



MASTERARBEIT

„Methodenentwicklung zur selektiven Herstellung
achiraler 1,3–substituierter Ferrocene und
Untersuchung des Halogentanzes am Ferrocen“

verfasst von

Herlein Alexander BSc

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc)

Wien, WS 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Masterstudium >Chemie<

Betreut von:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Walter Weissensteiner

Danksagung

Ganz besonderer Dank gehört meinem Mentor Ao. Univ.-Prof. Dr. Walter Weissensteiner für seine exzellente Betreuung während der Arbeit sowie seine unerschöpfliche Begeisterung Wissen zu teilen. Des Weiteren möchte ich Ihm für die gute und ermutigende Atmosphäre während der komplizierten Zeiten danken.

Ganz großes Dankeschön steht auch Afrooz Zirakzadeh zu, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist und mir so den Einstieg erleichtert hat.

Auch möchte ich mich bei Ass.-Prof. Mag. Dr. Hanspeter Kählig, sowie Susanne Felsinger für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, bei dem ganzen Team des Massezentrums und bei Prof. Dr. Kurt Mereiter sowie Alexander Roller für die Ermittlung der Röntgenstruktur mancher Verbindungen bedanken.

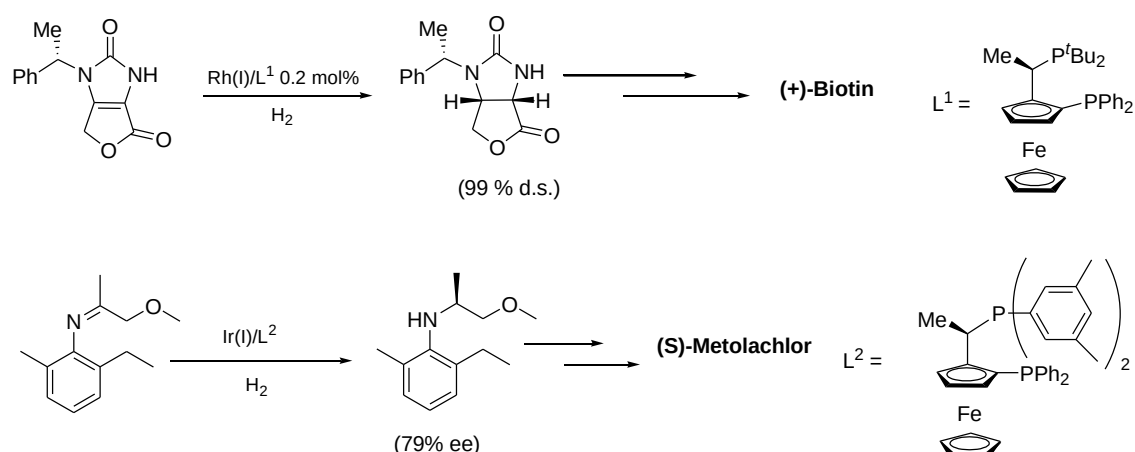
Zum Schluss möchte ich noch einem ganz besonderen Menschen in meinem Leben danken, meiner Freundin Ursula Eder, die mich immer liebevoll unterstützt, ermutigt und mich zum Studieren gebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	2
1.1	Ferrocenderivate als Liganden in der asymmetrischen Katalyse	2
1.2	Synthese von Ferrocenderivaten	4
1.2.1	Historische Entwicklung der Synthese von (enantiomerenreinen) 1,2-substituierten Ferrocenderivaten durch selektive <i>ortho</i> -Deprotonierung	4
1.2.2	Moderne Synthesen von racemischen 1,2-substituierten Ferrocenderivaten durch selektive <i>ortho</i> -Deprotonierung	6
1.2.3	Synthese von racemischen 1,3- und 1,2,3-substituierten Ferrocenderivaten	7
1.3	Problematik bei der Herstellung von 2-Bromiodferrocen	9
2.	Zielsetzung	11
3.	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Konzept	13
3.2	Bromferrocenderivate	14
3.2.1	Herstellung 1,2-disubstituierter Ferrocene durch <i>ortho</i> -Deprotonierung von Bromferrocen	14
3.2.2	Herstellung von 1,3-Bis(substituierten)-2-bromferrocenen	20
3.2.3	Herstellung von 1,3-disubstituierten Ferrocenen durch Debromierung von 1,2,3-trisubstituierten Bromferrocenen	21
3.3	Der Halogentanz	25
3.3.1	Experimente mit 2-Bromiodferrocen	25
3.3.2	Experimente mit 2-Brom-1,3-diiodferrocen	29
3.4	Zusammenfassung	35
4.	Experimentelles	36
4.1	Allgemeines	36
4.2	Herstellung von Li-TMP	36
4.3	Arbeitsvorschriften	37
5.	Literaturverzeichnis	56
6.	Anhang	59
6.1	Ausgewählte Spektren	59
6.2	Kristallstruktur von 2-Brom-1,3-diiodferrocen	66
6.3	Abkürzungsverzeichnis	68
6.4	Hergestellte Verbindungen	70
	Abstract	72
	Lebenslauf	73

1. Einleitung

Über 60 Jahre sind seit der Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951^[1] vergangen, doch Interesse und Bedarf an dieser Sandwichverbindung sind nach wie vor hoch. Immer noch ist ihr Potenzial nicht zur Gänze ausgeschöpft, wodurch weiterhin neue Anwendungsbereiche erschlossen werden können. Mittlerweile sind das Ferrocen und andere Metallocene aus der modernen Chemie nicht mehr wegzudenken. Beispiele hierfür lassen sich in den unterschiedlichsten Disziplinen, wie z.B. in der Sensorchemie,^[2] Elektrochemie,^[3] Polymerchemie,^[4] Flüssigkristallchemie,^[5] und in der Biometallorganischenchemie^[6] finden. Die größte Bedeutung haben Ferrocenderivate aber als Liganden in der asymmetrischen Katalyse erlangt,^[7] deren Anwendungen sogar in industriellen Prozessen Einzug gehalten haben. Beispiele hierfür sind die Herstellung von (+) Biotin^[8] (Vitamin H) und des Herbizids (S)–Metolachlor^[9] (Schema 1).

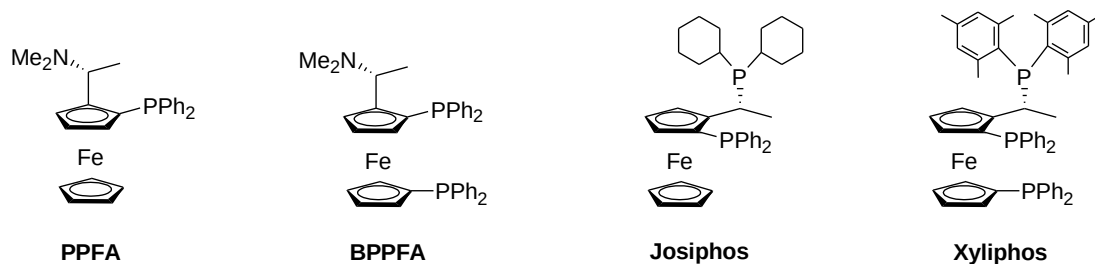


Schema 1: Beispiele für die industrielle Anwendung von Ferrocenliganden bei der Herstellung von (+)–Biotin (oben) und (S)–Metolachlor (unten)

1.1 Ferrocenderivate als Liganden in der asymmetrischen Katalyse

Da die Effektivität von asymmetrischen Übergangsmetallkatalysatoren nicht nur von der Art des Metalls, sondern auch von einer Vielzahl anderer Systemeigenschaften wie etwa sterischen Einflüssen oder der Elektronendichteverteilung der chiralen Liganden abhängen, ist es notwendig, eine Vielfalt an möglichen Liganden zur Verfügung zu haben. Neben den prominenten Vertretern wie DIPAMP, BINAP, BINOL und DIOP

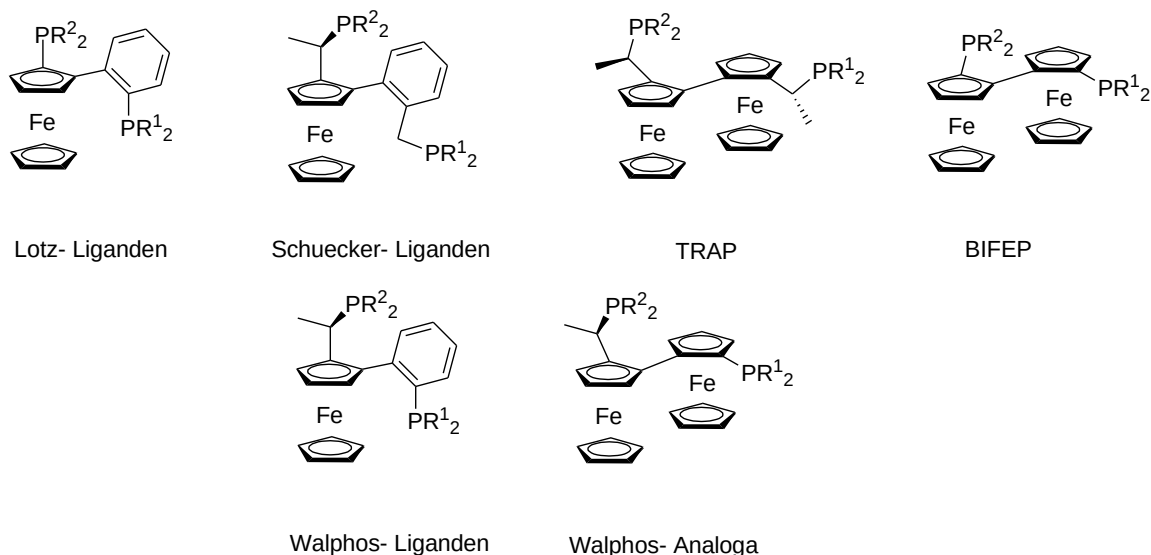
haben auch einige chirale Ferrocenliganden wie PPFA, BPPFA, Josiphos und Xyliphos große Bedeutung in der asymmetrischen Katalyse erlangt (Schema 2).



Schema 2: Bedeutende Ferrocenliganden in der asymmetrischen Katalyse

Josiphos, zum Beispiel, zeichnet sich dadurch aus, dass es nicht nur in Rh– katalysierten Hydrierungen, sondern auch in Hydroborierungen und allylischen Alkylierungen exzellente Enantioselektivitäten liefert.^[7a] Im Zuge der erfolgreichen Weiterentwicklung der BINAP–Derivate stellte *Ito* 1991 zwei neue, dazu analoge Biferrocenfamilien (BIFEP^[10] und TRAP^[11]) vor (Schema 3). Da diese nicht in jedem Bereich der asymmetrischen Katalyse exzellente Ergebnisse brachten, wurden weitere Ligandenfamilien, basierend auf einem Aryl–Ferrocen Grundkörper, entwickelt (Schema 3).^[12] Bei diesen Familien sticht besonders die Gruppe der Walphosverbindungen heraus, da diese Ligandenfamilie sich nicht nur für asymmetrische Hydrierungen, sondern auch für eine Reihe anderer asymmetrischer Katalysereaktionen hervorragend eignet.^[13]

Vorwiegend werden, wegen des einfachen Zugangs, Ferrocenliganden mit einem 1,2–Substitutionsmuster verwendet, die so gut wie immer durch stereoselektive *ortho*–Deprotonierung eines monosubstituierten Ferrocens und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil hergestellt werden. Übliche Methoden zur selektiven *ortho*–Deprotonierung werden im Kapitel 1.2 dargestellt.

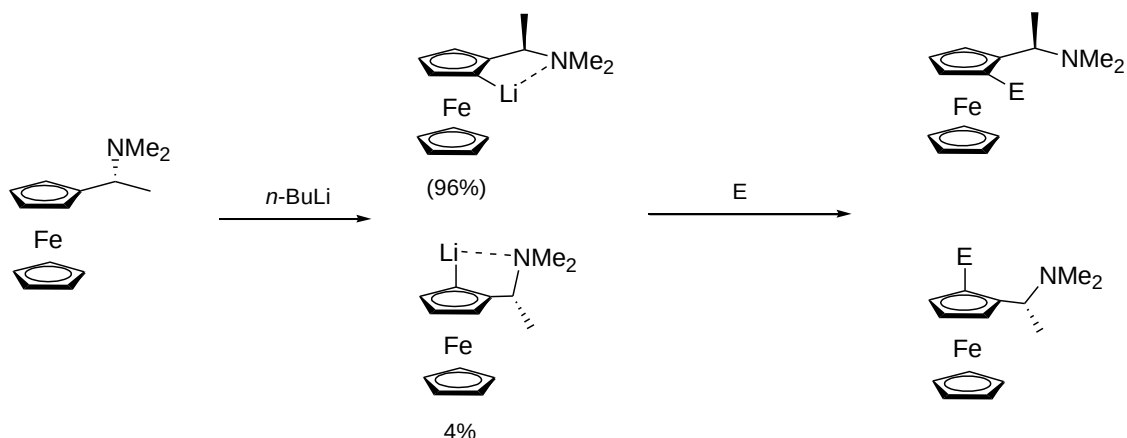


Schema 3: Beispiele chiraler ferrocenhaltiger Ligandenfamilien

1.2 Synthese von Ferrocenderivaten

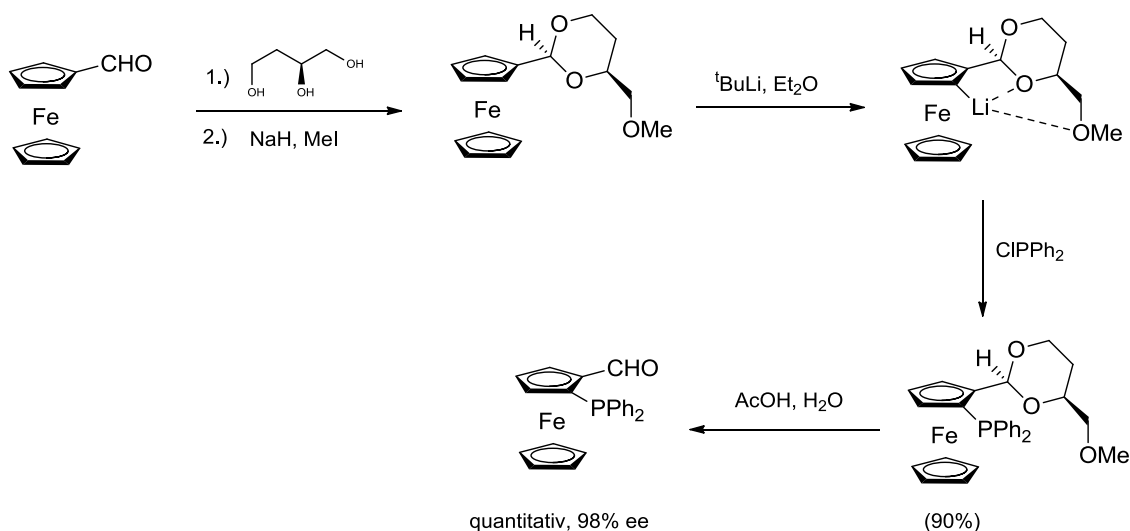
1.2.1 Historische Entwicklung der Synthese von (enantiomerenreinen) 1,2-substituierten Ferrocenderivaten durch selektive *ortho*-Deprotonierung

In den späten 1960ern zeigte Nozaki^[14] erstmals, dass beim Aufbau von 1,2-substituierten Ferrocenen die Kontrolle der planaren Chiralität am Ferrocengrundkörper durch einen chiralen, *ortho*-dirigierenden Substituenten gewährleistet werden kann. Dafür benutzte er chirale, enantiomerenreine alkylaminsubstituierte Ferrocene als Ausgangsmaterial. Schon kurze Zeit später entwickelten Ugi und seine Mitarbeiter dieses Prinzip weiter, indem sie die Entfernung zwischen dem dirigierenden Heteroatom und dem Ferrocenring verkürzten^[15] und somit bessere Diastereomerenverhältnisse erhalten konnten. Durch die räumliche Anordnung des chiralen Substituenten wird vorwiegend nur eine *ortho*-Position selektiv lithiiert. Es wird davon ausgegangen, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs das Lithium des verwendeten Lithierungsreagenzes koordiniert und bevorzugt in eine der *ortho*-Positionen des Ferrocens dirigiert. In weiterer Folge werden die in unterschiedlichen Verhältnissen gebildeten Intermediate durch Chelatisierung stabilisiert und können anschließend mit geeigneten Elektrophilen weiterreagieren (Schema 4).



Schema 4: Diastereoselektive *ortho*-Deprotonierung von Ugi's Amin und anschließende Einführung eines Elektrophils

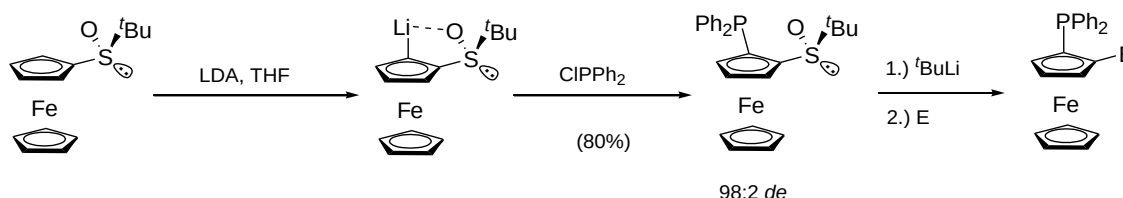
Diese Methode bildete bis in die 1990er Jahre den Standard für die Herstellung von chiralen 1,2-substituierten Ferrocenliganden. Eine weitere Möglichkeit der selektiven *ortho*-Metallierung, bei der ein entfernbare Auxiliar verwendet wird, wurde von Kagan vorgestellt.^[16] Dabei wird Ferrocenaldehyd mit einem chiralen Triol zum Acetal umgewandelt, dessen freie Hydroxylgruppe mit Methyljodid methyliert wird. Die dabei entstehende Gruppierung dirigiert das Lithium aus ^tBuLi hochselektiv in eine der beiden *ortho*-Positionen des monosubstituierten Ferrocens (Schema 5).



Schema 5: Enantioselective *ortho*-Deprotonierung nach Kagan

Diese Methode entpuppte sich als sehr flexibel und ermöglichte es, 1,2-substituierte Ferrocene mit 80–90% Ausbeute zu synthetisieren und Diastereoselektivitäten von >99:1 zu erreichen. Im Laufe der Weiterentwicklung stellten andere Arbeitsgruppen verschiedenste Auxiliare zur stereoselektiven *ortho*-Deprotonierung vor. Richards,^[17]

Uemura,^[18] Sammakia^[19] zeigten 1995, dass auch chirale Oxazoline sich für diesen Zweck hervorragend eignen. Eine Alternative dazu publizierten Wagner und Ganter, die die Verwendung von Prolin abgeleiteten Aminoethern beschrieben.^[20] Zu den erfolgreichsten Auxiliar-Methoden zählt nach wie vor die von Kagan 1993 vorgestellte Funktionalisierung von Ferrocen mittels chiraler Sulfoxide (Schema 6).^[21]

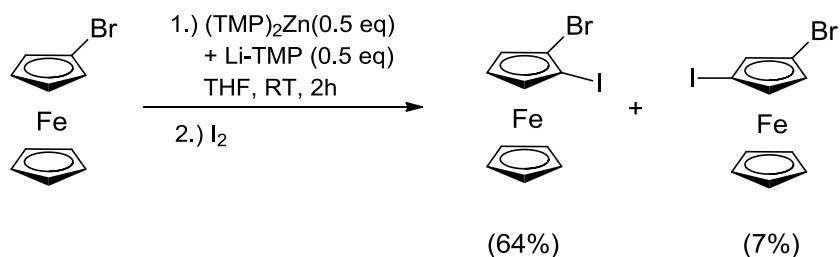


Schema 6: Enantioselektive *ortho*-Dirigierung am Ferrocen durch eine Sulfinylgruppe

Das Besondere dieser Methode besteht darin, dass das chirale Auxiliar bei relativ milden Bedingungen mittels $t\text{BuLi}$ durch Lithium und in weiterer Folge durch andere Elektrophile ausgetauscht werden kann. Dadurch wird eine wesentlich größere Flexibilität in der Synthese ermöglicht.

1.2.2 Moderne Synthesen von racemischen 1,2-substituierten Ferrocenderivaten durch selektive *ortho*-Deprotonierung

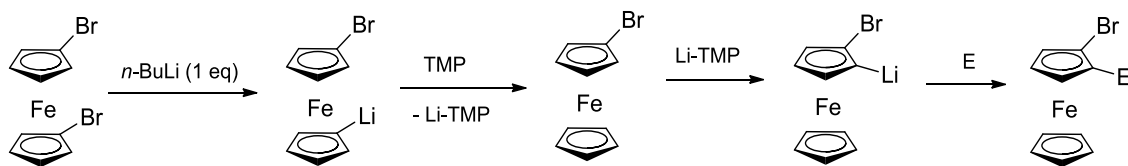
Synthesen von 1,2-disubstituierten Ferrocenen lassen sich mittlerweile leicht und in guten bis exzellenten Ausbeuten durch selektive *ortho*-Deprotonierung durchführen.^[16b] Dabei hängt die Selektivität der Deprotonierung sehr stark von der Art der Base und des vorhandenen Substituenten ab. In vielen Fällen wird als Base Butyllithium verwendet (Kapitel 1.1 und 1.2.1). Da aber manche *ortho*-dirigierende Gruppen wie etwa Ester, Cyanide oder Bromide mit Butyllithiumverbindungen reagieren, war es notwendig Alternativen zu finden. Als synthetisch brauchbare Base erwies sich neben LDA auch Li-TMP, welches aufgrund der sterischen Hinderung durch die Methylgruppen geringe Nukleophilie, aber dennoch moderate Basenstärke aufweist. Damit ist es mit vielen funktionellen Gruppen gut verträglich. Mogin stellte vor kurzem (2009) eine weitere Methode zur selektiven *ortho*-Deprotonierung von monosubstituierten Ferrocenen, mittels Li-Zn und Li-Cd Kombinationen (Schema 7) vor.^[22]



Schema 7: Herstellung von *rac*-2-Brom-1-iodferrocen nach *Mogin* ausgehend von Bromferrocen

Mit dieser Methode ist es möglich *racemische* 1,2-substituierte Ferrocene in guten Ausbeuten herzustellen. Im Falle von Iod als Elektrophil werden zwar passable Ausbeuten der 1,2-substituierten Verbindung erreicht, jedoch konnte bis jetzt die Bildung von Nebenprodukten nicht verhindert werden.

Eine etwas andere Möglichkeit um zu 1,2-disubstituierten Ferrocenen zu gelangen bietet eine Methode von *Butler*.^[23] Ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen wird durch selektive *ortho*-Deprotonierung mit in situ hergestelltem Li-TMP und nachfolgender Umsetzung mit einem Elektrophil ein 1,2-disubstituiertes Muster erzeugt (Schema 8).



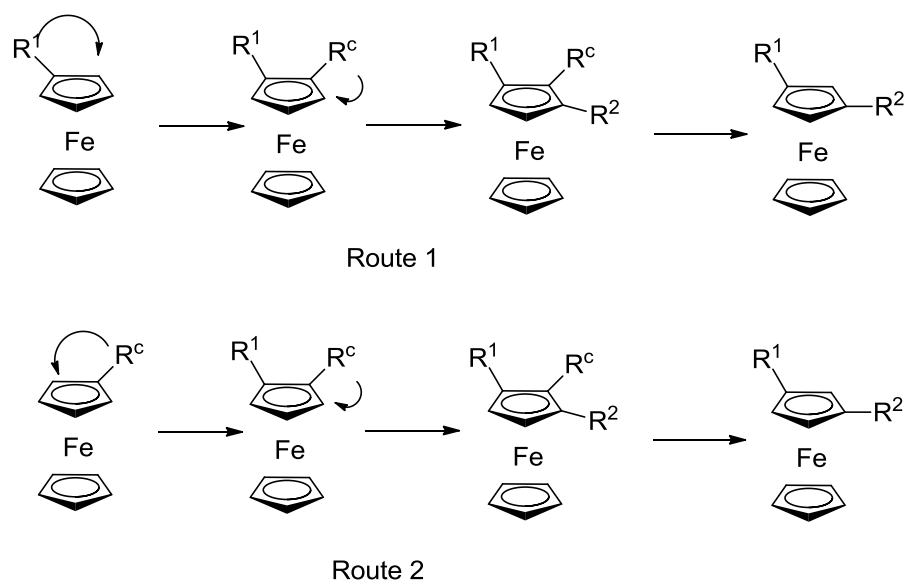
Schema 8: Herstellung von *racemischen* 1,2-disubstituierten Ferrocenen nach *Butler*

Auch bei dieser Methode entstehen Nebenprodukte wenn eine Iodquelle als Elektrophil verwendet wird.

1.2.3 Synthese von *racemischen* 1,3- und 1,2,3-substituierten Ferrocenderivaten

Zur Synthese von 1,3-disubstituierten und 1,2,3-trisubstituierten Ferrocenen wurden bisher mehrere Strategien ausgearbeitet. Zwei mögliche Reaktionsrouten sind im Schema 9 dargestellt. In der ersten Reaktionsroute wird von einem Ferrocen mit einem *ortho*-dirigierenden Substituenten R^1 ausgegangen und durch *ortho*-Deprotonierung ein zweiter Substituent (R^c) eingeführt. Wenn die dirigierende Wirkung von R^c ausgeprägter ist als jene von R^1 , dann kann in weiterer Folge der dritte Substituent (R^3) neben R^c eingeführt werden und man erhält ein 1,2,3-trisubstituiertes Ferrocenderivat.

Durch selektive Entfernung des mittleren Substituenten werden somit auch 1,3-substituierte Ferrocene zugänglich.^[27] Die zweite Reaktionssequenz geht auch von einem Ferrocen mit einem *ortho*-dirigierenden Substituenten (R^C) aus. In aufeinanderfolgenden Deprotonierungs- und elektrophilen Additionsschritten werden die Reste R^1 und R^2 eingeführt. Nach der Entfernung von R^C erhält man wieder das 1,3-substituierte Ferrocen.

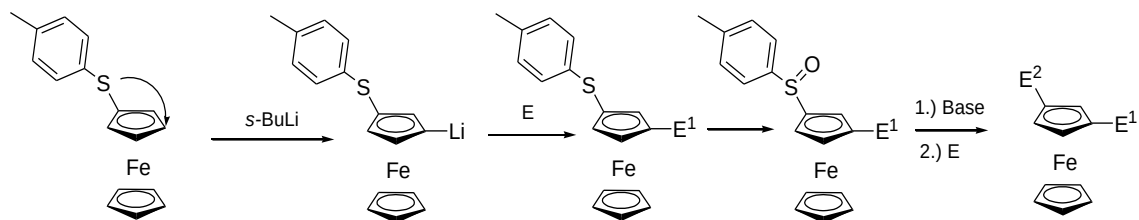


Schema 9: Reaktionsrouten zur Synthese von 1,3-disubstituierten Ferrocenen

Die als Route 1 dargestellte Synthesestrategie wurde auch in unserer Arbeitsgruppe (2007) verwendet, um chirale 1,3- bzw. 1,2,3-substituierte Ferrocene herzustellen.^[24a] Dabei wurden verschiedene chirale *ortho*-dirigierende Substituenten (R^1) verwendet um Brom diastereoselektiv, als zweiten Substituenten (R^C), einzubringen. Aufgrund der guten *ortho*-dirigierenden Eigenschaft des Bromids war es möglich den dritten Substituenten (R^2) neben das Brom zu platzieren. Nach der Entfernung des Bromids mittels unterschiedlicher Methoden wurden schließlich 1,3-substituierte Ferrocenderivate erhalten. Nahezu zeitgleich wurde von *Jaouen* berichtet, dass durch die Anwendung der als Route 1 beschriebenen Synthesestrategie ebenfalls chirale 1,3-substituierte Ferrocene erhalten werden können.^[24b]

Eine weitere sehr interessante Methode um in einem Schritt zu 1,3-disubstituierten Ferrocenen zu gelangen wurde 2004 von Brown vorgestellt.^[25] Er konnte zeigen, dass eine direkte *meta*-Lithiierung von *p*-Tolyl-ferrocenylsulfid mit *s*-BuLi als Base

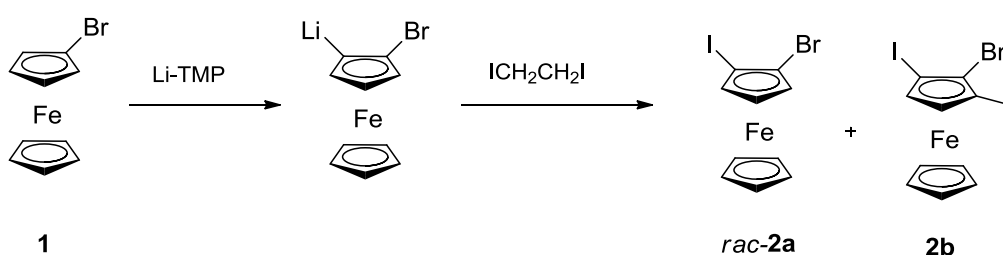
möglich ist (Schema 10). Der Nachteil dieser Methode besteht allerdings darin, dass der *meta*-dirigierende *p*-Tolylrest nur sehr aufwendig durch andere Elektrophile ersetzt werden kann.



Schema 10: Direkte *meta*-Lithiierung und Umsetzung zu 1,3-disubstituierten Ferrocenen nach Brown

1.3 Problematik bei der Herstellung von 2-Bromiodferrocen

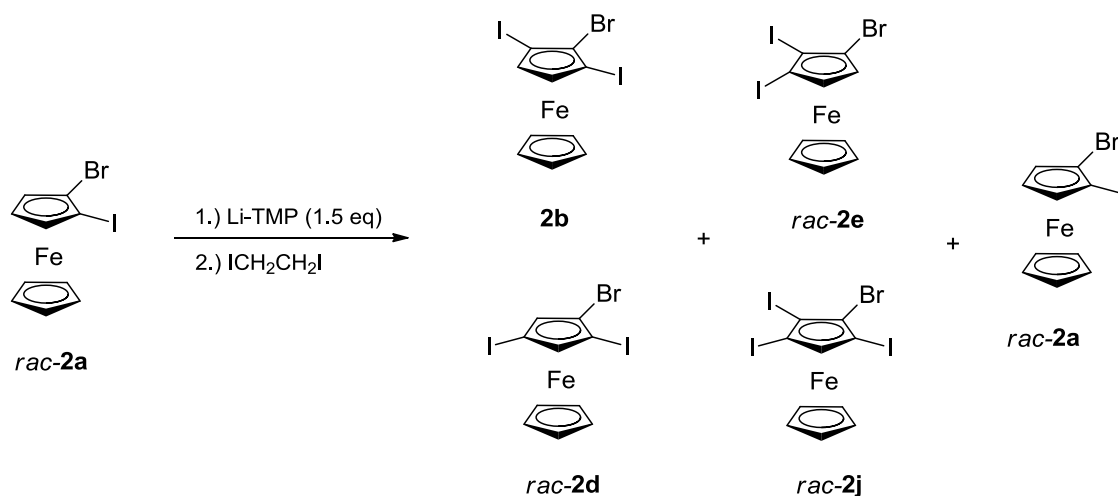
Im Rahmen der Synthese chiraler Liganden (Walpos-Analoga) wurden in unserer Arbeitsgruppe Methoden zur Synthese von enantiomerenreinem und racemischem 2-Bromiodferrocen untersucht.^[7b] Enantiomerenreines 2-Bromiodferrocen konnte letztendlich mittels *Kagans* Sulfoxidmethode^[26] hergestellt werden, die Darstellung der racemischen Verbindung bereitete hingegen einige Probleme. In Analogie zu *Butlers* und *Mogins* Methode wurde Bromferrocen mit Li-TMP zu 2-Litiumbromferrocen umgesetzt und darauffolgend mit Diiodethan zur Reaktion gebracht (Schema 11).



Schema 11: Herstellung des racemischen 2-Bromiodferrocens

Dabei entstand überwiegend das erwartete *rac*-2-Bromiodferrocen, aber es lag auch ein nennenswerter Anteil an anders substituierten Nebenprodukten vor. Diese Nebenprodukte konnten durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen, vor allem durch die Zugabe der metallierten Spezies zum Elektrophil (inverser Modus), so gut wie eliminiert werden. Bei dem Versuch ein weiteres Iod anhand der Route 2 einzuführen

entstand eine komplexe Mischung aus verschiedenen substituierten Bromiodferrocenderivaten (Schema 12), die nur schwer voneinander zu trennen waren.

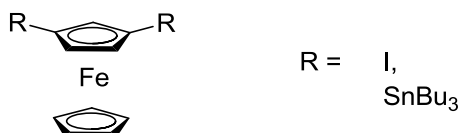


Schema 12: Produkte der *ortho*-Deprotonierung von 2-Brom-1-iodferrocen

Das Auftauchen der Verbindungen **2b**, *rac*-2e, und *rac*-2j konnten durch aufeinanderfolgende Deprotonierungs/Iodierungsschritte erklärt werden. Erstaunlich war die Bildung von *rac*-2d und in Spuren vorhandenem Bromferrocen, deren Anwesenheit nur durch einen intermolekularen Metall-Iod Austausch (einen Halogentanz) erklärbar war. Diese Erkenntnisse führten zu der Frage, ob es auf diesem Weg möglich ist 1,2,3- und 1,3-substituierte Ferrocene, ohne Erzeugung von Nebenprodukten, selektiv darzustellen und ob Einblicke in den Mechanismus des Halogentanzes gewonnen werden können.

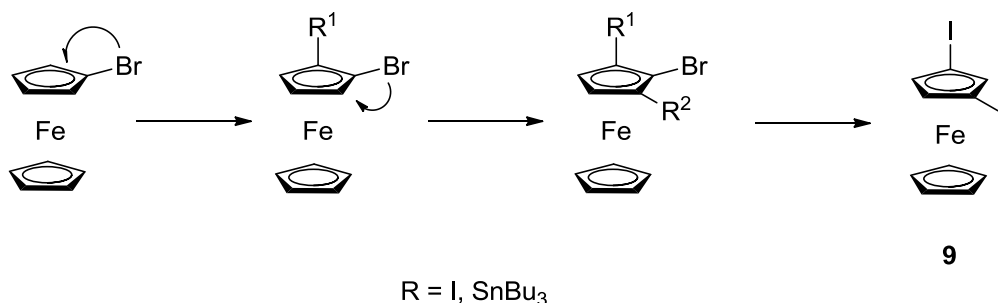
2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Masterarbeit soll geklärt werden, ob ausgehend von Bromferrocen 1,2,3- und 1,3-substituierte Ferrocene selektiv hergestellt werden können.



Schema 13: 1,3-Disubstituierte Ferrocene

Da es bis jetzt für die Synthese solcher Verbindungen – insbesondere für 1,3-substituierte Ferrocene – nur wenige Methoden gibt, ist es von besonderem Interesse, einen einfachen und effizienten Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu ermöglichen. Primäres Ziel dieser Arbeit ist es somit, eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt 1,3-disubstituierte Ferrocene – wie etwa 1,3-Diiodferrocen (**9**) – selektiv und mit möglichst wenigen Nebenprodukten herzustellen. Dies soll auf der in Schema 14 (siehe dazu auch Schema 9, Route 1) dargestellten Syntheseroute bewerkstelligt werden.



Schema 14: Strategie zur Herstellung von 1,3-Diiodferrocen

Hauptkriterium der Auswahl der Zielverbindungen war der Wunsch, diese auch leicht und möglichst flexibel derivatisieren zu können. Da Iod als Substituent sehr leicht austauschbar ist, sollte das 1,3-Diiodferrocen bestens als Zwischenprodukt geeignet sein.

Ein anderer Aspekt dieser Arbeit ist es, den Mechanismus des bei manchen Deprotonierungsreaktionen auftretenden Halogentanzes näher zu untersuchen. Dabei

soll versucht werden, mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten, die bei der *ortho*-Deprotonierung von Bromiod- bzw. Iodferrocenen auftretenden Zwischenstufen des Halogentanzes zu identifizieren und zu charakterisieren. Daraus sollen mögliche Wege der Metall-Halogen Austauschreaktionen abgeleitet werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Konzept

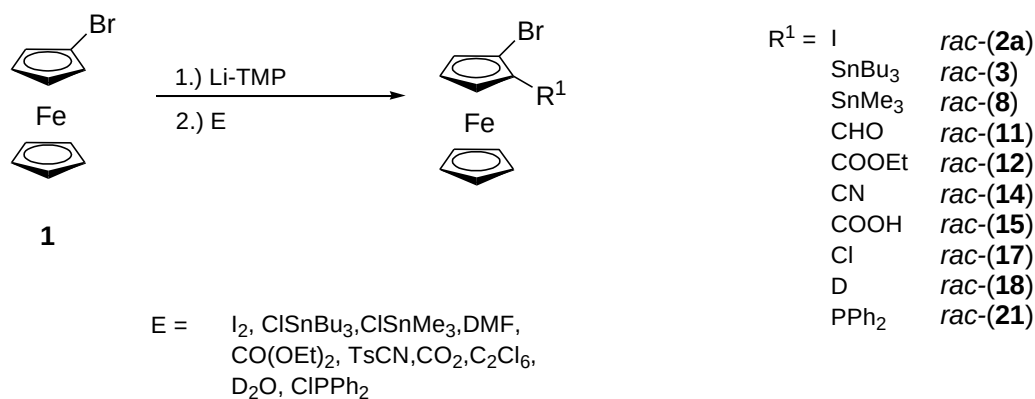
Ausgehend von Bromferrocen soll durch zweifache selektive *ortho*-Deprotonierung mit Li-TMP und folgender Addition verschiedener Elektrophile 1,2- und 1,2,3-substituierte Ferrocene hergestellt werden. Dabei sollen die Reste (R^1 und R^2) der dreifach substituierten Vorstufe entweder Iod oder durch Iod austauschbare Substituenten darstellen. Anschließend soll das Brom, unter Verwendung gängiger Methoden (durch Li-Basen, Hydridreagenzien oder Hydrierung), selektiv entfernt werden, um zum gewünschten 1,3-Substitutionsmuster zu gelangen (Schema 14).

Erkenntnisse zum Mechanismus des Halogentanzes am Ferrocen sollen durch Experimente an den Verbindungen *rac*-**2a** und **2b** gesammelt werden. Dazu sollen diese Verbindungen mittels Li-TMP zur Reaktion gebracht und diese dann durch Zugabe von D_2O oder CD_3OD als Deuterierungsquelle beendet werden. Die entstandenen Intermediate sollen identifiziert und charakterisiert werden und so Informationen zum Reaktionsmechanismus des Halogentanzes liefern.

3.2 Bromferrocenderivate

3.2.1 Herstellung 1,2-disubstituierter Ferrocene durch *ortho*-Deprotonierung von Bromferrocen

In vorhergehenden Arbeiten unserer Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass Li-TMP sich hervorragend für selektive *ortho*-Deprotonierungen von Bromferrocen eignet und ein Lithiierungsgrad von bis zu 90% (bei 1.5 eq Li-TMP) möglich ist.^[28] Deshalb wurde zu Beginn versucht, das Bromferrocen durch Metallierung in *ortho*-Position und nachfolgender elektrophiler Addition, in verschiedene racemische 1,2-disubstituierte Bromferrocenderivate umzuwandeln (Schema 15).



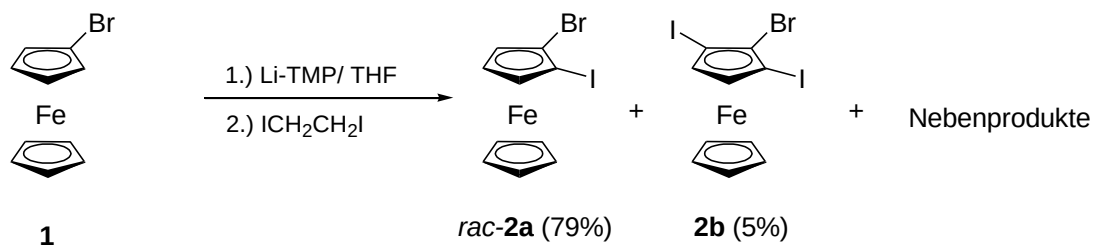
Schema 15: Herstellung verschiedener racemischer 2-substituierter Bromferrocene

Die im Schema 15 dargestellten Elektrophile konnten erfolgreich an das Bromferrocen addiert werden, wobei die Ausbeuten je nach Substituent sehr variiert haben (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der hergestellten 1,2-disubstituierter Ferrocene; *entspricht dem Deuterierungsgrad

Produkt	Elektrophil (Äquivalente)	Base (Äquivalente)	Lösungsmittel	Bedingungen (Lithiierung)	Bedingungen (Elektrophil)	Ausbeute in %
<i>rac</i> -(2a)	C ₂ F ₄ I ₂ (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 4 h	-78°C, 30 Min.; -30°C, 1 h; RT, 1 h	73
<i>rac</i> -(3)	ClSnBu ₃ (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 90 Min.; RT, 1 h	77
<i>rac</i> -(8)	ClSnMe ₃ (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 90 Min.; RT, 1.5 h	10
<i>rac</i> -(11)	DMF (10)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 90 Min.; RT, 1 h	80
<i>rac</i> -(12)	CO(OEt) ₂ (45)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 45 Min.; RT, 45 Min.	29
<i>rac</i> -(14)	TsCN (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 30 Min.; RT, 40 Min.	74
<i>rac</i> -(15)	CO ₂ (fest) (~300cm ³)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C → RT	84
<i>rac</i> -(17)	C ₂ Cl ₆ (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 30 Min.; RT, 1 h	16
<i>rac</i> -(18)	D ₂ O (156)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	RT	88*
<i>rac</i> -(21)	ClPPh ₂ (2)	Li-TMP (1.5)	THF	-78°C, 30 Min.; -30°C, 3 h	-78°C, 30 Min.; 0°C, 1 h; 0°C → RT	84

In ersten Experimenten zur Herstellung von 2-Bromiodferrocen (*rac*-**2a**) wurde die metallierte Spezies bei -78°C zum Elektrophil in abs. THF zugegeben (inverse Zugabe). Dabei entstand nicht nur das Produkt (*rac*-**2a**), sondern auch 1,3-Diod-2-bromferrocen (**2b**) sowie einige Nebenprodukte (Schema 16).



Schema 16: Lithiierung von Bromferrocen mit Li-TMP und Umsetzung mit Diiodethan

Die Bildung von **2b** ist durch die Annahme zweier konsekutiver Deprotonierungs/Iodierungsschritte erklärbar. Für die Entstehung mancher Nebenprodukte muss aber das Auftreten eines Halogentanzes (Abschnitt 3.3) angenommen werden. Da sich die Trennung dieses Gemisches als sehr umständlich erwiesen hat, wurde die Synthese von *rac*-**2a** weiter optimiert. Ziel dabei war es, die Menge an Nebenprodukten unter 1% zu drücken (Tabelle 2). Dabei wurden die Parameter Temperatur und Zeit, sowie die Art des Elektrophils variiert.

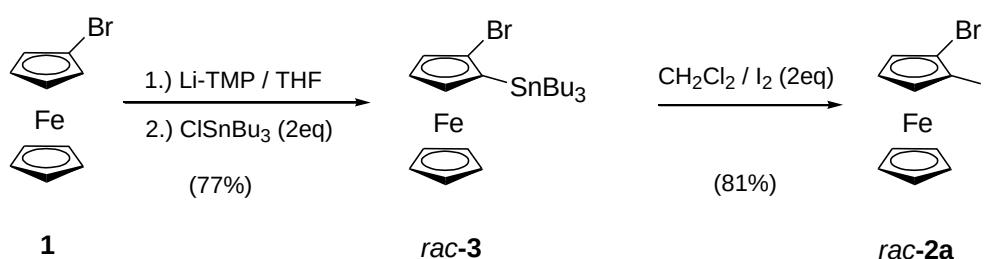
Tabelle 2: Übersicht zur Optimierung der Synthese von *rac*-**2a**; alle Reaktionen wurden in abs. THF und mit 1.5 eq Li-TMP durchgeführt

Elektrophil (Äquivalente)	Bedingungen (Lithiierung)	Bedingungen (Elektrophil)	Anteil von (<i>rac</i> - 2a) in %	Anteil von (2b) in %	Anteil restlicher Nebenprodukte in %
ICH ₂ CH ₂ I (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	−30°C, 1 h; RT, 0.5 h	79	5	2
ICH ₂ CH ₂ I (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	RT, 2 h	80	3	1.5
I ₂ (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	−30°C, 1 h; RT, 1 h	82	3.5	1
I ₂ (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	−78°C; −30°C, 1 h; RT, 1 h	88	0.5	0 – 2
I ₂ (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	−78°C, 0.5 h; −30°C, 1 h; RT, 1 h	79	1.5	0.5
ICF ₂ CF ₂ I (2)	−78°C, 30 Min.; −30°C, 4 h	−78°C, 0.5 h; −30°C, 1 h; RT, 1 h	88	0.5	–

In allen Fällen konnten Umsätze zwischen 81% und 90.5% erzielt werden, wobei allerdings die Produktverteilung in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrophil und der Reaktionstemperatur variierte. Das beste Resultat wurde erzielt, wenn 2-lithiiertes Bromferrocen bei -78°C zu einer Lösung des sehr reaktiven Elektrophils $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$ in abs. THF langsam zugegeben wurde (Tabelle 2). In diesem Fall entstand neben dem gewünschten Produkt nur eine sehr geringe Menge an **2b** (0.5%). Weitere Nebenprodukte konnten nicht detektiert werden. Offenbar reagiert beim Zutropfen des lithiierten Bromferrocens das noch im Überschuss vorhandene Li-TMP so schnell mit dem Elektrophil ab, dass das gebildete Produkt 2-Bromiodferrocen (*rac*-**2a**) nur mehr zu einem sehr geringen Anteil weiter deprotoniert und zu **2b** abreagieren kann. Für diese Sichtweise spricht auch die Beobachtung, dass die Produktverteilung von der Geschwindigkeit der Zugabe von lithiiertem Bromferrocen zum Elektrophil abhängt. Es wurde gefunden, dass bei höheren Tropfgeschwindigkeiten eine größere Menge an Nebenprodukten gebildet wurde.

Da die Verbindungen *rac*-**2a** und **2b** chromatographisch trennbar sind, konnte *rac*-**2a** mit dieser optimierten Methode in guten Ausbeuten (max. 73%) erhalten werden. Zu beachten ist allerdings, dass die Verbindungen dazu neigen, sich bei der Chromatographie (Alox und Silica) oder unter Lichteinfluss, langsam zu zersetzen.

Um Verbindung *rac*-**2a** völlig frei von Nebenprodukten herstellen zu können, wurde nach einem alternativen Weg gesucht. Wie von Kagan^[29] beschrieben, lassen sich Stannylreste am Ferrocen leicht durch Iod substituieren. Mit dieser Methode sollte es daher möglich sein, *rac*-**2a** aus der Verbindung *rac*-**3** durch einen Stannyl/Iod Austausch zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde zuerst Bromferrocen mit Li-TMP bei tiefen Temperaturen deprotoniert und mit Tributylstannylchlorid zu *rac*-**3** umgesetzt. Das gereinigte Produkt wurde anschließend mit I_2 in DCM über Nacht behandelt und so das gewünschte Produkt *rac*-**2a** erhalten (Schema 17).



Schema 17: Alternativer Weg für die Herstellung von 2-Brom-1-iodferrocen

Im Vergleich zu der einstufigen Umsetzung von Bromferrocen zu 2-Bromiodferrocen sinkt zwar die Gesamtausbeute in dieser zweistufigen Sequenz von 73% auf 62%, dafür wird das Produkt absolut frei von Nebenprodukten erhalten.

In Analogie zur Synthese von *rac*-**2a** wurden weitere 2-substituierte Bromferrocene dargestellt. In den meisten Fällen verlief die Reaktion von lithiiertem Bromferrocen mit Elektrophilen unproblematisch und in guten Ausbeuten. Hingegen, im Fall des Trimethylstannylchlorids wurde zwar ein Umsetzungsgrad von 75% erzielt, aber da eine einfache Abtrennung des Edukts vom Produkt nicht möglich war, konnten nicht mehr als 10% der reinen Verbindung isoliert werden. Auch die Herstellung von *rac*-**17** erwies sich als problematisch, da offenbar Hexachlorethan als Elektrophil nicht reaktiv genug ist, wodurch unter diesen Bedingungen nur ein Umsatz von 16% möglich war. Zusätzlich scheiterte die Isolierung dieser Verbindung an der unzureichenden Trennung von Produkt und Edukt. Für die Erstellung von *rac*-**12** wurde das zuvor lithiierte Bromferrocen mit Diethylcarbonat (-78°C) umgesetzt. Überraschender Weise war diese Reaktion bei weitem nicht so erfolgreich wie erwartet. Bei diesen Bedingungen entstanden sehr viele Nebenprodukte, die nicht identifiziert werden konnten. Auch Optimierungsversuche, wie etwa die Variation der Reaktionszeit und der Temperatur brachten keinen Erfolg. Maximal 29% der Verbindung *rac*-**12** konnten auf diesem Weg isoliert werden.

Die Synthese des 2-Deuterobromferrocen (*rac*-**18**) erfolgte durch Deprotonierung von **1** bei -78°C und anschließender direkter Zugabe von D_2O . Das Produkt wurde mittels ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und 2D-NMR, sowie MS untersucht und charakterisiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Anwesenheit eines Deuteriums im Molekül charakteristische Veränderungen der Signale in NMR-Spektren auftreten, die eine strukturelle Zuordnung erleichtern.^[30] Folgende Änderungen waren zu erwarten und konnten zum Teil den Spektren entnommen werden:

In den ^1H Spektren führt die teilweise Deuterierung zu geringeren Signalintensitäten. Daraus konnte ein Deuterierungsgrad von 88% berechnet werden. Durch Deuterium kann der Shift benachbarter Protonen geringfügig verändert sein. Der Wert der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H-D}}$ beträgt etwa 1/6 des Wertes von $^3J_{\text{H-H}}$. Da die $^3J_{\text{H-D}}$ Kopplungen im Pentadienylsystem kleiner als 1 Hz sind, konnten sie nicht beobachtet werden.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Spektren war zu erwarten, dass der direkt an das Deuterium gebundene Kohlenstoff einen Shift von bis zu 0.5 ppm zu höherem Feld (α -Shift) erfährt. Das Signal dieses Kohlenstoffs spaltet dabei zu einem Triplet mit einem Verhältniss von 1:1:1 auf. Aufgrund seiner sehr geringen Intensität konnte dieser Kohlenstoff des deuterierten Bromferrocens nicht beobachtet werden (C2, Abbildung 1). Kohlenstoffe, die eine Bindung vom deuterierten Kohlenstoff entfernt sind, sollten einen Shift von 0.08–0.12 ppm zu höherem Feld (β -Shift) aufweisen. Die Signale sollten als Singulets auftreten. Bei Kohlenstoffen, die zwei Bindungen vom deuteriertem Kohlenstoff entfernt sind war ein Shift von 0.02–0.04 ppm zu höherem Feld (γ -Shift) zu erwarten. Die Signale müssten ebenfalls als Singulets auftreten.

Die Auswertung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Spektrums bestätigte die selektive *ortho*-Deprotonierung durch das Auftreten eines γ -Shifts am Kohlenstoff 5 sowie eines β - und γ -Shifts an den Kohlenstoffen 3 und 4 (Abbildung 1 und 2).

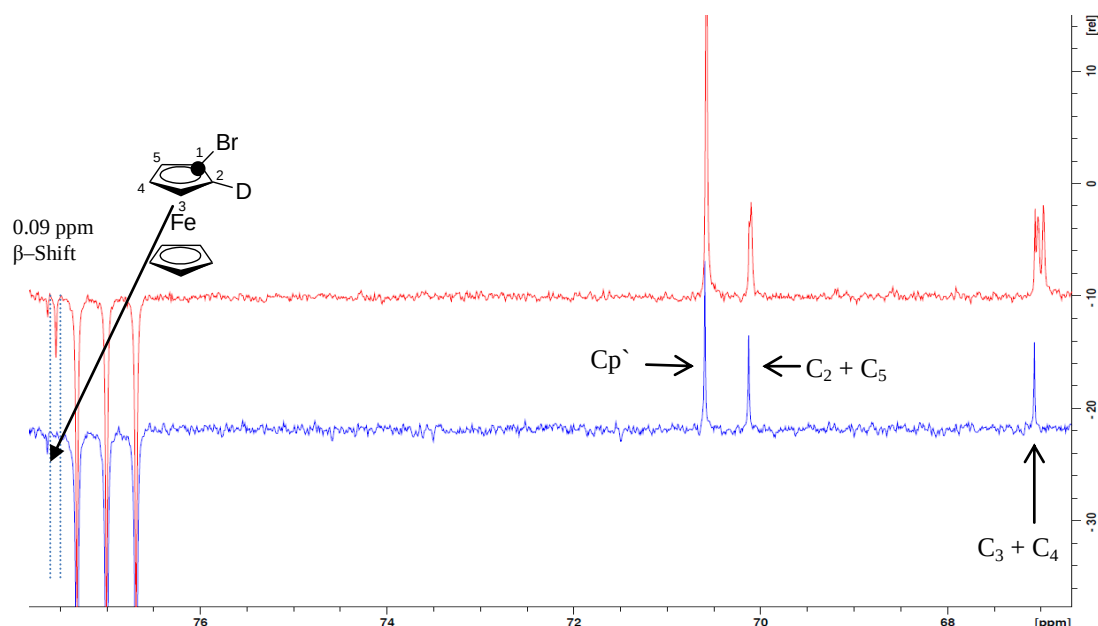


Abbildung 1: Übereinandergelegte ^{13}C Spektren des teilweise deuterierten (oben) und des undeuterierten (unten) Bromferrocens

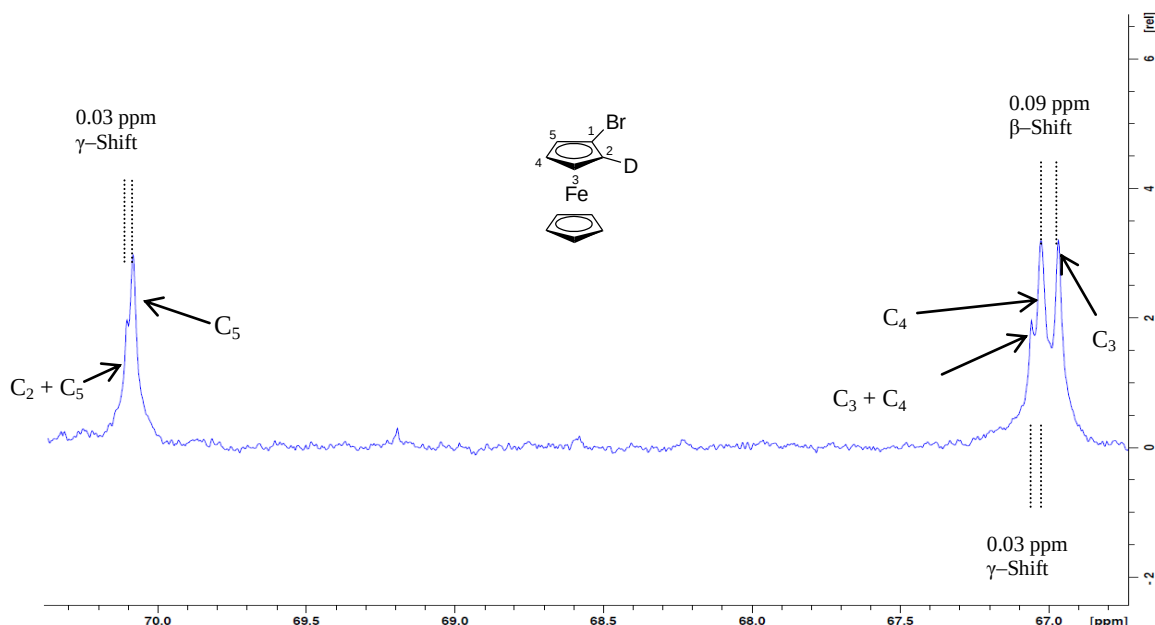
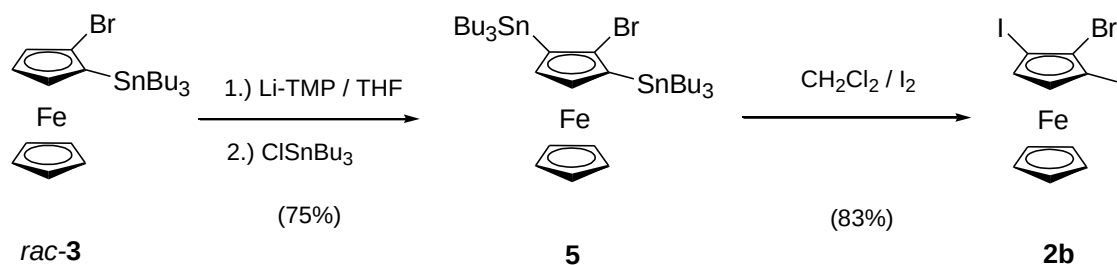


Abbildung 2: Beobachtete β - und γ -Shift in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von teilweise deuteriertem Bromferrocen

3.2.2 Herstellung von 1,3-Bis(substituierten)-2-bromferrocenen

Nachdem gezeigt worden war, dass durch eine *ortho*-Lithiierung verschiedenste 1,2-substituierte Ferrocene darstellbar sind, sollten aus den entsprechenden Vorstufen 1,2,3-trisubstituierte Derivate erzeugt werden. Aufgrund der Ersetzbarkeit der Stannyl- und Iodsubstituenten, lag der Fokus der Versuche auf der Synthese der Verbindungen **2b** und **5**. Da eine direkte Umsetzung von *rac*-**2a** mit Li-TMP zu einer Palette von Nebenprodukten führt, war ein Umweg über die Verbindung **5**, welche aus *rac*-**3** hergestellt werden konnte, notwendig (Schema 18).



Schema 18: Herstellung von 1,3-Bis(tributylstannyl)-2-bromferrocen und 1,3-Diod-2-Bromferrocen

Um sicher zu stellen, dass der Stannylsubstituent nicht intermolekular ausgetauscht werden kann, wurde die Verbindung *rac*-**3** mit Li-TMP bei -78°C deprotoniert und die Reaktion mit Wasser gestoppt. Durch die Abwesenheit von Bromferrocen und von Derivaten mit anderen Substitutionsmustern konnte ein intermolekularer Lithium-Stannyl Austausch ausgeschlossen werden. Da der Stannylsubstituent selber keine *ortho*-dirigierende Wirkung aufweist, findet die Deprotonierung selektiv neben dem Brom statt. Wird dieses lithiierte Intermediat mit ClSnBu_3 zur Reaktion gebracht, so erhält man das 1,2,3-trisubstituierte Derivat **5** in 75% Ausbeute. Durch die anschließende Substitution der beiden Tributylstannylreste (Schema 18) durch Iod konnte schließlich die Verbindung **2b** in guter Ausbeute (83%) und nebenproduktfrei erhalten werden. Seine molekulare Struktur wurde durch eine Röntgenbeugungsstudie bestätigt.

3.2.3 Herstellung von 1,3-disubstituierten Ferrocenen durch Debromierung von 1,2,3-trisubstituierten Bromferrocenen

Da aufgrund der schwächeren Kohlenstoff-Iod Bindung, eine selektive Entfernung des Broms aus der Verbindung **2b** kaum vorstellbar erschien, sollte dies an dessen Vorstufe **5** probiert werden.

Zuvor wurde eine Reihe von gängigen Methoden zur Dehalogenierung von Arylen an einfachen Modellverbindungen (**1**, *rac*-**3**, **4**) ausprobiert. Die dabei angestrebten Kriterien waren, das Brom quantitativ zu entfernen und die Tributylstannylsubstituenten unbeschadet zu lassen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 3 dargestellt.

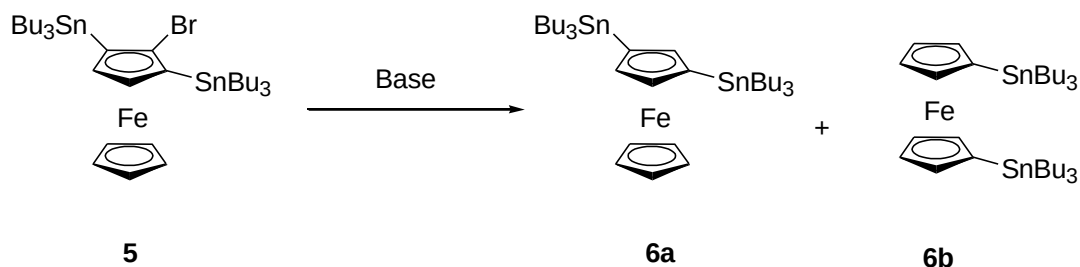
Tabelle 3: Effektivität verschiedener Methoden zur Entfernung des Brom-Substituenten aus einfachen Modellverbindungen

*Aufarbeitung nach 5 h und erneute Behandlung mit 4eq Grignard Reagenz

Reaktion	Reagenz (Äquivalent)	Temperatur	Einwirkzeit	Anteil (Produkt) in %	Anteil (Edukt) in %	Anteil (Nebenprodukte) in %
4 → 13	LAH (1.4)	reflux	3 h	47	53	–
4 → 13	NaBH ₄ (1)	reflux	3 h	2	96	–
4 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	0°C	1 h	–	100	–
4 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4eq)	0°C	2 h	–	100	–
4 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	5 h	–	100	–
4 → 13	Ph-Li (4)	–78°C	1 h	23	77	–
4 → 13	Pd(C)/H ₂ (10% Pd)	RT	24 h	14	86	–
1 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	–15°C	2 h	5	95	–
1 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	2 h	40	60	–
1 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	4 h	92	8	–
1 → 13	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	5 h	98	2	–
1 → 13	Ph-Li (4)	–78°C	1 h	86	14	–
3 → 1 + 4	NaBH ₄ (1)	reflux	3 h	2	96	2 (4)
3 → 1 + 4	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	7 h	88	12	–
3 → 1 + 4	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	5h + 2 h *	85/100	15/0	–
3 → 1 + 4	^t BuLi (1.5)	–78°C	30 min	88	12	–
5 → 6a + 3	<i>i</i> -PrMgCl·LiCl (4)	RT	5 h	36	56	8 (6b)

Aufgrund zu geringer Reaktivität und der partiellen Entfernung des Stannylsubstituenten kamen LAH und NaBH₄ als Debromierungsreagenzien nicht in Frage. Das Ph-Li, als starke Lithiumbase, war fähig bei tiefen Temperaturen das Brom, sowie den Stannylsubstituenten zu entfernen und schied somit auch aus. Die im

Anschluss folgenden Versuche mit $t\text{BuLi}$ erwiesen sich als vielversprechend, da das Brom, ab 2 eq Base (Tabelle 4), quantitativ entfernt werden konnte. Überraschend war, dass dabei immer eine kleine Menge an 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**6b**) als nicht abtrennbares Nebenprodukt entstand (Schema 19).



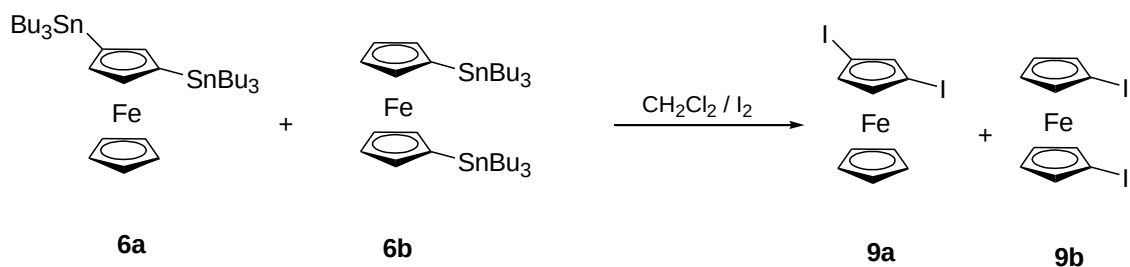
Schema 19: Debromierung der Verbindung **5** mittels $i\text{-PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$ und $t\text{BuLi}$

Die Bildung von **6b** findet möglicherweise intramolekular durch eine Metallierung am Cp' und anschließende Umlagerung eines Tributylstannylrestes statt. Ein intermolekularer Übertrag kann wegen der Abwesenheit von Tributylstannylferrocen (**4**), dessen Bildung dabei zu erwarten wäre, ausgeschlossen werden. Es hat sich gezeigt, dass die Entstehung des Nebenproduktes **6b** von der Geschwindigkeit der Basenzugabe (bis zu 9% Nebenprodukt) und der Basenmenge abhängig ist, sich aber nie komplett unterdrücken lässt.

Tabelle 4: Optimierung der Debromierungsbedingungen mit $t\text{BuLi}$

* Zwar wurde in diesem Fall am wenigsten **6b** gebildet, aber dafür waren etwa 1.6% anderer Neben- und Zerfallsprodukte vorhanden

Reaktionszeit [min]	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur [°C]	Äquivalent $t\text{BuLi}$	Anteil Edukt (5) in %	Umsatz in %	Anteil 6b in %
30	THF	-78	1.5	12	88	1.2
60	THF	-78	1.5	12	88	1.5
60	THF	-78	1.7	8	92	1.5
60	THF	-78	2.0	–	100	1.5
10	THF	-78	2.0	–	100	1.5
10	THF	-40	2.0	–	100	1.0*
10	THF	-100	2.0	36	64	2.4
10	Et_2O	-78	2.0	29	71	2.0



Schema 20: Substitution der Stannylsubstituenten von **6a** und **6b** durch Iod

In den nächsten Versuchen wurde getestet, ob sich *i*-PrMgCl·LiCl zur Entfernung des Broms eignet. Aufgrund seiner moderaten Reaktivität sollte es Brom austauschen können, aber eine Metallierung des Cp'-Rings war nicht zu erwarten. Dieses Reagenz erschien anfangs auch sehr brauchbar, da bei den einfachen Verbindungen **1** und **4** nur das Brom quantitativ ausgetauscht wurde. Auch bei der Behandlung der Verbindung **3** konnte das Brom selektiv entfernt werden ohne den Stannylsubstituenten zu beeinträchtigen. Dafür war jedoch eine zweimalige Behandlung mit der Base bei Raumtemperatur notwendig. Anschließend wurde diese Methode an der Verbindung **5** getestet. In diesem Fall musste aber festgestellt werden, dass die Reaktion nach 5 h bei Raumtemperatur weit von einem quantitativen Umsatz (36%) entfernt war. Es scheint, als wäre die von den Stannylsubstituenten ausgehende sterische Hinderung der Grund für den unzureichenden Umsatz. Problematischer war jedoch das Auftauchen des nicht abtrennbaren Nebenprodukts **6b** (8%), wodurch auch diese Methode ausgeschieden werden musste. Durch die katalytische Hydrierung mit Pd(C)/H₂ hingegen werden sowohl Brom- als auch Stannylsubstituenten abgespalten. Von allen getesteten Reagenzien reagierte somit ^tBuLi mit **5** am selektivsten.

Da die chromatographische Trennung von **6a** und **6b** nicht möglich war, wurde das Gemisch mit Iod zu **9a** und **9b** umgesetzt (Schema 20). Wie vermutet, konnte der Anteil an Verbindung **9b**, sowohl durch mehrmalige Umkristallisation, als auch durch Chromatographie auf $\leq 0.5\%$ gesenkt werden.

Wie bereits ausgeführt (Kapitel 3.2.1), entstehen bei der Umsetzung von Bromferrocen mit Li-TMP und ICH₂CH₂I neben dem gewünschten Produkt 2-Bromiodferrocen noch einige Nebenprodukte, deren Bildung allerdings durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen unterdrückt werden kann. Wie bei Bromferrocen, führt auch die Umsetzung von 2-Bromiodferrocen (*rac*-**2a**) mit Li-TMP/ICH₂CH₂I zu mehreren Produkten, wobei aber das gewünschte 2-Brom-1,3-diiodferrocen (**2b**) nur mehr in

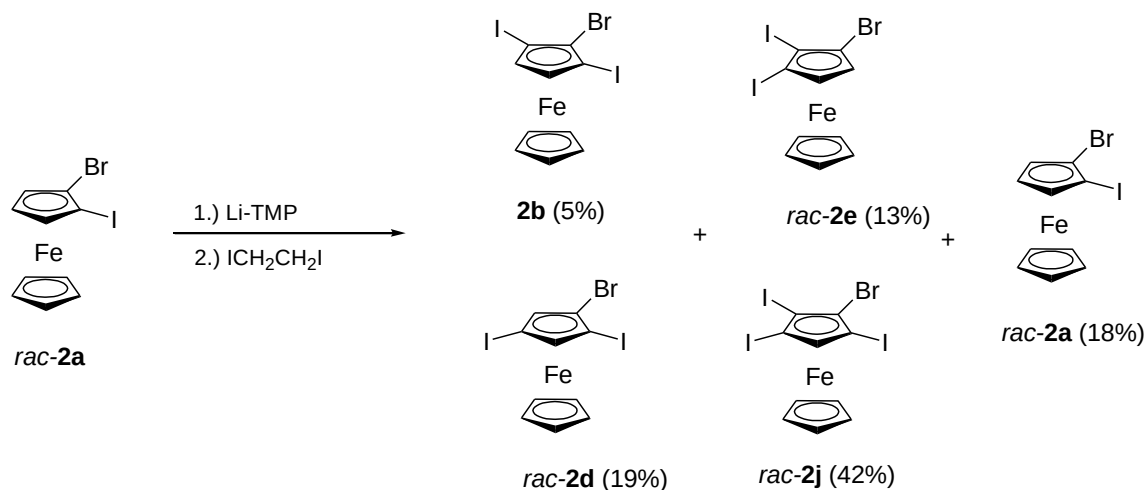
einer Menge von 5% gebildet wird. In diesem Fall konnte die Entstehung der weiteren Produkte auch nicht mehr verhindert werden. Eine erste Analyse des Reaktionsgemisches legt die Vermutung nahe, dass einige Derivate durch konsekutive Lithium/Iod Austauschreaktionen gebildet worden waren. Es war daher von Interesse zu überprüfen, wie solche Halogentanzreaktionen auch am Ferrocen möglich sind.

3.3 Der Halogentanz

Die ersten Berichte über den Halogentanz (HT) stammen von *Vaitiekunas* (1951), der Untersuchungen an halogenierten Heteroaromaten anstellte.^[31] Dabei musste er feststellen, dass er, nach einer Deprotonierung mit einer Amidbase, eine Mischung aus verschiedenen Isomeren des Eduktes erhielt. Einen plausiblen und heute noch gültigen Mechanismus für diese Halogenumlagerung konnte *Bunnett* in den frühen siebziger Jahren geben.^[32] Dabei hat er festgestellt, dass der erste Schritt eine Deprotonierung des acidesten Protons durch eine Base ist. Dadurch wird der Halogenaustausch zwischen dem entstandenen Anion und einem Substratmolekül gestartet. Im Zuge dieser Austauschskaskade werden Produkte mit den verschiedensten Substitutionsmustern erhalten. Durch weitere Untersuchungen an Heteroaromaten konnte nachgewiesen werden, dass es sich beim HT um Gleichgewichtsreaktionen handelt und der Anteil der entstandenen Zwischenprodukte teilweise durch die Reaktionsbedingungen, wie Wahl der Base, Temperatur, Elektrophil, Menge der Reagenzien und Lösungsmittel, gesteuert werden kann.^[33]

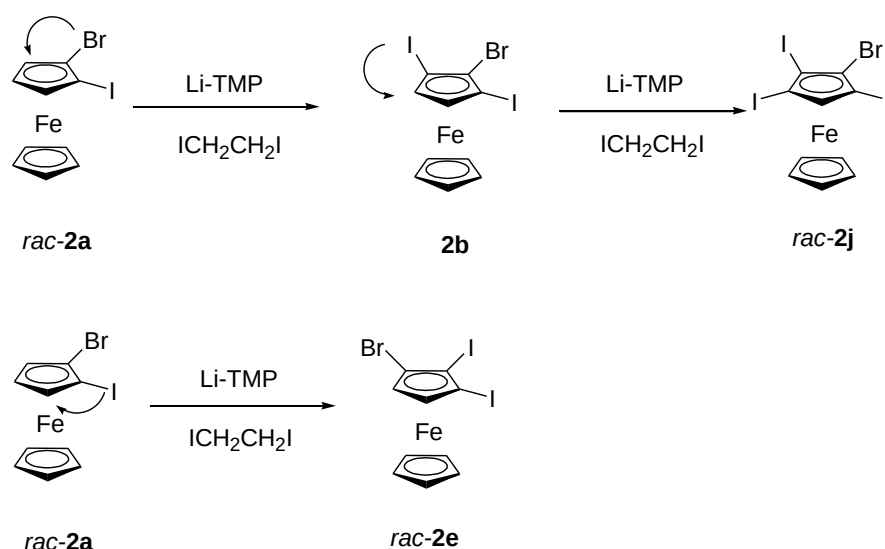
3.3.1 Experimente mit 2-Bromiodferrocen

Bei der direkten Herstellung der Verbindung **2b** aus *rac*-**2a** durch *ortho*-Deprotonierung mit Li-TMP bei -30°C und anschließender Zugabe zum Diiodethan bei -78°C entstand eine Anzahl an unerwarteten, iodierten Bromferrocenderivaten (Schema 21), die mittels NMR-Spektroskopie zugeordnet werden konnten.



Schema 21: Produkte der *ortho*-Deprotonierung von 2-Brom-1-iodferrocen (direkter Modus)

Dabei wurde in den ¹³C{¹H}-Spektren beobachtet, dass die Signale der Cp' Ringe mit steigendem Substitutionsgrad zu tiefem Feld verschoben werden.



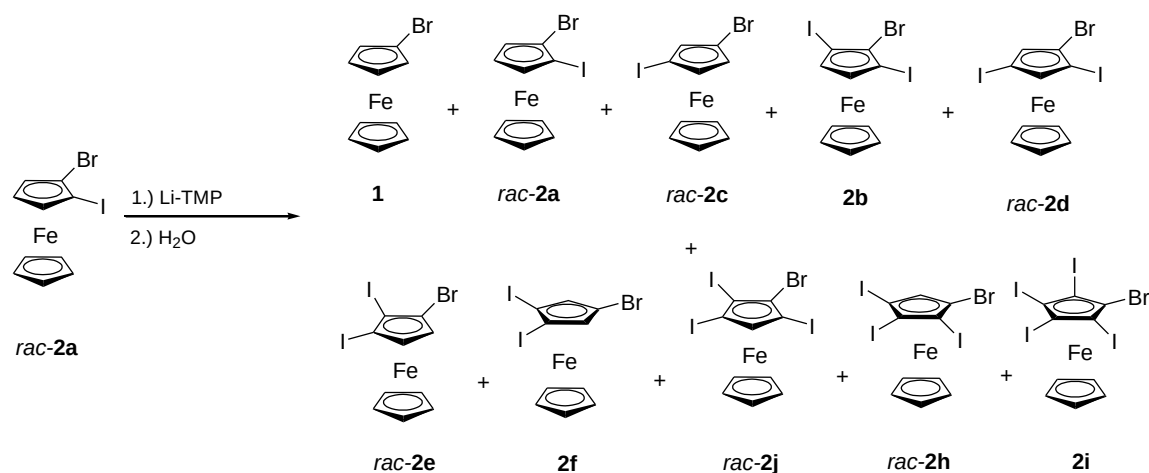
Schema 22: Mögliche Wege der Entstehung der Produkte aus Schema 21

Zu den möglichen Reaktionswegen, auf denen diese Produkte entstanden sind, können vorerst nur Annahmen getroffen werden. In Analogie zu **1** kann aber davon ausgegangen werden, dass **rac-2a** durch Umsetzung mit Li-TMP neben dem Bromsubstituenten deprotoniert wird und anschließend mit ICH₂CH₂I zum gewünschten Produkt **2b** weiterreagiert (Schema 22). Deprotonierung und Iodierung neben dem Iodsubstituenten hingegen würde **rac-2e** ergeben. Das Hauptprodukt dieser Reaktion, **rac-2j**, könnte wiederum aus **2b** durch nochmalige Deprotonierung/Iodierung entstanden sein. Produkt **rac-2d** muss jedoch auf einem anderen Reaktionsweg gebildet

worden sein. Vorstellbar wären, eine direkte *meta*-Deprotonierung/Iodierung vom Ausgangsmaterial *rac*-**2a**, aber auch eine Reaktionssequenz, die einen Lithium/Iod-Austausch beinhaltet. Beispielsweise würde *rac*-**2j** nach Austausch des Iodids in Position 2 durch Lithium und anschließende Protonierung mit H₂O das Nebenprodukt *rac*-**2d** ergeben.

Es ist offensichtlich, dass es für ein besseres Verständnis dieser Reaktionen wichtig wäre, Informationen zu möglichen Reaktionsintermediaten zu haben. Um den Deprotonierungsschritt von *rac*-**2a** mit Li-TMP besser verstehen zu können und um vor allem lithiierte Intermediate zu identifizieren, wurden die folgenden Reaktionen durchgeführt:

Verbindung *rac*-**2a** wurde bei -30°C mit Li-TMP metalliert, das Reaktionsgemisch in zwei Teile aufgeteilt und durch Zugabe von einem Überschuss an H₂O bzw. D₂O gestoppt (Schema 23). Die zugehörigen Spektren sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Interessanterweise wurde nach Quenchen mit H₂O ein Produktgemisch isoliert, welches neben dem Ausgangsmaterial *rac*-**2a** und Bromferrocen **1** noch zahlreiche weitere Produkte enthielt (Schema 23).



Schema 23: Mögliche Produkte eines Iodtanzes nach Quenchen der Reaktion des lithiierten *rac*-**2a** mit H₂O

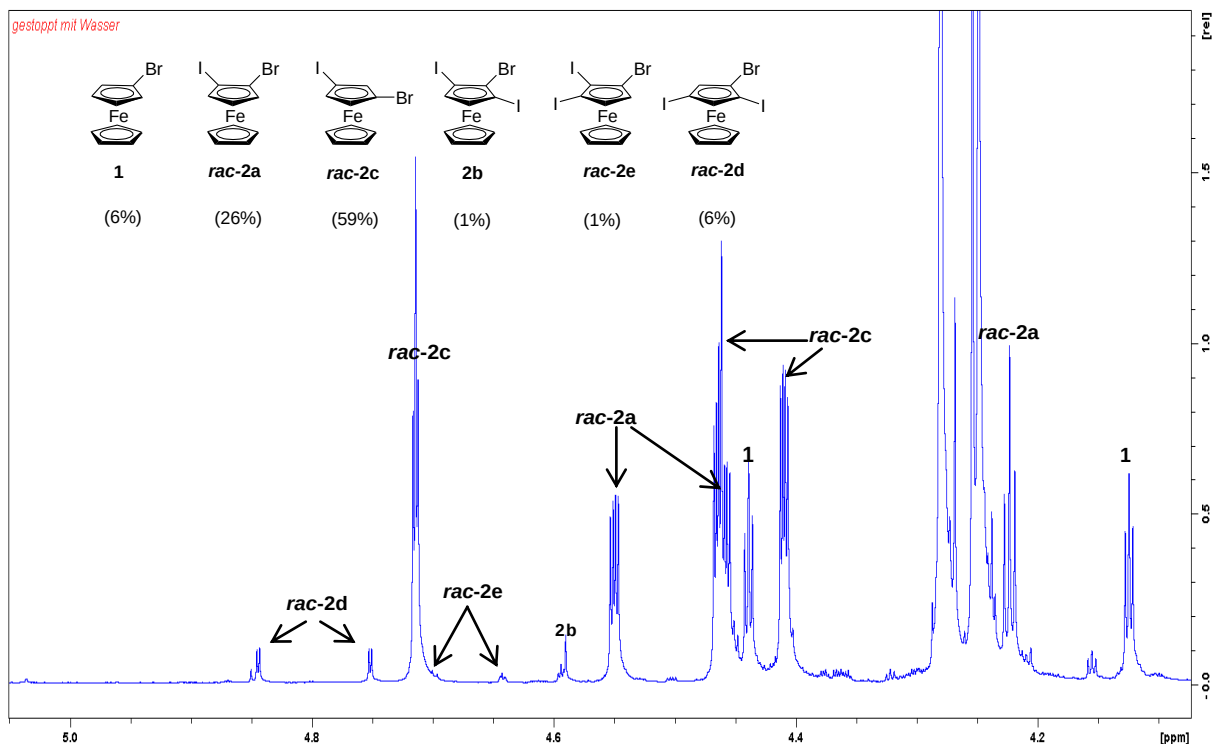


Abbildung 3: Produktverteilung der Lithiierung von **rac-2a** nach Stoppen mit H₂O

Die erhaltenen Produkte konnten größtenteils mittels ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, sowie 2D-NMR Spektroskopie zugeordnet werden. Von allen möglichen Monobromiodferrocenen konnten nur **2f** sowie **rac-2h** nicht eindeutig identifiziert werden. Da bei dieser Reaktion keine externe Iodquelle (wie z.B. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$) vorhanden war, konnten diese Produkte nur durch Lithium/Iod Austauschreaktionen entstanden sein. Weiter kann aus der Art der gebildeten Produkte geschlossen werden, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur Iodide, aber nicht der Bromsubstituent ausgetauscht wird. Anhand des Versuches mit D₂O war es möglich, auf die in der Reaktionsmischung vorhandenen lithiierten Intermediate zurückzuschließen (Abbildung 5). Dabei wurde angenommen, dass durch die schnelle Zugabe des Überschusses an D₂O alle lithiierten Verbindungen zur deuterierten Spezies umgewandelt werden.

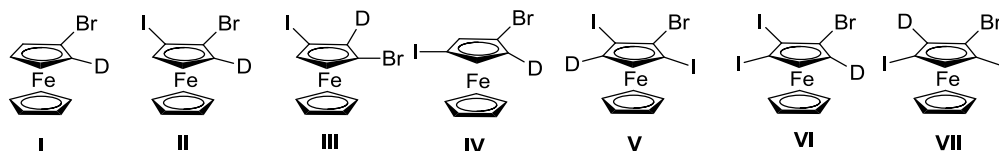


Abbildung 4: Deuterierte Intermediate, die beim Quenchen mit D₂O zu erwarten waren

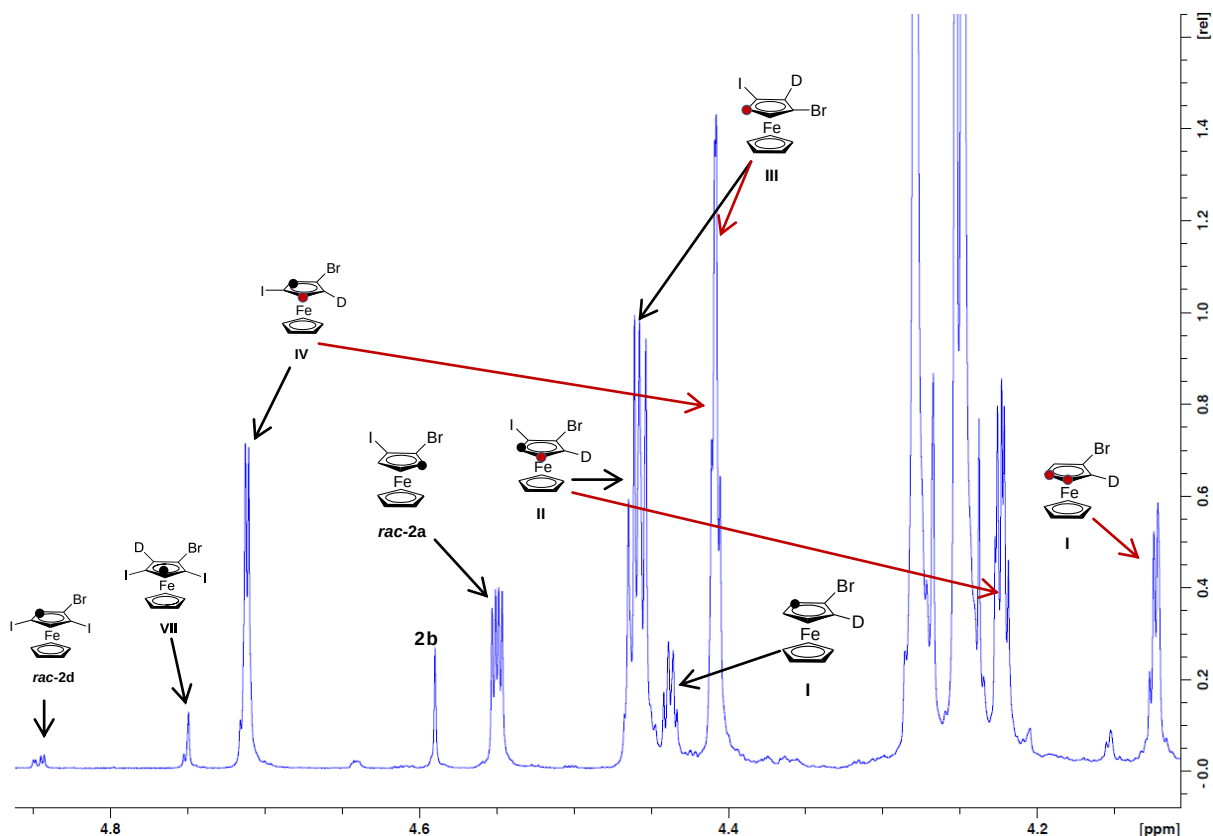
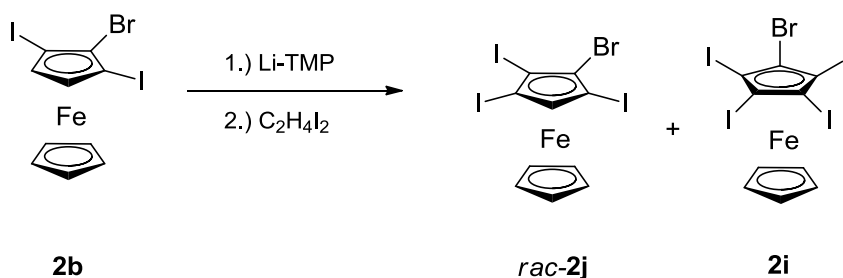


Abbildung 5: Produktverteilung nach Stoppen der Lithiierung von *rac-2a* mit D_2O

Es konnten die deuterierten Verbindungen **I**, **II**, **III**, **IV** und **VII** in der entstandenen Mischung eindeutig identifiziert werden (Abbildung 5). Insbesondere das Vorhandensein von **I**, **III** und **IV** beweist, dass bei dieser Reaktion ein Lithium/Iod Austausch (ein Halogentanz) stattfindet. Der Abbildung 5 ist weiters zu entnehmen, dass während eines Halogentanzes offensichtlich nur jene Intermediate angestrebt werden, bei welchen das Lithium direkt neben dem Brom sitzt. Da auch Iod einen -I Effekt ausübt und somit eine Deprotonierung neben diesem denkbar wäre, stellte sich die Frage, ob eine Metallierung nicht auch neben dem Iod grundsätzlich möglich ist.

3.3.2 Experimente mit 2-Brom-1,3-diiodferrocen

Um eine mögliche Lithiierung neben dem Iod nachzuweisen, wurde die Verbindung **2b** bei $-30^{\circ}C$ mit Li-TMP metalliert und mit $C_2H_4I_2$ bei $-78^{\circ}C$ iodiert. Dabei entstanden größtenteils die Verbindungen *rac-2j* und **2i** mit 94% Umsatz und einem Verhältnis von 80:20 (Schema 24), wodurch bewiesen war, dass eine Deprotonierung mit Li-TMP neben einem Iodsubstituenten prinzipiell möglich ist.



Schema 24: *ortho*-Deprotonierung und Iodierung von **2b** neben einem Iodsubstituenten

Die Verbindungen *rac*-**2j** und **2i** ließen sich chromatographisch mäßig gut trennen, sodass 51% des vierfach substituierten und 14% des fünffach substituierten Ferrocens isoliert werden konnten. Die Integrität des vierfach und fünffach substituierten Ferrocens konnte mittels NMR-Spektroskopie sowie durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt werden. Die strukturelle Unterscheidung der beiden Isomere *rac*-**2j** und *rac*-**2h** gelang mit Hilfe von HMBC-Messungen, da die Effekte der Kopplungskonstante $^3J_{\text{H-C3}}$ (*rac*-**2j**) und $^2J_{\text{H-C4}}$ (*rac*-**2h**) eindeutig unterscheidbar waren (Abbildung 6).

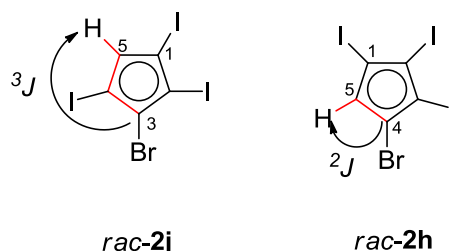


Abbildung 6: Unterscheidung der vierfach substituierten Ferrocenen im HMBC anhand der unterschiedlichen Protonen–Kohlenstoff Kopplungskonstanten

Da auch bei der Reaktion von **2b** mit Li-TMP/ $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ geringe Mengen (bis zu 6%) der Verbindungen *rac*-**2d** und *rac*-**2e** gebildet wurden, war klar, dass nicht alle Produkte durch konsekutive Deprotonierung entstanden sein konnten, sondern wieder Metall–Halogen Austauschreaktionen involviert sein mussten. Um zusätzliche Informationen zu erhalten, wurde die Reaktion erneut wiederholt, die lithiierte Mischung in zwei Teile geteilt und einmal mit CH_3OH und das andere Mal mit CD_3OD als Elektrophil gestoppt. Der Versuch mit Methanol ergab eine Mischung aus *rac*-**2j** (4%), *rac*-**2d** (63%), *rac*-**2c** (11%), *rac*-**2e** (14%), **2b** (3%) und **2i** (4%) (Abbildung 7).

Dieses komplexe Produktgemisch zeigt wieder, dass bereits vor der Zugabe einer Iodquelle (wie etwa $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$) Lithium/Iod Austauschreaktionen stattfinden.

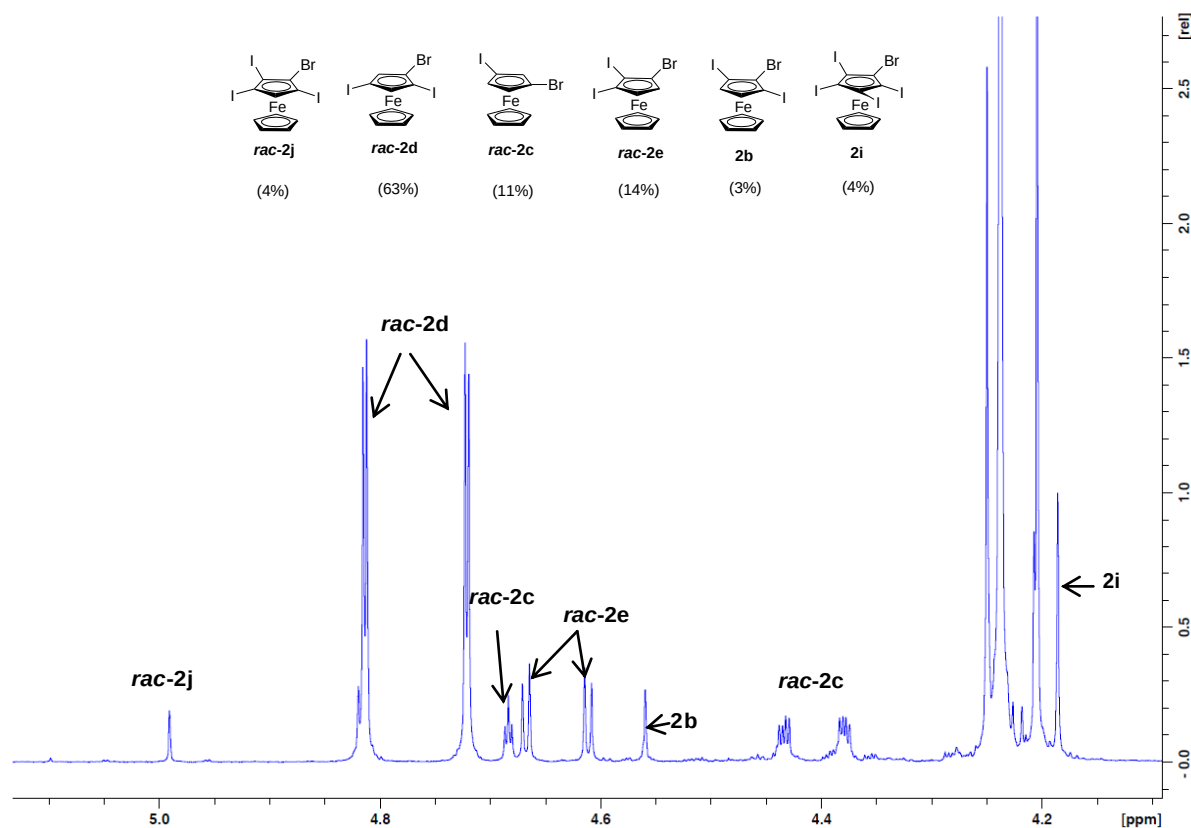


Abbildung 7: ^1H Spektrum nach Quenchen des lithiierten **2b** mit Methanol

Nach Stoppen der Reaktion mit CD_3OD konnten die Produkte *rac-2j*, **2i**, **2b**, **III**, **IV**, **VI** und **VII**, mit Hilfe ihrer ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Spektren identifiziert werden (Abbildung 8 und 9). Die Zuordnung der deuterierten Verbindungen erfolgte primär durch Auswertung der in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren gut nachweisbaren Deuterium-Isotopenverschiebungen der Ferrocenkohlenstoffe C1–C5 (Abbildung 9).

Von den fünf eindeutig identifizierten deuterierten Produkten (**III**–**VII**) waren vier jeweils in einer der *ortho*-Positionen der Bromsubstituenten deuteriert. Nur im Falle von **V** (Abbildung 8) konnte direkt gezeigt werden, dass auch eine *ortho*-Lithiierung neben einem Iodsubstituenten möglich ist und die dabei entstehende Lithiumverbindung im Gleichgewicht vorhanden sein muss.

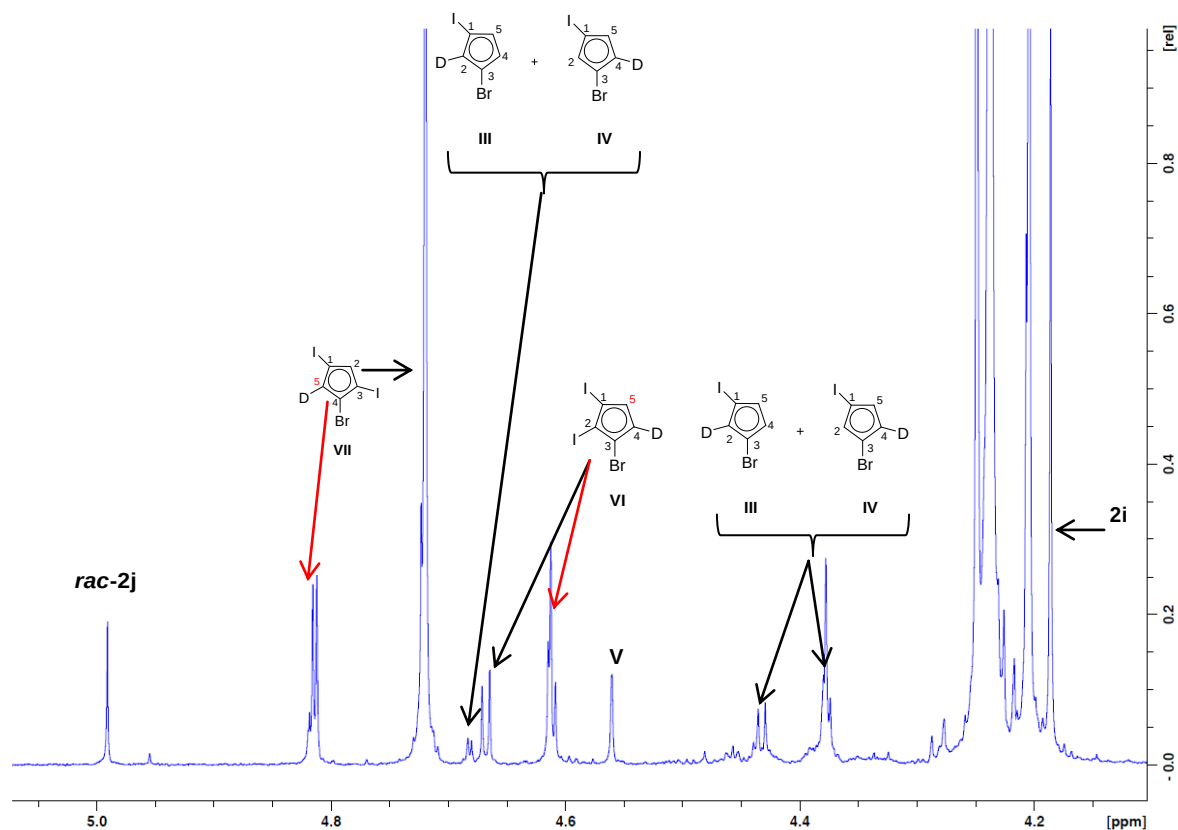


Abbildung 8: Produktverteilung im ^1H Spektrum nach Quenchen des Reaktionsgemisches mit deuteriertem Methanol

Es ist offensichtlich, dass die Umsetzungen von sowohl *rac*-**2a** als auch **2b** mit Li-TMP zu komplexen Reaktionsgemischen führen. Aus der Art der Produkte, die beim Prozess der Deuterierung dieser Reaktionsgemische entstehen, kann geschlossen werden, dass ihre Bildungssequenzen Lithium/Iod Austauschreaktionen beinhalten müssen. Diese Halogentanz-Reaktionen finden bereits vor der Zugabe einer Iodquelle statt.

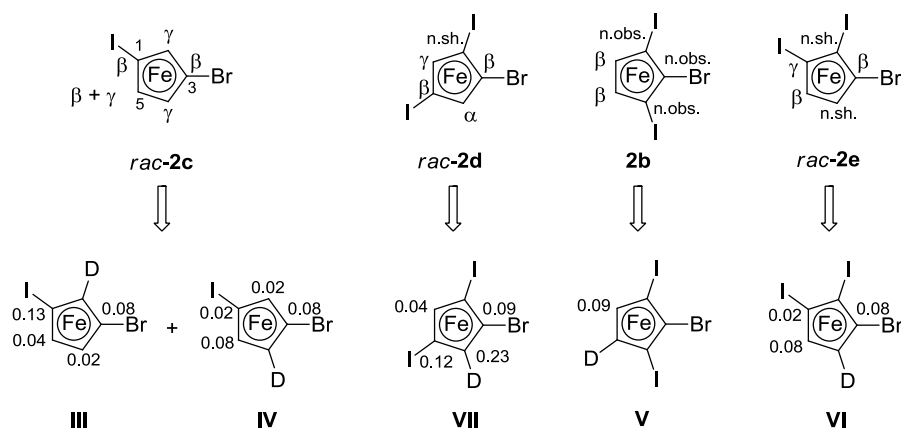
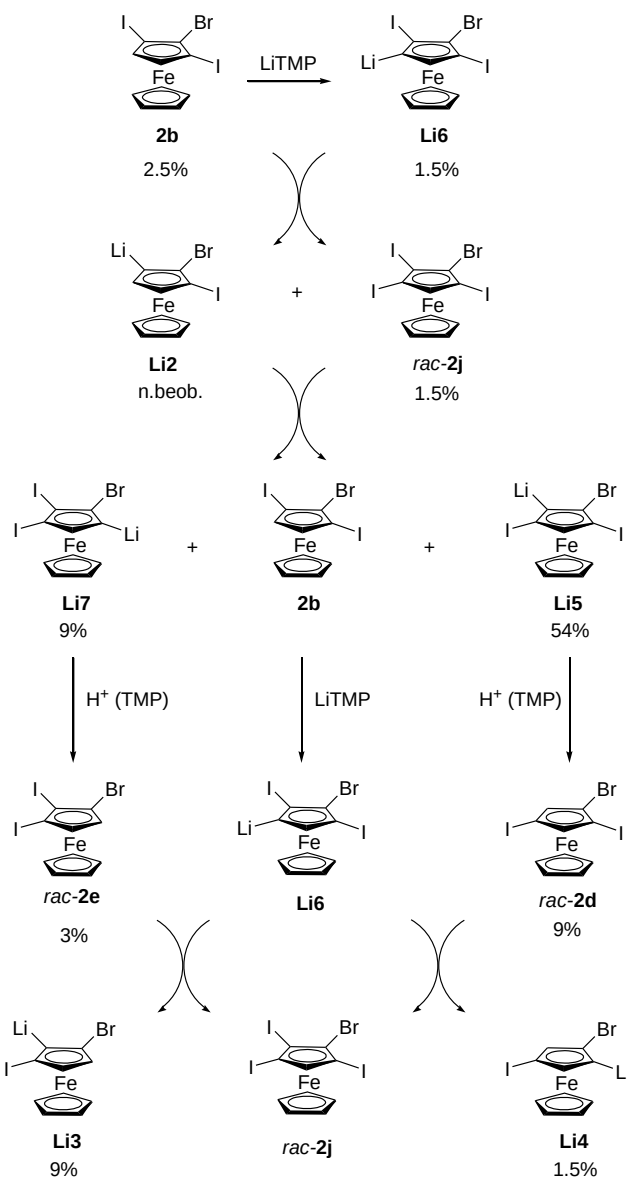


Abbildung 9: Identifizierte deuterierte Produkte mit den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Shifts

Da insbesondere für die Reaktion von **2b** mit Li-TMP eine große Anzahl von Intermediaten identifiziert und charakterisiert werden konnte, wurde versucht, einen Vorschlag für eine mögliche Reaktionssequenz zu erstellen (Schema 25).



Schema 25: Ein möglicher Reaktionsweg für den Start des Halogentanzes ausgehend vom 2-Brom-1,3-Diiodferrocen

Tatsächlich konnten mit Ausnahme von Intermediat **Li2** alle gezeigten Zwischenstufen entweder direkt oder indirekt charakterisiert werden. Im ersten Schritt der Reaktion wird **2b** von Li-TMP neben einem Iodsubstituenten zu **Li6** deprotoniert, welches durch Reaktion mit **2b** den Halogentanz in Gang setzen kann. Da die Reaktion mit einem Überschuss an Li-TMP durchgeführt wird und auch entlithiiertes TMP im

Reaktionsgemisch vorliegt, sind eine Reihe von Folgereaktionen (Lithiierungen/Protonierungen) denkbar. Die in Schema 25 dargestellte Reaktionssequenz beschreibt daher nur eine von mehreren Möglichkeiten.

3.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Bromferrocen in Kombination mit Li-TMP als Base *ortho*-Deprotonierungen möglich und nach Reaktion mit einem Elektrophil verschiedene 2-substituierte Bromferrocene (Tabelle 1) zugänglich sind. Die nebenproduktfreie Herstellung von *rac*-2-Brom-1-iodferrocen (bis zu 73%) konnte entweder durch inverse Zugabe des metallierten Bromferrocens zu einer sehr reaktiven Iodquelle, oder durch Einführung einer Tributylstannylgruppe in 2-Position und anschließender Substitution mit Iod erfolgen.

Der Zugang zu 2-Brom-1,3-diiodferrocen konnte durch die Behandlung von 1,3-Bis(tributylstannyl)-2-bromferrocen (**5**) mit Iod ermöglicht werden (51% über drei Schritte). Die Zielverbindung **9** (1,3-Diiodferrocen) wurde durch die Entfernung des Broms aus **5** mittels ^tBuLi (2 eq) und anschließendem Austausch der Stannylsubstituenten durch Iod in einer Reinheit von $\leq 99.5\%$ erhalten.

Mittels Deprotonierungs- und Deuterierungsexperimenten am 2-Brom-1-iodferrocen konnte bestätigt werden, dass ein Halogentanz auch bei iodierten Ferrocenderivaten stattfinden kann. Der HT kann schon bei tiefen Temperaturen einsetzen, wobei der Anteil der gebildeten Produkte vorwiegend von der Temperatur, der Reaktivität des Elektrophils und der Geschwindigkeit der Zugabe der lithiierten Spezies zum Elektrophil abhängt. Durch die mit *rac*-**2a** und **2b** durchgeführten Deuterierungsversuche, konnten die auftretenden Lithiumintermediate ermittelt werden. Auch konnte gezeigt werden, dass im Zuge der Reaktionskaskade bevorzugt jene Intermediate stabilisiert werden, die neben dem Bromsubstituenten lithiiert sind. In einem Fall konnte auch ein neben einem Iodsubstituenten lithiiertes Intermediat nachgewiesen werden.

4. Experimentelles

4.1 Allgemeines

Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden unter inerten Bedingungen (Argon) und unter Einsatz der Schlenk-Technik durchgeführt. Der Großteil der kommerziell erhältlichen Chemikalien wurde von ALDRICH oder ACROS bezogen. Bromferrocen (95%) wurde von ALFA AESAR erworben. Die verwendeten Lösungsmittel wurden standardmäßig getrocknet und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Für THF wurden Natrium/Benzophenon zur Trocknung und Sauerstoffbindung verwendet, für CH_2Cl_2 wurde P_2O_5 als Trockenmittel benutzt.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Brucker DRX-400 bzw. DRX-600 Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel für die NMR-Untersuchungen wurde ein über neutrales Aluminiumoxid filtriertes CDCl_3 (^1H : 7.26 ppm ^{13}C : 77.0 ppm) verwendet. Für die Unterscheidung der am Phosphor gebundenen Phenylreste wurden die Bezeichnungen Ph^{A} und Ph^{B} verwendet.

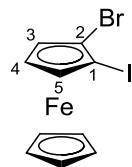
Die Massespektren wurden auf einem ESI-Qq aoTOF in MeCN/MeOH mit 1% H_2O aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler Heiztischmikroskop ermittelt.

4.2 Herstellung von Li-TMP

Eine entgaste Lösung aus 1.1 Äquivalenten TMP in abs. THF wird bei 0°C mit 1.0 Äquivalenten *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt und die entstehende gelbe Lösung 1 h bei 0°C gerührt. Das entstandene Li-TMP kann anschließend verwendet werden.

4.3 Arbeitsvorschriften

Rac-2-Brom-1-iodferrocen:



rac-2a

- a) Zu einer entgasten Lösung aus 1.048 g (1.892 mmol) der Verbindung **3** in 6 mL abs. CH_2Cl_2 wurde eine entgaste Lösung von 0.568 g I_2 (2.238 mmol, 2 eq) in 14 mL CH_2Cl_2 über einen Teflonschlauch transferiert. Die schwarz-violette Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt (17.5 h unter Ar) und die Reaktion mit 10 mL gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gestoppt. Nach der Zugabe von 10 mL H_2O wurde die Reaktionsmischung zweimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL MeOH aufgenommen. Die Lösung wurde mit 3 g Kaliumfluorid bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt und über eine Alox-Säule (mit CH_2Cl_2 als Laufmittel) filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 30 mL Et_2O aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit H_2O und einmal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer Säulenchromatographie (Alox, Heptan) wurden 0.600 g (1.535 mmol, 81%) des reinen Produktes als orange-brauner Feststoff erhalten.
- b) Zu einer entgasten Lösung aus 1.086 g (3.894 mmol) Bromferrocen in 20 mL abs. THF wurden 8.1 mL Li-TMP (5.841 mmol, 1.5 eq) langsam zugetropft, 30 Minuten bei -78°C und anschließend 4 h bei -30°C gerührt. Im nächsten Schritt wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 30 Minuten zu einer zuvor entgasten Lösung aus 1.05 mL (7.788 mmol, 2 eq) 1,2-Diiodtetrafluorethan in 5 mL abs. THF bei -78°C zugetropft und 30 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde 1 h bei -30°C , 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion mit

gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gestoppt. Nach der Zugabe von 15 mL H_2O wurde zweimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung des Rückstands mittels Chromatographie (Alox, Heptan) konnten 1.108 g (2.835 mmol, 73%) reinen Produktes als braun-orange Kristalle erhalten werden.

Smp.: 74°C

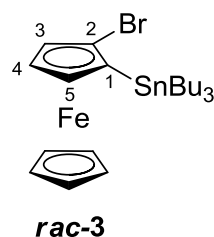
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.19 (t, 2.6 Hz, 1H, H4), 4.22 (s, 5H, Cp'), 4.43 (dd, J_1 = 2.6 Hz, J_2 = 1.4 Hz, 1H, H5), 4.52 (dd, J_1 = 2.6 Hz, J_2 = 1.4 Hz, 1H, H3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein (Butler, I. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 15–19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 46.2 (C1), 68.4 (C4), 69.6 (C3), 73.59 (C5), 73.62 (5C, Cp'), 84.5 (C2).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 389.8204 für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrFeI}$; gefunden: 389.8204.

Rac-2-Brom-1-tributylstannylferrocen:

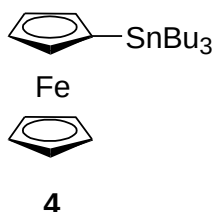


Zu einer entgasten Lösung aus 3.158 g Bromferrocen (11.323 mmol) in 50 mL abs. THF wurden 23.0 mL des frisch hergestellten Li-TMP (16.825 mmol) langsam (20 min) bei –78°C zugetropft. Die entstandene orange Lösung wurde 0.5 h bei –78°C und 3 h bei –30°C gerührt. Anschließend wurden 6.15 mL (22.646 mmol, 2 eq) einer Tributylstannylchlorid-Lösung bei –78°C zugetropft und 90 Minuten gerührt. Nach 1 h

rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mit 25 mL einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung und 70 mL H_2O gestoppt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der Rückstand (braun-oranges Öl) durch Säulenchromatographie (Alox, Heptan) gereinigt. Es konnten 4.84 g (8.737 mmol, 77%) des Produkts als oranges Öl erhalten werden.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein (Afrooz Zirakzadeh, *Organometallics* **2013**, 32, 1075–1084).

Versuche zur Entfernung des Bromsubstituenten aus der Verbindung 3:



- a) Zu einer entgasten Lösung aus 0.1 g (0.180 mmol) der Verbindung **3** in 3 mL abs. THF wurden bei -78°C 0.17 mL $t\text{-BuLi}$ (1.6 M in Pentan) langsam zugetropft und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktion bei -78°C mit 10 mL EtOH gestoppt, 5 Minuten gerührt, bei Raumtemperatur mit 10 mL H_2O versetzt und weitere 5 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 75 mg (0.158 mmol, 88%) des Produkts als oranges Öl erhalten werden.

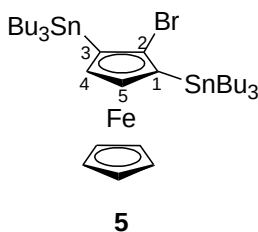
- b) Zu einer Lösung von 0.225g (0.406 mmol) **3** in 1.5 mL abs. THF wurden bei Raumtemperatur 0.034 g (0.896 mmol) LAH zugegeben und die resultierende Mischung wurde 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde, nach Abkühlen auf Raumtemperatur, mit 2 M H_3PO_4 gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde zweimal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO_3 sowie NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt war zu 2% in dem erhaltenen orangen Rückstand enthalten.

- c) Zu einer Lösung aus 0.250g (0.451 mmol) der Verbindung **3** in 1 mL abs. THF wurden bei Raumtemperatur 1.4 mL *i*-PrMgCl·LiCl (1.3 M in THF, 1.805 mmol, 4 eq) langsam zugetropft und 5 h gerührt. Anschließend wurde 1 mL dieser Lösung mit Wasser versetzt, zweimal mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt war im orangen Rückstand zu 85% vorhanden.
- d) Die verbliebende Lösung aus **c**) wurde weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und genauso wie in Punkt **c**) beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt war im orangen Rückstand zu 88% vorhanden.
- e) Die in **d**) erhaltene Mischung wurde erneut mit 0.1 mL (0.129 mmol, 4 eq) *i*-PrMgCl·LiCl versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach gleicher Aufarbeitung, wie im Abschnitt **c**) beschrieben, lagen 100% des Produkts vor.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein (Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502–2505).

2-Brom-1,3-bis(tributylstannyl)ferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 3.83 g (6.914 mmol) der Verbindung **3** in 40 mL abs. THF wurden 14.2 mL einer frisch hergestellten Li-TMP-Lösung (10.317 mmol, 1.5 eq) langsam (10 min) bei –78°C zugetropft. Die entstandene dunkelorange Lösung wurde

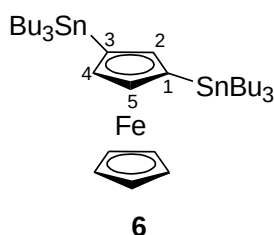
0.5 h bei -78°C und 3 h bei -30°C gerührt. Daraufhin wurden 3.90 mL (13.828 mmol, 2 eq) Tributylstannylchlorid bei -78°C zugetropft und 90 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit 70 mL H_2O gestoppt und dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Alox, Heptan) wurden 4.78 g (5.67 mmol, 82%) des Produkts als orange-braunes Öl erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 18H, CH_3), 1.04–1.22 (m, 12H, CH_2), 1.30–1.43 (m, 12H, CH_2), 1.49–1.69 (m, 12H, CH_2), 4.04 (s, 2H, H4 + H5), 4.10 (s, 5H, Cp').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 10.7 (6C, CH_2), 13.7 (6C, CH_3), 27.4 (6C, CH_2), 29.2 (6C, CH_2), 70.2 (5C, Cp'), 75.1 (2C, C1 + C3), 75.6 (2C, C4 + C5), 95.0 (C2).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 844.1349 für $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{FeBrSn}_2$; gefunden: 844.1342.

1,3-Bis(tributylstannyl)ferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 0.520 g (0.617 mmol) der Verbindung **5** in 5 mL abs. THF wurden 0.77 mL $t\text{-BuLi}$ (1.234 mmol, 2 eq) langsam bei -78°C zugetropft. Die entstandene dunkelorange Lösung wurde 10 Minuten bei -78°C gerührt. Im Folgendem wurde diese Reaktion durch Zugabe von 10 mL MeOH gestoppt, dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0.468 g (0.555 mmol, 98%) des Produktes als oranges Öl

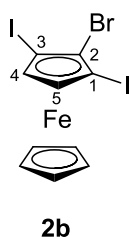
gewonnen werden, in welchem 3% 1,1'-Tributylstannylferrocen als nicht abtrennbares Nebenprodukt vorhanden war.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 18H, CH_3), 0.99–1.05 (m, 12H, CH_2), 1.30–1.42 (m, 12H, CH_2), 1.54–1.64 (m, 12H, CH_2), 3.82–3.85 (m, $J = 3.7$ Hz, 1H, H2), 4.04 (s, 5H, Cp'), 4.17–4.20 (m, $J = 0.9$ Hz, 2H, H4 + H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 10.3 (6C, CH_2), 13.7 (6C, CH_3), 27.4 (6C, CH_2), 29.2 (6C, CH_2), 67.9 (5C, Cp'), 71.0 (2C, C1+C3), 76.3 (2C, C4 + C5), 80.9 (C2).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 766.2245 für $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{FeBrSn}_2$; gefunden: 766.2248.

2-Brom-1,3-diiodferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 1.008 g (1.200 mmol) der Verbindung **5** in 6 mL abs. CH_2Cl_2 , wurde eine entgaste Lösung von 1.233 g I_2 (4.858 mmol, 4.05 eq) in 30 mL CH_2Cl_2 über einen Teflonschlauch transferiert. Die schwarz-violette Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt (17.5 h unter Ar) und die Reaktion mit 10 mL gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gestoppt. Nach der Zugabe von 10 mL H_2O wurde die Reaktionsmischung zweimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL MeOH aufgenommen. Die Lösung wurde mit 12.3 g KF versetzt, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und über eine Alox-Säule (mit CH_2Cl_2 als Laufmittel) filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 30 mL Et_2O aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit H_2O und einmal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer Säulenchromatographie (Alox, Heptan) wurden 0.515 g (0.997 mmol, 83%) des reinen Produktes als rot–orange Kristalle erhalten.

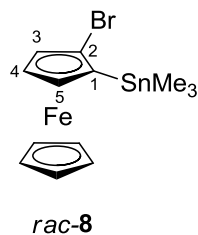
Smp.: 150–155°C

^1H –NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.21 (s, 5H, Cp'), 4.56 (s, 2H, C4 + C5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 44.1 (2C, C1 + C3), 74.6 (2C, C4 + C5), 76.6 (5C, Cp'), 90.9 (C2).

HR–MS (ESI in MeOH/ACN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 515.7170 für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrFeI}_2$; gefunden: 515.7173.

Rac–2–Brom–1–trimethylstannylferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 1.072 g (3.844 mmol) Bromferrocen in 20 mL abs. THF wurden bei -78°C 8.0 mL einer frisch hergestellten Li–TMP–Lösung (5.854 mmol, 1.5 eq) langsam zugetropft (5–10 min). Die entstandene braun–orange Lösung wurde 30 Minuten bei -78°C und anschließend 3.25 h bei -30°C gerührt. Diese Lösung wurde innerhalb von 15 Minuten zu einer entgasten Lösung aus 1.53 g (7.716 mmol, 2 eq) ClSnMe_3 in 5 mL abs. THF bei -78°C transferiert und die braune Reaktionsmischung 90 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung bei Raumtemperatur 90 Minuten weiter gerührt. Die Reaktion wurde mit 20 mL H_2O und 10 mL gesättigter NaHCO_3 –Lösung gestoppt und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl –Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter

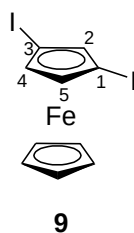
vermindertem Druck und nachfolgender Chromatographie (Alox, Heptan) konnten 0.167 g (0.390 mmol, 10%) des reinen Produkts als oranges Öl gewonnen werden.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.37 (s, 9H, CH_3), 3.95 (dd, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H, H5), 4.18 (s, 5H, Cp'), 4.22 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, H4), 4.55 (dd, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ -8.2 (3C, CH_3), 69.4 (C4), 70.4 (5C, Cp'), 72.2 (C1), 72.5 (C3), 73.1 (C5), 86.0 (C2).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 427.8885 für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{FeBrSn}$; gefunden: 427.8870.

1,3-Diiodferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 2.433 g (3.184 mmol) der Verbindung **6** in 30 mL abs. CH_2Cl_2 wurde eine entgaste Lösung von 1.778 g I_2 (7.005 mmol, 2.2 eq) in 40 mL CH_2Cl_2 über einen Teflonschlauch transferiert. Die schwarz-violette Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt (17.5 h unter Ar) und die Reaktion dann mit gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gestoppt. Nach der Zugabe von H_2O wurde die Reaktionsmischung zweimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 15 mL MeOH aufgenommen und mit 3 g KF bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Diese Suspension wurde über eine Alox-Säule (mit Heptan als Laufmittel) filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und die organische Phase dreimal mit H_2O und einmal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Reinigung des Rückstandes mittels

Säulenchromatographie (Alox, Heptan) wurden 1.179 g (2.692 mmol, 91%) des Produktes als rot-orange Kristalle erhalten. Das Produkt enthielt 1.4% des 1,1'-Diiodferrocens, dessen Anteil durch mehrfache Umkristallisation aus abs. Acetonitril auf 0.5% gesenkt werden konnte.

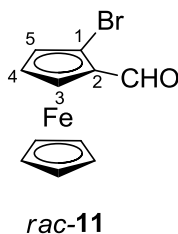
Smp.: 52–54°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.21 (s, 5H, Cp'), 4.43 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, H4 + H5), 4.67 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H, H2).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 39.1 (2C, C1 + C3), 74.0 (5C, Cp'), 75.4 (2C, C4 + C5), 80.0 (C2).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): *m/z* [M]⁺ berechnet: 437.8065 für C₁₀H₈FeI₂; gefunden: 437.8058.

Rac-1-Bromferrocenaldehyd:

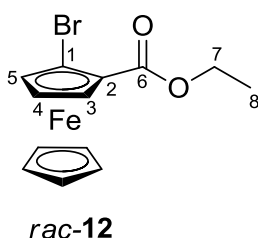


Bei –78°C wurden zu einer entgasten Lösung aus 0.566 g (2.136 mmol) Bromferrocen in 10 mL abs. THF 4.4 mL (3.205 mmol, 1.5 eq) des frisch hergestellten Li-TMP langsam zugetropft und die orange Lösung 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h bei –30°C gerührt und dann 1.64 mL (21.36 mmol, 10 eq) DMF bei –78°C zugetropft. Die Lösung wurde 45 Minuten bei dieser Temperatur, sowie 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion mit 20 mL Wasser gestoppt, die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer

Säulenchromatographie über Alox (Laufmittel Heptan/Et₂O = 1:1) wurden 0.500 g (1.707 mmol, 80%) des Produkts als rot-brauner Feststoff gewonnen.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein (Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 4369–4391).

Rac-1-Brom-2-ethoxycarbonylferrocen:



Zu einer entgasten Lösung von Bromferrocen (0.490 g, 1.850 mmol) in 10 mL abs. THF wurden 3.8 mL (2.775 mmol, 1.5 eq) einer frisch hergestellten Li-TMP-Lösung langsam bei –78°C zugetropft und 30 Minuten gerührt. Nach weiteren 3 h bei –30°C wurde die metallierte Spezies zu einer entgasten Lösung aus Diethylcarbonat (9.75 g, 82.536 mmol, 45 eq) in 10 mL abs. THF bei –78°C transferiert und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 90 Minuten weitergerührt. Die Reaktion wurde mit 30 mL Wasser gestoppt und die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie über Alox (Laufmittel: Heptan/Et₂O = 1:1) wurden 0.180 g (0.534 mmol, 29%) des Produkts als oranges Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 4.26 (s, 5H, Cp'), 4.28–4.40 (m, 2H, H₄ + H_{7a} + H_{7b}), 4.34 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, H₄), 4.66 (dd, *J*₁ = 2.7 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H, H₅), 4.78 (dd, *J*₁ = 2.7 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H, H₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 14.5 (C₈, CH₃), 60.4 (C₇, CH₂), 69.4 (C₃/C₄), 69.6 (C₄/C₃), 72.3 (5C, Cp'), 74.7 (C₅), 78.1 (C₁), 170.1 (C₆) und (C₂) konnten im Spektrum nicht beobachtet werden.

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[M + Na]^+$ berechnet 358.9346 für $C_{13}H_{13}BrFeO_2$; gefunden: 358.9325.

Entfernung des Broms aus Bromferrocen:



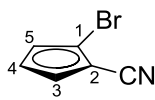
Fe



13

Zu einer Lösung von 0.147 g (0.555 mmol) Bromferrocen in 1 mL abs. THF wurden 1.70 mL (2.219 mmol, 4 eq) *i*-PrMgCl·LiCl zugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser gestoppt und zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnten 98% des Produkts erhalten werden.

Rac-2-Cyano-1-bromferrocen:



Fe



rac-**14**

Zu einer entgasten Lösung von Bromferrocen (0.510 g, 1.828 mmol) in 10 mL abs. THF wurden 3.8 mL (2.742 mmol, 1.5 eq) einer frisch hergestellten Li-TMP Lösung langsam bei -78°C zugetropft und 30 Minuten gerührt. Nach weiteren 3 h bei -30° wurde die Reaktionsmischung zu einer entgasten Lösung aus Tosylcyanid (0.706 g, 3.701 mmol, 2.02 eq) in 3.5 mL abs. THF bei -78°C innerhalb von 10 Minuten transferiert und weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 40 Minuten gerührt. Die

Reaktion wurde mit 20 mL Wasser gestoppt und die wässrige Phase zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Silica, Heptan/EtOAc = 2:1) wurden 0.377 g (1.300 mmol, 74%) des Produkts als braun-orange Kristalle erhalten.

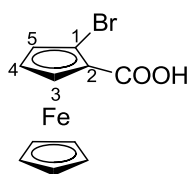
Smp.: 112–115°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.36 (t, J = 2.8 Hz, 1H, H4), 4.40 (s, 5H, Cp'), 4.64 (dd, J_1 = 1.3 Hz, J_2 = 2.8 Hz, 1H, H3), 4.66 (dd, J_1 = 1.3 Hz, J_2 = 2.8 Hz, 1H, H5).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 69.5 (C4), 70.6 (C3), 72.7 (C5), 73.2 (Cp'), 79.2 (C1), 118.4 (CN), (C2) konnte im Spektrum nicht beobachtet werden.

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z [M+Na]⁺ berechnet 311.9087 für C₁₁H₈BrFeNNa; gefunden: 311.9082.

Rac-1-Brom-2-hydroxycarbonylferrocen:



rac-15

Bei –78°C wurden zu einer entgasten Lösung aus 0.517 g (1.853 mmol) von Bromferrocen in 10 mL abs. THF 3.81 mL (2.780 mmol, 1.5 eq) einer frisch hergestellten Li-TMP Lösung langsam zugetropft und die orange Lösung 30 Minuten gerührt. Im Folgenden wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h bei –30°C gerührt. Die metallierte Spezies wurde in einen mit etwa 300 cm³ Trockeneis gefüllten Erlenmeyerkolben transferiert und ca. 1 h weiter gerührt bis die orange-braune Lösung Raumtemperatur erreicht hatte. Die Reaktion wurde mit 15 mL einer 0.5 M NaOH Lösung gestoppt und mit 100 mL Ethylacetat verdünnt. Die organische Phase wurde zweimal mit 0.5 M NaOH extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden bei

Raumtemperatur mit Orthophosphorsäure (85%) auf pH = 3 gebracht und der entstandene orange Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wurde in Ethylacetat gelöst, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei konnten 0.483 g (1.564 mmol, 84%) des Produkts als orange Kristalle erhalten werden.

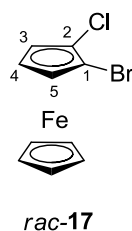
Smp.: Zersetzung ab 165°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.32 (s, 5H, Cp'), 4.43 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H, H4), 4.74 (dd, *J*₁ = 1.5 Hz, *J*₂ = 2.8 Hz, 1H, H5), 4.87 (dd, *J*₁ = 1.5 Hz, *J*₂ = 2.8 Hz, 1H, H3).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 70.2 (C3/C4), 70.3 (C4/C3), 72.7 (5C, Cp'), 75.4 (C5), 78.3 (C1), 174.8 (COOH), (C2) konnte im Spektrum nicht beobachtet werden.

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): *m/z* [M+Na]⁺ berechnet: 330.9033 für C₁₁H₉BrFeNaO₂; gefunden: 330.9023.

Rac-1-Brom-2-chlorferrocen:



Zu einer entgasten Lösung aus 1.051 g Bromferrocen (3.967 mmol) in 15 mL abs. THF wurden 8.25 mL Li-TMP (5.950 mmol, 1.5 eq) langsam bei -78°C zugetropft. Die entstandene dunkelorange Lösung wurde 30 Minuten bei -78°C und weitere 3 h bei -30°C gerührt. Nach der Zugabe von 1.88 g Hexachlorethan (7.941 mmol, 2 eq) wurde die Lösung 30 Minuten bei -78°C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser gestoppt und zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

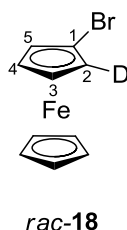
entfernt. Es konnten 0.212 g einer nicht trennbaren Mischung aus Produkt (89% der Mischung, bzw. 16% d.Th.) und Nebenprodukten gewonnen werden.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.06 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H, H4), 4.27 (s, 5H, Cp'), 4.38 (dd, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H, H3/H5), 4.42 (dd, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H, H5/H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 64.5 (C4), 66.5 (C3/C5), 68.2 (C5/C3), 72.9 (5C, Cp'), 78.0 (C1), (C2) konnte im Spektrum nicht beobachtet werden.

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet 297.8847 für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrFeO}_2$; gefunden: 297.8844.

Rac-1-Brom-2-deuterioferrocen:



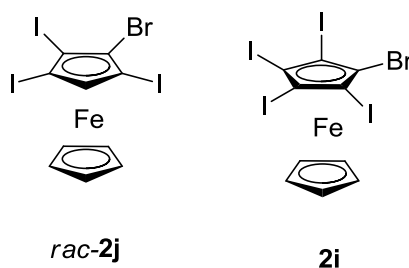
Zu einer entgasten Lösung aus 0.332 g Bromferrocen (0.706 mmol) in 12 mL abs. THF wurden 2.5 mL einer frisch hergestellten Li-TMP Lösung (1.786 mmol, 1.5 eq) langsam bei -78°C zugetropft. Die entstandene dunkelorange Lösung wurde 0.5 h bei -78°C und 2 h bei -30°C gerührt. Daraufhin wurde diese Lösung zu 1 mL D_2O transferiert und 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnten 0.176 g des Produktes mit einem Deuterierungsgrad von 88% erhalten werden.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 4.08–4.11 (m, 2H, H3 + H4), 4.22 (s, Cp'), 4.40–4.42 (m, 2H, H2 (12%) + H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ 66.97 (C3), 67.03 (C4), 70.1 (C5), 70.6 (5C, Cp'), 77.5 (C1) und (C2) konnten im Spektrum nicht beobachtet werden.

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[M]^+$ berechnet: 264.9299 für $C_{10}H_8DBrFe$; gefunden: 264.9302.

3-Brom-1,2,4-triodferrocen und 2-Brom-1,3,4,5-tetraiodferrocen:



Bei -78°C wurde zu einer entgasten Lösung der Verbindung **7** (0.991 g, 1.918 mmol) in 10 mL abs. THF frisch hergestelltes Li-TMP (4.0 mL, 2.886 mmol, 1.5 eq) langsam zugetropft und die Lösung 30 Minuten gerührt. Danach wurde 3 h bei -30°C weitergerührt, erneut auf -78°C abgekühlt, eine Lösung aus Diiodethan (1.10 g, 3.864 mmol, 2 eq) in 6 mL abs. THF zugetropft und 1 h gerührt. Die Reaktion wurde mit MeOH gestoppt, zweimal mit Et_2O und einmal mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Silica, Heptan) gereinigt. Nach der Reinigung wurden 0.628 g (0.977 mmol, 51%) von *rac-2j* als orange Kristalle erhalten. Als Nebenprodukt wurden 0.213 g (0.277 mmol, 14%) der Verbindung **2i** als orange Kristalle erhalten.

Verbindung *rac-2j*:

Smp.: 111–115°C

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 4.19 (s, 5H, Cp'), 4.99 (s, 1H, H5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ 45.1 (1C, C1/C4), 50.9 (1C, C4/C1), 56.8 (1C, C2), 79.4 (5C, Cp'), 79.6 (C5), 90.5 (C3).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[M]^+$ berechnet 641.6136 für $C_{10}H_6BrFeI_3$; gefunden: 641.6128.

Verbindung 2i:

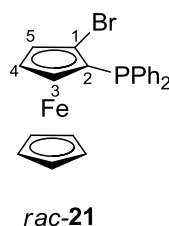
Smp.: Zersetzung ab 197°C

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 4.15 (s, 5H, Cp').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$): δ 56.5 (2C), 62.0 (2C), 82.3 (5C, Cp'), 90.7 (C-Br).

HR-MS (ESI in MeOH/MeCN): m/z $[M]^+$ berechnet 767.5103 für $C_{10}H_5BrFeI_4$; gefunden: 767.5100.

Rac-1-Brom-2-diphenylphosphinoferrocen:



Bei $-78^\circ C$ wurde zu einer entgasten Lösung von Bromferrocen (1.00 g, 3.77 mmol) in trockenem THF (15 mL) eine frisch hergestellte Li-TMP Lösung (0.73 M, 7.75 mL, 5.66 mmol) zugetropft und 30 Minuten gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf $-30^\circ C$ gebracht und weitere 4 h gerührt, erneut auf $-78^\circ C$ abgekühlt, das Chlordiphenylphosphin (1.4 mL, 7.54 mmol) zugegeben und 30 Minuten bei $-78^\circ C$, sowie 1 h bei $0^\circ C$ gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Wasserzugabe gestoppt, mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über Alox mit $PE/Et_2O = 9/1$ als Eluent chromatographiert, um das reine Produkt (1.44 g, 3.16 mmol, 84%) als gelben Feststoff zu erhalten.

Smp.: 175 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.64 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H, H3), 4.16 (s, 5H, Cp'), 4.24 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, H4), 4.66–4.69 (m, 1H, H5), 7.14–7.22 (m, 2H, Ph^A-ortho), 7.23–7.30 (m, 3H, Ph^A-meta + Ph^A-para), 7.36–7.43 (m, 3H, Ph^B-meta + Ph^B-para), 7.51–7.59 (m, 2H, Ph^B-ortho).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 68.6 (C4), 69.9 (d, $J = 4.5$ Hz, C3), 71.7 (5C, Cp'), 73.1 (d, $J = 2.3$ Hz, C5), 84.9 (d, $J = 30.7$ Hz, C1), 128.0 (Ph^A-para), 128.58, 128.64, 128.66, 128.73 (4C, Ph^A-meta + Ph^B-meta), 129.3 (Ph^B-para), 132.2 (d, $J = 18.4$ Hz, 2C, Ph^A-ortho), 135.0 (d, $J = 21.5$ Hz, 2C, Ph^B-ortho), 136.9 (d, $J = 9.2$ Hz, Ph^B-ipso), 138.6 (d, $J = 11.1$ Hz, Ph^A-ipso). (C2) konnte nicht gefunden werden.

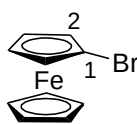
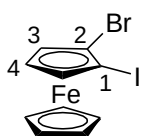
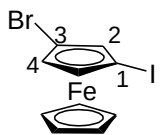
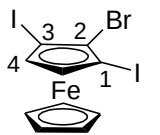
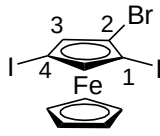
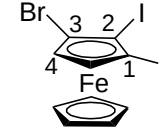
^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ -18.9.

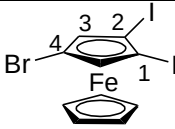
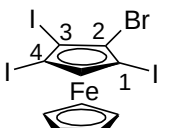
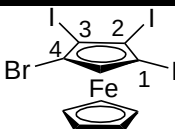
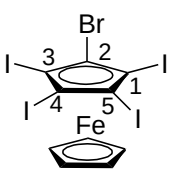
HR-MS (ESI, MeOH/MeCN): m/z $[\text{M}]^+$ berechnet: 447.9679 für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrFeP}$; gefunden: 447.9672.

Halogentanzprodukte durch Umsetzung von *rac*-**2a** mit Li-TMP und anschließender Elektrophilzugabe:

Zu einer entgasten Lösung aus 0.716 g (1.832 mmol) *rac*-**2a** in 12 mL abs. THF wurden, bei -78°C, 3.76 mL (2.748 mmol, 1.5 eq) einer frisch hergestellten Li-TMP Lösung zugespritzt und 30 Minuten gerührt. Nach weiteren 2 h bei -30°C wurde die Reaktionsmischung in zwei Teile geteilt und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ gestoppt. Anschließend wurden beide Mischungen mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

NMR–Daten der Halogentanzprodukte:

Verbindungen	¹ H–NMR(600 MHz, CDCl ₃)			¹³ C{ ¹ H}–NMR(150.9 MHz, CDCl ₃)		
	δ(in ppm) (Multiplizität)	Protonen	J (Hz)	δ(in ppm)	Kohlenstoffe	J (Hz)
 1	4.10, (ps t)	2H, H3+H4	-	67.1	C1+C4	-
	4.23, (s)	5H, Cp'	-	70.1	C2+C5	-
	4.41, (ps t)	2H, H2+H5	-	70.6	Cp'	-
	-	-	-	77.6	C1	-
 <i>rac-2a</i>	4.19, (dd)	1H, H4	2.6/ 2.6	46.2	C1	-
	4.22, (s)	5H, Cp'),	-	68.4	C4	-
	4.43, (dd)	1H, H5	2.6/ 1.4	69.6	C3	-
	4.52, (dd)	1H, H3	2.6/ 1.4	73.59	C5	-
	-	-	-	73.63	Cp'	-
	-	-	-	84.5	C2	-
 <i>rac-2c</i>	4.25, (s)	5H, Cp'	-	37.7	C1	-
	4.38, (dd)	1H, H5	2.4/ 1.3	71.1	C4	-
	4.43, (dd)	1H, H4	2.4/ 1.3	73.60	C5	-
	4.68, (dd)	1H, H2	1.3/ 1.3	73.62	Cp'	-
	-	-	-	75.9	C2	-
	-	-	-	77.3	C3	-
 2b	4.21, (s)	5H, Cp'	-	44.1	C1+C3	-
	4.56, (s)	2H, H4+H5	-	74.6	C4+C5	-
	-	-	-	76.6	Cp'	-
	-	-	-	90.9	C2	-
 <i>rac-2d</i>	4.23, (s)	5H, Cp'	-	38.5	C4	-
	4.72, (d)	1H, H5	1.3	46.1	C1	-
	4.81, (d)	1H, H3	1.3	75.6	C3	-
	-	-	-	76.5	Cp'	-
	-	-	-	79.3	C5	-
	-	-	-	84.6	C2	-
 <i>rac-2e</i>	4.20, (s)	5H, Cp'	-	50.2	C1	-
	4.61, (d)	1H, H5	2.6	58.3	C2	-
	4.67, (d)	1H, H4	2.6	71.0	C4	-
	-	-	-	73.9	C5	-
	-	-	-	76.6	Cp'	-
	-	-	-	83.6	C3	-

 2f	nicht gefunden!					
 <i>rac</i>-2j	4.19, (s)	5H, Cp'	-	45.1	C4 oder C1	-
	4.99, (s)	1H, H5	-	50.9	C1 oder C4	-
	-	-	-	56.8	C3	-
	-	-	-	79.4	Cp'	-
	-	-	-	79.6	C5	-
	-	-	-	90.5	C2	-
 <i>rac</i>-2h	nicht gefunden!					
 2i	4.14, (s)	5H, Cp'	-	56.4	2C, C4 + C5	-
	-	-	-	62.0	2C, C1 + C3	-
	-	-	-	82.2	Cp'	-
	-	-	-	90.7	C2	-

Halogentanzprodukte durch Umsetzung von **2b** mit Li-TMP und anschließender Elektrophilzugabe:

Zu einer entgasten Lösung aus 0.500 g (0.968 mmol) **2b** in 3 mL abs. THF wurden bei -78°C 2.08 mL (1.451 mmol, 1.5 eq) einer frisch hergestellten Li-TMP Lösung via Kanüle über 10 Minuten zugegeben. Nach 5 Minuten wurde die Lösung geteilt und 25 Minuten bei -78°C weitergerührt. Nach weiteren 3 h bei -30°C wurde die Reaktionsmischungen mit einem Überschuss MeOH (2 mL) bzw. CD_3OD (1 mL) gestoppt. Anschließend wurden beide mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Kelly, T. J.; Pauson, P. L., *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] (a) Dai, Z.; Serban, S.; Ju, H. X.; el Murr, N., *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 1700.
(b) Gholivand, M. B.; Babakhanian, A.; Joshaghani, A., *Anal. Chim. Acta* **2007**, *584*, 302.
- [3] (a) Wang, F.; Xu, Y.; Gao, L.; Ye, B. X., *Chin. Chem. Soc.* **2007**, *54*, 205.
(b) Guirado, G.; Coudret, C.; Launay, J. P., *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 2770.
- [4] (a) Abd-El-Aziz, A. S.; Shipman, P. O., *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*; Wiley, New York, **2007**, S. 45-133.
(b) Hida, N.; Takei, F.; Onitsuka, K.; Shiga, K.; Asaoka, S.; Iyoda, T.; Takahashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4349–4352.
(c) Mery, D.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1965–1979.
- [5] Brettar, J.; Bürgi, T.; Donnio, B.; Guillon, D.; Klappert, R.; Scharf, T.; Deschenaux, R. *Adv. Funct. Matter.* **2006**, *16*, 260–267.
- [6] (a) van Staveren, D. R.; Metzler-Nolte, N. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931–5985.
(b) Ferber, B.; Top, S.; Vessieres, A.; Welter, R.; Jaouen, G. *Organometallics* **2006**, *25*, 5730–5739.
- [7] (a) Richards, C. J.; Locke, A. J. *Tetrahedron: Asymetry* **1998**, *9*, 2377–2407.
(b) Zirakzadeh, A.; Groß, M. A.; Wang, Y.; Mereiter, K.; Spindler, F.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2013**, *32*, 1075–1084.
(c) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313–328.
(d) Dai, L.-X.; Tu, T.; You, S.-L.; Deng, W.-P.; Hou, X.-L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659–667.
- [8] (a) McGarrity, J.; Spindler, F.; Fuchs, R.; Eyer, M. *Eur. Pat. Appl.* EP 624 587, 1995 [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, P81369q].
(b) Imwinkelried, R. *Chimia* **1997**, *51*, 300.
- [9] Blaser, H.- U.; Spindler, F. *Topics in Catalysis* **1997**, *4*, 275.
- [10] Sawamura, M.; Yamauchi, A.; Takegawa, T.; Ito, Y. *Chem. Commun.* **1991**, 874–875.
- [11] (a) Kuwano, R.; Uemera, T.; Saitoh, M.; Ito, Y. *Tetrahedron Asymetry* **2004**, *15*, 2263–2271.

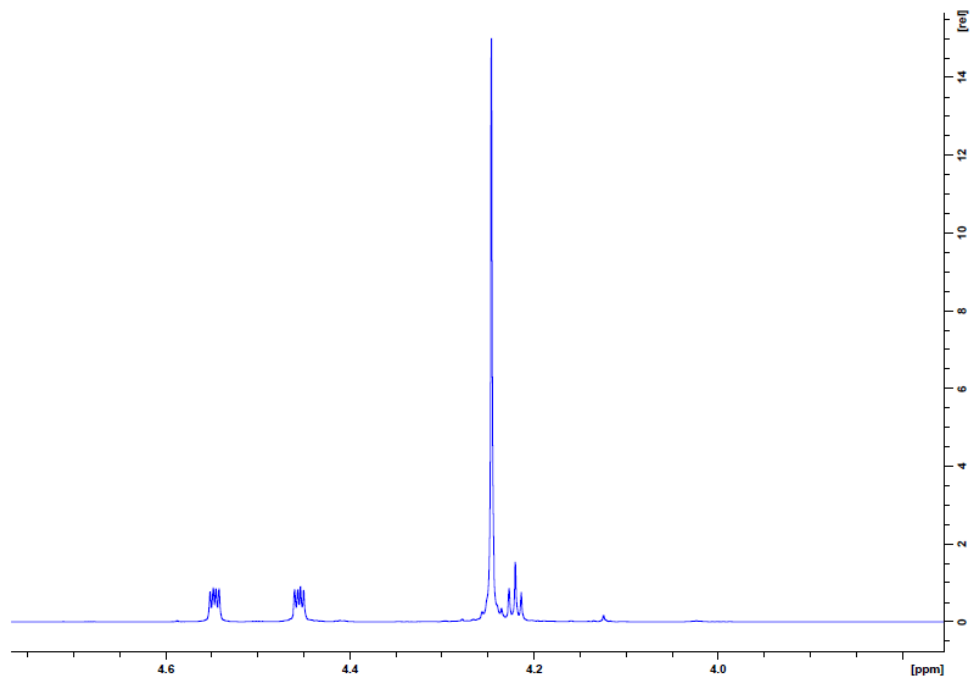
- (b) Kuwano, R.; Sawamura, M.; Okuda, S.; Asai, T.; Ito, Y.; Redon, M.; Krief, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2807–2282.
- (c) Sawamura, M.; Hamashima, H.; Sugawa, M.; Kuwano, R.; Ito, Y. *Organometallics* **1995**, *14*, 4549.
- [12] (a) Lotz, M.; Kramer, G.; Knoechel, P. *Chem. Commun.* **2002**, 2546–2547.
- (b) Schuecker, R.; Mereiter, K.; Spindler, F.; Weissensteiner, W. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1063–1074.
- (c) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313–328.
- (d) Wang, Y.; Sturm, T.; Steuer, M.; Arion, V. B.; Mereiter, K.; Spindler, F.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1119–1127.
- [13] (a) Stewart, G. W.; Shevin, M.; Yamagata, A. D. G.; Gibson, A. W.; Keen, S. P.; Scott, J. P. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5440–5443.
- (b) Moberg, V.; Haukka, M.; Koshevoy, I. O.; Ortiz, R.; Nordlander, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 4090–4093.
- (c) Li, Q.; Ding, C.-H.; Li, X.-H.; Weissensteiner, W.; Hou, X.-L. *Synthesis* **2012**, *44*, 265–271.
- (d) Komanduri, V.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16448–16449.
- (e) Voigtritter, K. R.; Isley, N. A.; Moser, R.; Aue, D. H.; Lipshutz, B. H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3410–3416.
- (f) Sole, C.; Gulyas, H.; Fernandez, E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3769–3771.
- [14] Aratani, T.; Gonda, T.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2265.
- [15] (a) Gockel, G.; Hoffmann, P.; Kleinmann, H.; Klusacek, H.; Marquarding, D.; Ugi, I. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1771.
- (b) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gockel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- (c) Battelle, L. F.; Bau, R.; Gockel, G.; Okayawa, R. T.; Ugi, I. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 482.
- [16] (a) Riant, O.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835–5836.
- (b) Haarschmidt, D.; Lang, H. [dx.doi.org/10.1021/om400564x](https://doi.org/10.1021/om400564x).
- [17] Richards, C. J.; Damalidis, T.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B. *Synlett* **1995**, 74.
- [18] Nishibayashi, Y.; Uemura, M. *Synlett* **1995**, 79.
- [19] Sammakia, T.; Latham, H.; Schaad, H. A. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10.
- [20] Ganter, C.; Wagner, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1157.

- [21] Rebière, F.; Riant, O.; Ricard, L.; Kagan, H. B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 568.
- [22] Dayaker, G.; Sreeshailam, A.; Chevallier, F.; Roisnel, T.; Krishna, P. R.; Mogin, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2862–2864.
- [23] Butler, I. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 15–19.
- [24] (a) Steurer, M.; Wang, Y.; Mereitner, K.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2007**, 26, 3850–3859.
 (b) Ferber, B.; Top, S.; Welter, R.; Jaouen, G. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2081–2086.
- [25] Pichon, C.; Odell, B.; Brown, J. M. *Chem. Commun.* **2004**, 598–599.
- [26] Riant, O.; Argouarch, G.; Guillaneux, D.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3511–3514.
- [27] Slocum, D. W.; Marchal, R. L.; Jones, W. E. *Chem. Commun.* **1974**, 967–968.
- [28] Steurer, M. Diploma Thesis, University of Viena, **2005**.
- [29] Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502–2505.
- [30] (a) Hansen, P. E.; *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1983**, 15, 105–234.
 (b) Nakashima, Y.; Nakane, H.; Ban, S.; Takahashi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2025–2028.
- [31] Vaitickunas, A.; Nord, F. F. *Nature* **1951**, 168, 875–876.
- [32] Bunnett, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 139–147 and references cited therein.
- [33] Schnürch, M.; Spina, M.; Khan, A. F.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1046–1057.

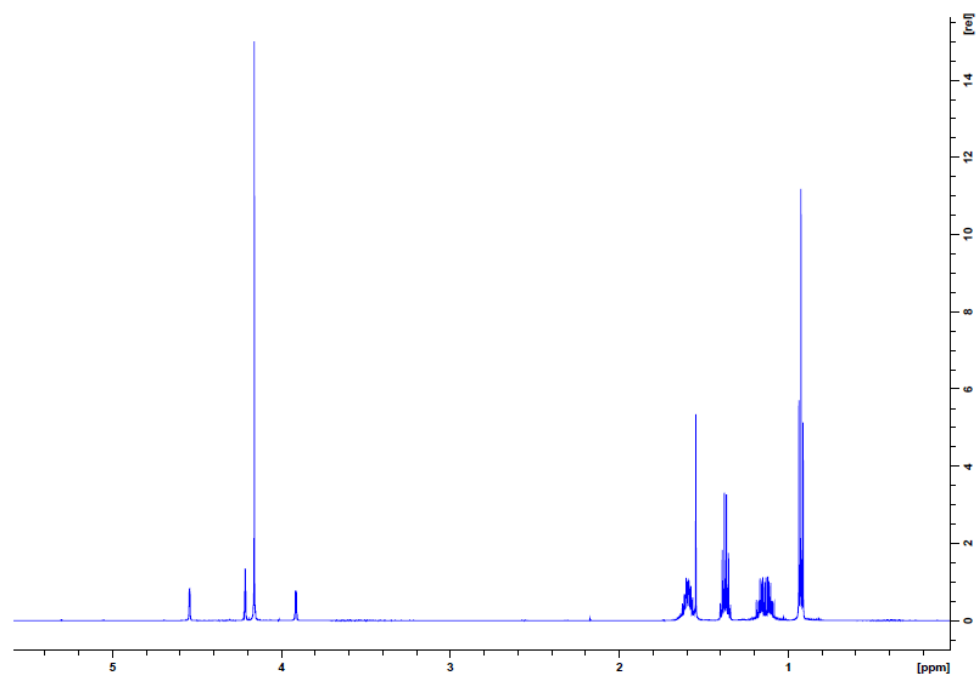
6. Anhang

6.1 Ausgewählte Spektren

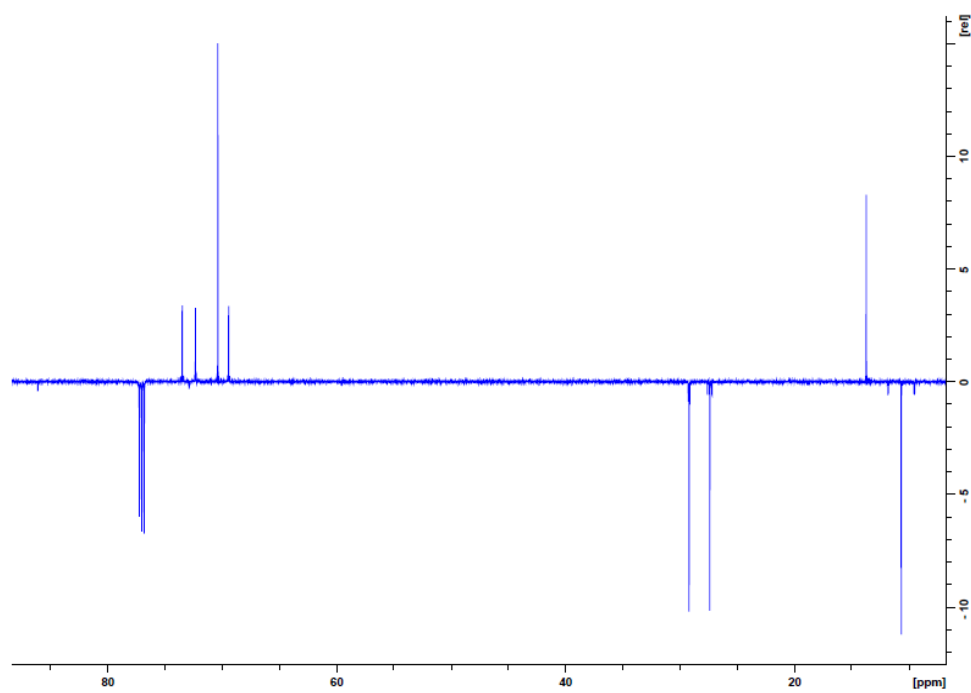
^1H -Spektrum von *rac*-2a:



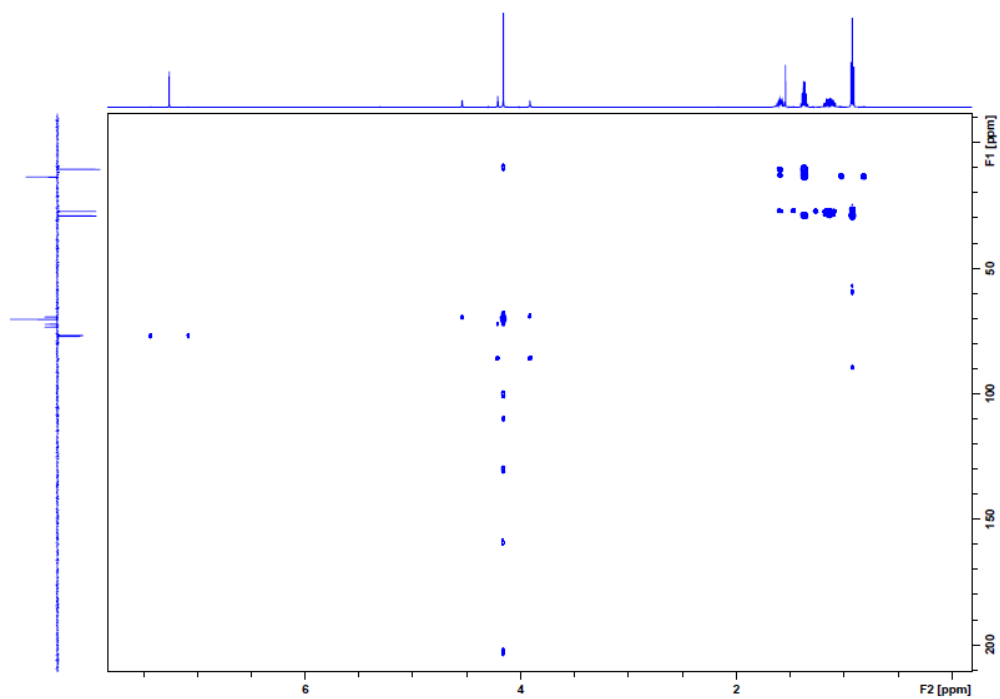
^1H -Spektrum von *rac*-3:



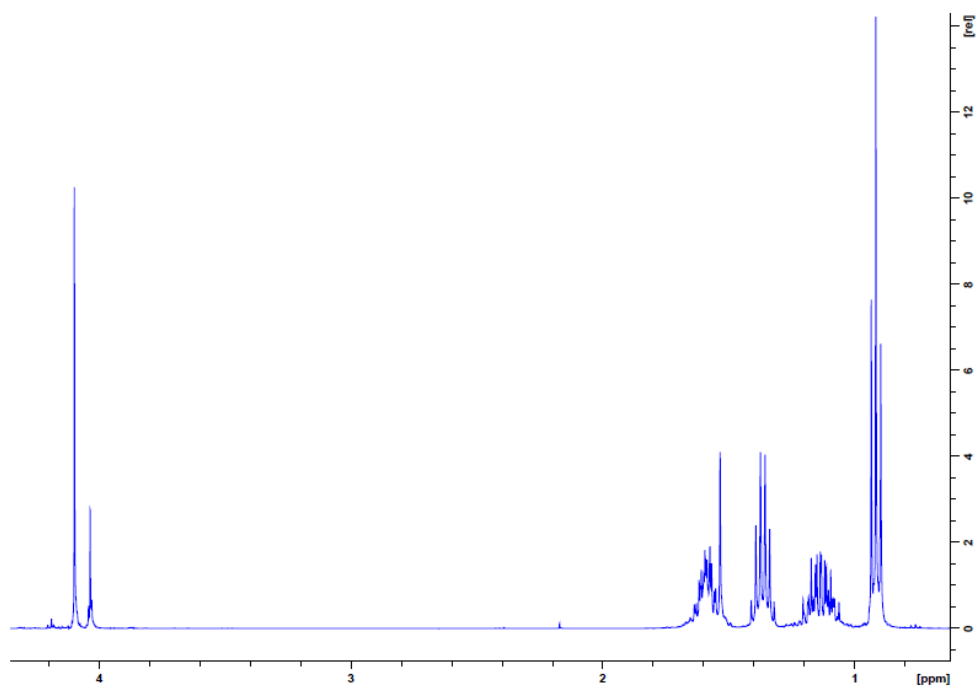
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von *rac*-3:



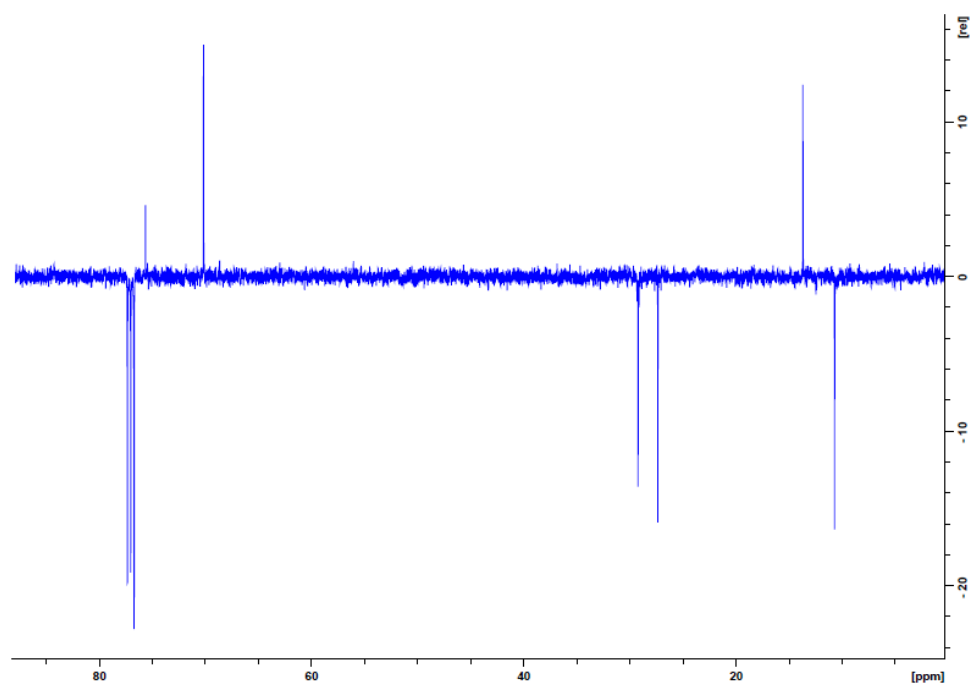
HMBC-Spektrum von *rac*-3:



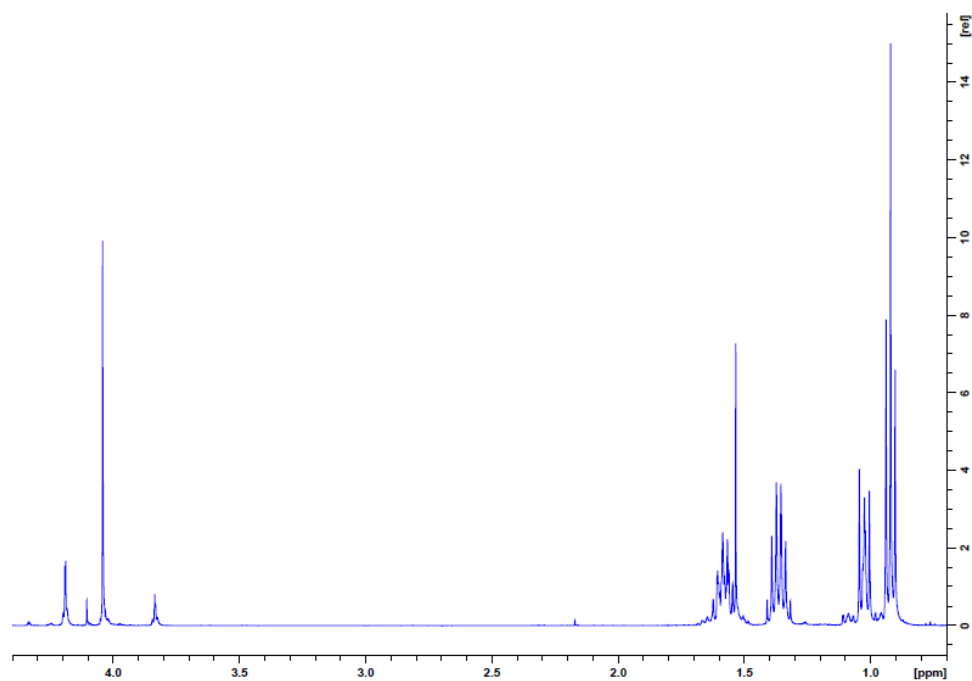
^1H -Spektrum von 5:



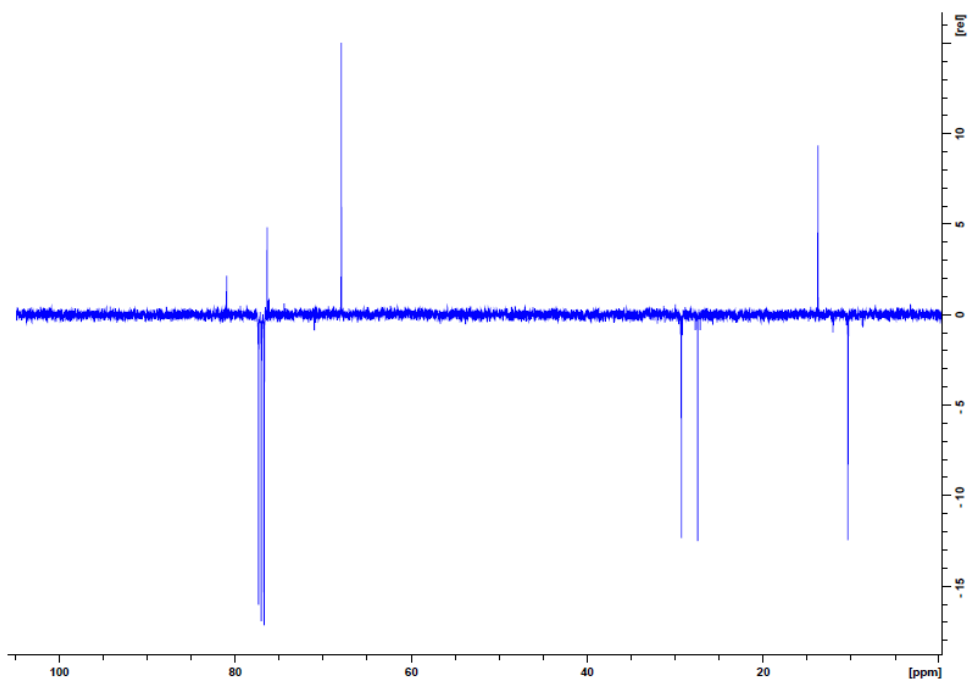
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von 5:



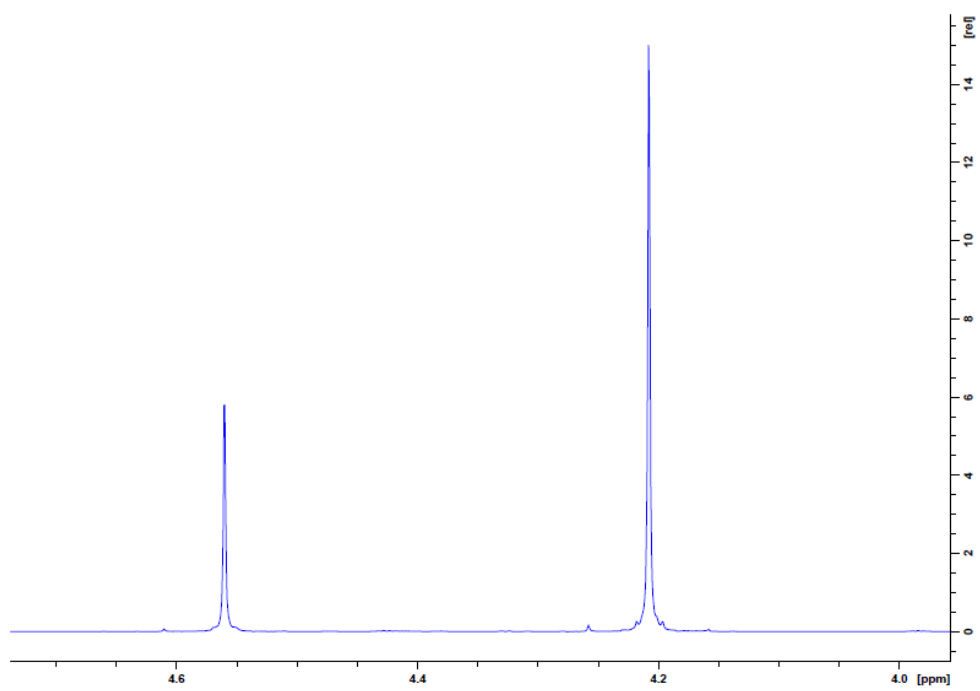
^1H -Spektrum von **6**:



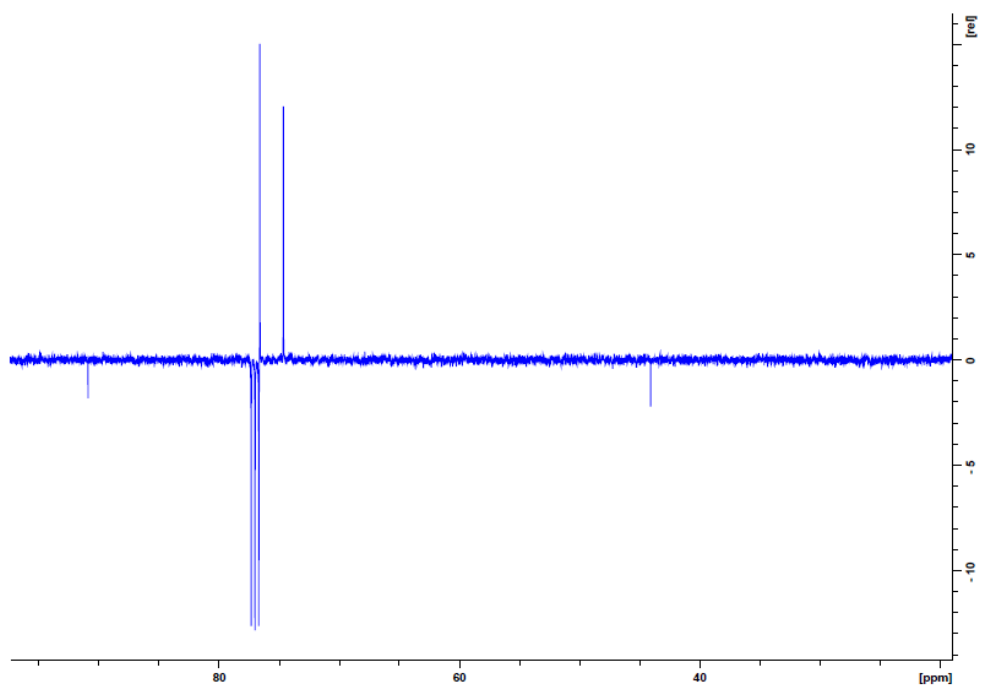
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **6**:



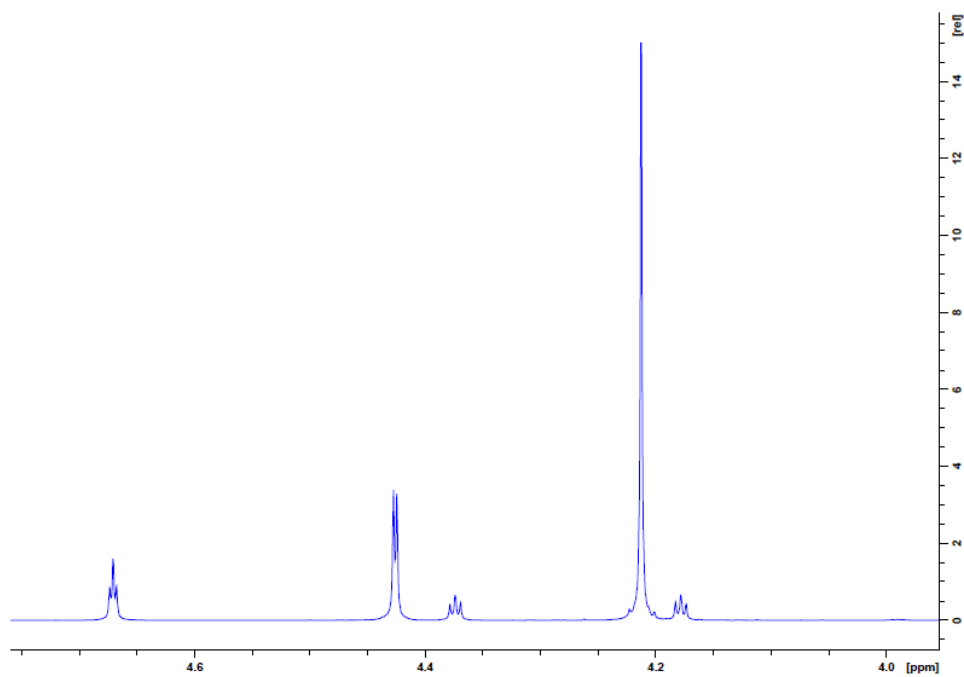
^1H -Spektrum von **2b**:



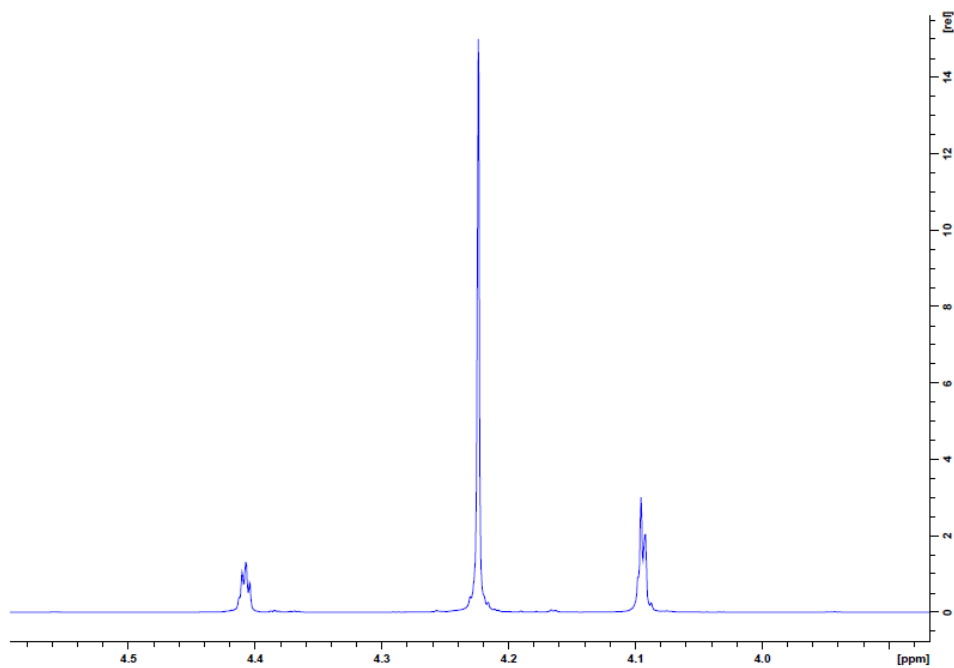
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **2b**:



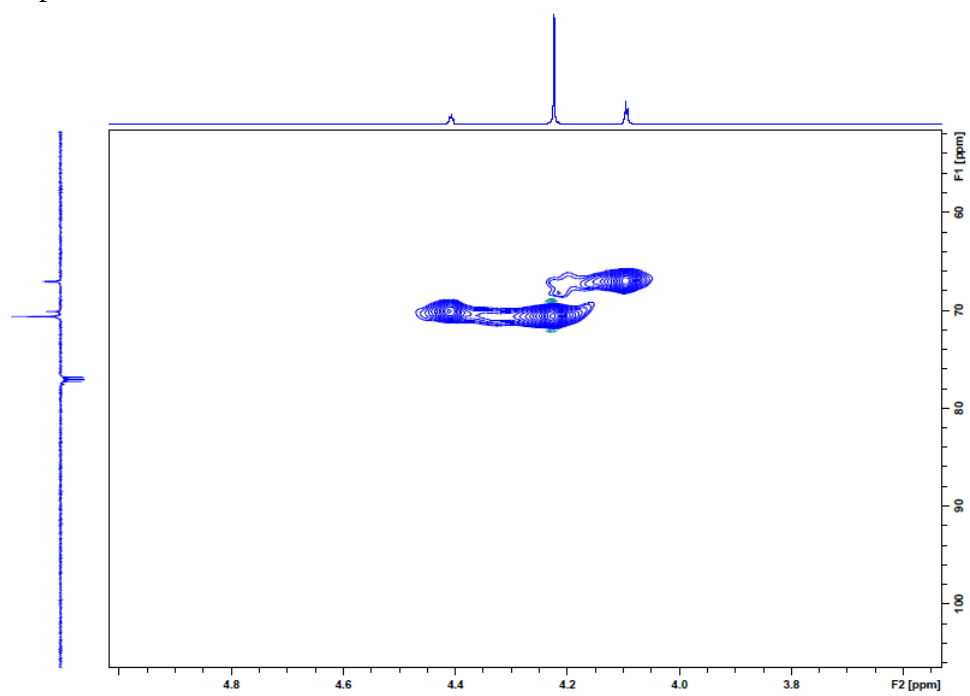
^1H -Spektrum von **9** mit dem Nebenprodukt (1,1'-Diodferrocen):



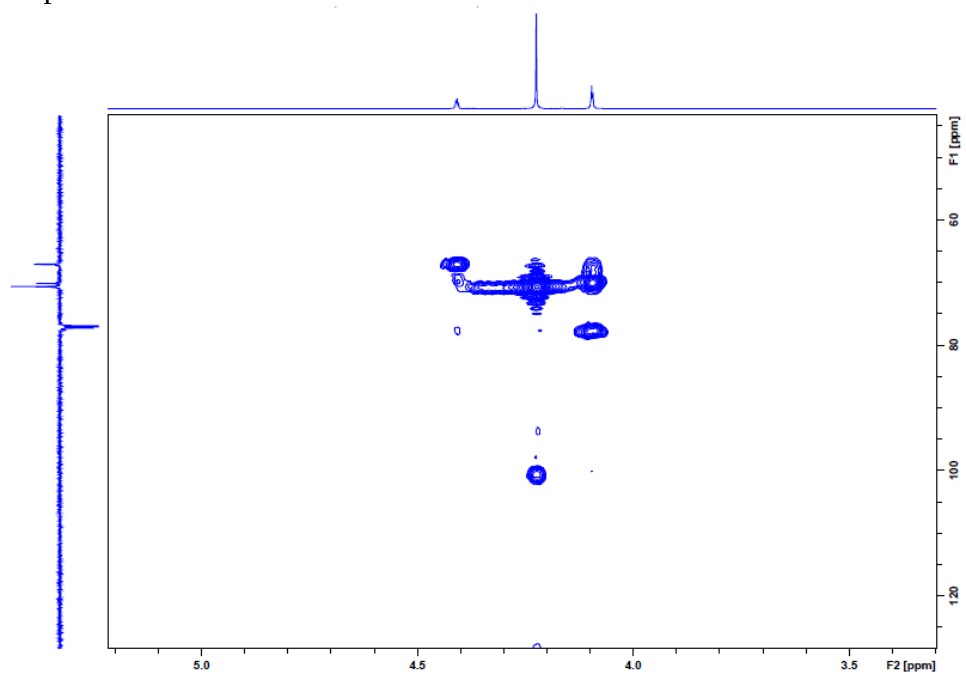
^1H -Spektrum von *rac*-**18**:



HSQC-Spektrum vom *rac*-**18**:



HMBC-Spektrum vom *rac*-**18**:



6.2 Kristallstruktur von 2-Brom-1,3-diiodferrocen

Die Röntgenstrukturdaten wurde von Prof. Dr. Kurt Mereiter an einem Bruker Smart APEX CCD Diffraktometer an der Technischen Universität Wien ermittelt.

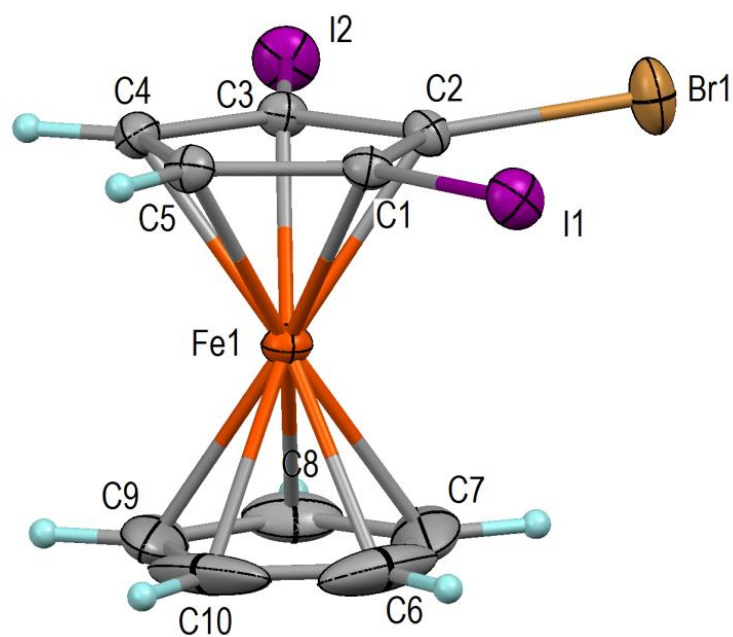


Abbildung 10: Kristallstruktur von 2-Brom 1,3-diiodferrocen (**2b**)

Tabelle 5: Daten der Röntgenstrukturanalyse des 2-Brom 1,3-diiodferrocen

Empirical formula	C ₁₀ H ₇ BrFeI ₂
Formula weight	516.72 g/mol
Temperature	297(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c (no. 14)
Unit cell dimensions	a = 7.1208(6) Å α = 90 deg. b = 16.2307(13) Å β = 100.361(5) deg. c = 10.8660(9) Å γ = 90 deg.
Volume	1235.37(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.778 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.412 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.16 mm
Diffractometer	Bruker Smart APEX CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 50 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ω-scan frames / Δω = 0.3° / 20 sec. per frame full sphere data collection, 5 x 600 frames
Theta range for data collection	2.28 to 29.98 deg.
Index ranges	-9<=h<=10, -22<=k<=22, -15<=l<=14
Reflections collected / unique	23595 / 3563 [R(int) = 0.0205]
Completeness to theta = 29.98	99.2%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.32 and 0.28
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	3563 / 0 / 127
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0813
R indices (all data)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0838
Largest diff. peak and hole	1.78 and -0.97 e Å ⁻³

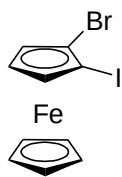
$$R1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|, wR2 = [\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$$

6.3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
abs.	Absolut	g	Gramm
AcOH	Essigsäure	h	Stunden
Alox	Aluminiumoxid	HT	Halogentanz
Ar	Argon	^1H -NMR	Protonen Kernspinresonanzspektroskopie
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)- 1,1'-binaphthyl	HR-MS	Hochauflösende Massenspek- trometrie
BINOL	2,2'-Dihydroxybinaphthalin	Hz	Hertz
Brine	Gesättigte wässrige Natriumchlorid Lösung	<i>i</i> - PrMgCl•LiCl	Isopropylmagnesiumchlorid- Lithiumchlorid
bzw.	beziehungsweise	<i>J</i>	Kopplungskonstante
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR	Kohlenstoff Kernspinresonanzspektroskopie, Protonenentkoppelt	KF	Kaliumfluorid
Cp	Cyclopentadienylring	LAH	Lithiumaluminiumhydrid
d	Dublett	Li-TMP	1-Lithium-2,2,6,6- tetramethylpiperidin
DCM	Dichlormethan	m	Multiplett
dd	Dublettisches Dublett	M	Molarität (mol/L)
DIOP	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-2,3- dihydroxy-1,4- bis(diphenylphosphino)butan	max.	maximum
DIPAMP	Bis[(2-methoxyphenyl) phenylphosphino]ethan	MeCN	Acetonitril
DMF	Dimethylformamid	MHz	Megahertz
d. Th.	der Theorie	Min.	Minuten
E	Elektrophil	mL	Milliliter
ee	Enantiomerenüberschuss	mmol	Millimol
Eq	Äquivalent	MS	Massenspektrometrie
ESI	Elektrospray-Ionisation	NaBH ₄	Natriumborhydrid
Et ₂ O	Diethylether	NaOH	Natriumhydroxid

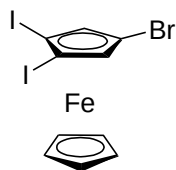
EtOAc	Ethylacetat	<i>n</i> -BuLi	1-Lithiumbutan
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie	Silica	Siliciumdioxid
<i>p</i> -	para	Smp.	Schmelzpunkt
Ph-Li	Phenyllithium	t	Triplett
ppm	parts per million	^t BuLi	Tertiäres Butyllithium
Qq	double Quadrupol	THF	Tetrahydrofuran
<i>rac</i>	razemisches	TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Rh	Rhodium	TOF	Time of flight
RT	Raumtemperatur	z. B.	zum Beispiel
s	Singulett	δ	Chemische Verschiebung
<i>s</i> -BuLi	2-Lithiumbutan	2D	zweidimensional

6.4 Hergestellte Verbindungen



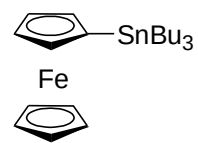
rac-2a

S. 37, 53



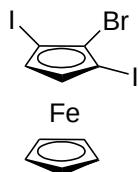
2f

S. 53



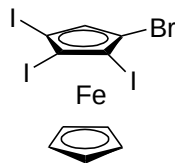
4

S. 39



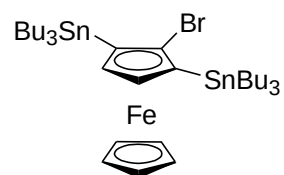
2b

S. 42, 53



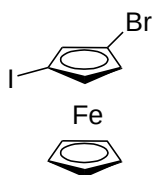
rac-2h

S. 53



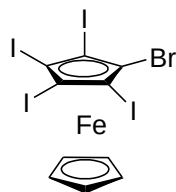
5

S. 40



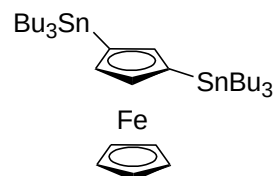
rac-2c

S. 53



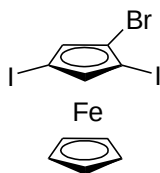
2i

S. 51



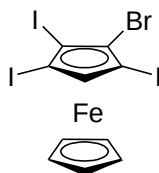
6

S. 41



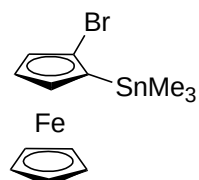
rac-2d

S. 53



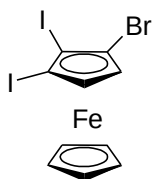
rac-2j

S. 51



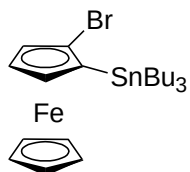
rac-8

S. 43



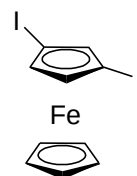
rac-2e

S. 53



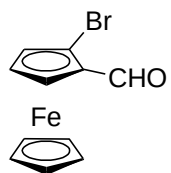
3

S. 38



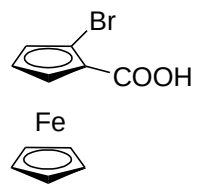
9

S. 44



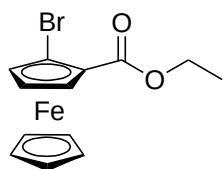
rac-11

S. 45



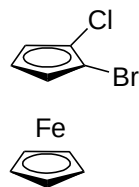
rac-15

S. 48



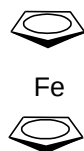
rac-12

S. 46



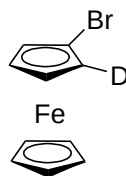
rac-17

S. 49



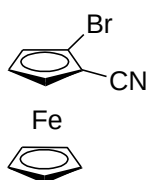
13

S. 47



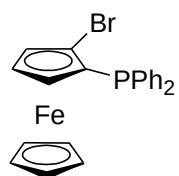
rac-18

S. 50



rac-14

S. 47



rac-21

S. 52

Abstract

This thesis describes the synthesis of 1,3-substituted ferrocenes and investigations of a possible halogen dance mechanism on halideferrocenes. A molecule of interest was 1,3-diiodoferrocene which could easily be modified through other electrophiles. This was achieved through consecutive deprotonation of bromoferrocene, subsequent reaction with an electrophile and selective removal of the bromine substituent.

Through lithiation of bromoferrocene and subsequent reaction with an electrophile *rac*-2-bromoiodoferrocene was isolated in good yields as well as other racemic 2-substituted bromoferrocenes. A preparation of *rac*-2-bromoiodoferrocene was also possible through substitution of a tributyltin substituent with iodine. A direct synthesis of 2-bromo-1,3-diiodoferrocene by lithiation of *rac*-2-bromoiodoferrocene and subsequent introduction of an iodine substituent (R^2) was not possible because of an appearance of a halogen dance. This problem could be solved by preparation of 1,3-bis(tributyltin)-2-bromoferrcene and subsequent substitution of both tributyltin substituents with iodine. Based on 1,3-bis(tributyltin)-2-bromoferrcene it was possible to receive 1,3-diiodoferrocene through a selective removal of the bromine with $t\text{BuLi}$ and subsequent substitution of the tributyltin groups with iodine.

Mechanism investigations of the halogen dance were carried out based on *rac*-2-bromoiodoferrocene and 2-bromo-1,3-diiodoferrocene. It was possible to identify and characterize lithiated intermediates of the halogen dance through lithiation and subsequent reaction with a proton- or deuterium source of these substances. It was found that the product distribution is dependent on temperature, reactivity of the electrophile and the addition rate of the lithiated species to the electrophile. Further was shown that lithiation prefer to appear adjacent to an electronegative substituent to give a better stabilized anion.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Herlein Alexander
Geburtsdatum	31.05.1982
Geburtsort	Mariupol (Ukraine)
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schul- & Ausbildung

09.1996 – 07.2000	Reiffenstuel–Realschule, Traunstein
09.2001 – 07.2003	Ausbildung zum Chemisch–technischen–Assistenten und Erwerb der Fachhochschulreife, NTA Isny
10.2008 – 12.2011	Bachelorstudium der Chemie, Universität Wien
seit 10.2011	Masterstudium der Chemie, Universität Wien

Berufstätigkeit

12.2003 – 08.2008	Labormitarbeiter in der Qualitätssicherung, Adelholzener Alpenquellen GmbH
07.2010 – 08.2010	Werkstudent in der Wacker Chemie AG, Werk Burghausen
07.2011 – 08.2011	Werkstudent in der Wacker Chemie AG, Werk Burghausen

07.2012 – 08.2012	Werkstudent in der Wacker Chemie AG, Werk Burghausen
WS 12/13	Tutor im Chemischen Grundpraktikum II B, Universität Wien
WS 13/14	Tutor im Chemischen Grundpraktikum II B, Universität Wien

Wien, November 2013