

3.2.3 Zweikernige Isocyanidkomplexe – Sandwich-/Halbsandwich-Komplexe

3.2.3.1 Motivation

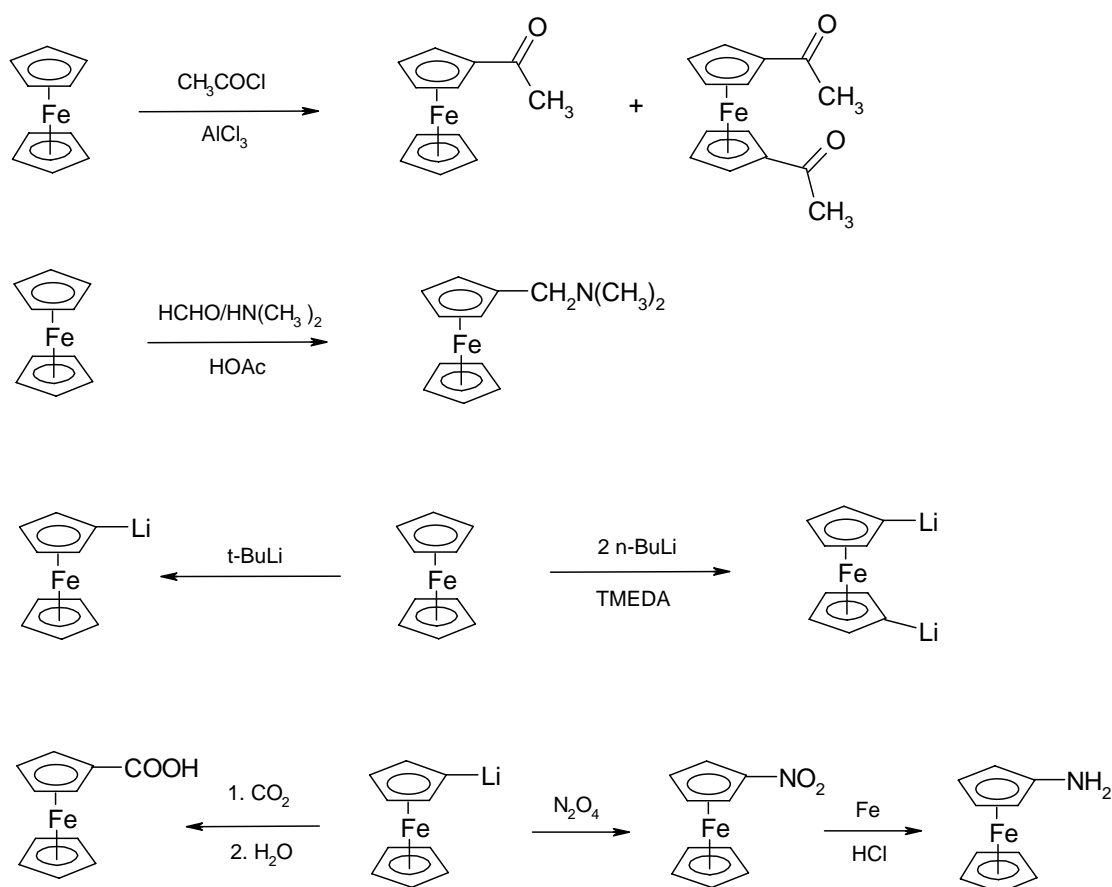
Cyclopentadienylliganden und Carbonylliganden sind Bestandteil von mehr als der Hälfte aller bekannten organometallischen Übergangsmetall-Komplexe. Sterische und elektronische Eigenschaften sowie das Löslichkeitsverhalten von Cyclopentadienylkomplexen können durch unterschiedliche Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring variiert werden. Der Einfluss der Substituenten lässt sich durch spektroskopische Methoden untersuchen. Die Carbonylliganden solcher Verbindungen zeigen z. B. in Abhängigkeit vom Elektronenreichtum der Metallzentren unterschiedliche Verschiebungen im IR-Spektrum.

Der starke elektronenschiebende Effekt der Metallocene, v. a. vom Ferrocen, ist bekannt und wird in der metallorganischen Chemie vielfältig genutzt, z. B. für die Stabilisierung von Carbokationen^[129] oder Phospheniumionen^[130]. Isocyanide hingegen sind effiziente Elektronenakzeptoren und stabilisieren Carbanionen.^[131]

Die Einführung des Pentacarbonyl(difluorvinylisocyanid)chrom-Substituenten in Sandwich- bzw. Halbsandwich-Komplexe sollte Verbindungen mit interessanten elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallzentren führen, die durch ein konjugiert-ungesättigtes Kohlenstoffgerüst miteinander in Kontakt stehen. Zur Untersuchung intermetallischer Konjugation bietet sich u. a. die Cyclovoltametrie an.

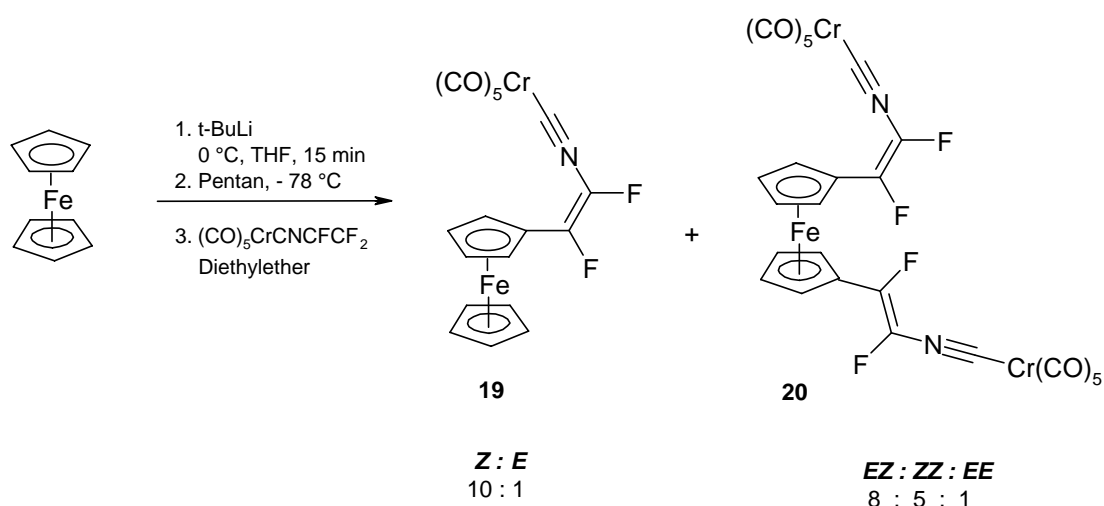
3.2.3.2 Ferrocenyl-Derivate

Ferrocen wurde erstmals in den Jahren 1951/52 beschrieben^[132] und ist immer noch eine der wichtigsten organometallischen Verbindungen^[133] überhaupt. Ferrocen besitzt eine umfangreiche organische Chemie, die von der elektrophilen aromatischen Substitution dominiert wird. Ferrocen lässt sich vielfältig funktionalisieren, z. B. durch Acylierung nach FRIEDEL-CRAFTS, Aminomethylierung (MANNICH-Reaktion) oder Metallierung und bietet damit optimale Voraussetzungen, um weitere C-C-Knüpfungsreaktionen einzugehen (Schema 38). Zur Einführung eines redoxaktiven Substituenten fiel deshalb die Wahl als erstes auf Ferrocen als Paradebeispiel für einen Sandwich-Komplex.



Schema 38: Mögliche Funktionalisierungen von Ferrocen.

Da die Trifluorvinylgruppe durch Nucleophile substituiert werden kann, scheint eine Umsetzung mit lithiiertem Ferrocen geeignet, um eine Ferrocenyleinheit einzuführen. Hierzu wurde zunächst versucht in Anlehnung an eine Arbeit von SANDERS und Mitarbeitern^[134] Ferrocen mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tetrahydrofuran zu lithieren. Diese Vorschrift ist aber für eine Weiterreaktion mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** ungeeignet, da bereits aus früheren Versuchen bekannt ist, dass die nucleophile Substitution an der Trifluorvinylgruppe des Isocyanidkomplexes **2** durch eine hohe Fluoridionenkonzentration, wie sie in Tetrahydrofuran gegeben ist, gestört wird. Auch zeigte sich, dass *n*-Butyllithium eher ungeeignet ist, um Ferrocen zu lithieren, da nicht umgesetztes Ferrocen und butylsubstituierter Isocyanidchromkomplex **16** durch Reaktion von nicht verbrauchtem *n*-Butyllithium mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** erhalten wurden. In einer anderen Literaturquelle^[135] wurde Ferrocenyllithium durch Verwendung des stärkeren Lithierungsreagenzes *tert*-Butyllithium bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tetrahydrofuran hergestellt. Das Problem des gut solvatisierenden Tetrahydrofurans wurde umgangen, indem im Anschluss an die Lithierung etwa die doppelte Menge an *n*-Pentan zugegeben und der Ansatz auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wurde.^[136] Die Fluoridionenkonzentration sinkt aufgrund der schlechteren Löslichkeit in Pentan. Auch das lithiierte Ferrocen fällt dabei aus und kann bei Bedarf sogar isoliert werden. Der Komplex **2** wird direkt als etherische Lösung zugegeben und der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt.



Schema 39: Umsetzung zum Mono- und Disubstitutionsprodukt **19** und **20** des Ferrocens.

Auf diese Art konnte das gewünschte Substitutionsprodukt **19** erhalten werden. Entgegen früheren Berichten^[135] wurde neben der Bildung eines Mono- **19** auch die eines Disubstitutionsprodukts **20** beobachtet.

Beide Substitutionsprodukte **19** und **20** wurden als Isomerengemische erhalten. Das monosubstituierte Ferrocen **19** wird im Isomerenverhältnis **19a** (*Z*) : **19b** (*E*) = 10 : 1 gebildet, während beim Disubstitutionsprodukt **20** ein Isomerenverhältnis von **20b** (*EZ*) : **20a** (*ZZ*) : **20c** (*EE*) = 8 : 5 : 1 im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet wird.

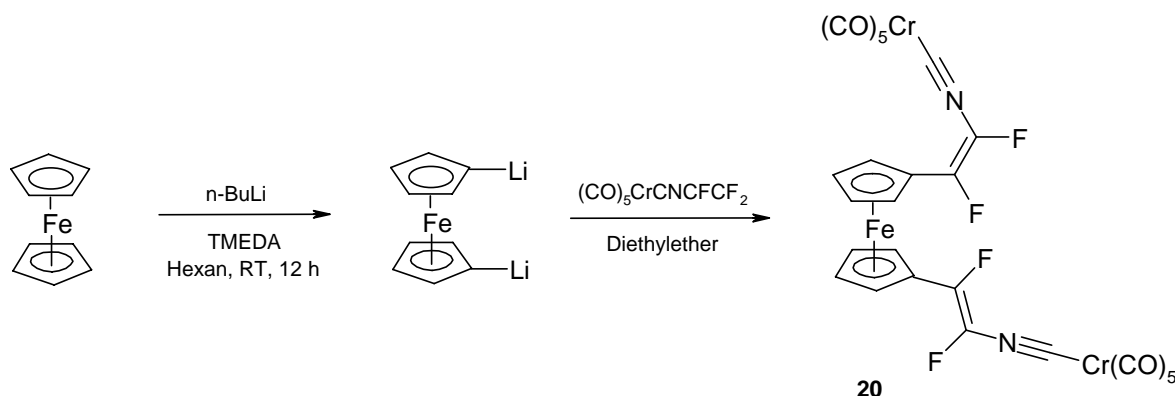
Prinzipiell ist die Generierung *cis*-ständiger Fluoratome bevorzugt, wie man deutlich an den Isomerenverhältnissen sehen kann. Beim Disubstitutionsprodukt **20** spielt die statistische Verteilung eine Rolle. Bei gleicher Bildungswahrscheinlichkeit der (*Z*)- bzw. (*E*)-substituierten Doppelbindung würde man für die Isomerenverteilung des disubstituierten Ferrocens **20** ein Verhältnis von **20b** (*EZ*) : **20a** (*ZZ*) : **20c** (*EE*) von 2 : 1 : 1 erwarten. Die statistisch höhere Bildungswahrscheinlichkeit des (*EZ*)-Isomeren **20b** ist hier mit als Grund anzusehen, weshalb die Menge an gebildeten (*ZZ*)-Isomer **20a** nicht die der übrigen Isomeren **20b** und **20c** übersteigt. Prinzipiell ist die Bildung von *cis*-konfigurierten Doppelbindungen bei Fluorolefinen aufgrund des *cis*-Effekts bevorzugt (s. Kap. 3.1.3), besitzt der einzuführende Substituent jedoch einen gewissen räumlichen Anspruch, so verschiebt sich das Verhältnis zwischen den gebildeten Isomeren auch hier zugunsten der (*E*)-Konfiguration.

Die Trennung der Substitutionsprodukte **19** und **20** erfolgte säulenchromatographisch auf Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Es konnten auf diese Weise nur die unterschiedlichen Substitutionsprodukte **19** und **20**, jedoch nicht die unterschiedlichen Konfigurationsisomere getrennt werden.

Im Falle des Monosubstitutionsproduktes **19** kristallisierte das im Überschuss vorliegende (*Z*)-Isomer **19a** aus der Lösung in Pentan aus, während das im Unterschuss vorhandene (*E*)-Isomer **19b** nicht in Substanz isoliert werden konnte.

Eine Methode^[137], die gezielt das zweifach lithiierte Ferrocen liefert, bedient sich der Wirkung starker σ -Donatoren auf *n*-Butyllithium, das in Lösung oligomer assoziiert vorliegt. Die Zugabe von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bewirkt eine Komplexierung des Li⁺-Kations und eine Aufspaltung des Oligomers. Die Lithium-Kohlenstoff-Bindung wird dadurch stärker polarisiert und der Carbanioncharakter des Butylrestes nimmt zu. Die Folge ist ein rapider Anstieg der Reaktivität.

So lässt sich Ferrocen schon bei Raumtemperatur in Hexan mit *n*-Butyllithium durch Zugabe von TMEDA in das Dilithioderivat überführen, das sich als orangefarbener Feststoff niederschlägt. Die Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** in Diethylether bei verminderter Temperatur führt in 52 % Ausbeute zum gewünschten Produkt **20** (Schema 40). Das gefundene Isomerenverhältnis von **20** entspricht dem vorangegangener Versuche.



Schema 40: Alternativer Syntheseweg für **20** über die gezielte Darstellung von Dilithioferrocen durch Umsetzung von Ferrocen mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA).

Die ^{19}F -NMR-Spektren weisen die für die Mono- und Disubstitutionsprodukte **19** und **20** erwarteten Signale auf. Für das (*Z*)-Monosubstitutionsprodukt **19a** liegen die Singulets bei $\delta = -130.9$ und $\delta = -123.7$ ppm, für das (*E*)-Isomer **19b** befinden sich die Dubletts der *trans*-ständigen Fluoratome bei $\delta = -144.3$ und bei $\delta = -141.9$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils 122.5 Hz und ist damit im Vergleich zu den ein-kernigen Komplexen um einige Hz kleiner. Die Peaks des (*Z*)-Isomers **19a** sind deutlich zu tieferem Feld hin verschoben.

Das Disubstitutionsprodukt **20a**, bei dem beide Substituenten *cis*-konfigurierte Fluoratome tragen, zeigt zwei Singulets bei $\delta = -135.3$ und $\delta = -120.2$ ppm für die beiden jeweils identischen Fluoratome. Dem (*EZ*)-Isomer **20b** können zwei Singulets bei $\delta = -136.2$ und $\delta = -121.1$ ppm für die *cis*-ständigen Fluoratome des einen Substituenten und zwei Dubletts bei $\delta = -146.8$ und $\delta = -137.4$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 122.5 Hz für die *trans*-ständigen Fluoratome des anderen Substituenten zugeordnet werden. Für das (*EE*)-Isomer **20c** zeigen sich zwei Dubletts bei

$\delta = -146.0$ und $\delta = -139.0$ ppm. Auch hier sind die Signale für die *cis*-ständigen Fluoratome erwartungsgemäß gegenüber denen der *trans*-ständigen Fluoratome tieffeldverschoben.

In den ^{13}C -NMR-Spektren befinden sich die Signale der Carbonylgruppen für beide Verbindungen **19** und **20** zwischen 213 und 215 ppm, wobei die unterschiedlichen Carbonylliganden im ungefähren Verhältnis von 4 : 1 mit dem Signal für die *trans*-ständige Carbonylgruppe bei höherer Frequenz (Tieffeld) aufspalten. Im Bereich von 192 ppm liegt das Signal, das den Isocyanid-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Die Kohlenstoffatome der Difluorvinylgruppen weisen auch hier den typischen Verschiebungsbereich bei 125 und 147 ppm auf. Am Beispiel des ^1H -Breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums des monosubstituierten Ferrocens **19a** kann man direkte ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen beobachten, die hier mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CF}} = 250 - 254$ Hz und $^2J_{\text{CF}} = 24 - 43$ Hz aufspalten. Direkte ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen sind betragsmäßig größer als die vergleichbaren ^{13}C , ^1H -Kopplungen und besitzen negatives Vorzeichen. Sie können Werte zwischen -150 und -400 Hz annehmen, während weiterreichende ^{13}C , ^1H -Kopplungen unter 100 Hz betragen.^[138] Zwischen 67 und 71 ppm liegen schließlich die Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome.

Die Infrarot-Spektren der Verbindungen **19** und **20** weisen jeweils drei charakteristische starke Banden im Bereich der CO-Streckschwingungen auf, die den erwarteten IR-aktiven Banden für die lokale C_{4v} -Symmetrie der Pentacarbonylchromgruppe entsprechen. Es zeigen sich zwei Schwingungen der Rasse A_1 bei 2029 und 1945 cm^{-1} und eine der Rasse E bei 1973 cm^{-1} für den monosubstituierten Komplex **19**. Die IR-aktiven Carbonyl-Banden des disubstituierten Komplexes **20** befinden sich annähernd bei identischen Wellenzahlen.

Die Massenspektren der monosubstituierten wie auch der disubstituierten Produkte **19** und **20** entsprechen den Erwartungen. Neben den Molekülionen bei $m/z = 465$ für **19** und $m/z = 744$ für **20** zeigen sie jeweils die Abspaltungssequenz der fünf bzw. zehn Carbonylgruppen im Abstand von 28 amu und weiterer kleinerer Fragmente wie die des Cyclopentadienylrings. Die übrigen spektroskopischen Daten entsprechen ebenfalls den Erwartungen.

Das (*Z*)-Isomer **19a** des monosubstituierten Ferrocens kristallisiert in roten Nadeln, die bei 88 – 89 °C unzersetzt schmelzen. Die Struktur konnte durch Einkristallrönt-

genstrukturanalyse bestimmt werden (Tabelle 34). Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 16 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet. Das monosubstituierte (*Z*)-Isomer **19a** kristallisiert in einer triklinen Einheitszelle (*P*-1) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Auffällig ist, dass die beiden Cyclopentadienylringe mit einem Torsionswinkel von $\theta = 6.4^\circ$ (D_5 -Symmetrie) annähernd ekliptisch stehen. Unsubstituiertes Ferrocen liegt in Abhängigkeit von der Temperatur in unterschiedlichen Modifikationen vor, bei denen sich im Kristall auch die Stellung der Cyclopentadienylringe zueinander unterscheidet. Bei Raumtemperatur kristallisiert Ferrocen in einer monoklinen, bei $T < 164$ K in einer triklinen und bei $T < 110$ K in einer orthorhombischen Modifikation.^[1,139]

In der monoklinen Form wird durch Fehlordnung eine gestaffelte Konformation (D_{5d} -Symmetrie) individueller Sandwichmoleküle vorgetäuscht. Die trikline Form weicht um $\theta = 9^\circ$ von der ekliptischen Anordnung ab (D_5 -Symmetrie), während in der orthorhombischen Form (D_{5h} -Symmetrie) Ferrocen exakt ekliptisch gebaut ist.^[140]

In der Gasphase liegt Ferrocen ebenfalls ekliptisch vor, die Rotationsbarriere ist jedoch sehr klein (≈ 4 kJ/mol).^[141] Decamethylferrocen bevorzugt hingegen im Kristall^[142] und in der Gasphase^[143] die gestaffelte Konformation (D_{5d} -Symmetrie).

Das Chromatom ist auch hier nahezu perfekt oktaedrisch von den fünf Carbonylliganden und der Isocyanid-Einheit koordiniert. Es gibt keine signifikanten Unterschiede der Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den *cis*-ständigen Carbonylkohlenstoffen variieren zwischen 1.911(2) und 1.916(2) Å, während der Cr-C_{*trans*}-Abstand mit 1.898(2) Å etwas kürzer ist. Für schwache π -Akzeptor-Liganden wie CO in *trans*-Position wurde oft beobachtet, dass der Metall-Kohlenstoff-Abstand zum *trans*-Carbonyl-Liganden aufgeweitet ist. Hier ist ein umgekehrter Effekt zu beobachten.

Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden beträgt 1.950(2) Å, was aufgrund der vergleichsweise geringen Bindungslänge wieder für einen signifikanten Beitrag der Rückbindung in der Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Isocyanid-Liganden spricht. Die Isocyanidgruppe ist leicht gewinkelt (C6-N-C7 168.7(2)°).

Die Fe-C-Abstände zu den Cyclopentadienylringen liegen zwischen 2.032(2) und 2.059(2) Å, wobei der Fe-C-Abstand zum substituententragenden Kohlenstoffatom am kürzesten ist. Die Cyclopentadienylringe liegen nahezu parallel zueinander, die

$C_{\text{Ring1}}\text{-Fe-}C_{\text{Ring2}}$ -Bindungswinkel im Ferrocenyl variieren im Bereich von 107.1(1) bis 108.3(1)°. Die kleineren Winkel sind auf der Seite des Substituenten zu finden.

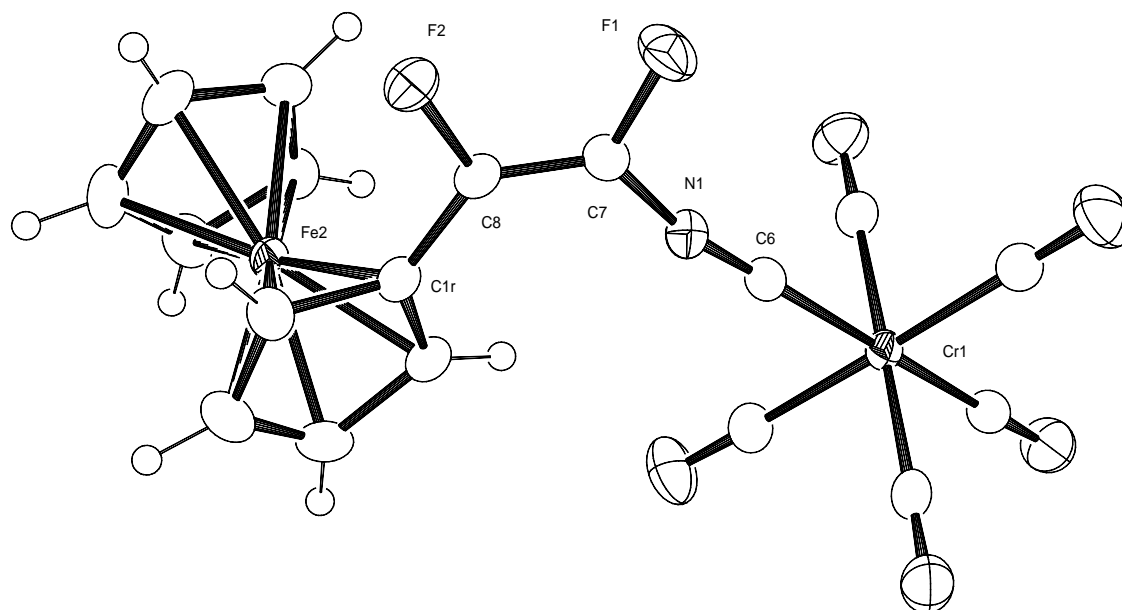


Abbildung 16: ORTEP^[62]-Darstellung der Kristallstruktur des (*Z*)-Isomers **19a**.

Auch das (*EZ*)-Isomer **20b** des disubstituierten Ferrocens kristallisiert in roten Nadeln in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Tabelle 34). Der Schmelzpunkt beträgt 123 °C. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 17 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet. Als zentrosymmetrische Raumgruppe besitzt die Einheitszelle ein Inversionszentrum. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül.

Der sterische Anspruch der beiden Substituenten scheint hier für die Konformation des Moleküls keine größere Rolle zu spielen. Auch in dieser Verbindung stehen die beiden Cyclopentadienylringe der Ferrocenyleinheit trotz Zweifachsubstitution annähernd ekliptisch. Der Torsionswinkel beträgt etwa 9.2 °. Noch auffälliger ist die Stellung der Substituenten an den Cyclopentadienylringen zueinander, die beide in die gleiche Richtung zeigen. Die beiden fluorsubstituierten Doppelbindungen liegen fast deckungsgleich übereinander, während die Pentacarbonylchromeinheiten aus sterischen Gründen gegeneinander verdreht sind. Der Fluor-Fluor-Kontakt zwischen den Substituenten beträgt zwischen F_{12} und F_{22} nur 3.215(4) Å, obwohl die *ipso*-Kohlenstoffatome mit dem jeweiligen Fluoratom in einer Ebene liegen müssten und deren Abstand zueinander größer ist. Die Annäherung der Fluoratome wird durch ein Her-

ausdrehen von F_{12} aus der Ringebene mit einem Torsionswinkel von 8.9° erreicht. Die *cis*-ständigen Fluoratome weisen bezüglich der Ringebene keine Torsion auf.

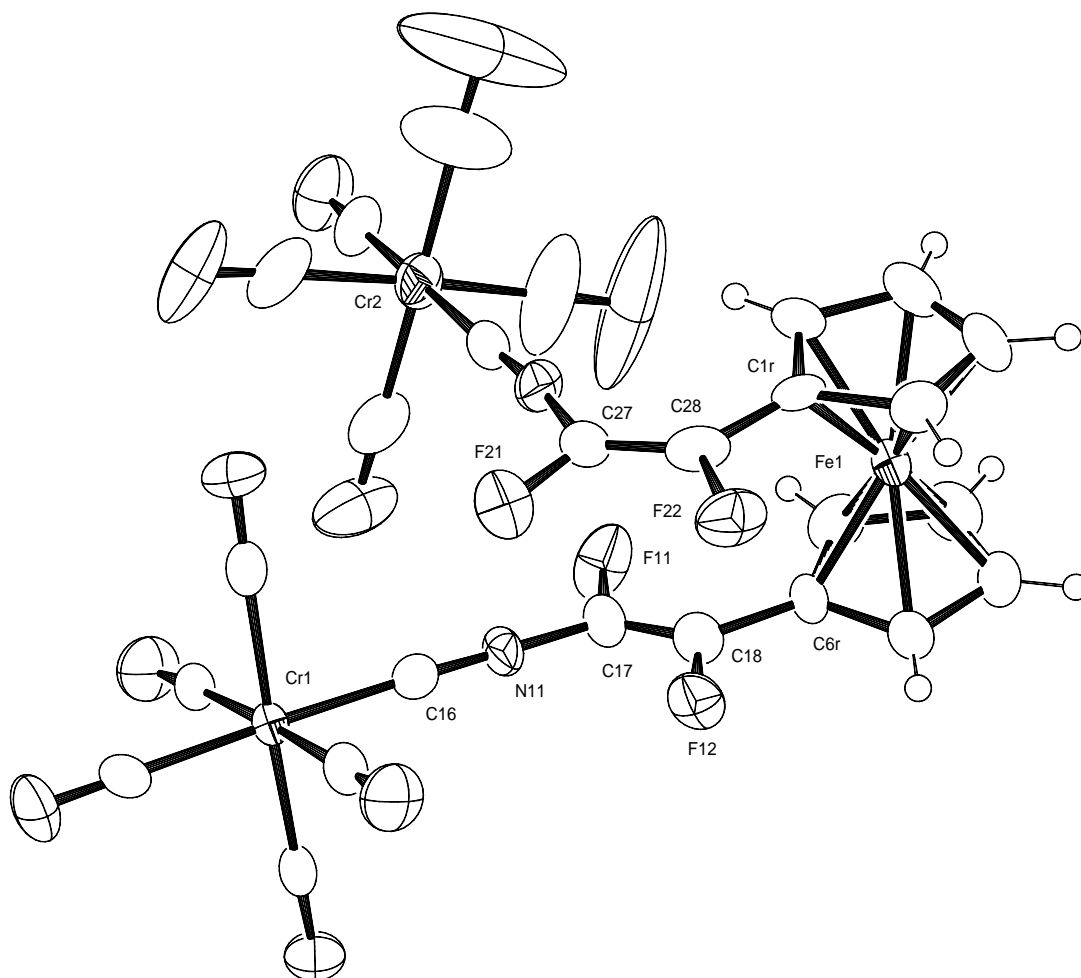


Abbildung 17: ORTEP^[62]-Darstellung der Kristallstruktur des (*EZ*)-Isomers **20b**.

Die Chromatome sind auch hier annähernd ideal oktaedrisch von den fünf Carbonylliganden und der Isocyanid-Einheit koordiniert. Es gibt keine signifikanten Unterschiede der Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden. Die Abstände zwischen den Chromatomen und den Carbonylkohlenstoffen variieren zwischen 1.846(13) und 1.915(9) Å. Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden beträgt hier nur 1.926(8) Å für den (*E*)-konfigurierten und 1.936(10) Å für den (*Z*)-konfigurierten Rest. Die Rückbindung in der Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Isocyanid-Liganden scheint hier sehr ausgeprägt zu sein. Die Isocyanidgruppe ist im Vergleich mit vorangegangenen Isocyanidkomplexen nur sehr leicht gewinkelt (C16-N-C17 $176.3(8)^\circ$, C26-N-C27 $171.8(8)^\circ$).

Die Fe-C-Abstände zu den Cyclopentadienylringen liegen zwischen 2.043(8) und 2.057(9) Å. Die Cyclopentadienylringe liegen nahezu parallel zueinander, die $C_{\text{Ring1}}\text{-Fe-C}_{\text{Ring2}}$ -Bindungswinkel im Ferrocenyl variieren im Bereich von 107.3(4) bis 109.8(4)°. Die größeren Winkel sind aus sterischen Gründen auf der Seite des Substituenten zu finden.

3.2.3.3 Elektrochemische Untersuchung des monosubstituierten Ferrocens

Die Untersuchung des Redoxpotentials erfolgte mittels Cyclovoltametrie. Dabei handelt es sich um eine potentiodynamische Methode. Man arbeitet i. d. R. in einem Dreielektrodensystem unter potentiostatischer Kontrolle in einer Lösung, die hinreichend Leitsalz enthält. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird eine Spannung linear bis zu einem Umkehrpunkt verändert und anschließend wieder mit umgekehrtem Vorzeichen bis zum Anfangspunkt heruntergeregelt. Die Auftragung der angelegten Spannung gegen die Zeit ergibt einen Dreiecksverlauf, ihr einmaliges Durchlaufen entspricht einem Scan. Die auf diese Weise erhaltene Strom-Spannungskurve (Cyclovoltamogramm) ist charakteristisch für die elektroaktive Substanz.

In unserem Fall wurden 26 mg Substanz **19a** in 10 ml Acetonitril gelöst, was einer Konzentration von 5.6 mmol/l entspricht. Als Leitelektrolyt wurden 750 mg (2 mmol, entspricht einer Konzentration von 0.2 mol/l) Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat hinzugegeben.

Es wurden mehrere Messungen jeweils eines Durchlaufs im Bereich von 0 – 2 V mit unterschiedlicher Scanrate durchgeführt.

Die Messung erfolgte ohne Bezug auf eine Standardelektrode. Als Standard in nicht-wässrigen Medien dient für gewöhnlich die gesättigte Kalomelektrode (SCE). Um die erhaltenen Messwerte später in Standardpotentiale umzurechnen, wurde als interner Standard unsubstituiertes Ferrocen verwendet, dessen Redoxpotentiale hinreichend bekannt sind.

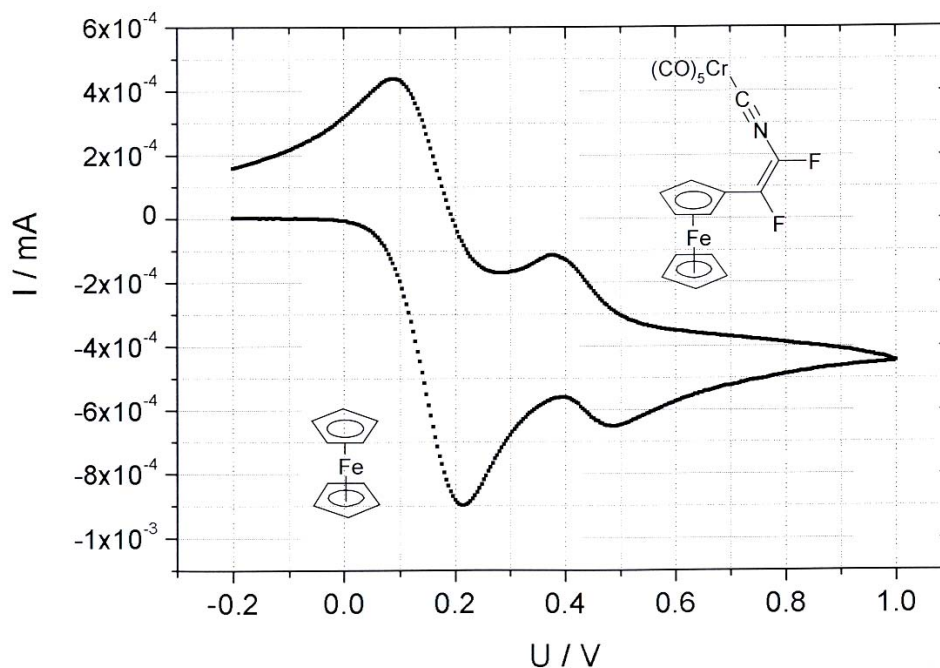


Abbildung 18: Cyclovoltammogramm vom (*Z*)-Monosubstitutionsprodukt **19a** gegen Ferrocen als internen Standard.

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine reversible Oxidation der Ferrocenyleinheit von **19a** (Abbildung 18). Diese ist im Vergleich zum unsubstituierten Ferrocen um etwa 0.3 V zu höheren Werten verschoben und damit erschwert. Aus dem Halbstufenpotential lässt sich durch Vergleich mit Literaturwerten das Standardpotential von **19a** berechnen (Tabelle 14). Bezogen auf die SCE ergibt sich eine Differenz der Standardpotentiale von 0.72 V.

	E° -Messung	E° (SCE)
Ferrocen	0,17 V	0,4 V ^[144]
(<i>Z</i>)-Isomer 19a	0,48 V	1,12 V

Tabelle 14: Redoxpotentiale von Ferrocen und dem (*Z*)-Isomer **19a**.

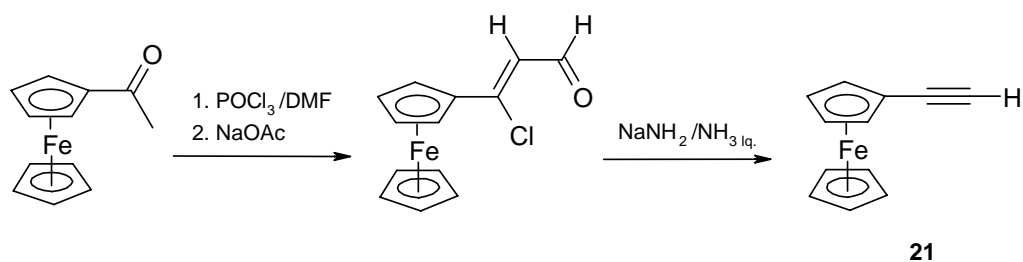
Bei Spannungen oberhalb von 1.0 V wird eine nachgelagerte irreversible Oxidation beobachtet, die höchstwahrscheinlich die Zerstörung der Pentacarbonylchromeinheit

zur Folge hat. Zum Vergleich, der Pentacarbonylchromkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}(t\text{-Bu}))]$ besitzt ein Redoxpotential von $E^\circ = 1.10 \text{ V}$.^[145]

Die Erschwerung der Oxidation der substituierten Ferrocenyleinheit im Vergleich zum Ferrocen hängt mit den elektronischen Einflüssen des Substituenten zusammen. Das Pentacarbonylchromfragment ist durch eine konjugiert-ungesättigte Kohlenstoff-Iso-cyanid-Kette mit der Ferrocenyleinheit verknüpft. Zusätzliche Stabilisierung der neutralen Spezies könnte die Folge sein.

3.2.3.4 Ethynylferrocen – Verlängerung um eine C_2 -Einheit

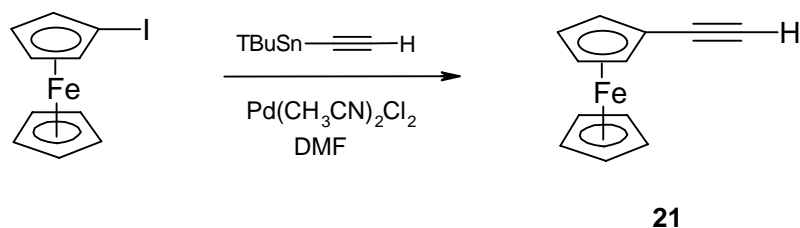
Die Darstellung von Ethynylferrocen **21** erfolgt als zweistufige Reaktion ausgehend vom Acetylferrocen. Durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit *N,N*-Dimethylformamid bildet sich ein VILSMEIER-Komplex, der anschließend mit Acetylferrocen zum Ferrocenylchloracrolein umgesetzt wird. Natriumamid in flüssigem Ammoniak überführt das Ferrocenylchloracrolein in Ethynylferrocen **21** (Schema 41).^[146]



Schema 41: Darstellung von Ethynylferrocen **21** ausgehend von der entsprechenden Acetylverbindung.

Alternativ lässt sich Ethynylferrocen **21** auch in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach STILLE^[147] aus Monoiodferrocen und Tributylethynylstannan herstellen (Schema 42). Zur Darstellung von Tributylethynylstannan wird aus Methylbromid und Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran die GRIGNARD-Verbindung hergestellt. Einleiten von Acetylen führt zur Bildung von Ethynylmagnesiumbromid, welches

mit Tributylstannylchlorid die gewünschte Verbindung liefert.^[148] Tributylethynylstan-
nan kann im Hochvakuum destillativ gereinigt werden.

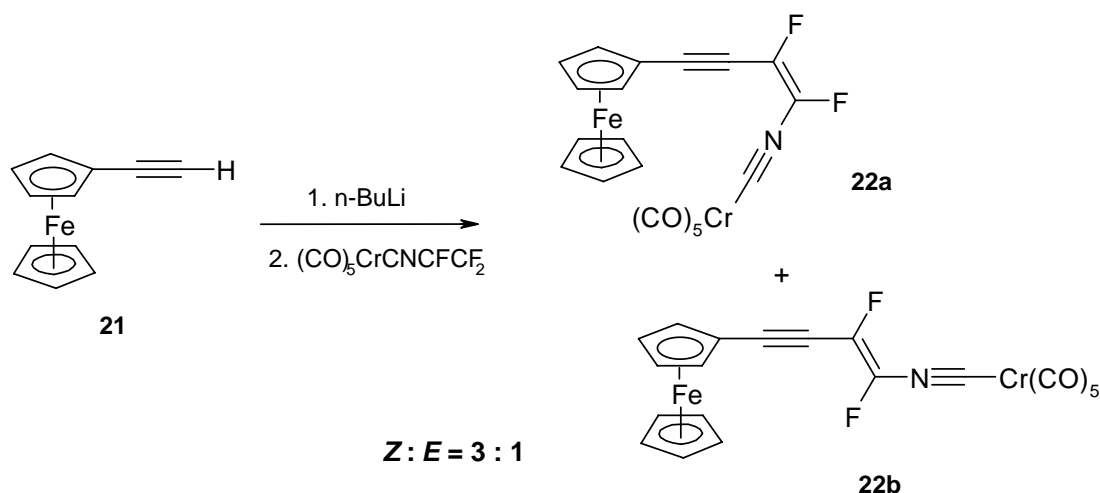


Schema 42: Alternative Darstellungsweise für Ethynylferrocen **21**.

Die Lithiierung des Ethynylferrocens **21** erfolgt mit *n*-Butyllithium in Diethylether bei -78°C. Aufgrund der Acidität des Protons gelingt diese Metallierung sehr leicht. Anschließende Umsetzung mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** liefert das gewünschte Kupplungsprodukt **22** als rotorangefarbenes Isomerengemisch im Verhältnis **22a** (*Z*) : **22b** (*E*) = 3 : 1 in einer Ausbeute von 57 %. Nach Einengen der Lösung fällt das Produkt **22** bei -30 °C als mikrokristalliner Feststoff aus. Versuche zur fraktionierten Kristallisation brachten keine Trennung oder Anreicherung der Isomere **22a** und **22b**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten auch aus unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht erhalten werden.

Allgemein wurde beobachtet, dass die Kristallisationsbereitschaft der Isocyanidkomplexe mit steigendem Kohlenstoffanteil nachlässt. Die Produkte fallen dann überwiegend als feinkörnige, mikrokristalline Feststoffe an, die sich nur in polarerer Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder in größeren Lösungsmittelmengen wieder lösen lassen.

Versuche zur chromatographischen Trennung der Isomeren **22** zeigten ebenfalls keinen Erfolg. Hierzu wurden Trennversuche an Kieselgel und Alox jeweils mit Hexan als Laufmittel sowie auf silanisiertem Kieselgel mit Aceton/H₂O (2 : 1) durchgeführt. Letztere Chromatographie, die anfangs Erfolg versprechend schien, führte lediglich zur Abtrennung restlicher Eduktspuren.



Schema 43: Darstellung der um eine Acetyleneinheit verlängerten ferrocenylsubstituierten Chromkomplexe **22a** und **22b**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die typischen Signale, zwei Dubletts bei $\delta = -131.7$ und $\delta = -113.0$ ppm mit einer kleinen Kopplungskonstante von $^3J_{\text{FF}} = 4.8$ Hz für das (*Z*)-Isomer **22a** und zwei Dubletts bei $\delta = -141.1$ und $\delta = -130.5$ ppm mit einer großen Konstante für die *trans*-Kopplung von $^3J_{\text{FF}} = 127.8$ Hz für das (*E*)-Isomer **22b**. Auch hier sind die Signale des (*Z*)-Isomers **22a** gegenüber denen des (*E*)-Isomers **22b** zu tieferem Feld hin verschoben. Allerdings ist hier der Effekt nicht so stark ausgeprägt wie im Falle der Ferrocensubstitutionsprodukte **19**.

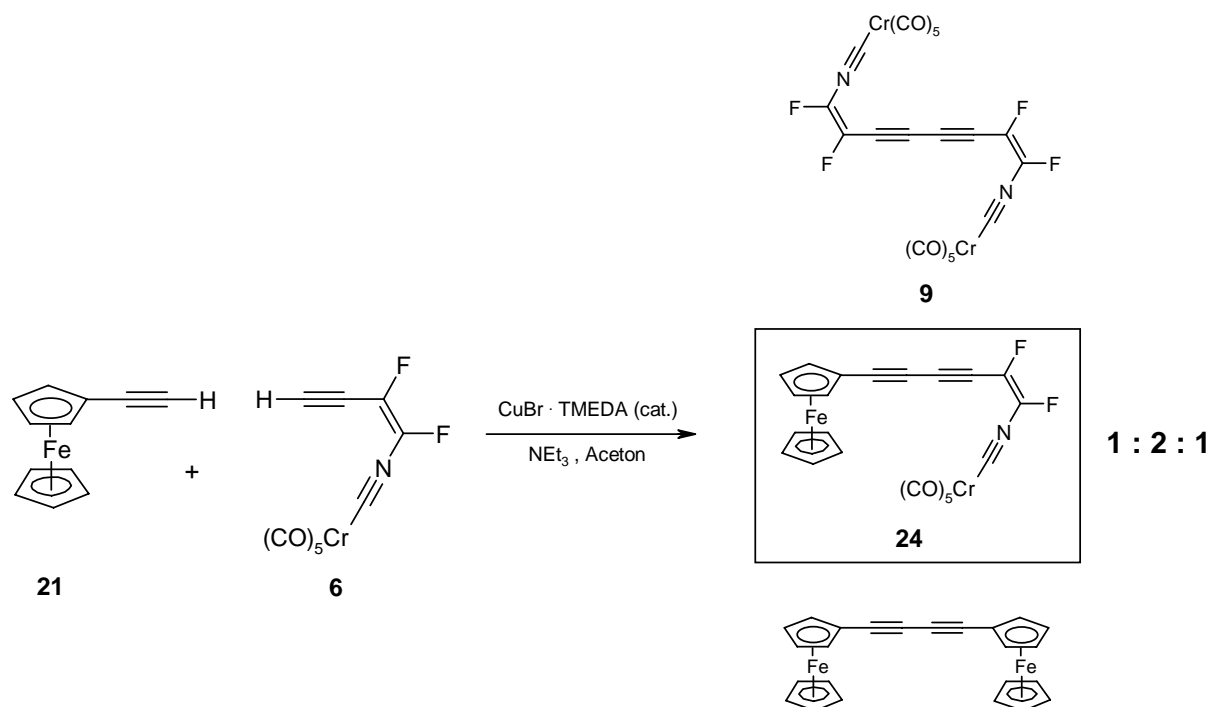
Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 489$ und zeigt die erwartete Abspaltungssequenz von fünf Carbonylgruppen und weiterer Fragmente.

3.2.3.5 Butadiinylferrocen – Einführung einer C_4 -Einheit

Als nächstes folgte der Versuch der Einführung einer C_4 -Einheit bestehend aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen als verbrückendes Element zwischen dem Ferrocenylrest und dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**, kurz gesagt, dem nächsthöheren Homologen der Verbindung **22**. Von Interesse ist dabei v. a. der Einfluss der

zusätzlichen Acetyleneinheit auf die spektroskopischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften.

Bei der Synthese können prinzipiell zwei mögliche Wege beschriftet werden, zum einen könnte die Butadiinylen-Einheit durch eine Acetylen-Kreuz-Kupplungsreaktion aus einem Ethynylferrocen **21** und Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)-chrom **6** generiert werden. Eine Homokupplung hätte den Nachteil einer statistischen Produktverteilung (Schema 44), bei der 50 % der Edukte durch Bildung von unerwünschten Nebenprodukten verloren gehen. Außerdem würde sich der Reaktion eine aufwendige Trennung der unterschiedlichen Produkte anschließen. Eine Heterokupplung würde weitere Funktionalisierungen am Acetylen erfordern und scheidet daher aus den oben diskutierten Gründen aus.

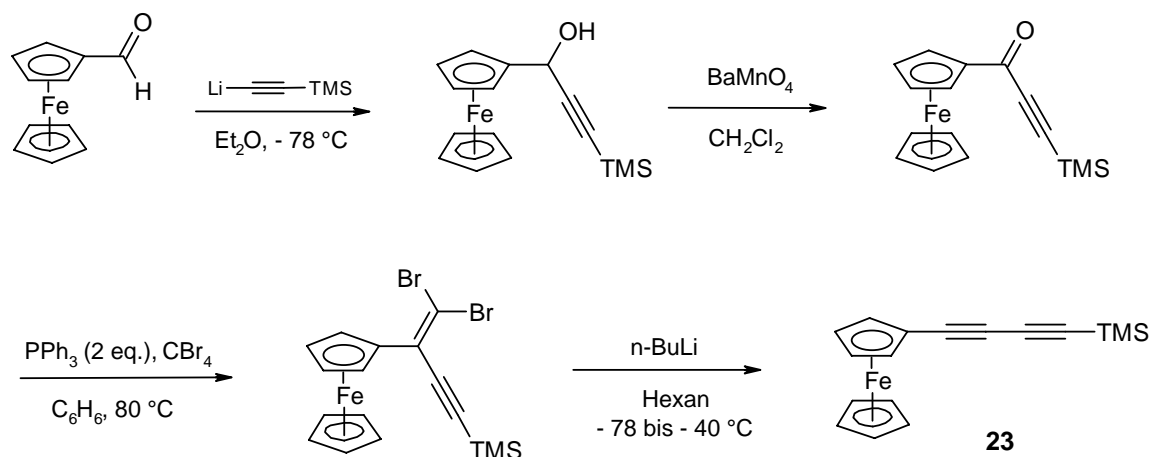


Schema 44: Möglicher Reaktionsweg zur Darstellung des nächsthöheren Homologen **24**.

Der zweite Syntheseweg stellt den gezielten Aufbau des Kohlenstoffgerüsts dar und ist somit Methode der Wahl. Einer der beiden Metallkomplexe enthält bereits eine Butadiinyl-Einheit. Da der entsprechende 1,2-Difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid-chromkomplex **12** aufgrund seiner Instabilität nur in geringen Ausbeuten zugänglich ist, wurde die Synthese von 1,3-Butadiinylferrocen in Betracht gezogen.

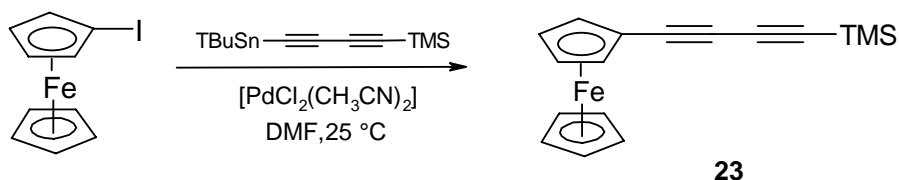
In der Literatur findet sich eine Variante zur Darstellung von 4-Ferrocenyl-(1,3-butadiinyl)trimethylsilan **23**.^[149] Nach einer nucleophilen Addition von Lithium-

acetylid an Ferrocenylaldehyd wird der entstandene Alkohol mit Bariumpermanganat zum Keton oxidiert. Anschließend folgt die Umsetzung zum Dibromoolefin mit Tetra-bromkohlenstoff und Triphenylphosphin. Langsame Zugabe von *n*-Butyllithium führt zum gewünschten Butadiin **23** (Schema 45). Ausgehend vom Aldehyd liefert die Synthese das Ferrocenderivat **23** mit einer Ausbeute von etwa 7 % über alle vier Stufen.^[149]



Schema 45: Darstellung von 4-Ferrocenyl-(1,3-butadiinyl)trimethylsilan **23** ausgehend von Ferrocenylaldehyd.^[149]

Die Entscheidung fiel auf eine alternative Syntheseroute. Ausgehend von Iodferrocen, das in einer Stufe ausgehend von Ferrocen gut zugänglich ist, wird dieses in einer STILLE-Kupplung^[150] mit 1-Trimethylsilyl-4-tributylstannylbutadiin unter Palladiumkatalyse zum gewünschten Baustein **23** umgesetzt (Schema 46).

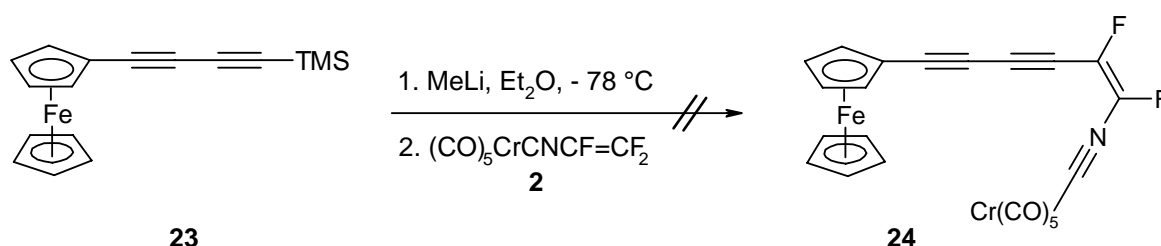


Schema 46: Darstellung von 4-Ferrocenyl-1,3-butadiinyl)trimethylsilan **23** via STILLE-Kupplung von Iodferrocen.

Das unsymmetrisch geschützte Butadiin^[151] wurde aus dem Bis(trimethylsilyl)butadiin durch einfache Lithiierung mit Methyllithium und anschließender Ummetallierung mit Tributylstannylchlorid erhalten. Eventuell noch vorhandenes Bis(trimethylsilyl)butadiin kann durch Sublimation im Vakuum entfernt werden.

Das 4-Ferrocenyl-1,3-butadiinyl)trimethylsilan **23** kann chromatographisch gereinigt werden. Die Ausbeuten lagen maximal bei 18 %, die aber im Vergleich mit der zuvor beschriebenen Synthese besser und weniger aufwendig erreicht wurden.

Aufgrund der Empfindlichkeit des freien Butadiinylferrocens, wurde eine Eintopf-Desilylierung/Lithiierung der TMS-geschützten Verbindung in Anlehnung an Lit.^[152] in Betracht gezogen. Bei der Lithiierung von **23** mit Methyllithium in Diethylether bei -78 °C und der anschließenden Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** konnte das gewünschte Produkt **24** nicht erhalten werden (Schema 47). Auch die Variation der Reaktionsdauer, der Temperatur und des Lösungsmittels führten nicht zum Ziel.



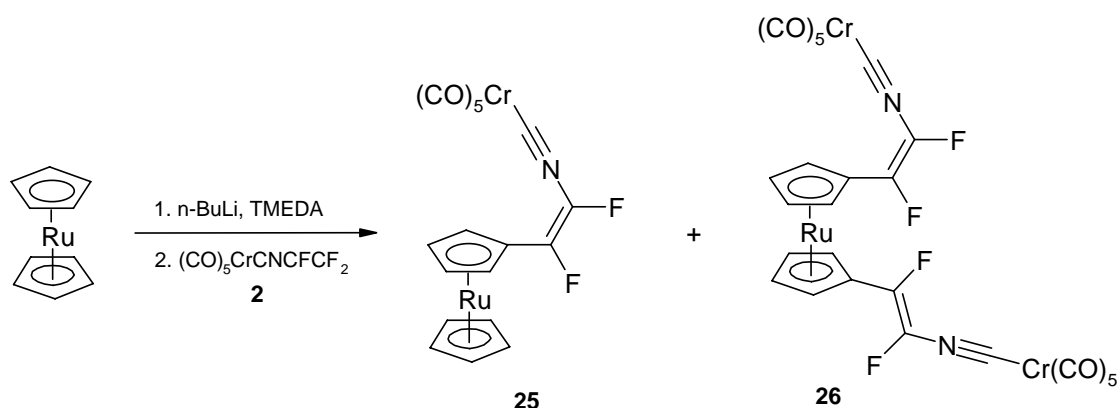
Schema 47: Die Umsetzung von **23** mit Methyllithium und anschließende Zugabe vom Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** liefert nicht das gewünschte Produkt **24**.

3.2.3.6 Ruthenocenyl-Derivate

Analog zum Ferrocen verlaufen die Reaktionen mit Ruthenocen als Ausgangssubstanz. Die Umsetzung von Ruthenocen mit *tert*-Butyllithium in der Kälte und anschließender Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** liefert sowohl das Mono- **25** als auch das Disubstitutionsprodukt **26** (Schema 48), neben einem nicht unerheblichen Anteil an nicht umgesetzten Ruthenocen. Auch hier führt die Verwen-

dung von TMEDA als Chelatbildner zu einer verbesserten Ausbeute an disubstituiertem Ruthenocen **26**.

Ruthenocen ist zwar homolog zum Ferrocen, weist aber zum Teil abweichende Eigenschaften auf. Ferrocen ist als rotbraune, äußerst stabile Verbindung bekannt, die ohne weiteres unter Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Ruthenocen hingegen kristallisiert in hellgelben Kristallen, die eine merkliche Oxidationsempfindlichkeit aufweisen und unter Schutzgas und unterhalb von Raumtemperatur gelagert werden sollten.



Schema 48: Darstellung der Ruthenocenderivate **25** und **26**.

Ferrocen stellt in der Elektrochemie ein weit verbreitetes Redox-Agens dar (s. Kap. 3.2.3.3), und auch das α -Ferrocenylcarbeniumion weist eine hohe Stabilität auf. In Form seiner Salze kann es z. B. als Ferrocenyltetrafluoroborat isoliert werden, Ruthenocen hingegen lässt sich zwar auch oxidieren, aber das entsprechende Kation ist nicht als solches isolierbar; Dimerisierung oder Disproportionierung sind die Folge. Entsprechend empfindlich sind folglich die Ruthenocen-substituierten Difluorvinylisocyanidchromkomplexe **25** und **26**.

Das Monosubstitutionsprodukt **25** entsteht nur in geringer Menge als Nebenprodukt. Hauptprodukt stellt der Komplex **26** dar, der mit einer Ausbeute von 46 % bezogen auf die Menge an eingesetztem Ruthenocen entsteht. Die Ruthenocenderivate **25** und **26** liegen nach dem Trocknen als hellgelbe mikrokristalline Feststoffe vor. Kristallisationsversuche, um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Das Isomerenverhältnis für das monosubstituierte Ruthenocen **25** entspricht **25a** (*Z*) : **25b** (*E*) = 4 : 1, wie aus dem ent-

sprechenden ^{19}F -NMR-Spektrum entnommen wurde. Beim Disubstitutionsprodukt **26** stellt aus statistischen Gründen das (*EZ*)-Isomer **26b** die Hauptmenge dar. Das Isomerenverhältnis wurde zu **26a** (*ZZ*) : **26b** (*EZ*) : **26c** (*EE*) = 2.2 : 3.3 : 1 bestimmt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum lässt sich die Verbindung **25a** an zwei Singulets bei $\delta = -121.4$ und bei $\delta = -133.7$ ppm erkennen. Das dazugehörige (*E*)-Isomer **25b** zeigt zwei Dubletts bei $\delta = -140.6$ und $\delta = -143.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{FF}} = 123.5$ Hz.

Tabelle 15 beinhaltet die δ_{F} -Werte der Disubstitutionsprodukte **26a**, **26b** und **26c**. Die Kopplungskonstante der *trans*-Kopplungen beträgt hier ebenfalls $^3J_{\text{FF}} = 123.5$ Hz. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Isomere **26** zeigt, dass die δ_{F} -Werte der (*E*)-konfigurierten verglichen mit denen der (*Z*)-konfigurierten Fluoratome hochfeldverschoben sind. Besitzt der zweite Substituent (*E*)-Konfiguration, führt das tendenziell eher zu einer Hochfeldverschiebung der übrigen Werte.

	26a (<i>ZZ</i>)	26b (<i>EZ</i>)	26c (<i>EE</i>)
δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	- 121.6	- 123.0	-
δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	- 133.9	- 135.8	-
δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	-	- 137.8	- 138.9
δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	-	- 147.0	- 145.2

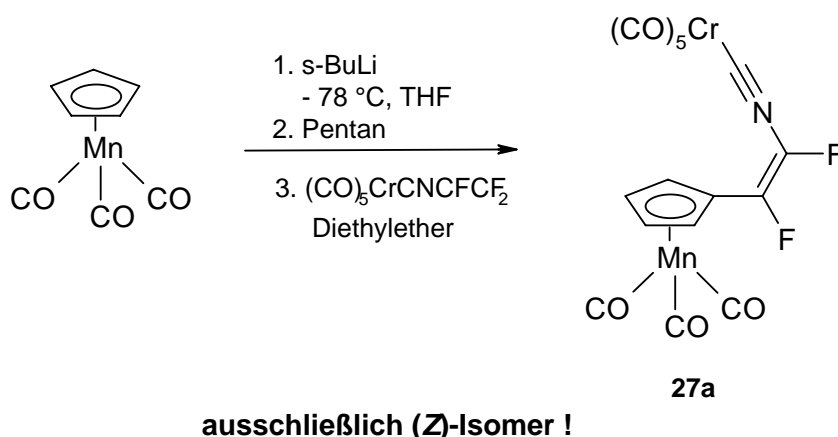
Tabelle 15: ^{19}F -Chemische Verschiebung der disubstituierten Ruthenocenkomplexe **26a**, **26b** und **26c**.

Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 489$ und zeigt die erwartete Abspaltungssequenz der zehn Carbonylgruppen und weiterer kleiner Fragmente.

3.2.3.7 Cymantren-Derivat

Cymantren (Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I)) ist einer der ersten synthetisierten Halbsandwich-Komplexe.^[153] Vergleichbar mit Ferrocen geht Cymantren bereitwillig elektrophile Substitutionsreaktionen ein. Die formale Substitution eines Fluoratoms am Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** erfolgt über Lithiierung des Cyclopentadienylrings.

Cymantren lässt sich sehr gut mit *sec*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lithieren (Schema 49).^[154] Um im weiteren Reaktionsverlauf eine frühzeitige Zersetzung des Produkts **27** zu verhindern, wurde die Vorgehensweise wie bei den Ferrocenderivaten gewählt. Durch Zugabe von Pentan wird das Lösungsvermögen für Fluoridionen herabgesetzt.



Schema 49: Darstellung des Cymantrenderivats **27**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt wider Erwarten nur zwei Singulets bei $\delta = -116.2$ und $\delta = -136.4$ ppm, die für die ausschließliche Bildung des (Z)-Isomers **27a** sprechen. Die typischen Dubletts der (E)-Verbindung sind nicht zu erkennen.

Das Reaktionsprodukt **27a** wurde aus der über Kieselgel filtrierten Lösung als feinkristalliner gelber Niederschlag mit einer Ausbeute von 46 % isoliert. Um für die Röntgenstruktur-Analyse geeignete Einkristalle zu erhalten, erfolgte eine Umkristallisation des Cymantrenderivats **27a** aus Hexan. Der Schmelzpunkt liegt bei $94 - 95\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 19 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet. Die Verbindung **27a** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P-1$. Insgesamt befinden sich vier Moleküle in der Einheitszelle, jeweils zwei enantiomere Moleküle bilden eine asymmetrische Einheit. Die Enantiomere liegen jeweils paarweise im Kristallgitter spiegelbildlich nebeneinander. Das Chromatom ist nahezu oktaedrisch von den fünf Carbonylgruppen und dem Isocyanidliganden umgeben. Es gibt keine signifikanten Unterschiede der Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den Carbonylkohlenstoffen variieren zwischen 1.903(6) und 1.921(6) Å. Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden beträgt 1.927(6) bzw. 1.921(5) Å. Die Isocyanidgruppe ist wieder leicht gewinkelt (C16-N1-C17 175.9(5)°, C36-N2-C37 176.4(5)°). Die Mn-C-Abstände zu den Carbonylliganden liegen zwischen 1.791(6) und 1.812(6) Å, die Mn-C-Abstände zum Cyclopentadienylring zwischen 2.132(5) und 2.156(5) Å.

Auffällig ist hier der vergleichsweise große Torsionswinkel von immerhin 32.7°, mit dem die Fluoratome aus der Ebene des Cyclopentadienylrings gedreht sind.

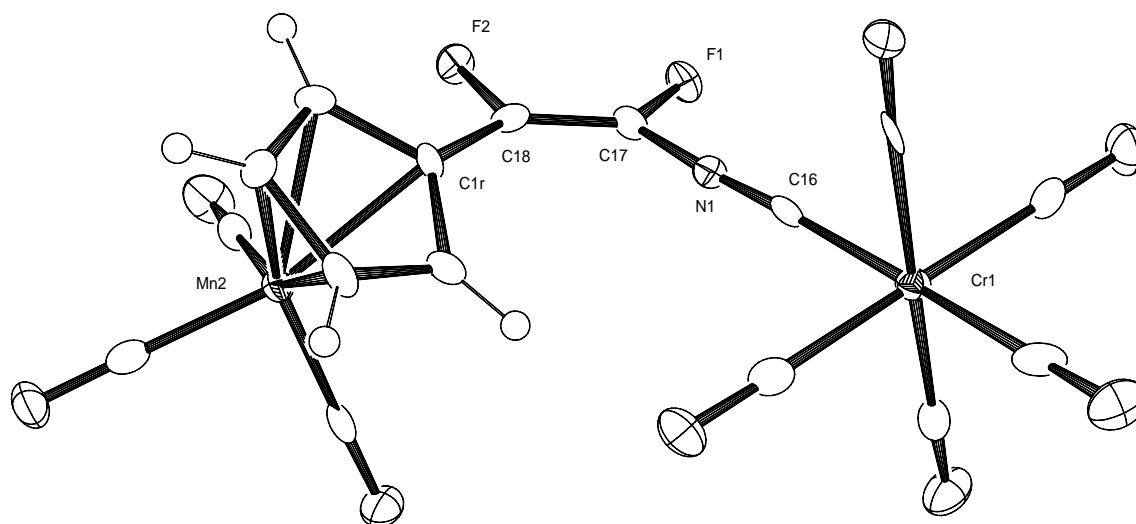


Abbildung 19: ORTEP^[62]-Darstellung der Kristallstruktur des (*Z*)-Isomers **27a**.

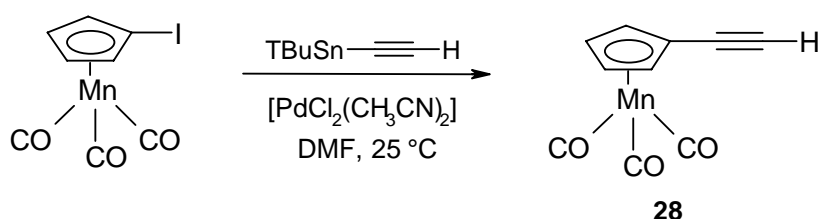
Unsubstituiertes Cymantren kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a$.^[155,156] Die Mn-C-Bindungslängen zu den Carbonylliganden sind im unsubstituierten Cymantren mit

1.772(2)-1.786(2) Å etwas kürzer. Auch die Mn-C-Abstände zum Cyclopentadienylring sind mit 2.120(2)-2.131(2) Å etwas kürzer als im Cymantrenderivat **27a**.

Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 483$ und zeigt die erwartete Abspaltungssequenz der acht Carbonylgruppen und weiterer Fragmente.

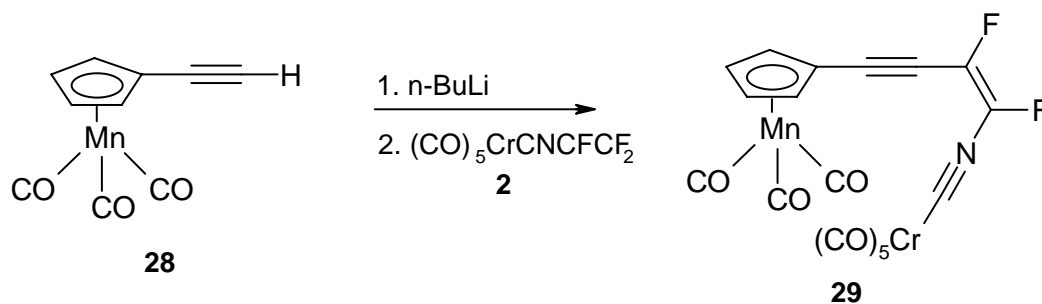
3.2.3.8 Ethynylcymantren – Verlängerung um eine C₂-Einheit

Zur Darstellung der um eine C₂-Einheit verlängerten Verbindung **29** bietet sich als Ausgangsstoff Ethynylcymantren^[152] **28** an, das durch STILLE-Kupplung aus Iodcymantren^[154] und Tributylstannylacetylen hergestellt werden kann (Schema 50). Die Synthese erfolgt unter Zugabe katalytischer Mengen an [PdCl₂(CH₃CN)₂] in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur. Nach chromatographischer Reinigung wird das Produkt **28** als gelbes Öl erhalten, das im Vergleich zum Cymantren zunehmend oxidationsempfindlich ist und sich schon nach kurzer Zeit dunkel färbt.



Schema 50: Darstellung von Ethynylcymantren **28**.

Die Verknüpfung mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** erfolgt über die Stufe des lithiierten Ethynylcymantrens. Die Deprotonierung des Acetylens stellt Literaturberichten zufolge kein Problem dar, u. a. kann Ethynylcymantren **28** mit Kaliumhydroxid in methanolischer Lösung unter Zugabe von *N*-Iodsuccinimid in sein Iodacetylderivat^[157] überführt werden oder wie z. B. bei TAMM^[158] und Mitarbeitern, die für die Lithiierung von Ethynylcymantren **28** *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran verwenden, um anschließend eine C-C-Knüpfungsreaktion mit einem Tropyliumkation zum Sesquifulvalenderivat durchzuführen.



Schema 51: Darstellung des Kupplungsprodukts **29**.

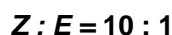
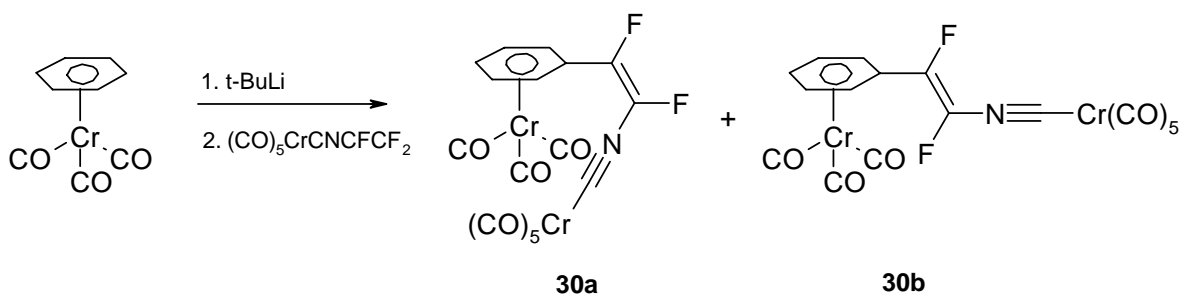
Als Lithierungsreagenz für das Ethynylcymantren **28** wurde hier *n*-Butyllithium in Diethylether verwendet (Schema 51). Die Reaktion wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Anschließend wurde der Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** als Lösung hinzugegeben. Nach einer kurzen Aufarbeitung durch Filtration über Kieselgel wurde das Reaktionsprodukt **29** dünnschichtchromatographisch gereinigt. Reste von unumgesetzten Ethynylcymantren **28** lassen sich auf diese Weise nicht vom gewünschten Produkt **29** trennen. Umkristallisation in Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte in einer Ausbeute von 16 % einen rotbraunen mikrokristallinen Feststoff. Der Grund für die vergleichsweise schlechten Ausbeuten scheint in der geringen Stabilität des Kupplungsprodukts **29** zu liegen.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak bei $m/z = 507$ und das für Carbonylkomplexe typische Abspaltungsmuster jeweils im Abstand einer bzw. mehrerer Carbonylgruppen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist zwei Singulets bei $\delta = -108.1$ und $\delta = -135.6$ ppm für das (*Z*)-Isomere **29a** auf. Anders als bei der Umsetzung mit dem unsubstituierten Cymantren, die ausschließlich zur Bildung des (*Z*)-Isomers **27a** führte, wird hier auch die Bildung vom entsprechenden (*E*)-Isomer **29b** beobachtet. Das Isomerenverhältnis entspricht **29a** (*Z*) : **29b** (*E*) = 20 : 3. Die eingeführte C_2 -Verlängerung scheint den Selektivitätseffekt abzuschwächen. Die *trans*-ständigen Fluoratome von **29b** weisen ^{19}F -chemische Verschiebungen bei $\delta = -127.1$ und $\delta = -145.2$ ppm auf. Die beiden Dubletts besitzen jeweils eine Kopplungskonstante von 128 Hz.

3.2.3.9 Chrombenzol-Derivat

η^6 -Aren-Komplexe am Tricarbonylchrom-Fragment finden breite Anwendung in der Anorganik aufgrund ihrer Zuverlässigkeit und dem praktischen Nutzen der Cr-Spezies in der organischen Synthese.

$(\eta^6\text{-Benzol})\text{tricarbonylchrom}$ ^[159] wurde mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lithiiert. Umsetzungen mit *n*-Butyllithium geben bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ das Butylderivat.^[160] Nach der Zugabe des Lithierungsreagenzes wird die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde gerührt. Hinzugefügtes Pentan soll im weiteren Verlauf der Reaktion die Löslichkeit der entstehenden Fluoridionen herabsetzen (s. o.). Die Reaktion mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** wird wieder in der Kälte durchgeführt (Schema 52). Das Reaktionsprodukt **30** kann säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Eluent gereinigt werden. Der zweikernige Chromkomplex **30** wurde mit einer Ausbeute von 83 % isoliert. Er kristallisiert in intensiv orangefarbenen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $152\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Die Konfigurationsisomere werden im Verhältnis **30a** (*Z*) : **30b** (*E*) = 10 : 1 gebildet.



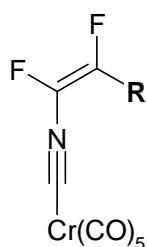
Schema 52: Darstellung des zweikernigen Isocyanidchromkomplexes **30**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets für das (*Z*)-Isomer **30a** bei $\delta = -112.1$ und $\delta = -137.3$ ppm. Die beiden Dubletts des (*E*)-Isomers **30b** befinden sich bei $\delta = -131.4$ und $\delta = -149.3$ ppm. Damit sind die δ_{F} -Werte der zum Benzolchromfragment benachbarten Fluoratome im Vergleich zu den übrigen zweikernigen Komplexen (Tabelle 16) etwas hochfeldverschoben, was auf eine höhere Elektronendichte

am Fluoratom und einen stärkeren elektronenschiebenden Effekt des Benzoltricarbonylchromrests hindeutet.

Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 493$. Außerdem wird wieder das charakteristische sukzessive Abspalten der acht Carbonylgruppen beobachtet.

3.2.3.10 Vergleich



	R	δ ((Z)-CF=CF-R)	δ ((Z)-CF=CF-R)	δ ((E)-CF=CF-R)	δ ((E)-CF=CF-R)
19		- 123.7	- 130.9	- 141.9	- 144.3 $^3J_{FF} = 122.5$
22		- 113.0	- 131.7 $^3J_{FF} = 4.8$	- 130.5	- 141.1 $^3J_{FF} = 127.8$
25		- 121.4	- 133.7	- 140.6	- 143.9 $^3J_{FF} = 123.5$
27		- 116.2	- 136.4	-	-
29		- 108.1	- 135.6	- 127.1	- 145.2 $^3J_{FF} = 128.0$
30		- 112.1	- 137.3	- 131.4	- 149.3 $^3J_{FF} = 123.0$

Tabelle 16: Vergleich der ^{19}F -chemischen Verschiebungen der synthetisierten Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe.

Der Vergleich der ^{19}F -chemischen Verschiebungen der zweikernigen Sandwich- und Halbsandwichkomplexe in Tabelle 16 zeigt die Unterschiedlichkeit der elektronischen Einflüsse, die die jeweiligen Substituenten auf die Elektronendichte an der Difluorethenylgruppe haben. Zunehmende Ladungsasymmetrie führt dabei zu einem größeren Bereich, den die δ_{F} -Werte der beiden Fluoratome jeweils einnehmen. Auffällig ist hier auch die Streuung der Beträge der Kopplungskonstanten für die $^3J_{\text{FF,trans}}$ -Kopplungen, die in dem Maße bei den anderen Komplexgruppen trotz Variation der Reste R nicht gefunden wurde.

Die Ferrocenylderivate **19a** und **19b** weisen die geringste Differenz in den chemischen Verschiebungen der beiden benachbarten Fluoratome im jeweiligen Isomer auf. Für das (*E*)-Isomer **19b** liegt die Differenz bei nur etwa 2.5 ppm. Für die analogen Ruthenocenylderivate **25a** und **25b** findet man ganz ähnliche Werte mit einem geringfügig größeren Verschiebungsbereich. Die größten Unterschiede für die δ_{F} -Werte der beiden Fluoratome finden sich für das Tricarbonylchrombenzol- **30** und das Ethinylcymentrenderivat **29** mit einem Bereich von über 25 ppm für die jeweilige (*Z*)-konfigurierte Verbindung.

Die Einführung einer C_2 -Verlängerung führt im Vergleich mit der nicht verlängerten Verbindung tendenziell zu einer Aufweitung und einem Tieffeldshift des δ_{F} -Bereichs.