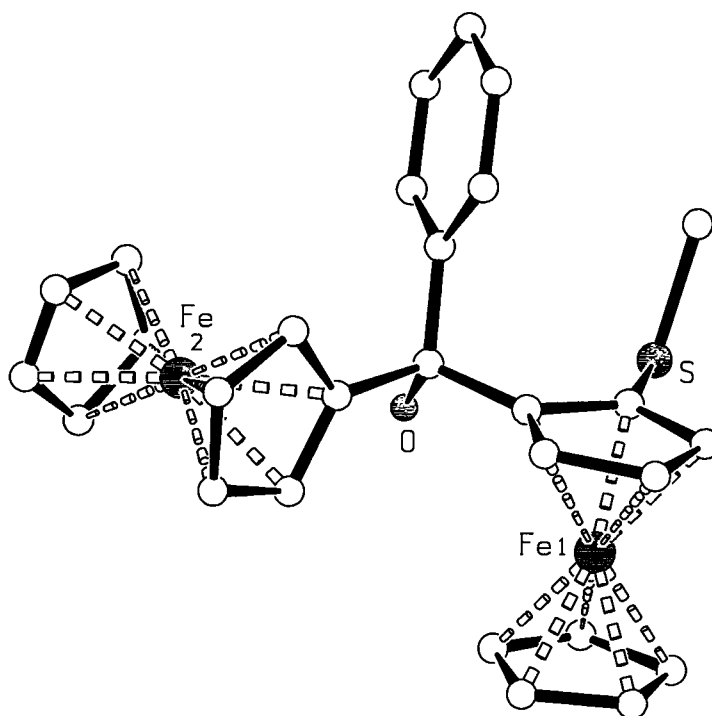


Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz ($C_{22}H_{20}OFe_2$, $M_{\text{ber}} = 412.10$) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1(19)$, $a = 10.997(2)$, $b = 11.036(2)$, $c = 14.298(3)$ Å, $V = 1735.2$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.577$ g/cm³, $T = 293$ K. Bruker SMART APEX-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Kristallabmessungen: 0.20 x 0.24 x 0.40 mm; von den gesamten 24027 Reflexen wurden 3648 mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturverfeinerung von 226 Parametern verwendet. Die Position der Wasserstoffatome wurde berechnet und nicht verfeinert. Die Verfeinerung auf F konvergierte bei einem R-Wert von $R = 0.030$ ($R_w = 0.037$), $s = 1.138$ und einer Restelektronendichte von $\rho = -0.25/+0.36$ eÅ⁻³. $X_{\text{ABS}} = -0.004(28)$

Atomkoordinaten und äquivalente isotope Verschiebungsparameter, Äquivalente isotopische Verschiebung. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Fe1	0.88887(3)	0.19464(3)	0.36171(2) *	0.0363(2)
Fe2	0.60697(3)	-0.18880(3)	0.39085(2) *	0.0377(2)
O	0.7029(2)	0.0417(2)	0.5808(1) *	0.062(1)
C1	0.6275(2)	-0.0148(2)	0.4345(2) *	0.039(1)
C2	0.6228(3)	-0.0209(2)	0.3342(2) *	0.043(1)
C3	0.5089(3)	-0.0715(3)	0.3090(2) *	0.052(2)
C4	0.4446(3)	-0.0979(3)	0.3913(2) *	0.054(2)
C5	0.5150(3)	-0.0639(3)	0.4682(2) *	0.051(2)
C6	0.7585(3)	-0.2823(3)	0.4285(3) *	0.063(2)
C7	0.7389(3)	-0.2944(3)	0.3315(2) *	0.058(2)
C8	0.6235(4)	-0.3470(3)	0.3190(2) *	0.058(2)
C9	0.5720(3)	-0.3693(3)	0.4086(3) *	0.064(2)
C10	0.6567(3)	-0.3294(3)	0.4759(2) *	0.059(2)
C11	0.8444(2)	0.0679(2)	0.4601(2) *	0.035(1)
C12	0.9102(2)	0.0138(2)	0.3838(2) *	0.042(1)
C13	1.0254(2)	0.0703(3)	0.3795(2) *	0.050(2)
C14	1.0306(2)	0.1593(3)	0.4504(2) *	0.050(2)
C15	0.9198(2)	0.1595(2)	0.5009(2) *	0.040(1)
C16	0.7361(3)	0.2741(3)	0.3097(2) *	0.061(2)
C17	0.8021(3)	0.2207(3)	0.2365(2) *	0.061(2)
C18	0.9195(3)	0.2748(3)	0.2362(2) *	0.061(2)
C19	0.9243(3)	0.3620(3)	0.3084(3) *	0.064(2)
C20	0.8103(4)	0.3624(3)	0.3539(2) *	0.067(2)
C21	0.8898(3)	0.2404(3)	0.5806(2) *	0.057(2)
C22	0.7233(2)	0.0313(2)	0.4963(2) *	0.040(1)
H3	0.4835(-)	-0.1062(-)	0.2500(-)	0.076(-)
H4	0.3692(-)	-0.1477(-)	0.3946(-)	0.078(-)
H2	0.6907(-)	0.0000(-)	0.2959(-)	0.066(-)
H6	0.8362(-)	-0.2429(-)	0.4468(-)	0.093(-)
H17	0.7789(-)	0.1529(-)	0.2000(-)	0.090(-)
H8	0.5810(-)	-0.3673(-)	0.2549(-)	0.087(-)
H9	0.5000(-)	-0.4144(-)	0.4078(-)	0.098(-)
H10	0.6362(-)	-0.3302(-)	0.5500(-)	0.090(-)
H7	0.8014(-)	-0.2494(-)	0.2833(-)	0.090(-)
H13	1.0645(-)	0.0571(-)	0.3167(-)	0.075(-)
H16	0.6461(-)	0.2523(-)	0.3306(-)	0.090(-)
H14	1.1095(-)	0.2134(-)	0.4576(-)	0.075(-)
H19	0.9941(-)	0.4068(-)	0.3292(-)	0.098(-)
H12	0.8855(-)	-0.0491(-)	0.3367(-)	0.062(-)
H21c	0.8221(-)	0.2714(-)	0.5972(-)	0.090(-)
H5	0.5094(-)	-0.0761(-)	0.5244(-)	0.076(-)
H21a	0.9607(-)	0.2869(-)	0.5819(-)	0.090(-)
H21b	0.8836(-)	0.1861(-)	0.6333(-)	0.090(-)
H20	0.7821(-)	0.4099(-)	0.4167(-)	0.102(-)
H18	0.9925(-)	0.2534(-)	0.1889(-)	0.090(-)

6.2.3 Strukturbericht des monosubstituierten Diferrocenylalkohols 93d



Die Daten für die hier wiedergegebene Struktur wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Da keine Absorptionskorrektur vorgenommen werden konnte, war keine abschließende Verfeinerung der Strukturparameter möglich. Die Struktur wird noch einmal mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, B7, 377.
- [5] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 3, 1.
- [6] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5389.
- [7] 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.
- [8] a) G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 77. b) G. Gokel, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 178. c) G. Gokel, D. Marquardung, I. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3052. d) P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1561.
- [9] a) W. E. Watts, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1979**, 7, 399. b) J. H. Richard, E. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3485. c) N. M. Loim, I. A. Mamedyarova, M. N. Nefedova, G. Snatzke, V. Sokolov, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3611. d) S. Taudien, O. Riant, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3513.
- [10] C. A. Bunton, N. Carrasco, F. Davoudzadeh, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1980**, 1520.
- [11] A. Togni, P. Breutel, M. C. Soares, N. Zanetti, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Spindler, G. Rihs, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 222, 213.
- [12] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062.
- [13] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 644.
- [14] O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5835.
- [15] G. Argouarch, O. Samuel, H. B. Kagan, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2885.
- [16] C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74.

- [17] T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10.
- [18] Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79.
- [19] T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1629.
- [20] D. Enders, R. Peters, J. Runsink, J. W. Bats, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1863.
- [21] A. Togni, *Organic synthesis highlights*, *3*, **1998**, 73.
- [22] A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, Volume 2, VCH, Weinheim, **1998**.
- [23] O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733.
- [24] S. Uemura, *Phosphorus, Sulphur and Silicon* **1998**, *Vols. 136-138*, 219.
- [25] a) J. McGarrity, F. Spindler, R. Fuchs, M. Eyer, *Eur. Pat. Appl.* EP 624587, **1995**. b) R. Imwinkelried, *Chimica* **1997**, *51*, 300.
- [26] a) H.-U. Blaser, F. Spindler, *Topics in Catalysis* **1997**, *4*, 275. b) S. Borman, *Chem & Eng. News* **1996**, July 12, 38.
- [27] A. Togni, *Chimia* **1996**, *50*, 86.
- [28] a) M. Uemura, *Advances in Metal-Organic Chemistry 2* **1991**, 195. b) Y. Hayashi, H. Sakai, N. Kaneta, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1995**, *503*, 143.
- [29] a) K. Schlögl, *Monatsh. Chemie* **1964**, *95*, 576. b) K. Schlögl, *Topics Stereochem.* **1967**, *1*, 39.
- [30] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [31] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413.
- [32] R. Peters, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2000**.
- [33] M. Larhed, A. Hallberg, *Handbook of Organopalladium chemistry for Organic Synthesis*, edited by Ei-ichi Negishi; John Wiley & Sons, Inc., **2002**, 1133.
- [34] T. Hayashi, *ACS Symposium Series* **1982**, *185*, 177.
- [35] T. Hayashi, M. Tajika, K. Tamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *87*, 3718.
- [36] T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajiki, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *104*, 180.
- [37] A. Job, C. F. Janeck, W. Bettray, R. Peters, D. Enders, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2253.
- [38] R. Lochtmann, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1997**.

- [39] B. Bildstein, P. Denifl, *Synthesis* **1994**, 158.
- [40] a) M. Rausch, M. Vogel, Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 903. b) P. J. Graham, R. V. Lindsay, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3416. c) R. Riemschneider, D. Helm, *Liebigs Ann.* **1961**, 10. d) M. Rosenblum, J. O. Santer, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1450. e) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650.
- [41] W. F. Little, R. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1577.
- [42] D. C. O'Connor, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 219.
- [43] Q. Wang, R. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 287.
- [44] D. Enders, L. Wortmann, R. Peters, *Acc. Chem. Rev.* **2000**, 33, 157.
- [45] a) R. U. Lemieux, R. A. Earl, K. James, T. L. Nagabhushan, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 19. b) B. P. Chandrasekhar, S. V. Senthankar, S. G. Telung, *Chem. Ind.* **1975**, 18, 87.
- [46] J. E. McMurry, M. Silvestri, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1502.
- [47] M. Sato, M. Asai, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 105.
- [48] B. Bildstein, P. Denifl, *J. Organom. Chem.* **1993**, 453, 53.
- [49] A. J. Locke, C. J. Richards, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9(14), 2377.
- [50] S. Allenmark, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4, 371.
- [51] R. F. Nystrom, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2896.
- [52] D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, J. Runsink, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 16, 2839.
- [53] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, 65, 173.
- [54] L. Schwink, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 950.

Lebenslauf

Name: Thomas Klumpen
Geburtsdatum: 17. Oktober 1974
Geburtsort: Euskirchen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/1985 – 07/1991 Willi-Graf-Realschule Euskirchen
08/1991 – 06/1994 Franken-Gymnasium Zülpich
06/1994 Allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung

01/1998 Maler- und Lackiererhandwerk

Hochschulbildung

10/1994 – 12/1999 Chemiestudium an der RWTH Aachen
02/1997 Diplom-Vorprüfung
01/2000 – 07/2000 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. D. Enders am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen zum Thema „Enantioselektive Synthese planar-chiraler *ortho*-funktionalisierter Ferrocenyl-1,1'-diketone“

Promotion

07/2000– 08/2003 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Enders am Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen zum Thema: „Asymmetrische Synthese neuer planar-chiraler Ferrocenylliganden“