

**Phosphor-substituierte Ferrocene  
als Proliganden in der  
Organoelement- und Komplex-Chemie**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Matthias Gawron

Referent: Prof. Dr. Klaus Jurkschat  
Korreferent: Prof. Dr. Carsten Strohmann



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Dezember 2015  
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund

unter der Leitung von

**HERRN PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT**

durchgeführt,

dem ich an dieser Stelle besonders für die interessante Aufgabenstellung,  
praktischen Anregungen und die Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit  
danke. Zudem möchte ich Ihm für zahlreiche Möglichkeiten des  
wissenschaftlichen Austausches auf Fachtagungen danken.

**HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN**

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.



Dem gesamten Arbeitskreis JURKSCHAT und allen Angestellten danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt den Kristallgraphen Frau DR. CHRISTINA DIETZ, Herrn DR. MICHAEL LUTTER und Herrn DR. THOMAS ZÖLLER für die gewissenhafte Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn PROF. DR. VIATCHESLAV JOUIKOV (Université de Rennes, Frankreich) danke ich für die DFT-Rechnungen und die cyclovoltammetrischen Messungen.

Herrn DR. ANDREW DUTHIE (Deakin University, Australien) danke ich für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen für die Aufnahme der NMR-Spektren, der ESI-MS-Spektren und der CHN-Elementaranalysen.

Ein spezieller Dank geht an Frau DR. CHRISTINA DIETZ für das Korrekturlesen.

Britta, Iran, Michael und Thomas danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und die vielen Laborgespräche. Bei M. SC. BASTIAN NAYYAR bedanke ich mich für die Zuarbeit im Labor.

Mein ganz besonderer Dank gilt Hazem. Danke Dir für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb der Uni. Das Leben dreht sich nicht immer nur um Chemie.

Zum Schluss gilt mein Dank Ulrike, die mich in jeder Hinsicht glücklich macht, an mich glaubt und mich immer zum richtigen Zeitpunkt ablenkt.



**Für meine Eltern**

*Dziękuję za wszystko, kocham was!*



<b>1. Einleitung</b> .....	1
1.2 Zielsetzung und Motivation .....	2
1.3 Literatur .....	3
<b>2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate</b>	
2.1 Einleitung .....	5
2.2 Charakterisierung der Molekülstrukturen der Organozinniodid-Derivate im Festkörper .....	8
2.2.1 Kristallographische Charakterisierung der Organozinniodid-Derivate <i>rac-3b</i> , <i>rac-4a/b</i> und <i>rac-5a</i> .....	8
2.2.2 Kristallographische Charakterisierung des Triorganostannyl-Salzes <i>rac-7</i> .....	16
2.3 Synthese neuer chiraler Ferrocen-Proliganden und deren Organozinn-Derivate .....	18
2.3.1 Synthese des Elektrophils CIP(O)PhOMe ( <i>R/S</i> ) <b>9</b> .....	18
2.3.2 Synthese der Ferrocen-Proliganden ( <i>R</i> ) <b>10</b> und ( <i>S</i> ) <b>10</b> .....	21
2.3.3 Darstellung neuer chiraler Organozinn-Derivate .....	22
2.4 Synthese und Charakterisierung des Diferrocenylphenylphosphanoxids ( <b>12</b> ) und seiner Organoelement-Derivate .....	28
2.4.1 Darstellung von Diferrocenylphenylphosphanoxid ( <b>12</b> ) .....	28
2.4.2 Darstellung von Bis(ferrocenyl)organoelement-Derivaten .....	30
2.5 Zusammenfassung und Ausblick .....	35
2.6 Experimenteller Teil .....	37
2.6.1 Allgemeines .....	37
2.6.2 Darstellung von Ferrocenylphenylphosphinsäurementhylester ( <i>R/S</i> ) <b>10</b> .....	37
2.6.3 Darstellung von 1-Triphenylzinn-Ferrocenyl-2-Phenylphosphinsäurementhylester ( <i>R<sub>P</sub>,S</i> ) <b>11</b> .....	39
2.6.4 Darstellung von Diferrocenylphenylphosphanoxid ( <b>12</b> ), Fc <sub>2</sub> P(O)Ph. ....	40
2.6.5 [2-(Dimethylsilanol)-ferrocenyl]-1-ferrocenylphenylphosphanoxid ( <i>rac-14</i> ), [2-(SiMe <sub>2</sub> OH)Fc]1-P(O)PhFc. ....	41
2.7 Daten der Kristallstrukturanalyse .....	43
2.8 Literatur .....	46

<b>3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate</b>	
3.1 Einleitung.....	49
3.2 Darstellung eines symmetrischen 1,3-P(O)-substituierten Ferrocenzangen-Proliganden .....	52
3.3 Darstellung des asymmetrischen Ferrocenzangen-Proliganden und seiner Chalkogene.....	57
3.4 Darstellung der Organozinn-Derivate des asymmetrischen Ferrocenzangen-Proliganden .....	63
3.5 Oxidation der Tetraorganozinn-P(III)-Derivate.....	69
3.6 Umsetzung des Ferrocenzangen-Proliganden <i>rac-20</i> mit SnCl <sub>2</sub> .....	75
3.7 Untersuchungen zur Funktionalisierung der Tetraorganozinn-Derivate .....	77
3.7.1 Umsetzung der Verbindung <i>rac-25</i> und <i>rac-26</i> mit Iod .....	77
3.7.2 Umsetzung der Verbindung <i>rac-23</i> mit Iod .....	82
3.7.3 Umsetzung mit <i>rac-27</i> mit Dimethylzinnchlorid, Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> .....	88
3.8 Zusammenfassung .....	90
3.9 Experimenteller Teil.....	92
3.9.1 Allgemeines .....	92
3.9.2 Darstellung von 1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonylferrocen ( <i>rac-16</i> ).....	93
3.9.3 Versuch zur <i>ortho</i> -Deprotonierung der Verbindung <i>rac-16</i> mittels LDA .....	93
3.9.4 Darstellung von 1-Bromo-2-diphenylphosphin-5-[(dimethyl)aminomethyl]-ferrocen ( <i>rac-20</i> ).....	94
3.9.5 1-Bromo-2-diphenylphosphonyl-5-[(dimethylamino)methyl]-ferrocen ( <i>rac-20a</i> ).....	95
3.9.6 Darstellung von 1-Bromo-2-diphenylthiophosphinoyl-5-[(dimethyl)aminomethyl]-ferrocen ( <i>rac-20b</i> ).....	96
3.9.7 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphin-1-triphenylstannyl-ferrocen ( <i>rac-23</i> ).....	97
3.9.8 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphin-1-trimethylstannyl-ferrocen ( <i>rac-24</i> ).....	98

3.9.9	Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphonyl-1-triphenylstannyl-ferrocen ( <i>rac-25</i> ).....	99
3.9.10	Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylthiophosphinoyl-1-triphenylstannyl-ferrocen ( <i>rac-26</i> ) ...	100
3.9.11	Darstellung von 5-[(dimethylamino)methyl]-2-diphenylthiophosphinoyl-1-trimethylstannyl-ferrocen ( <i>rac-27</i> ) ...	101
3.9.12	Darstellung von 5-[(dimethylammoniumiodid)methyl]-2-diphenylphosphonyl-1-diphenylstannylmonoiodid-ferrocen ( <i>rac-29</i> ).....	102
3.9.13	Umsetzung der Verbindung <i>rac-27</i> mit Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> .....	102
3.10	Daten der Kristallstrukturanalyse .....	103
3.11	Literatur.....	106
<b>4.</b>	<b>Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe</b>	
4.1	Einleitung .....	111
4.2	Darstellung der disubstituierten Ferrocenliganden <b>31</b> und <b>32</b> .....	113
4.2.1	Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2\text{-1,2}$ ( <b>31</b> ) .....	113
4.2.2	Darstellung von $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ( <b>32</b> ) .....	115
4.3	Metallkomplexe der Ferrocenliganden mit 3d-Elementen und Lanthanoiden .....	116
4.3.1	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,2</sup> mit FeCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> und ZnCl <sub>2</sub> .....	116
4.3.2	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> mit FeCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> und ZnCl <sub>2</sub> .....	120
4.3.3	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> mit CeCl <sub>3</sub> und HoCl <sub>3</sub> .....	123
4.4	Komplexierung von Sn(IV)- und Sn(II)-Derivaten.....	126
4.4.1	Einleitung zur Komplexierung von Sn(IV)- und Sn(II)-Derivaten .....	126
4.4.2	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,2</sup> mit SnCl <sub>2</sub> .....	128
4.4.3	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,2</sup> mit SnCl <sub>4</sub> · 2 THF .....	133
4.4.4	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> mit SnCl <sub>2</sub> .....	136
4.4.5	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> mit SnCl <sub>4</sub> · 2 THF.....	141
4.4.6	Umsetzung des Liganden <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> mit SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	144
4.5	Cyclovoltammetrische Messungen der Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe ....	148
4.6	DFT Berechnungen der Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe.....	153
4.7	Zusammenfassung.....	158

4.8	Experimentelles .....	160
4.8.1	Allgemeines .....	160
4.8.2	Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_{2-1,2}$ ( <b>31</b> , <b>fc<sup>1,2</sup></b> ) ....	161
4.8.3	Darstellung von $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ( <b>32</b> , <b>fc<sup>1,1'</sup></b> ) .....	162
4.8.4	Umsetzung von Ligand ( <b>fc<sup>1,2</sup></b> oder <b>fc<sup>1,1'</sup></b> ) mit $\text{MCl}_2$ (M = Fe, Co, Zn) .....	163
4.8.4.1	Generelle Arbeitsanweisung .....	163
4.8.4.2	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$ ( <b>33</b> ) .....	163
4.8.4.3	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$ ( <b>34</b> ) .....	163
4.8.4.4	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$ ( <b>35</b> ) .....	163
4.8.4.5	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2]$ ( <b>36</b> ) .....	164
4.8.4.6	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})\text{CoCl}_2]$ ( <b>37</b> ) .....	164
4.8.4.7	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2]$ ( <b>38</b> ) .....	164
4.8.4.8	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2][\text{HoCl}_4]$ ( <b>39</b> ) .....	165
4.8.5	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}]\text{SnCl}_3$ ( <b>41</b> ) .....	165
4.8.6	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ ( <b>42</b> ) .....	166
4.8.7	Darstellung von $\{[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\}$ ( <b>43</b> ) .....	167
4.8.8	Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ ( <b>44</b> ) .....	167
4.8.9	Darstellung von $\{[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]_n\}$ ( <b>45</b> ) .....	168
4.9	Daten der Kristallstrukturanalyse .....	169
4.10	Literaturverzeichnis .....	173
4.11	Anhang .....	179
<b>Lebenslauf</b>	.....	181
<b>Erklärung</b>	.....	183

Allgemeine Abkürzungen			
Å	Angström	h	Stunden
Ar	Aryl	E	Element
Cp	Cyclopentadienyl	X	Halogen
Fc	Ferrocen	RT	Raumtemperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	g	Gramm
<sup>n</sup> Bu	Butyl	mg	Miligramm
Et	Ethyl	mL	Mililiter
ME	Methyl	°	Grad
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl	°C	Grad Celsi
Ph	Phenyl	mmol	Milimol
LDA	Lithiumdiisopropylamid	min	Minuten
THF	Tetrahydrofuran	η	Haptizität
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	fc <sup>1,2</sup>	η <sup>5</sup> -CpFeη <sup>5</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> [P(O)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -1,2
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethylendiamin	fc <sup>1,1'</sup>	Fe[η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> P(O)(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
Abkürzungen für die Analytik			
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	δ	Chemische Verschiebung in ppm
MHz	Megahertz	<i>i</i>	<i>ipso</i>
ppm	Parts per Million	<i>o</i>	<i>ortho</i>
		<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante	<i>p</i>	<i>para</i>
Hz	Hertz	ESI	Elektrospray-Ionisation
s	Singulett	MS	Massenspektrometrie
d	Dublett	<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
t	Triplett	IR	Infrarot
m	Multiplett	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ν <sub>1/2</sub>	Halbwertsbreite	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation

Kristallographische Abkürzungen				
a, b, c	Gitterkonstanten	V		Volumen
e	Restelektronendichte	Z		Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
F	Streufaktor	$\alpha, \beta, \gamma$		Winkel der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	$\mu$		Absorptionskoeffizient
GooF	Goodness of Fit	$\rho_{\text{ber}}$		Dichte, berechnet
R1	Restwert	wR2		Gewichteter Restwert

### Angaben zur Strukturbestimmung

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an einem *Xcalibur S* Diffraktometer der Firma Oxford mit Graphit-monochromatisierter mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(2) K durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden SHELXS97<sup>[1]</sup> und sukzessive Differenzfouriersynthese. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Programms SHELXL97<sup>[2]</sup> verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography* entnommen.<sup>[3]</sup> Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond 3.0 erstellt.<sup>[4]</sup> Zu besserer Übersichtlichkeit der Molekülstrukturen im Festkörper wurden die Wasserstoffatome in den Abbildungen weggelassen.

[1] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.

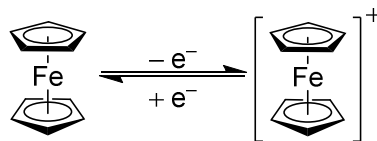
[2] Sheldrick, G. M. SHELXL97; University of Göttingen, Deutschland, **1997**.

[3] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**; Teil C.

[4] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

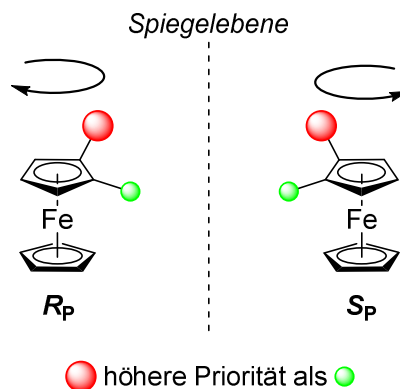
## 1. Einleitung

Das wohl bekannteste Metallocen in der Chemie ist das Ferrocen (Fc). Es wurde unabhängig voneinander durch KEALEY und PAUSON im Jahr 1951,<sup>[1]</sup> sowie 1952 durch MILLER *et al.*<sup>[2]</sup> dargestellt. Diese bedeutende metallorganische Verbindung besteht aus einem Eisen(II)atom, welches durch zwei Cyclopentadien-Ringe (Cp) koordiniert wird. Es besitzt eine hohe thermische als auch chemische Stabilität und lässt sich reversibel zum Ferrocenium-Ion oxidieren (Schema 1).



**Schema 1:** Reversible Oxidation des Ferrocens zum Ferrocenium-Ion.

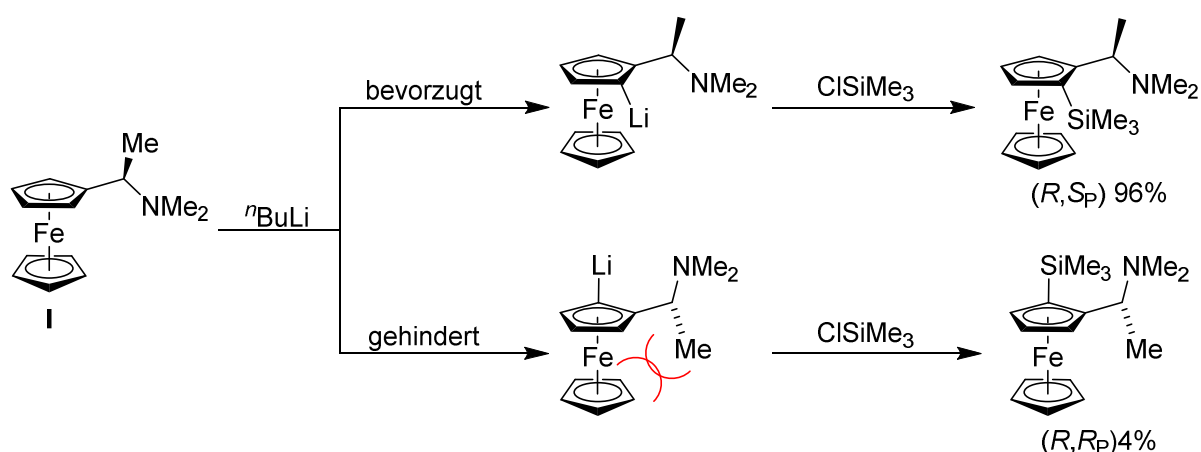
Alle seine Eigenschaften und die leichte Derivatisierbarkeit machen es zu einem wertvollen Baustein vor allem in der asymmetrischen Katalyse-Chemie, aber auch in vielen anderen chemischen Disziplinen.<sup>[3]</sup> Eins der wohl wichtigsten Merkmale von Ferrocen-Derivaten ist die planare Chiralität, welche auf dem Ferrocen-Rückgrat basiert. Zweifach- bzw. mehrfach-substituierte Ferrocen-Derivate besitzen diese (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Planare Chiralität von Ferrocen-Derivaten.

Das Ferrocen-Derivat wird hierbei von oben, entlang der C1-Asche, betrachtet. Nach der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention (CIP) werden die Prioritäten der Substituenten festgelegt und die Drehrichtung bestimmt. Ist diese im Uhrzeigersinn, besitzt das Ferrocen-Derivat die planare Chiralität **R<sub>p</sub>**. Ist diese gegen den Uhrzeigersinn, besitzt es die planare Chiralität **S<sub>p</sub>**.<sup>[4]</sup> Aufgrund dessen

lassen sich ausgehend von monosubstituierten Ferrocen-Proliganden *chirale* disubstituierte Ferrocen-Derivate, z. B. durch *ortho*-Lithiierung, darstellen. Diese finden Anwendung als Katalysatoren in einer Vielzahl enantioselektiver Reaktionen.<sup>[3a,3b,5]</sup> Der wohl bekannteste Vertreter der Monoferrocen-Proligand ist das [(1*R*)-(Dimethylamino)ethyl]-ferrocen (**I**), auch bekannt als Ugi-Amin, benannt nach I. K. Ugi. (Schema 2).



**Schema 2:** Enantioselektive Deprotonierung des Ugi-Amins **I**.

Durch die Deprotonierung des Ugi-Amins **I** mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan wird das Enantiomer mit der planaren Chiralität S<sub>P</sub> bevorzugt gebildet. Durch die enantioselektive Lithiierung dient dieses Ferrocen-Derivat als Grundbaustein zur Synthese neuer *chiraler* Ferrocen-Proliganden.<sup>[6]</sup>

### 1.2 Zielsetzung und Motivation

Der Arbeitskreis JURKSCHAT beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer Organometall-Verbindungen. Der Fokus liegt auf der intramolekularen Stabilisierung von Zinn(II)- und Zinn(IV)-Derivaten. Häufig erfolgt die Stabilisierung dieser Organozinn-Derivate durch P=O-koordinierende Zangenliganden<sup>[7]</sup> als auch durch monosubstituierte P(O)-Ferrocenliganden.<sup>[8,9]</sup> Somit lag der Fokus dieser Arbeit in der Untersuchung neuartiger P(O)R<sub>2</sub>-substituierter Ferrocen-Proliganden und ihrer Organometall-Verbindungen.

Im *Kapitel 2* wird die Darstellung neuer Ferrocen-Proliganden beschrieben. Des Weiteren werden diese zu ihren Organometall-Derivaten umgesetzt.

Im *Kapitel 3* wird das etablierte Zangenliganden-System, basierend auf dem Benzolring, auf das Ferrocenrückgrat übertragen und neuartige Organozinn-Derivate des Ferrocenzangen-Proliganden dargestellt.

Im *Kapitel 4* werden 1,2- als auch 1,1'-P(O)R<sub>2</sub>-disubstituierte Ferrocenliganden dargestellt. Diese wurden auf ihre Komplexierungseigenschaften gegenüber Metallverbindungen untersucht.

### 1.3 Literatur

- [1] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] a) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH Weinheim, Detuschland **1995**. b) Long, N. J. *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford, **1998**. b) Dai, L.-X.; Hou, X.-L. *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**. c) Philips, E. S., Ed. *Ferrocenes: Compounds, Properties & Applications (Chemical Engineering Methods and Thechnology)*, Nova Science, New York, **2011**. d) Arrayas, R. G.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715. e) Stefan. T.; Radovan, S. *Synthesis* **2015**, *47*, 1683–1695. f) Gerard; J.; Vessieres, A.; Top, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8802–8817. g) Ferrocene—Beauty and Function, *Organometallics* **2013**, *32*, 5623–5625. h) Steffen, P.; Unkelbach, C.; Christmann, M.; Hiller, W.; Strohmam, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836-9840.
- [4] a) Schlögel, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219-248. b) Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631.
- [5] a) Dai, L.-X.; Tu, T.; You, S.-L.; Deng, W.-P.; Hou, X.-L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659–667. b) Mamane, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1019–1029. c) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc.*

- Rev.* **2004**, *33*, 313–328. c) Beyer, C.; Böhme, U.; Pietzsch, C.; Roewer, G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 187–201. d) Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101–3118. e) Guiry, P. J.; Saunders, C. P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497–537. f) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313–328. g) Butt, N. A.; Liu, D.; Zhang, W. *Synlett* **2014**, *25*, 615–630. h) Toma, S.; Csizmadiova, J.; Meciarova, M.; Sebesta, R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16557–16579.
- [6] a) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393. b) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 371–372.
- [7] a) Wagner, M.; Lutter, M.; Dietz, C.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *12*, 2152–2158. b) Krabbe, S.; Wagner, M.; Loew, C.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Hoffmann, A.; Herres-Pawlis, S.; Lutter, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2014**, *33*, 4433–441. c) Piorr, B. *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund. d) Mansfeld, D.; Dietz, C.; Rueffer, T.; Ecorchard, P.; Georgi, C.; Lang, H.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Mehring, M. *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 193–208. e) Henn, M.; Deaky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211–223. f) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181–5187. g) Peveling, K.; Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 368–374. h) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031–1034. i) Peveling, K.; Henn, M.; Loew, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. j) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 3563–3571. k) Henn, M.; Jurkschat, K.; Ludwig, R.; Mehring, M.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2940–2947. l) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236.
- [8] Dietz, C.; Jouikov, V.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [9] Nienhaus, R. *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund.

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

### 2.1 Einleitung

Durch die Synthese und Aufklärung der Struktur von Ferrocen rückte das Interesse an der Verbindung und seinen Derivaten in den Fokus. Die ersten substituierten Ferrocen-Derivate wurden durch WHITING *et al.*<sup>[1]</sup> dargestellt. Die 1,1'-disubstituierten Derivate wurden durch Acylierung unter Friedel-Crafts Bedingungen erhalten. Durch die Umsetzung von Ferrocen mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde das 1,1'-Diacetylferrocenyl **I** erhalten. Dieses wurde durch Hypiodit oxidiert wodurch die Ferrocenylcarbonsäure **II** dargestellt wurde. Diese wurde in den Methyl ester **III** überführt (Abbildung 1).

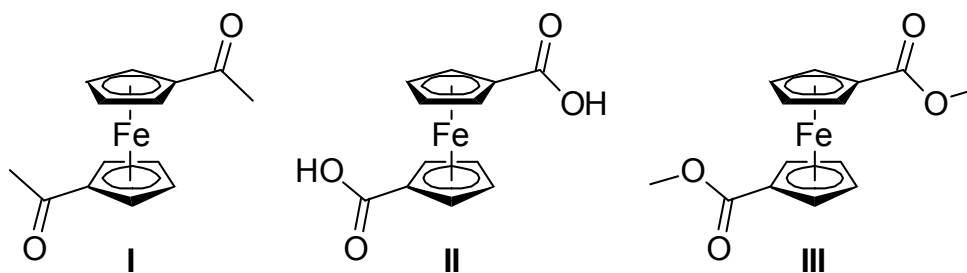


Abbildung 1: Erste substituierte Ferrocen-Derivate.<sup>[1]</sup>

Das erste Ferrocenylorganoelement-Derivat war das Triphenylsilylferrocen **IV**.<sup>[2]</sup> Es wurde durch Lithiierung von Ferrocen mit <sup>n</sup>BuLi in Ether und anschließender Zugabe von Triphenylchlorsilan erhalten. Dabei wurden das mono- und di-substituierte Derivat dargestellt. Durch anschließende fraktionierte Kristallisation wurde das Triphenylsilylferrocen **IV** isoliert. Die ersten Triorganostannylferrocene,<sup>[3]</sup> Triphenylstannyl- **V** und Tributylstannylferrocen **VI** wurden einige Jahre später dargestellt, ebenfalls durch die Umsetzung von lithiierten Ferrocen mit Triphenylzinnchlorid bzw. Tributylzinnchlorid (Abbildung 2).

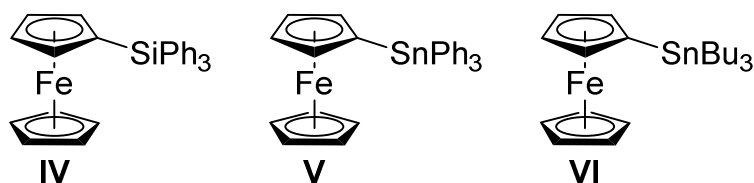


Abbildung 2: Erste Ferrocenylorganoelement-Derivate.<sup>[2,3]</sup>

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Zu diesem Zeitpunkt war die Deprotonierung von Ferrocen mit Alkylolithium-Reagenzien, gefolgt von der Umsetzung mit Elektrophilen, nicht selektiv, so dass stets neben den einfach- auch mehrfach-substituierte Ferrocen-Derivate erhalten wurden.

Diese Grundlagen ebneten den Weg für eine Vielzahl weiterer 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate. Ein wichtiges Augenmerk liegt dabei auf Donor substituierten Ferrocen-Proliganden, die eine gezielte Deprotonierung in *ortho*-Position ermöglichen. Der wohl einfachste und vielfach eingesetzte Donor-Ligand ist das *achirale* *N,N*-Dimethylferrocenylmethylamin **VII**.<sup>[4]</sup> Dieser lässt sich durch Alkylolithium-Verbindung gezielt in *ortho*-Position lithieren, da es durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff über eine Koordination des Lithiumatoms zu einer Präorganisation kommt. Es erfolgt eine Deprotonierung und die lithiierte Spezies kann mit einer Vielzahl von Elektrophilen umgesetzt werden (Abbildung 3).

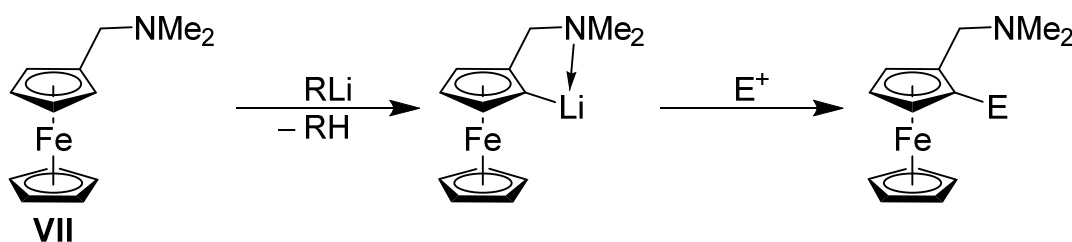
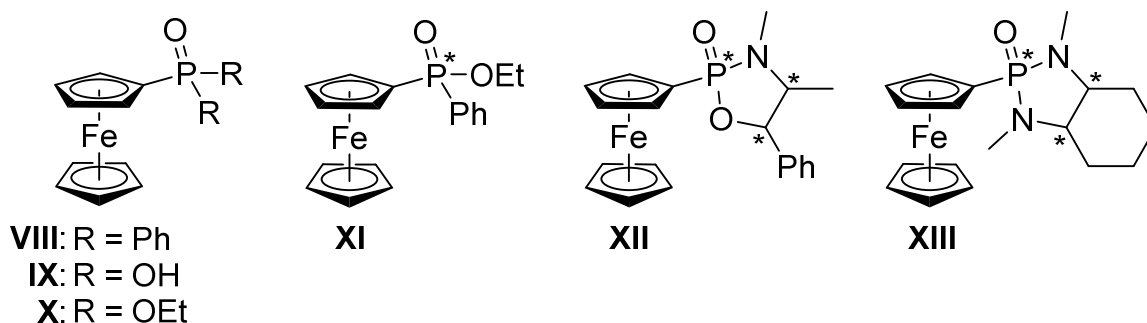


Abbildung 3: *ortho* dirigierte Metallierung.<sup>[4]</sup>

Durch die leichte Zugänglichkeit 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate finden sich viele Organoelement-Verbindungen in der Literatur. Beispielhaft zu nennen sind hier einige Ferrocenylorganoelement-Derivate mit E = SiMe<sub>3</sub><sup>[5]</sup>, SnMe<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, HgCl<sup>[7]</sup>, GeClMe<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, PdCl(PPh<sub>3</sub>)<sup>[9]</sup>. Dabei findet eine intramolekulare Stabilisierung des Metallatoms durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff statt. Somit lassen sich Organoelement-Derivate in unterschiedlichsten Oxidationsstufen synthetisieren und empfindliche Organoelement-Verbindungen stabilisieren.

Ein weiterer wichtiger Vertreter der Ferrocen Donor-Liganden sind Phosphor(V)-substituierte Ferrocen-Derivate des Typs FcP(O)R<sub>2</sub>. Dabei ist das Phosphoratom direkt an den Cp-Ring gebunden und die Koordination findet durch ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms statt. Einige repräsentative *achirale* als auch *chirale* Liganden sind in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Monoferrocenliganden des Typs  $\text{FcP}(\text{O})\text{R}_2$ .<sup>[10-16]</sup>

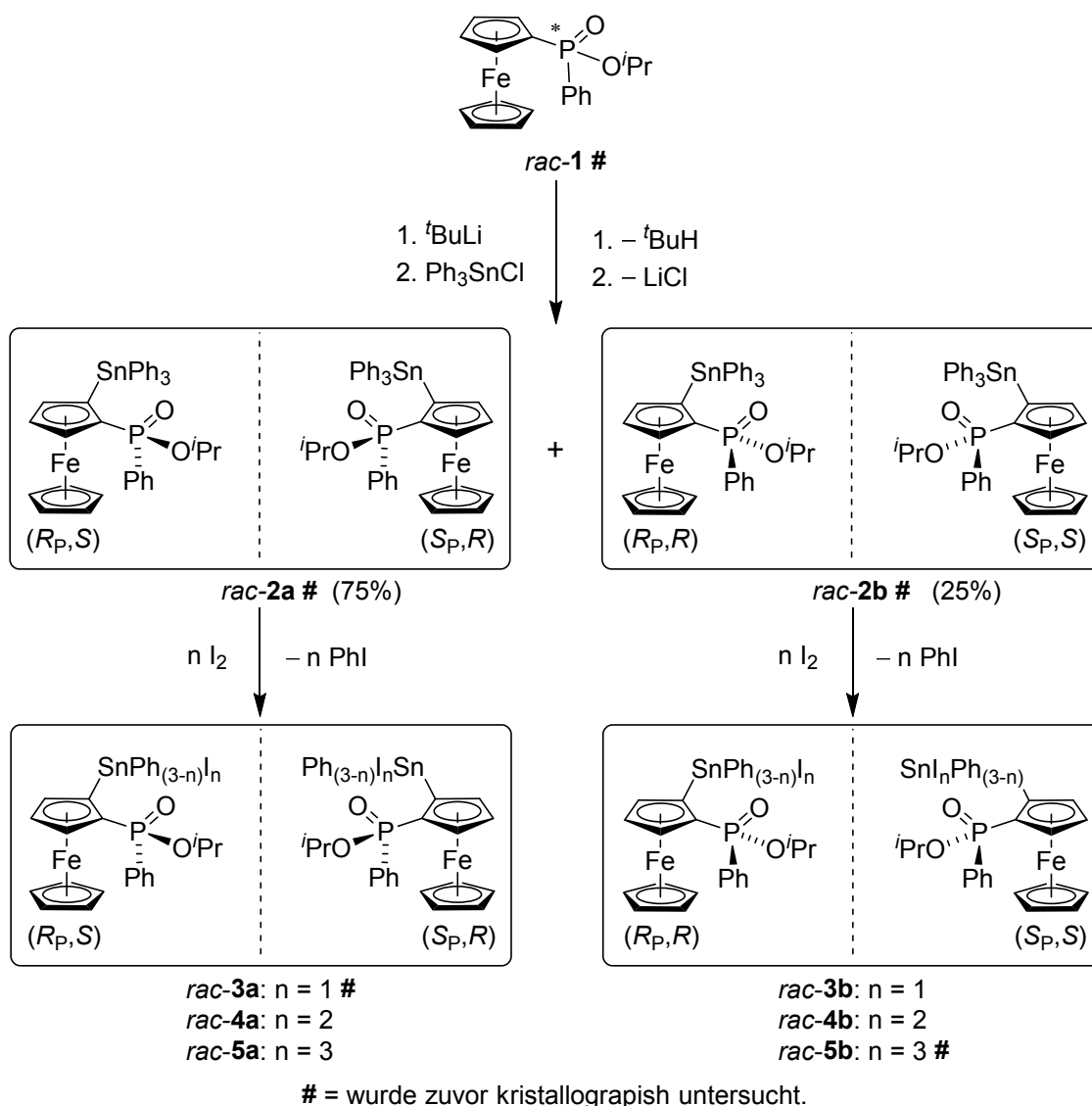
Der erste Ligand dieser Klasse war das Diphenylferrocenylphosphanoxid **VIII** (dppfO), dargestellt durch SNEAD *et al.*<sup>[10]</sup> Dieser Proligand lässt sich selektiv durch eine *chirale* Hilfsbase deprotonieren. Durch anschließendes Umsetzen der lithiierten Spezies mit Trimethylchlorsilan wurde das Silylferrocenyl-Derivat mit einem Enantiomerenüberschuss von 54% ee erhalten.<sup>[11]</sup> Die weiteren *achiralen* Vertreter, wie die Ferrocenylphosphonsäure **IX** und der Ferrocenylphosphanester **X**, wurden lediglich auf ihre Komplexierungseigenschaften gegenüber *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[12]</sup> bzw.  $\text{ZnCl}_2$ <sup>[13]</sup> untersucht. Der *chirale* Phosphanester **XI** wurde durch OMS *et al.* dargestellt und anschließend durch die Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ , Trimethylsilylbromid, gefolgt durch Hydrolyse zur Ferrocenylphosphonsäure **IX** umgewandelt. Dieser wurde mit den Metallnitratsalzen von Zink, Cadmium und Mangan umgesetzt und dessen Komplexe untersucht.<sup>[14]</sup>

Die beiden *chiralen*  $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ -substituierten Ferrocen-Proliganden **XII** und **XIII** veranschaulichen das Potential dieser Liganden-Klasse in der selektiven Deprotonierung und der Verfügbarkeit 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate. XIAO *et al.* zeigten, dass sich das Ferrocenyl-oxazaphospholidinoxid **XII** selektiv mit  ${}^t\text{BuLi}$  deprotonieren lässt und durch die Zugabe von Trimethylchlorsilan wurde das 1,2-disubstituierte Silyl-Derivat in einem Diastereomerenverhältnis von 99:1 erhalten.<sup>[15]</sup> Das im eigenen Arbeitskreis dargestellte Ferrocenylphosphondiamid **XIII** erwies sich gleichermaßen als ausgezeichneter Ligand mit seiner *ortho*-dirigierenden Gruppe. Der Ligand wurde durch  ${}^t\text{BuLi}$  /  ${}^t\text{BuOK}$  deprotoniert und durch die Zugabe von Triphenylzinnchlorid wurde das Zinn-Derivat in einem Diastereomerenverhältnis von 88:12 erhalten.<sup>[16]</sup>

## 2.2 Charakterisierung der Molekülstrukturen der Organozinniodid-Derivate im Festkörper

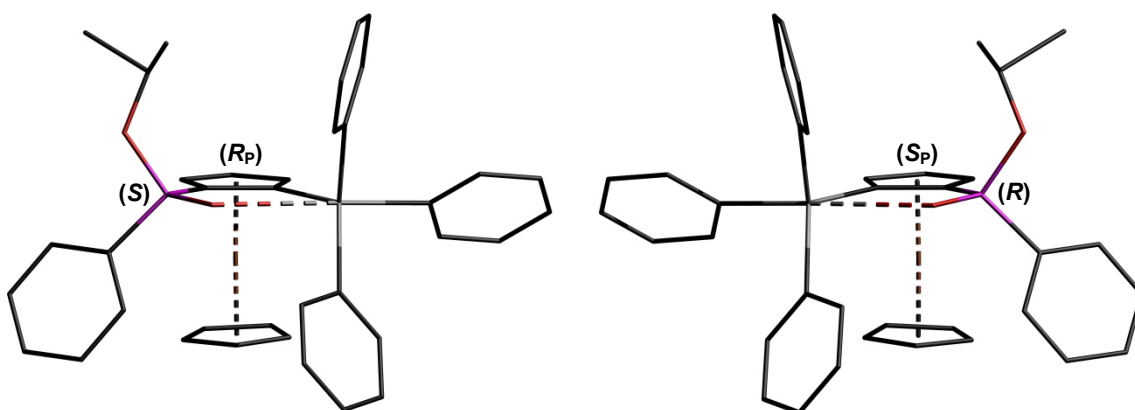
### 2.2.1 Kristallographische Charakterisierung der Organozinniodid-Derivate *rac-3b*, *rac-4a/b* und *rac-5a*

Der *chirale* Ferrocen-Proligand Ferrocenylphenylphosphinsäureisopropylester (*rac-1*) sowie seine racemischen Organozinn(IV)-Derivate (*rac-2a* & *rac-2b*) bzw. racemischen Organozinniodid-Derivate (*rac-3a/b* – *rac-5a/b*) wurden in einer früheren Arbeit<sup>[17]</sup> erfolgreich dargestellt und mittels *state of the art analysis* charakterisiert. Jedoch wurden nur einige der Verbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper untersucht (Schema 1).



**Schema 1:** Übersicht der Organozinn- und Organozinniodid-Derivate.

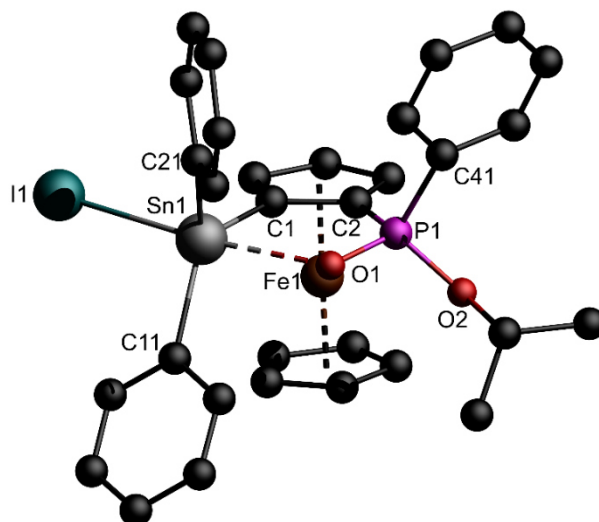
Die Verbindung *rac-1* besitzt ein Chiralitätszentrum am Phosphoratom und liegt als racemisches Gemisch vor. Durch Lithiierung in *ortho*-Position und anschließender Zugabe von Triphenylzinnchlorid,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , wurden die vier möglichen Organozinn-Isomere erhalten. Jeweils zwei Isomere bilden ein Enantiomerenpaar, welche sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Sie sind diastereomer zum jeweiligen anderen Enantiomerenpaar. Das racemische Organozinn-Derivat *rac-2a* wird im Verhältnis von 3 : 1 gegenüber der Verbindung *rac-2b* bevorzugt gebildet. Es ist festzuhalten, dass bei dem bevorzugt gebildeten Enantiomerenpaar *rac-2a* die Isopropoxygruppe ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ) am Phosphoratom oberhalb der Cp-Ringebene des Ferrocens liegt und die Phenylgruppe in Richtung des Ferrocengerüsts ragt. Dadurch lässt sich schlussfolgern, dass die Regioselektivität auf dem höheren sterischen Anspruch der Isopropoxygruppe im Vergleich zur Phenylgruppe beruht (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der bevorzugt gebildeten Isomere (Bild und Spiegelbild) des Organozinn-Derivates *rac-2a*.

Die Verbindungen *rac-2a* und *rac-2b* wurden mit Hilfe von Säulenchromatographie auf Kieselgel getrennt und anschließend mit Iod derivatisiert. Die racemischen Organozinniodid-Derivate *rac-3b*, *rac-4a*, *rac-4b* und *rac-5a* wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper untersucht und mit den bisher bekannten Strukturen im Festkörper verglichen. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung *rac-3b* ist in Abbildung 6 dargestellt. Geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen aus einer Dichlormethan-Lösung von der Verbindung *rac-3b*

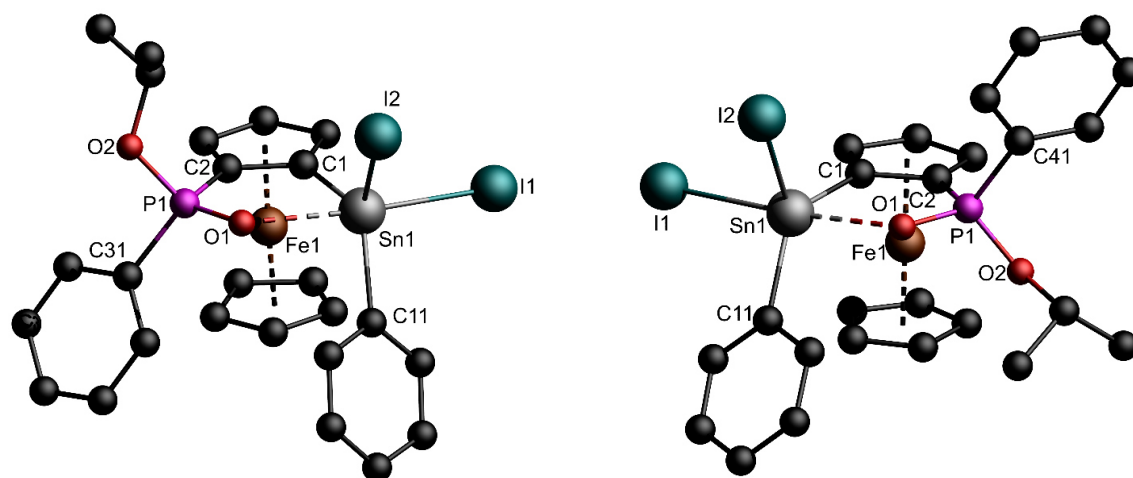
erhalten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-3b*.

Das Triorganozinniodid *rac-3b* kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden. Das Zinnatom ist [4+1] koordiniert und besitzt eine stark verzerrte trigonale bipyramidale Anordnung, die geometrische Güte beträgt  $\Delta\Sigma(\theta)$   $63.88^\circ$ .<sup>[18]</sup> Die Atome C(1), C(11) und C(21) besetzen die äquatoriale Ebene und die axialen Positionen werden durch die Atome O(1) und I(1) besetzt. Der O(1)–Sn(1)–I(1)-Winkel beträgt  $174.14(11)^\circ$ . Das Zinnatom Sn(1) ist um  $0.27 \text{ \AA}$  aus der trigonalen aufgespannten Ebene hin zum Iodatome I(1) versetzt. Der intramolekulare Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt  $2.415(4) \text{ \AA}$ . Dieser ist um  $0.285 \text{ \AA}$  länger als die Summe der kovalenten Radien von Zinn ( $1.39 \text{ \AA}$ ) und Sauerstoff ( $0.66 \text{ \AA}$ ) (Sn–O  $2.05 \text{ \AA}$ ).<sup>[19]</sup> Ähnliche intramolekulare Sn–O-Abstände wurden für die Organozinnmonoiodid-Derivate  $\text{IMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$  [Sn–O  $2.386(2) \text{ \AA}$ ]<sup>[20]</sup> und  $\text{FcP(O)(DMCDA)SnIPh}_2$  [Sn–O  $2.359(3) \text{ \AA}$ ] beobachtet.<sup>[16]</sup> Die intramolekulare O→Sn-Koordination hat einen Einfluss auf die Sn(1)–I(1)-Bindung. Mit einem Abstand von  $2.8417(6) \text{ \AA}$  ist die Sn–I-Bindung länger als die Summe der kovalenten Radien von Zinn ( $1.40 \text{ \AA}$ ) und Iod ( $1.33 \text{ \AA}$ ).<sup>[19]</sup> Dieser Abstand ist deutlich länger im Vergleich zu Triphenylzinniodid,  $\text{Ph}_3\text{SnI}$ , indem das Zinnatom nicht intramolekular koordiniert wird [Sn–I  $2.752(2) \text{ \AA}$ ].<sup>[21]</sup> Eine Aufweitung der Sn–I-Bindung wurde auch für die Verbindung  $\text{IMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$  [Sn–I  $2.9363(4) \text{ \AA}$ ]<sup>[20]</sup> beobachtet.

Die Molekülstrukturen im Festkörper der racemischen Diorganozinn(II)-diiodid-Derivate *rac-4a* und *rac-4b* sind in Abbildung 7 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



**Abbildung 7:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-4a* (links) und *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (rechts).

Die Struktur im Festkörper der Verbindung *rac-4a* wurde als Inversionszwilling verfeinert. Die Hauptdomäne ist zu 68% vorhanden, die Nebendomäne zu 32%. Das Zinnatom ist in beiden Fällen [4+1] koordiniert und besitzt eine stark verzerrte trigonale bipyramidale Anordnung, die geometrische Güte beträgt  $\Delta\Sigma(\theta)$  60.41° für *rac-4a* und 66.82° für *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Atome C(1), C(11) und I(2) besetzen die äquatoriale Ebene und die axialen Positionen werden durch die Atome O(1) und I(1) besetzt. Der O(1)–Sn(1)–I(1)-Winkel beträgt 172.76(14)° für *rac-4a* und 173.73(10)° für *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Der intramolekulare Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt 2.425(6) Å für *rac-4a* und 2.353(4) Å für *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen O→Sn hat wiederum einen Einfluss auf die Sn(1)–I(1)-Bindung. Es zeigt sich, dass das axiale Iodatom I(1) am Zinnatom einen deutlich längeren Bindungsabstand besitzt als das äquatorial gebundene Iodatom I(2). Mit einem Abstand von 2.8010(8) Å ist die Sn(1)–I(1)-Bindung um ca. 0.1 Å länger als die Sn(1)–I(2)-Bindung [2.7096(8) Å] für *rac-4a*. Für die Verbindung *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden Abstände von 2.8286(6) Å Sn(1)–I(1) und 2.7284(6) Å Sn(1)–I(2) beobachtet.



Der Vergleich der Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen *rac-2a/b* – *rac-5a/b* weist folgende Tendenzen auf (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Vergleich einzelner Parameter aus den Molekülstrukturen.

		$\Delta\Sigma(\theta)$ [°]	Sn(1)–O(1) [Å]	Sn(1)–I(1) [Å]
<b>FcSnPh<sub>3</sub></b>	<i>rac-2a</i> <sup>#</sup>	35.6	2.937(4)	
	<i>rac-2b</i> <sup>#</sup>	31.2	2.889(2)	
<b>FcSnPh<sub>2</sub>I</b>	<i>rac-3a</i> <sup>#</sup>	64.6	2.416(5)	2.8216(9)
	<i>rac-3b</i>	63.9	2.415(4)	2.8417(6)
<b>FcSnPhI<sub>2</sub></b>	<i>rac-4a</i>	60.4	2.425(6)	2.8010(8)
	<i>rac-4b</i>	66.8	2.353(4)	2.8286(6)
<b>FcSnI<sub>3</sub></b>	<i>rac-5a</i>	65.7	2.300(3)	2.8188(5)
	<i>rac-5b</i> <sup>#</sup>	64.5	2.319(9)	2.8016(17)

<sup>#</sup> wurde in der vorherigen Arbeit kristallographisch beschrieben<sup>[17]</sup>

Der intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Abstand wird mit zunehmender Funktionalisierung des Zinnatoms durch Iod kürzer. Der längste Sn(1)–O(1)-Abstand wird für das Tetraorganozinn-Derivat *rac-2a* mit 2.937(4) Å und der kürzeste für das Triiodostannan *rac-5a* mit 2.300(3) Å beobachtet. Es ist festzuhalten, dass der Sn–O-Abstand durch die Monofunktionalisierung des Zinnatoms um ca. 0.5 Å kürzer wird und die weitere Funktionalisierung mit zwei bzw. drei Äquivalenten Iod nur noch einen geringfügigen Einfluss auf die Bindungslänge hat.

Des Weiteren erfolgt die erste Abspaltung der Phenylgruppe des Zinnatoms durch Iod in *trans*-Stellung zum Sauerstoff Atom O(1). Die intramolekulare Sauerstoff-Zinn-Wechselwirkung übt einen *trans*-Einfluss auf die axiale Sn–C-Bindung aus. Durch Zugabe eines zweiten Äquivalentes Iod wird die Phenylgruppe abgespalten, die oberhalb des substituierten Cp-Rings liegt. In Folge des *trans*-Einflusses wird eine Streckung der Sn(1)–I(1)-Bindung in allen Organozinniodid-Derivaten beobachtet.

Durch die zunehmende Funktionalisierung steigt der ionogene Charakter der Sn–I-Bindung an. Dieser Befund spiegelt sich am deutlichsten in den Organozinniodid-Derivaten *rac-3b* bis *rac-5b* wider. Durch die Zunahme des

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

---

ionogenen Bindungsanteils verkürzt sich der axiale Sn(1)–I(1)-Abstand von 2.8417(6) Å (*rac-3b*) auf 2.8016(17) Å (*rac-5b*). Die geometrische Güte der Derivate zeigt, dass das Zinnatom der Tetraorganozinn-Derivate *rac-2a/b* eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie einnimmt, wohin gegen die Organozinniodid-Derivate *rac-3a/b* bis *rac-5a/b* eine verzerrte trigonale bipyramidale Anordnung um das Zinnatom aufweisen.

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

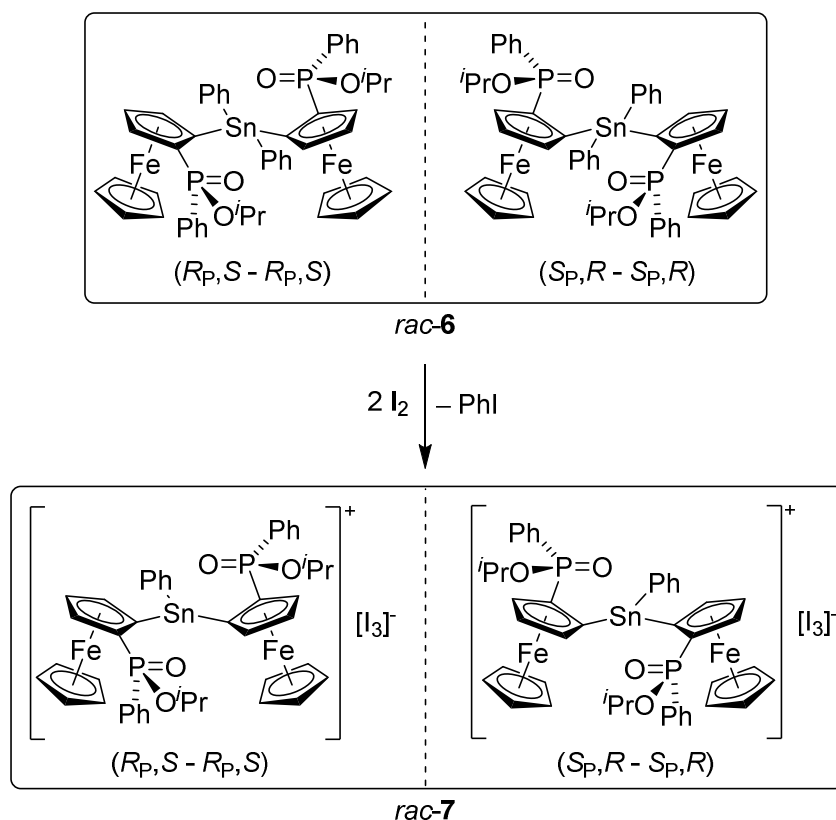
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen *rac-3b*, *rac-4a/b* und *rac-5a*.

	<i>rac-3b</i>	<i>rac-4a</i>	<i>rac-4b</i>	<i>rac-5a</i>		<i>rac-3b</i>	<i>rac-4a</i>	<i>rac-4b</i>	<i>rac-5a</i>
	X(1) = C(41)	X(1) = C(31)	X(1)= C(41)	X(1) = C(11)		X(1) = C(41)	X(1) = C(31)	X(1) = C(41)	X(1)=C(11)
	X(2) = C(11)	X(2) = C(11)	X(2)=C(11)	X(2) = I(2)		X(2) = C(11)	X(2) = C(11)	X(2) = C(11)	X(2)=I(2)
	X(3) = C(21)	X(3) = I(2)	X(3)=I(2)	X(3) = I(3)		X(3) = C(21)	X(3) = I(2)	X(3) = I(2)	X(3)=I(3)
P(1)–O(1)	1.508(4)	1.495(6)	1.511(4)	1.500(3)	O(1)–P(1)–O(2)	115.4(2)	116.1(4)	116.4(3)	115.48(19)
P(1)–O(2)	1.570(4)	1.578(6)	1.571(5)	1.567(3)	O(1)–P(1)–C(2)	107.1(2)	106.1(4)	106.3(3)	104.7(2)
P(1)–C(2)	1.770(6)	1.760(9)	1.770(6)	1.762(5)	O(1)–P(1)–X(1)	110.4(3)	112.0(4)	110.8(3)	112.9(2)
P(1)–X(1)	1.790(6)	1.793(9)	1.795(6)	1.781(5)	O(2)–P(1)–C(2)	106.2(2)	107.8(4)	104.6(3)	110.1(2)
Sn(1)–C(1)	2.126(6)	2.133(8)	2.115(6)	2.114(5)	O(2)–P(1)–X(1)	106.4(2)	101.1(4)	107.3(3)	101.0(2)
Sn(1)–I(1)	2.8417(6)	2.8010(8)	2.8286(6)	2.8188(5)	C(2)–P(1)–X(1)	111.4(3)	113.8(4)	111.4(3)	112.8(2)
Sn(1)–X(2)	2.156(6)	2.162(9)	2.145(6)	2.6961(5)	C(1)–Sn(1)–I(1)	94.65(14)	95.1(2)	94.71(16)	96.13(14)
Sn(1)–X(3)	2.142(6)	2.7096(8)	2.7284(6)	2.6810(5)	C(1)–Sn(1)–O(1)	78.49(17)	77.7(3)	79.25(19)	79.47(16)
Sn(1)–O(1)	2.415(4)	2.425(6)	2.353(4)	2.300(3)	C(1)–Sn(1)–X(2)	124.9(2)	125.4(3)	130.3(2)	126.29(13)
					C(1)–Sn(1)–X(3)	114.5(2)	118.5(2)	114.17(16)	116.06(12)
					O(1)–Sn(1)–I(1)	172.76(9)	172.76(14)	173.73(10)	169.59(8)
					O(1)–Sn(1)–X(2)	86.8(2)	85.9(3)	86.6(2)	81.83(8)
					O(1)–Sn(1)–X(3)	83.33(17)	83.31(14)	85.10(11)	89.64(8)
					I(1)–Sn(1)–X(2)	99.17(18)	98.6(2)	98.66(17)	93.453(16)
					I(1)–Sn(1)–X(3)	97.60(14)	100.29(3)	95.99(2)	100.759(16)
					X(2)–Sn(1)–X(3)	115.9(2)	110.5(2)	111.65(16)	113.661(16)

### 2.2.2 Kristallographische Charakterisierung des Triorganostannyl-Salzes *rac-7*

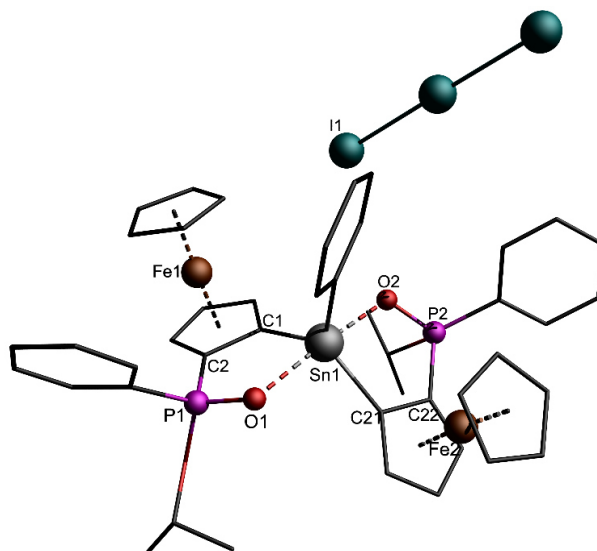
Die Umsetzung des racemischen Bisferrocenorganozinn-Derivates *rac-6* mit elementarem Iod führte zur Bildung des Triorganostannyl-Salzes *rac-7*.<sup>[17]</sup> Dieses wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper untersucht. Es zeigte sich, dass es bei der Umsetzung der Verbindung *rac-6* mit zwei äquivalenten elementarem Iod nicht zur Abspaltung beider Phenylgruppen kommt, wie es für die Organozinniodid-Derivate *rac-3a/b* bis *rac-5a/b* beobachtet wurde. Stattdessen wurde ausschließlich das Triorganostannyl-Salz *rac-7* in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten (Schema 2).

Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von RAVENSCROFT und ROBERTS<sup>[22]</sup> bei der Reaktion von  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnPh}$  mit elementarem Iod und von DOSTÁL *et al.*<sup>[23]</sup> bei der Reaktion von  $2,6-(t\text{BuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnPh}_2\text{I}$  mit elementarem Iod gemacht. Sie zeigten, dass durch intramolekulare Stabilisierung des Zinnatoms die Abspaltung einer zweiten Phenylgruppe durch Iod wesentlich langsamer verläuft und die Organozinn-Verbindung des Typs  $[\text{R}_3\text{Sn}]^+[\text{I}_3]^-$  gebildet wird.



**Schema 2:** Darstellung des Zinn(IV)-Kations *rac-7*.

Geeignete Einkristalle des Dichlormethan-Solvats  $rac\text{-}7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden durch langsames Verdampfen aus einer Dichlormethan-Lösung der Verbindung  $rac\text{-}7$  erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung  $rac\text{-}7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist in Abbildung 9 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $rac\text{-}7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde aus Gründen der Übersicht ausgelassen.

Das Bisferrocenzinnsalz  $rac\text{-}7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit acht Formaleinheiten pro Elementarzelle. Das Zinnatom Sn(1) ist pentakoordiniert und besitzt eine trigonale bipyramidale Anordnung (geometrische Güte  $\Delta\Sigma(\theta)$  89.9°). Dabei besetzen die Atome C(1), C(11) und C(21) die äquatoriale Ebene und die Atome O(1) und O(2), welche das Zinnatom intramolekular stabilisieren, die axialen Positionen. Der O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel beträgt 172.3(3)°. Der intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Abstand beträgt 2.217(7) Å für Sn(1)–O(1) und 2.219(7) Å für Sn(1)–O(2). Dieser ist kürzer im Vergleich zu der Ausgangsverbindung  $rac\text{-}6$  mit einem Abstand von Sn–O 3.034(3) Å. Außerdem ist der intramolekulare Sn–O-Abstand des Zinn(IV)-Salzes  $rac\text{-}7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kürzer als der für das einfach stabilisierte Zinnatom der Verbindung  $rac\text{-}5a$  [Sn(1)–O(1) 2.300(3) Å]. Ähnliche Zinn-Sauerstoff-Abstände für Zinn(IV)-kationische Verbindungen wurden für  $[(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Ph}_2\text{AsO})_3][\text{BPh}_4]^{[24]}$  [Sn–O 2.205(5) Å / 2.219(5) Å] und für  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{hmpa})_2][(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]^{[25]}$  [Sn–O 2.213(2) Å / 2.206(2) Å] gefunden.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung *rac-7* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

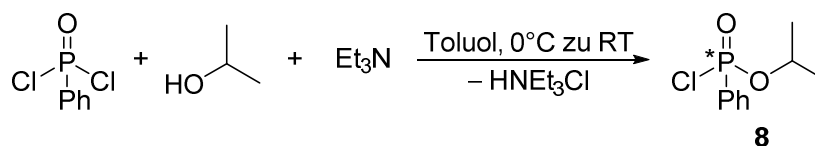
I(1)–I(2)	2.985(8)	I(3)–I(2)–I(1)	178.94(14)
I(2)–I(3)	2.901(5)	O(1)–P(1)–O(3)	115.7(5)
P(1)–O(1)	1.506(8)	O(1)–P(1)–C(2)	107.3(5)
P(1)–O(3)	1.578(11)	O(1)–P(1)–C(31)	109.6(5)
P(1)–C(2)	1.781(13)	O(3)–P(1)–C(2)	102.2(6)
P(1)–C(31)	1.768(8)	O(3)–P(1)–C(31)	108.3(5)
P(2)–O(2)	1.504(8)	C(2)–P(1)–C(31)	113.8(6)
P(2)–O(4)	1.577(9)	O(2)–P(2)–O(4)	113.0(5)
P(2)–C(22)	1.753(12)	O(2)–P(2)–C(22)	106.5(5)
P(2)–C(41)	1.770(7)	O(2)–P(2)–C(41)	112.6(5)
Sn(1)–C(1)	2.086(13)	O(4)–P(2)–C(22)	109.1(6)
Sn(1)–C(11)	2.106(7)	O(4)–P(2)–C(41)	101.4(4)
Sn(1)–C(21)	2.100(13)	C(22)–P(2)–C(41)	114.3(5)
Sn(1)–O(1)	2.217(7)	C(1)–Sn(1)–O(1)	83.0(4)
Sn(1)–O(2)	2.219(7)	C(1)–Sn(1)–O(2)	93.8(4)
Sn(1)–I(1)	5.509(5)	C(1)–Sn(1)–C(21)	120.8(5)
		C(1)–Sn(1)–C(11)	119.1(4)
		C(11)–Sn(1)–O(1)	94.0(3)
		C(11)–Sn(1)–O(2)	93.7(3)
		C(21)–Sn(1)–O(1)	93.1(4)
		C(21)–Sn(1)–O(2)	82.5(4)
		C(21)–Sn(1)–C(11)	120.1(4)
		O(1)–Sn(1)–O(2)	172.3(3)

## 2.3 Synthese neuer chiraler Ferrocen-Proliganden und deren Organozinn-Derivate

### 2.3.1 Synthese des Elektrophils CIP(O)PhOMen (*R/S*)<sub>9</sub>

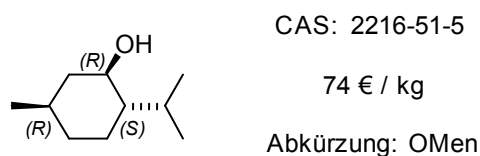
Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, liegt der Ferrocen-Proligand *rac-1* als racemisches Gemisch vor. Der Grund hierfür liegt in der nicht stereoselektiven Synthese des Elektrophils, Phenylphosphonsäureisopropylesterchlorid (**8**). Die

Umsetzung von Dichlorophenylphosphanoxid mit Isopropanol führte zur Bildung des racemischen Phosphonsäureesterchlorid **8** (Schema 3).



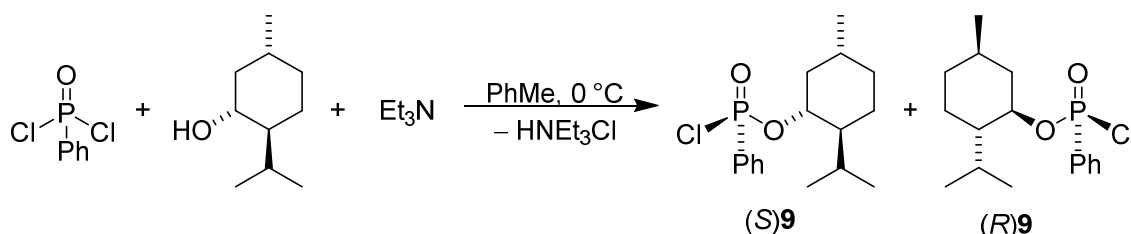
**Schema 3:** Synthese des racemischen Elektrophils **8**.

Dies hat zur Folge, dass die darauffolgenden Produkte stets als racemische Produkte gebildet wurden. Um die Bildung eines racemischen Produktes unter der Verwendung derselben Syntheseroute zu umgehen, wurde ein *chiraler* Alkohol eingesetzt. Dadurch kommt es bei der Säure-Base Reaktion zur Bildung von Diastereomeren, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden und sich gegebenenfalls trennen lassen. L-Menthol (1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol) ist ein monocyclischer Monoterpenalkohol, der enantiomerenrein und kostengünstig verfügbar ist (Abbildung 10). Zudem wird der sterische Anspruch durch die Mentholgruppe im Vergleich zur Isopropoxygruppe der Verbindung *rac-1* erhöht.



**Abbildung 10:** L-Menthol.

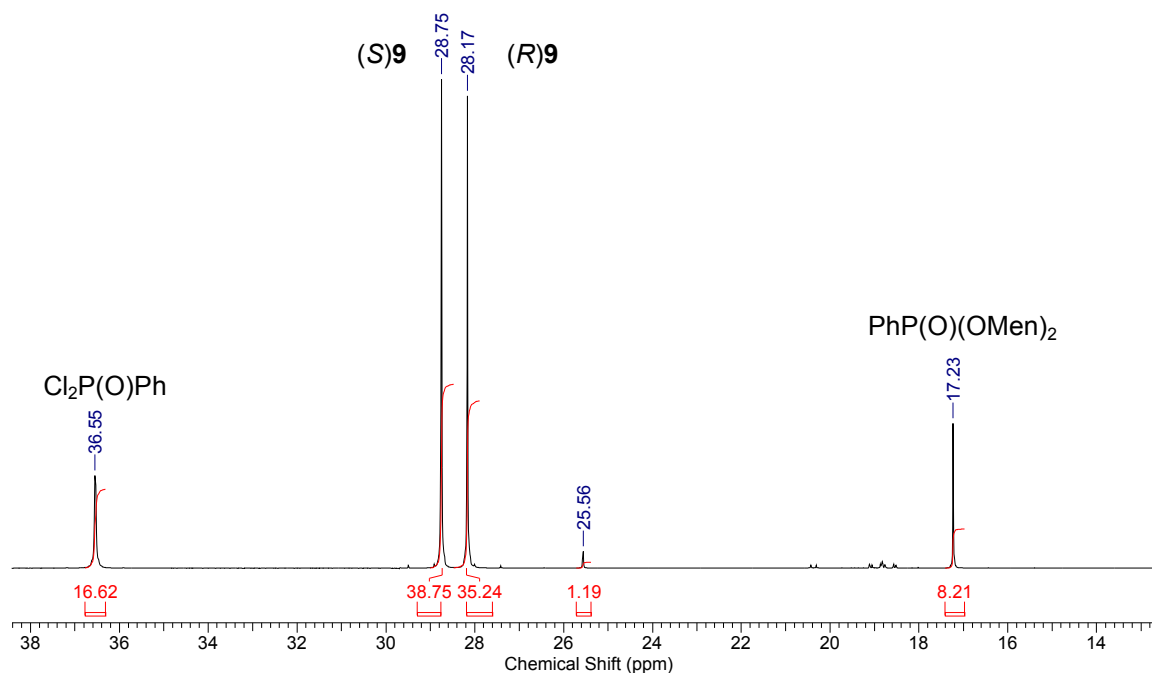
Zur Darstellung von Phenylphosphonsäurementhylesterchlorid (**9**) wurde Dichlorophenylphosphanoxid in Toluol gelöst und  $\text{NEt}_3$  als Säurefänger hinzugegeben. Festes L-Menthol wurde in Toluol gelöst und bei 0 °C unter ständigem Rühren langsam zugetropft (Schema 4).



**Schema 4:** Synthese von ClP(O)PhOMen (*R/S*)**9**.

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass beide Diastereomere im Verhältnis von 52% zu 48% gebildet wurden (Abbildung 11).



**Abbildung 11:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu (*R/S*)**9**.

Das Signal bei  $\delta$  28.8 ppm (38.8%) entspricht dem Diastereomer (*S*)**9** und das Signal bei  $\delta$  28.2 ppm (35.2%) dem Diastereomer (*R*)**9**. Das Signal bei  $\delta$  36.6 ppm (16.6%) wird dem Edukt,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$ <sup>[26]</sup> und das Signal bei  $\delta$  17.2 ppm (8.2%) der Verbindung  $\text{PhP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ <sup>[27]</sup> zugeordnet. Die hier dargestellte Verbindung (*R/S*)**9** ist literaturbekannt und wurde erstmals durch CURRIU *et al.*<sup>[28]</sup> dargestellt. Dabei wurde Phenylphosphonsäurementhylesterchlorid (**9**) durch die Umsetzung von Menthylphenylphosphinat mit *N*-Chlorsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff erhalten.

Nach destillativer Aufreinigung war eine Trennung der Diastereomere nicht möglich. Beide Diastereomere besitzen einen Siedepunkt von 140 °C ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar). Daher wurde die ölige Mischfraktion (*R/S*)**9** im nächsten Schritt zur Synthese der neuen *chiralen* Ferrocen-Proliganden (*R*)**10** und (*S*)**10** eingesetzt.



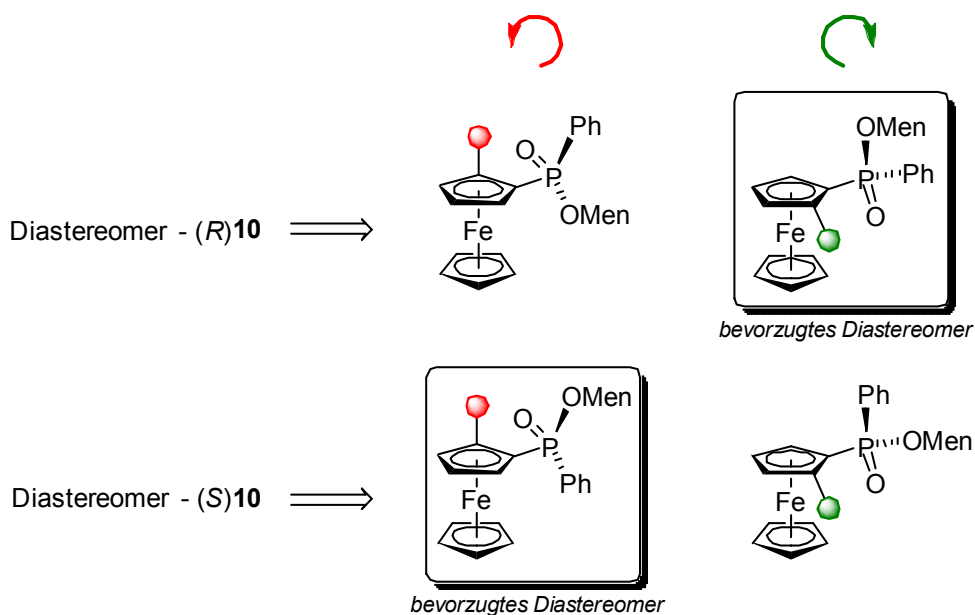
sind vergleichbar mit denen von  $\text{FcP(O)Ph(OEt)}^{[14]}$  ( $\delta$  37.7 ppm) und *rac-1*  $\text{FcP(O)Ph(O}^i\text{Pr)}$  ( $\delta$  35.5 ppm).

Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde versucht, beide Diastereomere mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel zu trennen. Es wurden alle gängigen Lösungsmittel eingesetzt, aber kein geeignetes Elutionsgemisch gefunden, um beide Diastereomere voneinander zu trennen. Auch Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und aus der Kälte brachten keinen Erfolg. Somit wurde die Verbindung  $\text{FcP(O)PhOMen}$  (*R/S*)**10** als Mischfraktion im Verhältnis von 48.6% zu 51.4% isoliert. Die Mischfraktion der Produkte liegt als stark viskoses orangefarbenes Öl vor.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischfraktion (*R/S*)**10** zeigt zwei Signale. Ein Signal bei  $\delta$  35.5 ppm mit mehreren  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$  Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11.7 / 139.2 / 154.8$  Hz. Das Signal bei  $\delta$  34.9 ppm besitzt  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11.7 / 138.2 / 160.4$  Hz. Das hochauflösende ESI-Massenspektrum im positiven Modus zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  465.16, welcher dem gewünschten Liganden  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (80%) zugeordnet wird und einen Hauptmassencluster bei  $m/z$  929.32, der  $[2 \cdot \text{M}+\text{H}]^+$  (100%) zugeordnet wird. Ein IR-Spektrum der Mischfraktion zeigt lediglich eine P=O-Bande bei  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1222  $\text{cm}^{-1}$ .

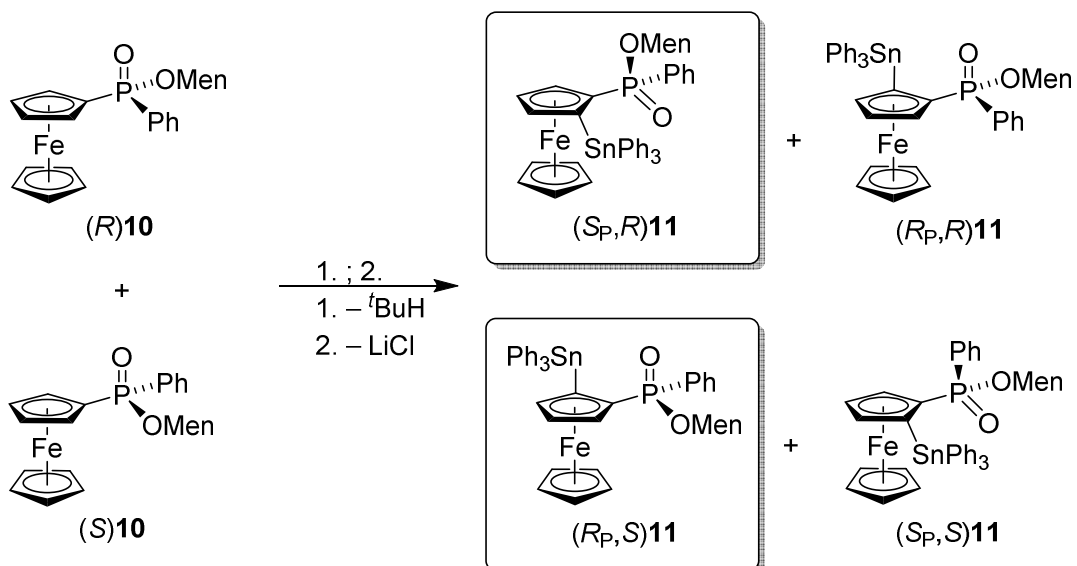
### 2.3.3 Darstellung neuer chiraler Organozinn-Derivate

Die *chiralen* Proligand (*R/S*)**10**, welche als Gemisch beider Diastereomere (48.6% zu 51.4%) vorliegt, wurden weiter untersucht. Diese lassen sich in *ortho*-Position zum Phosphorsubstituenten funktionalisieren, wobei es zur Bildung von vier möglichen Diastereomeren kommt. Durch die *chirale* Mentholgruppe am Phosphoratom wurde der sterische Anspruch erhöht. Dies impliziert, auf Grund der vorherigen Kenntnisse des Proliganden *rac-1*, dass jeweils ein Diastereomer bevorzugt gebildet wird, in dem sich die Mentholgruppe oberhalb der Cp-Ringebene befindet (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Mögliche Diastereomere ausgehend von den Proliganden-Gemisch (R/S)10.

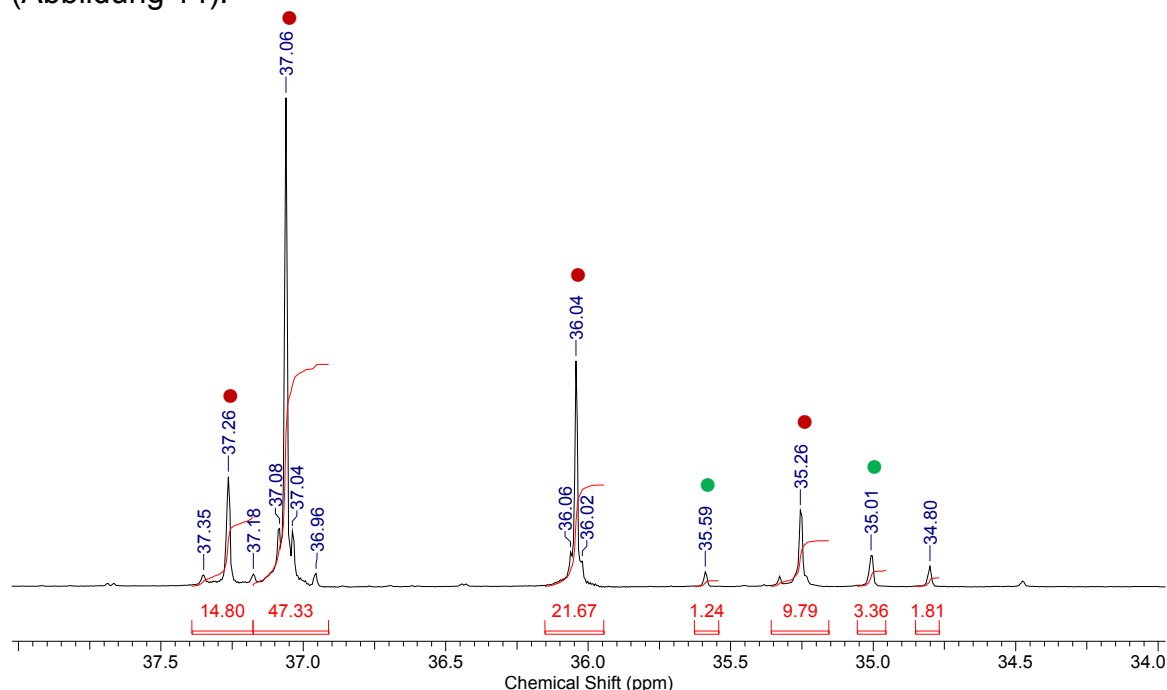
Um den sterischen Einfluss der Mentholgruppe auf die Metallierung zu untersuchen, wurde das Diastereomergemisch (R/S)10 in THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit  $t\text{BuLi}$  über einen Zeitraum von drei Stunden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Triphenylzinnchlorid,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (Schema 6).



1.  $t\text{BuLi}$ ,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF, 3 h; 2.  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf RT, THF, 16 h.

**Schema 6:** Deprotonierung der Mischfraktion (R/S)10 und anschließende Reaktion mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ .

Nach 16 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet und die organische Phase extrahiert. Durch die vorherige Annahme (Abbildung 13) sollten die Diastereomere ( $R_P,S$ )**11** und ( $S_P,R$ )**11** bevorzugt gebildet werden. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt mehrere Signale (Abbildung 14).



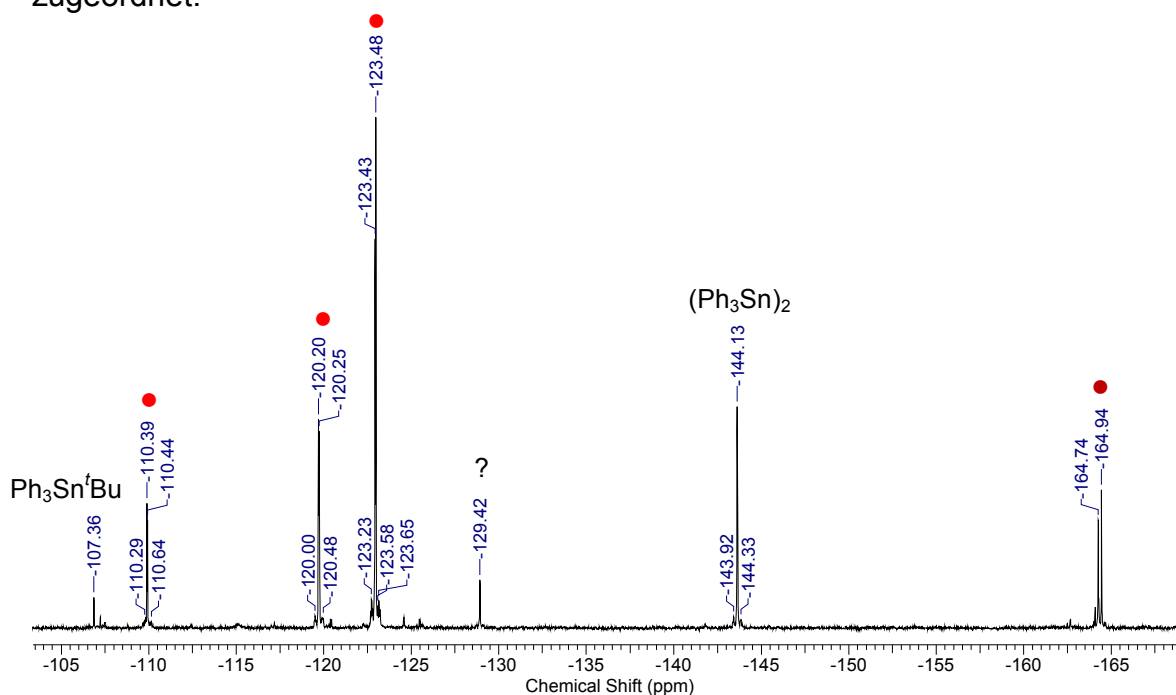
**Abbildung 14:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung entsprechend Schema 6.

Die vier Signale (●) bei  $\delta$  37.3 ( $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 21.7$  Hz, 14.8%), 37.1 ( $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 25.1$  Hz,  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 5.8$  Hz, 47.3%), 36.0 ( $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 4.5$  Hz, 21.7%) und 35.3 ppm ( $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 4.4$  Hz, 9.8%) werden den in Schema 6 gezeigten vier möglichen Organozinn-Derivaten zugeordnet. Die Signale (●) bei  $\delta$  35.6 (1.2%) und 35.0 ppm (3.4%) lassen sich den Proliganden ( $R/S$ )**10** zuordnen.

Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches (Abbildung 15) korreliert mit dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Zusätzlich zu den vier Organozinn-Derivaten zeigt es, Die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{Sn}^t\text{Bu}^{[29]}$  ( $\delta -107$  ppm) und  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2^{[30]}$  ( $\delta -144$  ppm) an. Die vier Signale (●) bilden jeweils ein Dublett aufgrund der  $^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}$ -Kopplung, zusätzlich werden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten beobachtet. Die vier Diastereomere der Organozinn-Derivate wurden den Signalen bei  $\delta -110$  ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$  Hz),  $-120$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$  Hz,  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 34 / 46 / 58$  Hz),  $-123$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) =$

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

5 Hz,  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 32 / 46 / 60$  Hz) und  $-164$  ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 22$  Hz) zugeordnet.



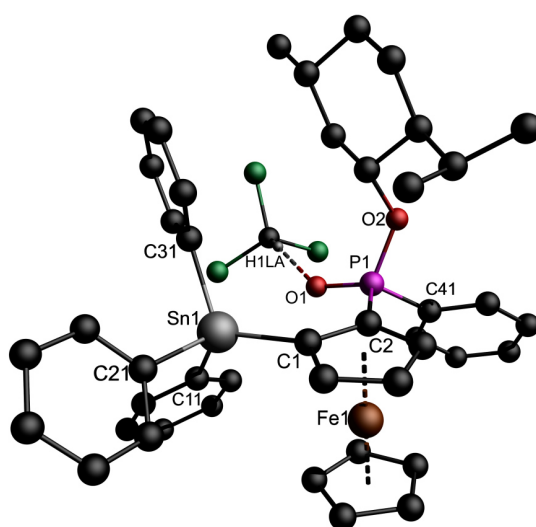
**Abbildung 15:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Deprotonierung und Umsetzung mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ .

Es zeigte sich, dass das Diastereomer mit der chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P})$  37.1 ppm und  $\delta(^{119}\text{Sn})$   $-123$  ppm bevorzugt gebildet wurde. Nach säulenchromatographischer Trennung wurde die produktführende Fraktion isoliert. Sowohl ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum dieser Fraktion zeigt jeweils drei Signale, die wie folgt zusammenhängen und in Tabelle 4 aufgeführt sind.

**Tabelle 4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale der Hauptfraktion.

	Signal I	Signal II	Signal III
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	36.9 (s)	35.9 (s)	35.0 (s)
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ [Hz]	5.6	4.7	5.0
$^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ [Hz]	148.4 / 152.9	-	-
$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]	$-123$ (d)	$-120$ (d)	$-110$ (d)
$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ [Hz]	6	4	5
$J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ [Hz]	32 / 46 / 60	-	-
Verhältnis [%]	62	26	12

Durch Kristallisation aus einer Chloroform-Lösung der Mischfraktion wurden Einkristalle erhalten und isoliert. Die Verbindung  $(R_P,S)11 \cdot 1.5 \text{CHCl}_3$  kristallisierte aus dieser Lösung aus und wurde nahezu rein erhalten. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der kristallinen Masse enthielt zu 3% die Verbindung mit der chemischen Verschiebung bei  $\delta 35.9$  ppm (Signal II) und zu 1% die Verbindung mit der chemischen Verschiebung bei  $\delta 35.0$  ppm (Signal III). Einkristalle der anderen Diastereomere wurden nicht erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $(R_P,S)11 \cdot 1.5 \text{CHCl}_3$  ist in Abbildung 16 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 und in Tabelle 6 zusammengefasst.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $(R_P,S)11 \cdot 1.5 \text{CHCl}_3$ .  $0.5 \text{CHCl}_3$  wurde aus Gründen der Übersicht ausgelassen.

Das Phosphoratom P(1) besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die größten Abweichungen von dem idealen Tetraederwinkel sind für die Winkel O(2)–P(1)–C(41) und O(1)–P(1)–O(2) mit  $98.7(2)^\circ$  und  $115.7(2)^\circ$  zu beobachten. Das Zinnatom Sn(1) besitzt auch eine stark verzerrte tetraedrische Anordnung, die geometrische Güte beträgt  $\Delta\Sigma(\theta) 39.32^\circ$ . Die Winkel liegen im Bereich von C(11)–Sn(1)–C(21)  $102.4(9)^\circ$  und C(1)–Sn(1)–C(11)  $123.0(2)^\circ$ . Der intramolekulare Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt  $3.122(4) \text{ \AA}$  und ist wesentlich größer als der Sn–O-Abstand, welcher für die Verbindungen *rac-2a* mit  $2.937(4) \text{ \AA}$  und *rac-2b* mit  $2.889(2) \text{ \AA}$  gefundenen wurde. Die Sn–O-Abstände literaturbekannter Verbindungen zeigen in gleichen Maßen kürzere Zinn-Sauerstoff-Abstände. In der Verbindung  $(\text{DMCDA})\text{P}(\text{O})\text{NMeCH}(\text{Ph})(\text{SnMe}_3)^{[31]}$  beträgt der intramolekulare

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Sn–O-Abstand 2.66 Å, die Verbindung (2,4-Bis(diethoxyphosphonyl)-1-triphenylstannylbenzol)<sup>[32]</sup> besitzt einen Abstand von 2.803(3) Å und für die unterschiedlichen Isomere von FcP(O)-(DMCDA)SnPh<sub>3</sub><sup>[16]</sup> werden Abstände von 2.757(5) Å bis 2.945(3) Å gefunden.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung (*R<sub>P</sub>,S*)**11** · 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

P(1)–O(1)	1.474(4)	O(1)–P(1)–O(2)	115.7(2)
P(1)–O(2)	1.586(4)	O(1)–P(1)–C(2)	110.0(2)
P(1)–C(2)	1.776(5)	O(1)–P(1)–C(41)	115.0(2)
P(1)–C(41)	1.797(5)	O(2)–P(1)–C(2)	107.0(2)
Sn(1)–C(1)	2.124(5)	O(2)–P(1)–C(41)	98.7(2)
Sn(1)–C(11)	2.140(5)	C(2)–P(1)–C(41)	109.7(2)
Sn(1)–C(21)	2.164(16)	C(1)–Sn(1)–C(11)	123.0(2)
Sn(1)–C(31)	2.132(5)	C(1)–Sn(1)–C(21)	105.0(7)
Sn(1)···O(1)	3.122(4)	C(1)–Sn(1)–C(31)	112.71(19)
		C(11)–Sn(1)–C(21)	102.4(9)
		C(11)–Sn(1)–C(31)	110.6(2)
		C(21)–Sn(1)–C(31)	99.7(5)

Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoffatom im Festkörper ist aufgrund einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom O(1) und dem Proton H(1LA) des Chloroforms geschwächt. Der Abstand C(1L)–H(1LA)···O(1) beträgt 3.104(7) Å.

**Tabelle 6:** Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung (*R<sub>P</sub>,S*)**11** · 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	∠(D–H–A)
C(1L)–H(1LA)···O(1)	0.98	2.16	3.104(7)	162.2

Ein IR-Spektrum der Verbindung (*R<sub>P</sub>,S*)**11** zeigt eine  $\nu(\text{P=O})$ -Bande bei 1212 cm<sup>-1</sup>, welche im Vergleich zur Mischfraktion (*R/S*)**10** (1221 cm<sup>-1</sup>) zur niedrigeren Wellenzahl verschoben ist. Somit wird im Festkörper ersichtlich, dass

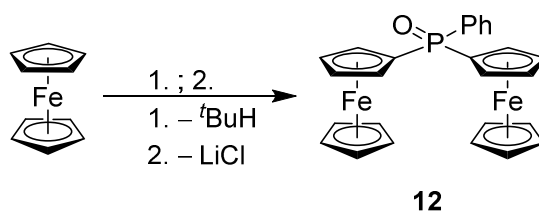
nur eine sehr schwache intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkung auftritt und die P=O-Doppelbindung gestreckt wird.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isolierten Organozinn-Derivates ( $R_P, S$ )**11** zeigt ein Signal bei  $\delta$  36.9 ppm mit einer  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$  Kopplungskonstante von 5.6 Hz und zwei  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der *ipso*-Kohlenstoffatome mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 148.4$  Hz, 152.9 Hz. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta -123$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$  Hz) ppm, welches mit dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum korreliert. Zusätzlich lassen sich  $^{13}\text{C}$ -Satelliten beobachten  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 32 / 46 / 60$  Hz. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt die zu erwartenden Signale. Die Protonen der Mentholgruppe zeigen einen chemischen Verschiebungsbereich von  $\delta$  2.07 ppm bis  $\delta$  0.24 ppm. Das Proton P(O)OCH zeigt ein Multipllett bei  $\delta$  3.50 ppm. Die *ortho*-Protonen der Phenylsubstituenten am Zinnatom weisen ein Multipllett bei  $\delta$  7.88 ppm auf mit  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten und einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 42.8$  Hz und  $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.6$  Hz. Das ESI-Massenspektrum im positiven Modus zeigt einen Massencuster geringer Intensität bei  $m/z$  599.1, welcher der Verbindung  $[\text{M}-\text{Ph}-\text{Men}]^+$  (30%) zugeordnet wird, einen Hauptmassencuster bei  $m/z$  737.3  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$  (100%) und einen weiteren Massencuster geringer Intensität bei  $m/z$  837.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (20%).

### 2.4 Synthese und Charakterisierung des Diferrocenylphenylphosphanoxids (**12**) und seiner Organoelement-Derivate.

#### 2.4.1 Darstellung von Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**)

Ein weiterer einfach substituierter Proligand ist Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**), welcher bereits während der Diplomarbeit<sup>[17]</sup>, als Nebenprodukt isoliert und in der vorliegenden Arbeit weiter untersucht wurde. Die Verbindung **12** wurde bei der Synthese des Ferrocen-Proligandens *rac*-**1** als Nebenprodukt in geringen Ausbeuten erhalten. Um die Ausbeute zu erhöhen und ausschließlich die gewünschte Verbindung darzustellen, wurde im ersten Schritt Ferrocen durch  $t\text{BuLi}$  und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  bei  $-70$  °C in THF lithiiert. Anschließend erfolgte die Zugabe des Elektrophils  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$  (Schema 7).

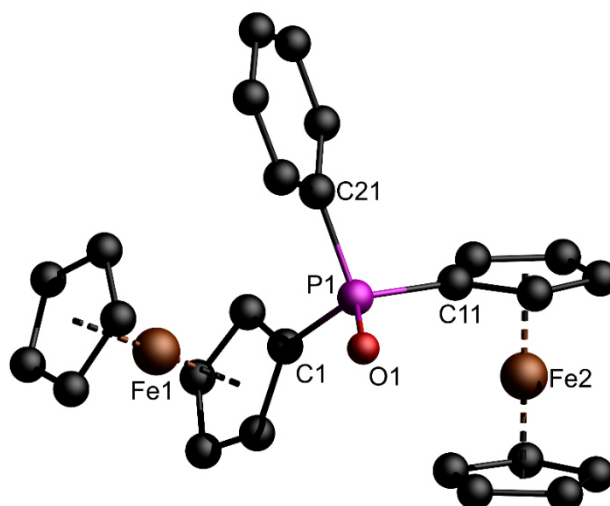


1.  $t\text{BuLi}$ ,  $\text{KO}^t\text{Bu}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , THF, 1.5 h; 2.  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF, 22 h.

**Schema 7:** Synthese von Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**).

Nach wässriger Aufreinigung und säulenchromatographischer Trennung wurde Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**) als gelbfarbender Feststoff erhalten. Die Verbindung ist schlecht löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol und zeigt mäßige Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , THF und Ethylacetat.

Das Diferrocenylphosphanoxid **12** ist literaturbekannt und wurde erstmals durch SOLLOTT *et al.*<sup>[33]</sup> im Jahr 1963 dargestellt. Die damalige Synthese der Verbindung **12** erfolgte durch Umsetzung von Ferrocen mit Dichlorphenylphosphan unter Friedel-Crafts-Phosphorylierungs-Bedingungen. Die Phosphor(III) Spezies wurde anschließend durch Zugabe von Wasser zu Phosphor(V) oxidiert. In der gegenwärtigen Literatur<sup>[34]</sup> findet das Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**) nahezu keine Beachtung und wurde seit seiner Darstellung kaum untersucht. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta$  29.1 ppm, welches eine ähnliche Verschiebung besitzt wie  $\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2$ <sup>[35]</sup> ( $\delta$  30.3 ppm). Bis zum jetzigen Zeitpunkt war die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **12** unbekannt. Durch Umkristallisation aus einer Ethanol-Lösung der Verbindung **12** wurden geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **12** ist in Abbildung 17 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **12**.

Die Verbindung **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Phosphoratom besitzt eine verzerrt tetraederische Umgebung. Die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel liegen bei  $112.48(11)^\circ$   $O(1)-P(1)-C(11)$  und  $105.34(11)^\circ$   $C(11)-P(1)-C(21)$ . Der  $P(1)-O(1)$ -Abstand beträgt  $1.4871(17)$  Å und liegt im Bereich einer  $P=O$ -Doppelbindung. Dieser ist mit der Verbindung *rac-1* mit einem Abstand von  $1.4871(17)$  Å vergleichbar. Die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände liegen im Bereich von  $P(1)-C(11)$   $1.782(3)$  Å und  $P(1)-C(21)$   $1.804(2)$  Å. Ähnliche C-P-Bindungsabstände lassen sich für die Verbindungen  $FcP(O)Ph_2$ <sup>[36]</sup> [C-P  $1.808(4)$  Å bis  $1.806(3)$  Å] und  $P(O)Ph_3$ <sup>[37]</sup> [C-P  $1.798$  Å bis  $1.808$  Å] beobachten.

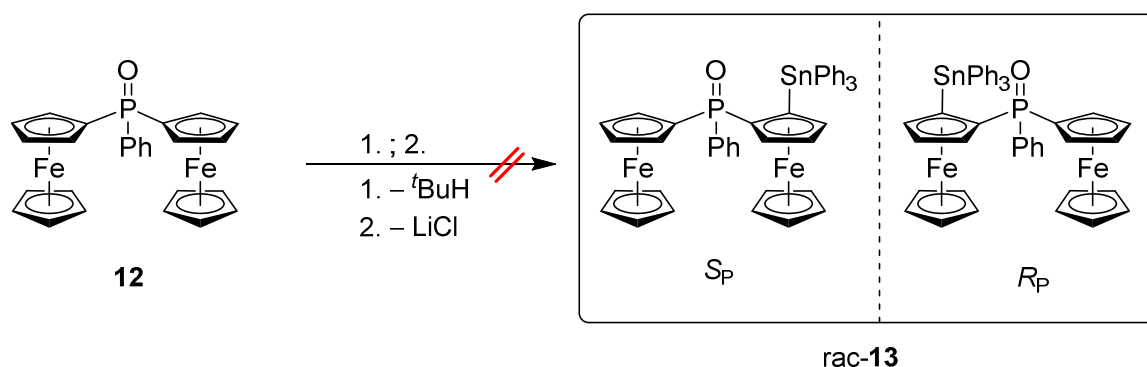
### 2.4.2 Darstellung von Bis(ferrocenyl)organoelement-Derivaten

Analog zum Ferrocen-Proliganden *rac-1* wurde die Verbindung **12** auf seine Funktionalisierung in *ortho*-Position zum Phosphoratom untersucht. Hierbei kommt es durch Lithiierung in *ortho*-Position und anschließender Zugabe des Elektrophils zur Bildung von zwei Enantiomeren, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, mit der planaren Chiralität  $R_P$  und  $S_P$ .

Zuerst wurde die Verbindung **12** in THF gelöst und die Reaktionslösung auf  $-78$  °C abgekühlt. Die Verbindung **12** besitzt eine schlechte Löslichkeit in der Kälte. Anschließend erfolgte die Zugabe von  $tBuLi$  bei  $-78$  °C. Nach 2 h Stunden

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Rühren bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde Triphenylzinnchlorid,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 8).



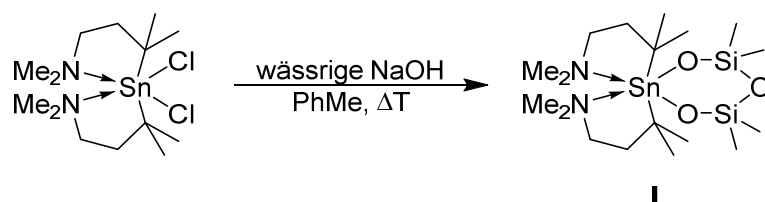
1.  $\text{tBuLi}$ ,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF, 2 h; 2.  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf RT, THF, 18 h.

**Schema 8:** Darstellung des Organozinn-Derivats *rac-13*.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung einer neuen Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  35.5 ppm (22%), jedoch ohne  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten. Ein Signal für das Edukt bei  $\delta$  29.4 ppm (64%) und ein weiteres Signal bei  $\delta$  28.8 ppm (14%), das nicht zugeordnet wurde.

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung wurde nicht wie erwartet das Organozinn-Derivat *rac-13* sondern das Diferrocenylsilanol *rac-14* in geringer Ausbeute isoliert. Das Silanol wurde zufällig durch die Reaktion des Silikonschliffetts (Baysilone-Paste, hochviskos, BAYER AG) mit  $\text{Fc}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$  **12** gebildet.

Ähnliche Beobachtungen durch unerwartete Reaktion mit Schliffett wurden bereits in der Vergangenheit gemacht.<sup>[38]</sup> Im eigenen Arbeitskreis wurde durch die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2)_2\text{SnCl}_2$  mit NaOH und Schliffett das Stannasiloxan  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_2)_2\text{O}$  **I** erhalten (Schema 9).<sup>[39]</sup>

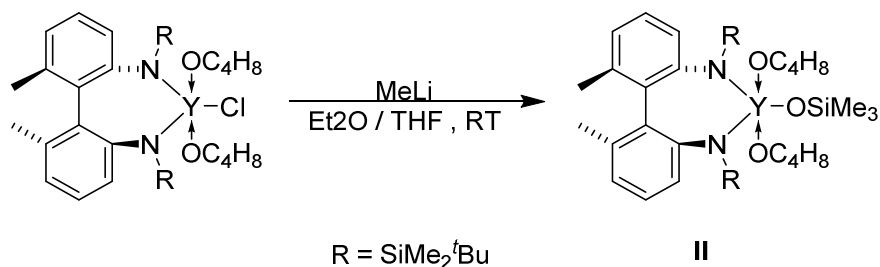


**Schema 9:** Darstellung des Stannasiloxans **I**.<sup>[39]</sup>

TILLEY *et al.*<sup>[40]</sup> zeigten, dass bei der Lithiierung des Yttrium-bis(silylamido)biphenyl Komplexes mit Methyllithium geringste Spuren von

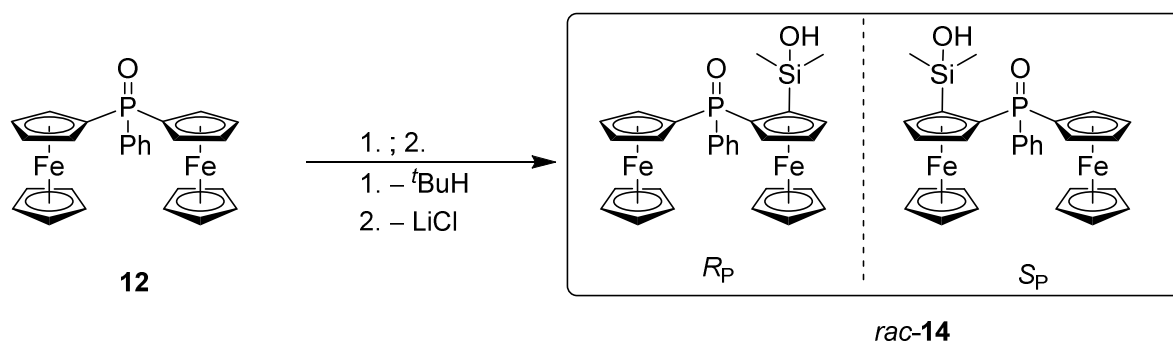
## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Schliff fett ausreichen, um den Yttrium-trimethylsilyloxid Komplex **II** zu bilden (Schema 10).



**Schema 10:** Darstellung des Yttrium-trimethylsilyloxid Komplexes **II**.<sup>[40]</sup>

Infolge der Reaktivität von Silikonschliff fett wurde die Reproduzierbarkeit der Darstellung des Silanols *rac-14* überprüft und die Verbindung *rac-14* durch eine gezielte Synthese erneut dargestellt. Dazu wurde die Verbindung **12** in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in *ortho*-Position zur P=O-Funktion deprotoniert. Anschließend erfolgte die Zugabe von einer definierten Menge Silikonschliff fett (Baysilone-Paste, hochviskos, BAYER AG) und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 11).

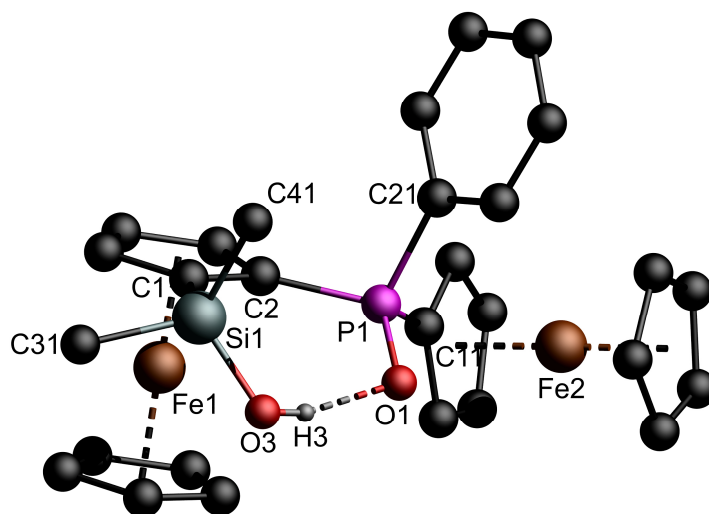


1.  $t\text{BuLi}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , THF, 3 h; 2. Silikonschliff fett,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF, 17 h.

**Schema 11:** Darstellung des Silanols *rac-14*.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Signal des Silanols *rac-14* bei  $\delta$  35.5 ppm (53%), das Edukt **12** bei  $\delta$  29.2 ppm (40%) und ein weiteres Signal ohne Zuordnung bei  $\delta$  32.5 ppm (7%). Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung wurde das Silanol *rac-14* als orangefarbener Feststoff in mäßigen Ausbeuten erhalten. Geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus einer Ethylacetat-Lösung der Verbindung *rac-14* erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung *rac-14*

ist in Abbildung 18 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefasst.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-14*.

Die Verbindung *rac-14* kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle. Dabei handelt es sich um die Enantiomere mit der planaren Chiralität  $R_P$  bzw.  $S_P$  am substituierten Cp-Ring. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel liegen innerhalb der zweifachen Standardabweichung, weswegen nur eine Molekülstruktur genauer beschrieben wird. In dem Enantiomer mit der planaren Chiralität  $S_P$  besitzt das Phosphoratom P(1) eine ähnliche tetraedrische Anordnung wie das Edukt Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**). Das Siliciumatom Si(1) besitzt eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von  $110.60(11)^\circ$  für O(3)–Si(1)–C(1) und  $108.25(13)^\circ$  für C(31)–Si(1)–C(1). Der Si(1)–O(3)-Abstand beträgt  $1.630(2) \text{ \AA}$  und ähnelt dem Si–O-Abstand, welcher für das Silanol  $\text{FcSiMe}_2\text{OH}^{[41]}$  [Si–O  $1.639(2) \text{ \AA}$ ] gefunden wurde.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **12** und *rac-14*.

	<b>12</b>	<i>rac-14</i>		<b>12</b>	<i>rac-14</i>
P(1)–O(1)	1.4871(17)	1.4890(17)	O(1)–P(1)–C(1)	112.17(10)	
P(1)–C(1)	1.789(2)		O(1)–P(1)–C(2)		113.88(11)
P(1)–C(2)		1.785(2)	O(1)–P(1)–C(11)	112.48(11)	112.54(11)
P(1)–C(11)	1.782(3)	1.782(3)	O(1)–P(1)–C(21)	110.69(11)	111.19(11)
P(1)–C(21)	1.804(2)	1.806(3)	C(1)–P(1)–C(11)	107.11(12)	
Si(1)–C(1)		1.871(3)	C(1)–P(1)–C(21)	108.72(12)	106.86(12)
Si(1)–C(31)		1.854(3)	C(2)–P(1)–C(21)		105.74(11)
Si(1)–C(41)		1.860(3)	C(2)–P(1)–C(11)		106.11(11)
Si(1)–O(3)		1.630(2)	C(11)–P(1)–C(21)	105.34(11)	
			O(3)–Si(1)–C(1)		110.60(11)
			O(3)–Si(1)–C(31)		108.37(13)
			O(3)–Si(1)–C(41)		110.09(13)
			C(31)–Si(1)–C(41)		110.41(13)
			C(31)–Si(1)–C(1)		108.25(13)
			C(41)–Si(1)–C(1)		109.09(12)

Das Charakteristikum aller bisher beschriebenen Organzinn-Derivate ist, die intramolekulare Sn···O Wechselwirkung. Da es sich bei der Verbindung *rac-14* um ein Silanol handelt, erfolgt keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und dem P=O-Donor. Stattdessen wird eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem P=O-Donor und der OH-Gruppe des Siliciumatoms mit einem OH(3)···O(1)-Abstand von 2.682(3) Å ausgebildet.

**Tabelle 8:** Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung *rac-14*.

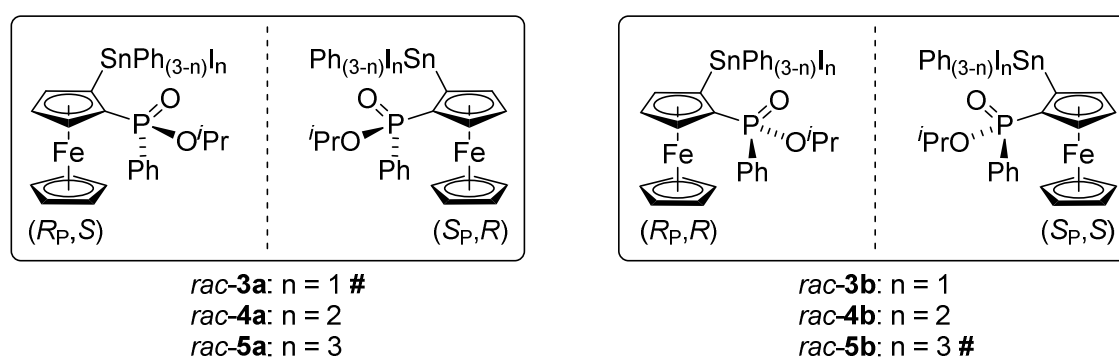
D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	<(D–H···A)
O(3)–H(3)···O(1)	0.76(3)	1.95(39)	2.682(3)	165(3)

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta$  35.4 ppm, welches im Vergleich zur Ausgangsverbindung **12**, in das Tieffeld verschoben ist. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-

Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta$  5.8 ppm, welches einen ähnlichen chemischen Verschiebungsbereich aufweist wie die Verbindung  $\text{PhMe}_2\text{SiOH}$ <sup>[42]</sup> mit  $\delta$  7.4 ppm. Für stärker abgeschirmte Silanole, wie zum Beispiel das 2-(Diphenylsilanol)ferrocenyl-methyl(dimethylamin)<sup>[43]</sup>, wird eine Verschiebung ins hohe Feld bei  $\delta$  -11.9 ppm beobachtet. Aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung kommt es im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zur Aufspaltung beider  $\text{SiCH}_3$  Protonen, die jeweils als Singulett bei  $\delta$  -0.50 und 0.33 ppm zu beobachten sind. Ebenfalls besitzen beide unsubstituierten Cp-Ringe einen unterschiedlichen Verschiebungsbereich bei  $\delta$  4.14 und 4.37 ppm. Das Proton der OH-Gruppe besitzt ein Singulett bei  $\delta$  6.49 ppm.

### 2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von dem racemisch dargestellten Ferrocenylphenylphosphinsäureisopropylester (*rac-1*) wurden die Tetraorganozinn-Derivate *rac-2a/b* dargestellt und isoliert. Durch die Umsetzung mit Iod wurden die entsprechenden Organozinniodid-Derivate *rac-3a/b* bis *rac-5a/b* erhalten und deren Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 19).



# = wurde zuvor kristallographisch untersucht.

**Abbildung 19:** Organozinniodid-Derivate des Ferrocen-Proliganden *rac-1*.

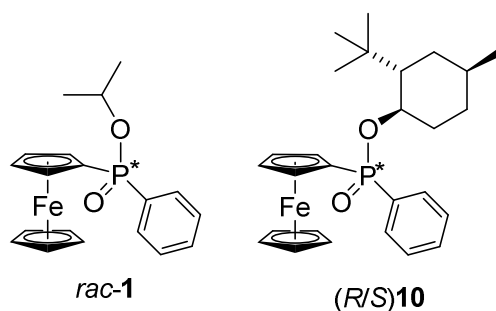
Ein charakteristisches Merkmal dieser Verbindungsklasse ist die intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkung. Durch den zunehmenden ionogenen Charakter wird das Zinnatom stärker entschirmt und der Sauerstoff-Zinn-Abstand kürzer.

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

Der Abstand liegt im Bereich von 2.937(4) Å bis 2.300(3) Å. Der kürzeste intramolekulare Sn–O-Abstand wurde für das racemische Organozinniodid-Derivat *rac-5a* gefunden. Durch den höher werdenden ionogenen Anteil ändert sich die räumliche Anordnung des Zinnatoms von tetraedrisch verzerrt hin zu tetragonal bipyramidal und die geometrische Güte nimmt dementsprechend zu.

Die Bildung des Triorganostannyl-Salzes *rac-7*, welches durch die Umsetzung des Diferrocenyldiphenylzinn-Derivates *rac-6* mit Iod dargestellt wurde, wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper bestätigt. Das gebildete Zinn(IV)-Kation wird dabei intramolekular durch die Sauerstoffatome O(1) und O(3) stabilisiert.

Die Synthese der neuen chiralen Proliganden (*R/S*)**10** eröffnet die mögliche Bildung isomeren reiner Organozinn-Derivate. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der *chiralen* Mentholgruppe im Vergleich zur Isopropoxygruppe, wird die Bildung eines Diastereomers bevorzugt (Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Neue chirale Ferrocen Liganden.

Das bevorzugt gebildete Diastereomer (*R<sub>P</sub>,S*)**11** wurde isoliert und sowohl die planare Chiralität als auch die Konfiguration am Phosphoratom mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper aufgeklärt. Es wurde die Annahme des sterischen Einflusses durch die Mentholgruppe bestätigt.

Durch die ungewöhnliche Reaktion der Verbindung Bis(ferrocenyl)phenylphosphanoxid (**12**) mit Silikonschliffet wurde das Silanol *rac-14* erhalten. Durch die OH-Gruppe am Silicium-Atom kommt es nicht zur Ausbildung einer intramolekularen Wechselwirkung des Metallatoms sondern zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem P=O-Akzeptor.

Zukünftige Arbeiten liegen in der Untersuchung und Trennung des Proligandengemisches (*R/S*)**10**. Somit könnte die Deprotonierung genauer untersucht werden und auf diesem Wege wären neue *chirale* Organozinn- und

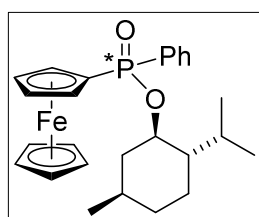
Organoelement-Derivate zugänglich oder weitere *chirale* 1,2-Phosphorsubstituierte Proliganden, welche ein hohes Potential in der asymmetrischen Katalyse aufweisen.<sup>[44]</sup>

### 2.6 Experimenteller Teil

#### 2.6.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[45]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von *gHSQC*- und gegebenenfalls durch *gHMBC*-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray- Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/mL}$ ) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen.

#### 2.6.2 Darstellung von Ferrocenylphenylphosphinsäurementhylester (R/S)10.



Zu einer Lösung aus Ferrocen (2.0 g, 10.7 mmol) in trockenem THF (150 mL) wurde bei RT Kalium-*tert*-butanolat (240 mg, 2.1 mmol) unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und *tert*-Butyllithium (1.9 N in Pentan, 6.2 mL, 11.8 mmol) wurde tropfenweise hinzugefügt.

Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde die

Mischfraktion von Phenylphosphonsäurementhylesterchlorid ((*R/S*)**9**) (3.7 g, 11.8 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde langsam über einen Zeitraum von 19 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (80 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 4:1) aufgereinigt. Die produktführende Fraktion wurde als Diastereomeregemisch erhalten. Das Gemisch (*R/S*)**10** resultierte als hochviskoses orangefarbenes Öl (3.7 g, 7.9 mmol, 74%).

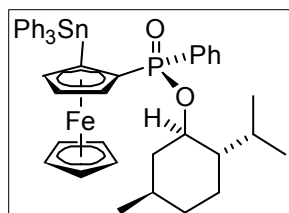
C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>FeO<sub>2</sub>P (464.37). *Eine Elementaranalyse war aufgrund der hohen Viskosität nicht möglich.*

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.27 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.88 Hz), 0.61 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.12 Hz), 0.70 – 0.63 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H), 0.81 – 0.74 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H), 0.85 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.88 Hz), 1.15 (m, 1H), 1.49 – 1.42 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H), 1.72 (m, 1H), 2.04 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.51 (m, 1H, P(O)OCH), 3.61 (s, 5H, Cp'-H), 4.45 (s, 1H, Cp-H), 4.60 (s, 1H, Cp-H), 3.96 – 3.90 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H), 4.11 (s, 5H, Cp'-H), 4.20 – 4.08 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H), 4.22 (s, 5H, Cp'-H), 4.32 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, Cp-H), 4.36 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, Cp-H), 4.41 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, Cp-H), 4.65 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, Cp-H), 7.55 – 7.40 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H, P(O)Ph-H<sub>m,p</sub>), 7.95 – 7.80 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, P(O)Ph-H<sub>o</sub>);

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 35.5 (s, J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 11.7 Hz / 139.2 Hz / 154.8 Hz, 48.6%), 34.9 (s, J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 11.7 Hz / 138.2 Hz / 160.4 Hz, 51.4%);

**HR-ESI-MS:** *m/z* 465.1642 [M+H]<sup>+</sup>, 929.3241 [2 · M+H]<sup>+</sup>; **IR:** ν(P=O) = 1222 cm<sup>-1</sup>.

### 2.6.3 Darstellung von 1-Triphenylzinn-Ferrocenyl-2-phenylphosphinsäurementhylester ( $R_P, S$ )11.

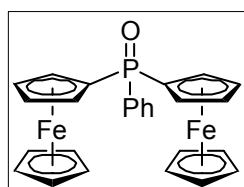


Die Mischfraktion der Verbindung ( $R/S$ )10 (590 mg, 1.27 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und *tert*-Butyllithium (1.9 N in Pentan, 0.75 mL, 1.40 mmol) wurde tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde Triphenylzinnchlorid (538 mg, 1.40 mmol) bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Lösung wurde langsam über einen Zeitraum von 16 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10:1) aufgereinigt. Die Produktführende Fraktion wurde isoliert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch Kristallisation aus einer Chloroform-Lösung der Mischfraktion wurde das Organzinnderivat ( $R_P, S$ )11 als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten (261 mg, 0.32 mmol, 25%).

**Schmp.:** 163 – 165  $^\circ\text{C}$ ; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{FeO}_2\text{PSn}$  (813.39) (im Feinvakuum getrocknet): Berechnet: C 64.97%, H 5.82%; Gefunden: C 65.0%, H 5.9%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.27 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.88\text{ Hz}$ ), 0.61 (d, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.12\text{ Hz}$ ), 0.70 – 0.63 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H), 0.81 – 0.74 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H), 0.85 (d, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.88\text{ Hz}$ ), 1.15 (m, 1H), 1.49 – 1.42 (komplexes Aufspaltungsmuster, 3H), 1.72 (m, 1H), 2.04 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.51 (m, 1H,  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}$ ), 3.61 (s, 5H,  $\text{Cp}'\text{-H}$ ), 4.45 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 4.60 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 4.62 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 7.43 – 7.36 (m, 9H,  $\text{SnPh-H}_{m,p}$ ), 7.59 (m, 3H,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph-H}_{m,p}$ ), 7.88 (m, 6H,  $\text{SnPh-H}_o$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 42.8\text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.6\text{ Hz}$ ), 8.05 (m, 2H,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph-H}_o$ );  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.88 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 21.25 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 21.78 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 22.51 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 25.33 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 30.66 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 33.87 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 43.47 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 48.80 (s,  $\text{OMen-C}$ ), 69.87 (s,  $\text{Cp}'\text{-C}$ ), 73.27 (d,  $\text{Cp-C}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.84\text{ Hz}$ ), 75.63 (d,  $\text{Cp-SnC}_i$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.03\text{ Hz}$ ), 75.53 (d,  $\text{Cp-C}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.20\text{ Hz}$ ), 75.71 (d,  $\text{Cp-P}(\text{O})\text{C}_i$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 152.95\text{ Hz}$ ), 76.25 (d,  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.14\text{ Hz}$ ), 78.58 (d,  $\text{Cp-C}$ ,

$J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.26 \text{ Hz}$ , 128.09 (s, SnPh- $C_m$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 53.74 \text{ Hz}$ ), 128.20 (d, P(O)Ph- $C_m$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.13 \text{ Hz}$ ), 128.35 (s, SnPh- $C_p$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 11.76 \text{ Hz}$ ), 130.67 (d, P(O)Ph- $C_o$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.60 \text{ Hz}$ ), 131.72 (d, P(O)Ph- $C_p$ ,  $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.88 \text{ Hz}$ ), 134.41 (d, P(O)Ph- $C_i$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 148.75 \text{ Hz}$ ), 137.64 (s, SnPh- $C_o$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 38.39 \text{ Hz}$ ), 141.30 (s, SnPh- $C_i$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  36.9 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 148.4 \text{ Hz}$ , 152.9 Hz);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -123 (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$ ,  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 32 \text{ Hz}$ , 46 Hz, 60 Hz); **ESI-MS**:  $m/z$  599.1  $[\text{M}-\text{Ph}-\text{Men}]^+$ , 737.3  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ , 837.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1212  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.6.4 Darstellung von Diferrocenylphenylphosphanoxid (12), $\text{Fc}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$ .



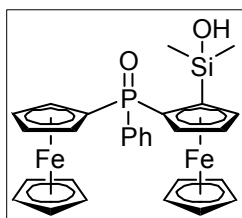
Zu einer Lösung aus Ferrocen (2.0 g, 10.7 mmol) in trockenem THF (100 mL) bei RT wurde Kalium-*tert*-butanolat (240 mg, 2.1 mmol) unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und *tert*-Butyllithium (1.9 N in Pentan, 6.2 mL, 11.8 mmol) wurde tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde Dichlorophenylphosphinoxid (1.0 g, 5.4 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde langsam über einen Zeitraum von 22 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF} = 4:1$ ) aufgereinigt. Die Verbindung Diferrocenylphenylphosphanoxid (**12**) (2.1 g, 5.7 mmol, 54%) resultierte als gelber Feststoff.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{OP}$  (368.19): Berechnet: C 63.20%, H 4.69%; Gefunden: C 63.2%, H 4.8%;  $^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.20 (s, 2H, Cp-H), 4.22 (s, 10H, Cp'-H), 4.38 (s, 2H, Cp-H), 4.43 (s, 2H, Cp-H), 4.43 (s, 2H, Cp-H), 7.52 – 7.45 (m, 3H, Ph- $H_{m,p}$ ), 7.81 – 7.74 (m, 2H, Ph- $H_o$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  69.5 (s, Cp'-C), 70.7 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.5 \text{ Hz}$ ), 71.0 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.6 \text{ Hz}$ ), 71.4 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.5 \text{ Hz}$ ), 75.0 (d, Cp- $C_i$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 119.1 \text{ Hz}$ ), 127.9 (d, Ph- $C_m$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.9 \text{ Hz}$ ), 130.8

(d, Ph-C<sub>o</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.5 \text{ Hz}$ ), 131.1 (d, Ph-C<sub>p</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7 \text{ Hz}$ ), 135.1 (d, Ph-C<sub>i</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 109.3 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  28.9 (s).

### 2.6.5 [2-(Dimethylsilanol)-ferrocenyl]-1-ferrocenylphenylphosphanoxid

#### (*rac*-14), [2-(SiMe<sub>2</sub>OH)Fc]1-P(O)PhFc.



Eine Lösung aus Fc<sub>2</sub>P(O)Ph **12** (300 mg, 0.8 mmol) in trockenem THF (10 mL) wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und *tert*-Butyllithium (1.9 N in Pentan, 0.47 mL, 0.89 mmol) wurde tropfenweise unter Rühren hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 3 h bei  $-60^\circ\text{C}$  gerührt.

Danach wurde 50 mg Silikonschliffett (Baysilone-Paste, hochviskos, BAYER AG) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch langsam innerhalb von 17 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde mit Wasser beendet und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Cyclohexan/ Ethylacetat = 1:1) aufgereinigt. Das [2-(Dimethylsilanol)-ferrocenyl]-1-ferrocenylphenylphosphanoxid (*rac*-14) (180 mg, 0.32 mmol, 39%) resultierte als gelber Feststoff.

**Schmp.:** 202 – 205 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PSi (568.29): Berechnet: C 59.180%, H 5.14%; Gefunden: C 59.0%, H 5.3%;  $^1\text{H}$ -NMR (600.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$   $-0.50$  (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)OH), 0.33 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)OH), 4.00 (s, 1H, Cp-H), 4.10 (s, 1H, Cp-H), 4.14 (s, 5H, Cp'-H), 4.33 (s, 1H, Cp-H), 4.37 (s, 5H, Cp'-H), 4.44 (s, 1H, Cp-H), 4.47 (s, 1H, Cp-H), 4.60 (s, 1H, Cp-H), 4.90 (s, 1H, Cp-H), 6.49 (s, 1H, Si(CH<sub>3</sub>)OH), 7.53 – 7.48 (m, 3H, Ph-H<sub>m,p</sub>), 7.78 – 7.72 (m, 2H, Ph-H<sub>o</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$   $-0.6$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)OH), 2.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)OH), 69.6 (s, Cp'-C), 69.9 (s, Cp'-C), 71.4 – 71.5 (komplexes Aufspaltungsmuster), 71.5 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.6 \text{ Hz}$ ), 72.0 (d, Cp-C,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 122.1 \text{ Hz}$ ), 71.8 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.4 \text{ Hz}$ ), 72.5 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.9 \text{ Hz}$ ), 75.6 (d, Cp-C,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.6 \text{ Hz}$ ), 76.8 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.5 \text{ Hz}$ ), 78.2 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.2 \text{ Hz}$ ), 79.7 (d, Cp-C,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 117.7 \text{ Hz}$ ), 128.0 (d, Ph-C<sub>m</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.1 \text{ Hz}$ ), 130.9 (d, Ph-C<sub>o</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.9 \text{ Hz}$ ), 131.4 (d, Ph-C<sub>p</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2 \text{ Hz}$ ), 134.5 (d, Ph-C<sub>i</sub>,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) =$

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

---

107.8 Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  35.5 (s);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.8.

## 2.7 Daten der Kristallstrukturanalyse

**Tabelle 9:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von de Verbindungen *rac-3b*, *rac-4a* und *rac-4b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Verbindung	<i>rac-3b</i>	<i>rac-4a</i>	<i>rac-4b</i> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> FeI <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSn	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> FeI <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSn	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> FeI <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSn
Molekulargewicht [g/mol]	766.96	816.76	901.69
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.36 x 0.25	0.33 x 0.09 x 0.08	0.60 x 0.50 x 0.14
<i>a</i> [Å]	9.9344(5)	10.4992(4)	9.5270(7)
<i>b</i> [Å]	29.3579(15)	13.8541(6)	12.0733(9)
<i>c</i> [Å]	15.2342(7)	18.6528(6)	14.1557(10)
$\alpha$ [°]	90	90	82.518(2)
$\beta$ [°]	91.7104(16)	90	84.006(2)
$\gamma$ [°]	90	90	74.778(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2961.7(3)	2713.18(18)	1553.5(2)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{ber.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.720	2.000	1.928
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.455	3.809	3.503
F(000)	1504	1552	860
$\theta$ Intervall [°]	1.39 bis 27.80	2.184 bis 25.487	1.45 bis 26.50
Index Intervall	11<= <i>h</i> <=13 -38<= <i>k</i> <=36 -13<= <i>l</i> <=12	-12<= <i>h</i> <=12 -16<= <i>k</i> <=16 -22<= <i>l</i> <=22	-11<= <i>h</i> <=11 -15<= <i>k</i> <=15 -17<= <i>l</i> <=17
Anzahl gesammelter Reflexe	36160	27089	75659
Vollständigkeit von $\theta_{max}$ [%]	99.7	100.0	100.0
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>Int.</sub>	6984 / 0.0778	5038 / 0.0525	6432 / 0.1499
Anzahl der verfeinerten Parameter	336	292	337
GooF(F <sup>2</sup> )	1.344	1.125	1.080
<i>R</i> <sub>1</sub> (F) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0583	0.0321	0.0544
<i>wR</i> <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1262	0.0910	0.1501
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	1.128 und -1.835	1.008 und -1.032	4.452 und -1.723

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

**Tabelle 10:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen *rac-5a*, *rac-7* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (*R<sub>p</sub>*,*S*)**11** · 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

Verbindung	<i>rac-5a</i>	<i>rac-7</i> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	( <i>R<sub>p</sub></i> , <i>S</i> ) <b>11</b> · 1.5 CHCl <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FeI <sub>3</sub> O <sub>2</sub> PSn	C <sub>89</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> I <sub>6</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> FeI <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSn
Molekulargewicht [g/mol]	866.56	2706.59	901.69
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	C2/c	P-1
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.09 x 0.04	0.43 x 0.38 x 0.22	0.60 x 0.50 x 0.14
<i>a</i> [Å]	9.0142(4)	29.7708(13)	9.5270(7)
<i>b</i> [Å]	9.7956(6)	29.4127(10)	12.0733(9)
<i>c</i> [Å]	14.1839(6)	22.1014(6)	14.1557(10)
$\alpha$ [°]	77.691(5)	90	82.518(2)
$\beta$ [°]	84.929(4)	100.370(3)	84.006(2)
$\gamma$ [°]	87.285(4)	90	74.778(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1218.33(11)	19036.7(12)	1553.5(2)
<i>Z</i>	2	8	2
$\rho_{\text{ber}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	2.362	1.889	1.928
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.499	3.232	3.503
F(000)	800	10448	860
$\theta$ Intervall [°]	2.804 bis 25.499	2.19 bis 26.50	1.45 bis 26.50
Index Intervall	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 36 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Anzahl gesammelter Reflexe	18620	61192	75659
Vollständigkeit von $\theta_{\text{max}}$ [%]	99.8	99.9	100.0
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	4532 / 0.0353	19730 / 0.0543	6432 / 0.1499
Anzahl der verfeinerten Parameter	246	1048	337
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.970	1.249	1.080
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0296	0.0691	0.0544
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0828	0.1817	0.1501
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.882 und -0.850	4.984 und -3.391	4.452 und -1.723

## 2. Monosubstituierte Ferrocen-Proliganden und ihre Organoelement-Derivate

**Tabelle 11:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen **12** und *rac-14*.

Verbindung	<b>12</b>	<i>rac-14</i>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> Fe <sub>2</sub> OP	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht [g/mol]	494.11	568.27
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.10 x 0.06	0.38 x 0.36 x 0.08
<i>a</i> [Å]	6.0423(4)	10.5573(4)
<i>b</i> [Å]	21.2916(10)	30.8605(10)
<i>c</i> [Å]	15.8051(8)	15.9042(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	94.079(5)	100.883(4)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2028.18(19)	5088.5(3)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{ber.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.618	1.484
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.499	1.274
F(000)	1.526	2352
$\theta$ Intervall [°]	2.31 bis 25.50	1.96 bis 25.50
Index Intervall	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -37 ≤ <i>k</i> ≤ 35 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl gesammelter Reflexe	9852	34458
Vollständigkeit von $\theta_{max}$ [%]	99.1	99.6
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	3743 / 0.0391	9422 / 0.0508
Anzahl der verfeinerten Parameter	271	622
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.808	0.813
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0285	0.0303
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0463	0.0540
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.508 und -0.434	0.383 und -0.314

### 2.8 Literatur

- [1] Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [2] Benkeser, R. A.; Goggin, D.; Schroll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025–4026.
- [3] Pellegrini, Jr. J. P.; Spilners, I. J. US Patent 3350434 **1967**.
- [4] Hauser, C. R.; Lindsay, J. K. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 382–383.
- [5] Marr, G. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 147–152.
- [6] Azizian, J.; Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 397–409.
- [7] Seidel, N.; Jacob, K.; Fischer, A. K.; Merzweiler, K.; Wagner, C.; Fontani, M.; Zanello, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 149–156.
- [8] Hecht, E. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 759–765.
- [9] Gaunt, J. C.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 511–516.
- [10] Sollott, G. P.; Mertwoy, H. E.; Portnoy, S.; Snead, J. L. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1090–1092.
- [11] Price, D.; Simpkins, N. S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6135–6136.
- [12] Henderson, W.; Alley, S. R. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *322*, 106–112.
- [13] Oms, O.; Maurel, F.; Carre, F.; Le Bideau, J.; Vioux, A.; Leclercq, D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2654–2661.
- [14] Oms, O.; Le Bideau, J.; Vioux, A.; Leclercq, D. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 363–370.
- [15] Vinci, D.; Mateus, N.; Wu, X.; Hancock, F.; Steiner, A.; Xiao, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 215–218.
- [16] Dietz, C.; Jouikov, V.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [17] Gawron, M. *Diplomarbeit* Technische Universität Dortmund **2010**.
- [18] Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseau, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737–2742.
- [19] Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reves, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832–2838.

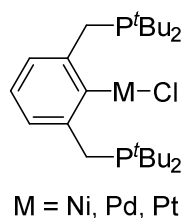
- [20] Harrison, W. T. A.; Howie, R. A.; Munro, C. M.; Wardell, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 18, 2593–2600.
- [21] Simard, M. G.; Wharf, I. *Acta Cryst* **1994**, C50, 397–403.
- [22] Ravenscroft, M. D.; Roberts, R. M. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 45–52.
- [23] Dostál, L.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Jirasko, R.; Taraba, J.; Holecek, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3750–3757.
- [24] Kong, N. W.; Wei, C.; Kumar Das, V. G.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, 53–62.
- [25] Lange, I.; Henschel, D.; Wirth, A.; Krahl, J.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 155–170.
- [26] Rogers, R. S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7473–7474.
- [27] Kendall, A. J.; Salazar, C. A.; Martino, P. F.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2014**, 33, 6171–6178.
- [28] Corriu, R. J. P.; Lanneau, G. F.; Leclercq, D. *Tetrahedron* **1980**, 36, 1617–1626.
- [29] Stalinski, K.; Urbanczyk-Lipkowska, Z.; Cmoch, P.; Rupnicki, L.; Grachev, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2394–2402.
- [30] Khan, A.; Gossage, R. A.; Foucher, D. A. *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 1046–1052.
- [31] Spingler, B.; Müller, J. F. K.; Neuburger, M.; Zehnder, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 293–296.
- [32] Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, 17, 1227–1236.
- [33] Sollott, G. P.; Mertwoy, H. E.; Portnoy, S.; Snead, J. L. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1090–1092.
- [34] a) Neuse, E. W. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 349–352. b) Neuse, E. W.; Chris, G. J. *J. Macromol. Sci., Part A* **1967**, 1, 371–386. c) Eberhard, L.; Lampin, J. P.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 109–118. d) Delgado- Peña, F.; Talham, D. R.; Cowan, D. O. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, C43–C46. e) Durfey, D. A.; Kirss, R. U.; Frommen, C.;

- Feighery, W. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3506–3514. f) Barriere, F.; Kirss, R. U.; Geiger, W. E. *Organometallics* **2005**, *24*, 48–52.
- [35] Baillie, C.; Zhang, L.; Xiao, J. J. *Org. Chem.* **2004**, *69*, 7779–7782.
- [36] Kim, T. J.; Lee, J. H.; Kwon, S. C.; Kwon, K. H.; Uhm, J. K.; Lee, H.; Byun, S. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 116–118.
- [37] Brock, C. P.; Schweizer, W. B.; Dunitz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6964–6970.
- [38] Haiduc, I. *Organometallics* **2004**, *23*, 3–8.
- [39] Pieper, N.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Acta Cryst. Sec. C* **1998**, *C54*, 1097–1099.
- [40] Gountchev, T. I.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 2896–2905.
- [41] Sharma, H. K.; Cervantes-Lee, F.; Haiduc, I.; Pannell, K. H. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 437–439.
- [42] Tran, N. T.; Min, T.; Franz, A. K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9897–9900.
- [43] Steffen, P.; Unkelbach, C.; Christmann, M.; Hiller, W.; Strohmann, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.
- [44] Dai, L.-X.; Tu, T.; You, S.-L.; Deng, W.-P.; Hou, X.-L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659–667.
- [45] Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.

## 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

### 3.1 Einleitung

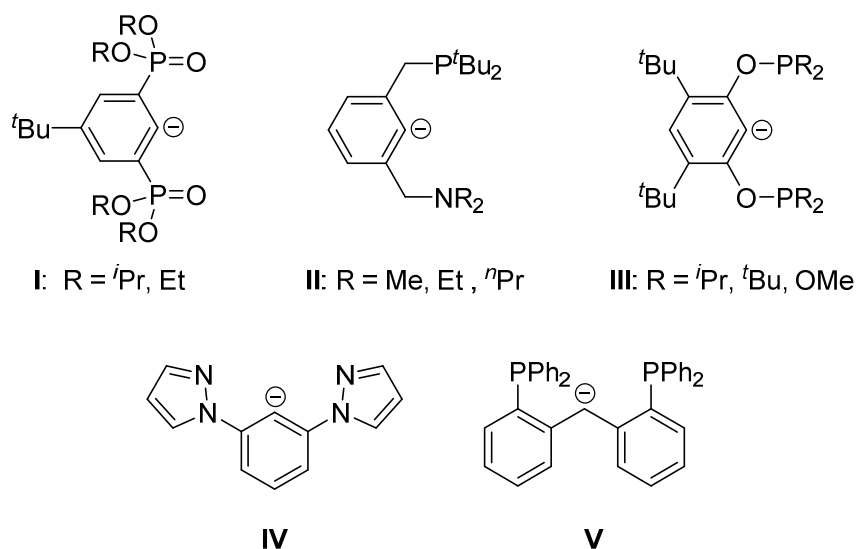
D,C,D-kordinierende (D = Donoratom) Zangenliganden sind seit ihrer Erforschung vertreten in der Neben- und Hauptgruppen-Organometallchemie. Dabei wird in einem Zangenligand-Metallkomplex das zentrale Metallatom am  $C_{ipso}$  Kohlenstoffatom durch eine  $\sigma$ -Bindung gebunden und mittels funktionalisierter Substituenten des Liganden intramolekular stabilisiert. Dadurch besitzen diese Verbindungen eine hohe thermodynamische Stabilität. Die Donoratome variieren und können Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratome sein. MOULTON und SHAW veröffentlichten 1976 den ersten P,C,P-kordinierenden Zangenliganden, 1,3-Bis[(di-*tert*-butylphosphin)methyl]phenyl, in dem das zentrale Metallatom am  $C_{ipso}$  Kohlenstoffatom gebunden ist und durch die beiden Phosphorsubstituenten koordiniert wird (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1:** Erster P,C,P Zangenligand.<sup>[1]</sup>

Im Laufe der vergangenen Jahre wurden unzählige neue Zangenliganden dargestellt und in der Stabilisierung niedervalenter Organometallverbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen eingesetzt. Diese stabilisierten Organometallverbindungen finden vielfach Anwendung in der Katalyse und Aktivierung von kleinen Molekülen.<sup>[2]</sup> Einige ausgewählte Zangenliganden sind in der Abbildung 2 dargestellt. Aufgrund der großen Vielfalt können nicht alle literaturbekannten D,C,D-Zangenliganden abgebildet werden.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

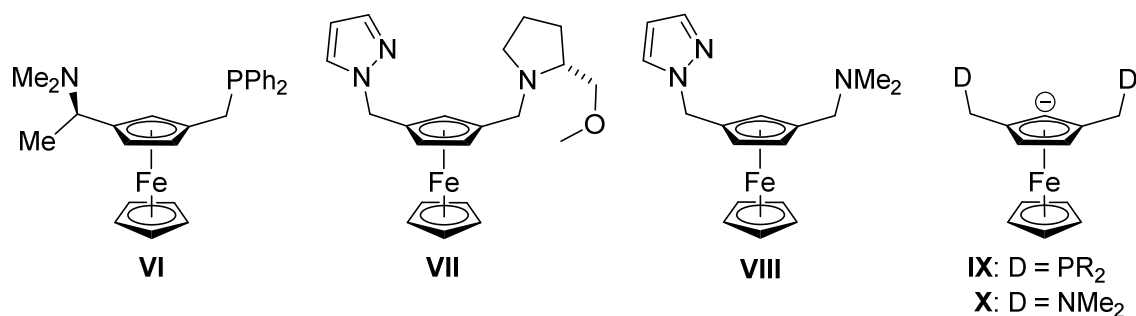


**Abbildung 2:** Ausgewählte D,C,D-Zangenliganden.<sup>[3–7]</sup>

Die im eigenen Arbeitskreis dargestellten P=O-substituierten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden **I** wurden beispielsweise eingesetzt zur Stabilisierung unterschiedlicher Organozinn-, Organometallkomplex-Derivate und deren Folgeprodukte.<sup>[3]</sup> Mit dem unsymmetrischen P,C,N-koordinierenden Zangenliganden **II** wurden z. B. unterschiedliche Palladium-Komplexe dargestellt und deren Reaktivität untersucht.<sup>[4]</sup> Die Phosphor-Donoratome des Zangenliganden **III** sind über Sauerstoffatome verbrückt. Dadurch lassen sich die Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe beeinflussen, genauso wie durch die Wahl der Substituenten am Phosphoratom.<sup>[5]</sup> Der Pyrazol-basierte N,C,N-koordinierende Zangenligand **IV** ist ebenfalls ein geeigneter Zangenligand zur Darstellung unterschiedlicher Übergangsmetallkomplexe.<sup>[6]</sup> Des Weiteren wurden Zangenliganden mit sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen untersucht wie der Zangenligand **V**, dessen Metall-Komplexe in der Katalyse eingesetzt werden können.<sup>[7]</sup> Weitere D,C,D-koordinierende Zangenliganden und deren Anwendungsgebiete sind in den Übersichtsartikeln von VAN KOTEN<sup>[8]</sup> und VEIGE<sup>[9]</sup> beschrieben.

Neben der großen Vielzahl der Zangenliganden mit einem Benzol-Grundgerüst sind nur wenige 1,3-disubstituierte Ferrocenzangenliganden literaturbekannt. Einige der literaturbekanntesten D,C,D-koordinierenden Ferrocenzangen-Proliganden sind in der Abbildung 3 dargestellt.

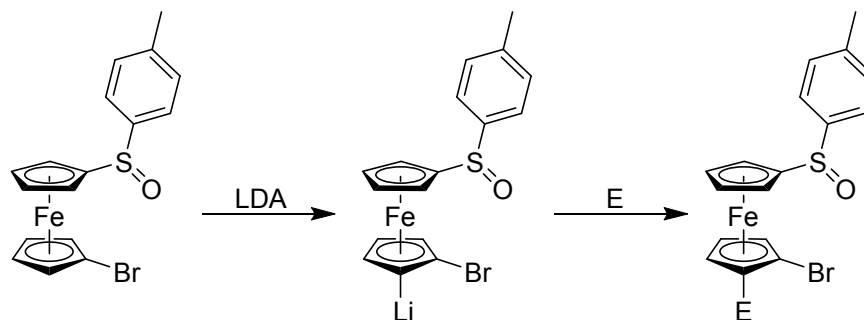
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate



**Abbildung 3:** D,C,D-Ferrocenzangen-Proliganden.<sup>[10-12]</sup>

Die Besonderheit dieser Verbindungen besteht in ihrem sterischen Einfluss durch das Ferrocenrückgrat und der elektrochemischen Eigenschaften des Ferrocens. Die Verbindungen **VI** und **VII** wurden durch WEISSENSTEINER *et al.* dargestellt, aber nicht auf ihre stabilisierenden Eigenschaften als Zangenliganden untersucht.<sup>[10]</sup> Lediglich die Zangen-Proliganden **IX**<sup>[11]</sup> und **X**<sup>[12]</sup> wurden auf ihre Metallierung am  $C_{ipso}$  Kohlenstoffatom untersucht und deren Organometallverbindungen dargestellt.

Ein möglicher Weg zur Darstellung neuer Ferrocenzangen-Proliganden wurde durch BUTLER *et al.* aufgezeigt.<sup>[13]</sup> Er zeigte, dass die *ortho*-Deprotonierung mittels Lithiumdiisopropylamid (LDA) zum Bromatom möglich ist und bevorzugt wird gegenüber der *ortho*-Position zum Sulfinyl-Substituenten (Schema 1).

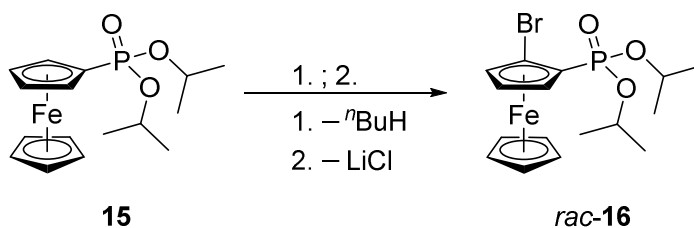


**Schema 1:** Deprotonierung von 1-Bromo-1'-sulfinylferrocen mittels LDA.<sup>[13]</sup>

Somit sind neue 1,3-disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden mittels einer einfachen und schnellen Synthese leicht zugänglich.

### 3.2 Darstellung eines symmetrischen 1,3-P(O)-substituierten Ferrocenzangen-Proliganden

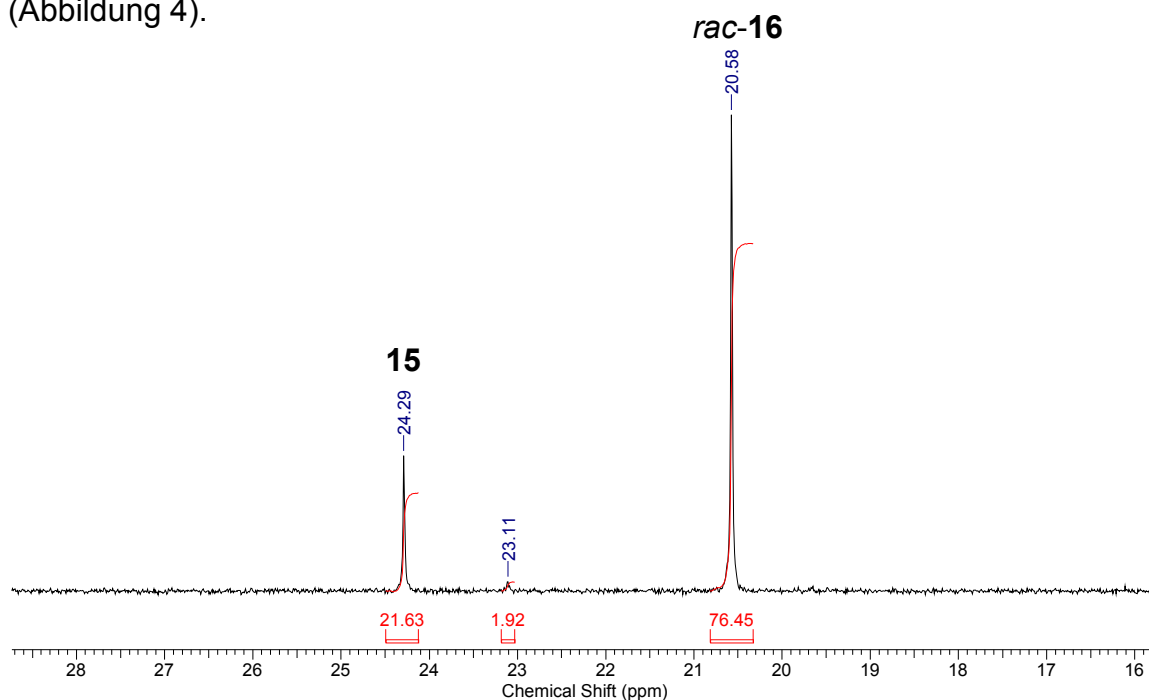
Die Erkenntnisse von BUTLER *et al.*<sup>[13]</sup> wurden zur Darstellung eines 1,3-P(O)-disubstituierten Ferrocenzangen-Proliganden auf die Verbindung **15** übertragen, welche zuvor in der Arbeit von NIENHAUS<sup>[14]</sup> dargestellt wurde. Zuerst erfolgte die Darstellung der Verbindung 1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonyl-ferrocen (*rac*-**16**) ausgehend vom monosubstituierten Ferrocen-Proliganden **15** (Schema 2).



1.  $t\text{BuLi}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , THF, 6 h; 2.  $\text{Br}_2$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF, 19 h.

**Schema 2:** Darstellung der Verbindung *rac*-**16**.

Die Verbindung **15** wurde in THF gelöst, in *ortho*-Position zum P=O-Substituenten deprotoniert und mit elementarem Brom umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte drei Signale (Abbildung 4).

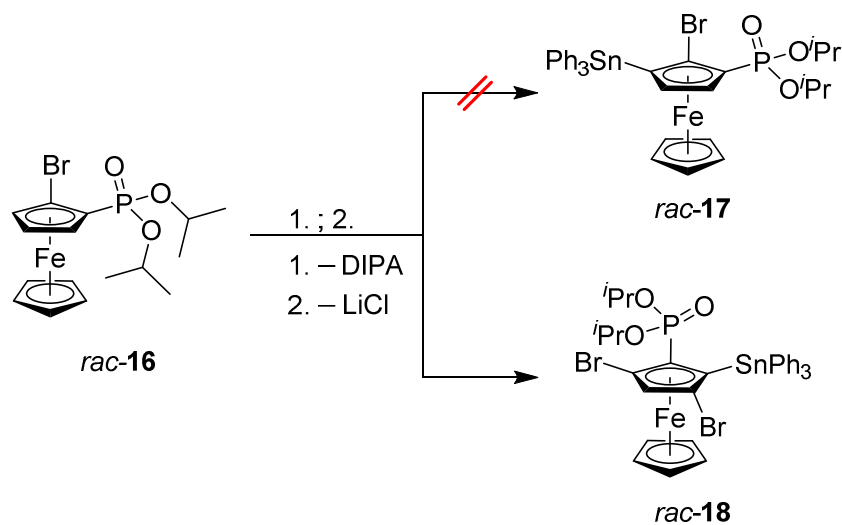


**Abbildung 4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Das Signal bei  $\delta$  24.3 ppm (21.6%) wurde der Ausgangsverbindung **15** zugeordnet und das Signal bei  $\delta$  20.6 ppm (76.5%) wurde der Verbindung 1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonyl-ferrocen (*rac*-**16**) zugeordnet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde die Verbindung als orangefarbenes Öl erhalten. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung *rac*-**16** zeigt ein Signal bei  $\delta$  20.6 ppm, es werden keine  $^{13}\text{C}$ -Satelliten beobachtet. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Isopropoxygruppen am Phosphoratom jeweils zwei Signalsätze. Diese sind aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung chemisch nicht äquivalent, was auf die planare Chiralität des Ferrocens zurückzuführen ist.

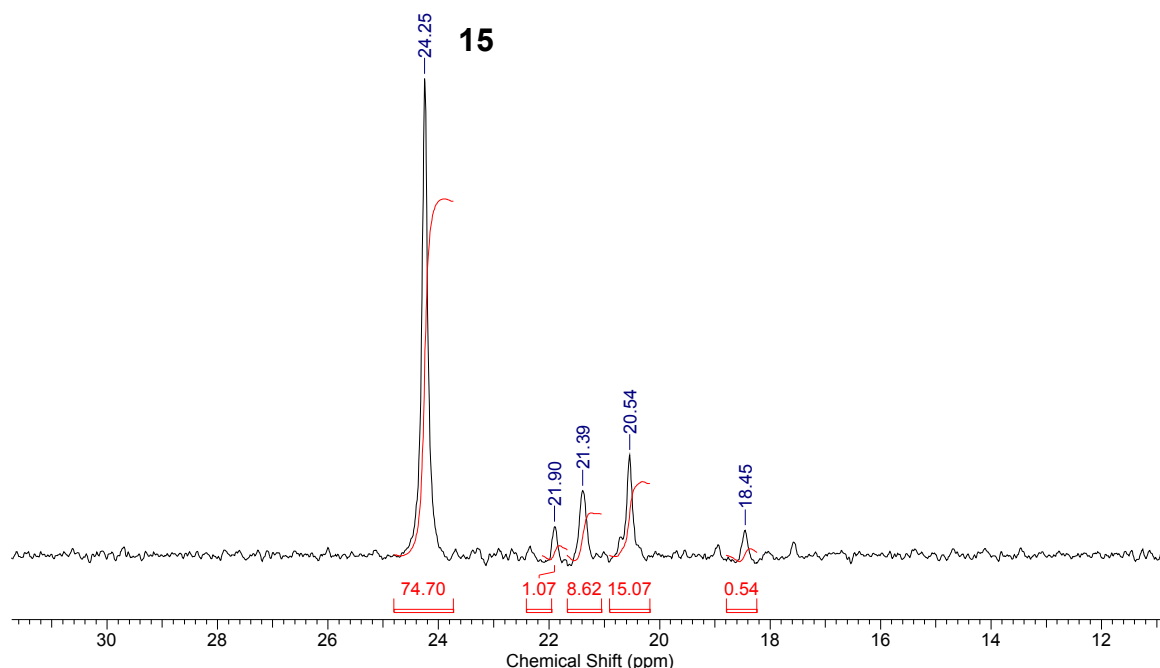
Die Verbindung *rac*-**16** wurde bezüglich der *ortho*-dirigierenden Wirkung des Bromatoms in Konkurrenz zum P(O)-Substituenten untersucht. Dazu wurde die Verbindung *rac*-**16** in der Kälte mittels *in situ* hergestelltem Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert und mit Triphenylzinnchlorid,  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ , umgesetzt (Schema 3).



1. LDA,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 h, THF; 2.  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF, 18 h.

**Schema 3:** Testreaktion zur Deprotonierung in *ortho*-Position zum Bromatom.

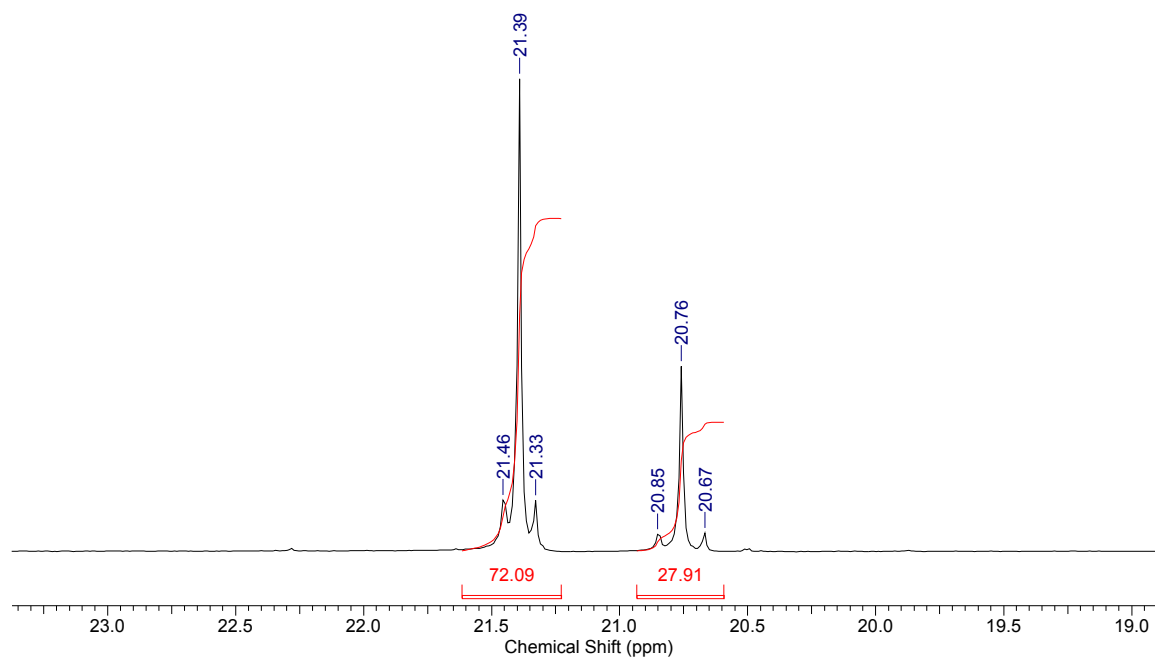
Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt nach wässriger Aufarbeitung fünf Signale (Abbildung 5).



**Abbildung 5:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Deprotonierung.

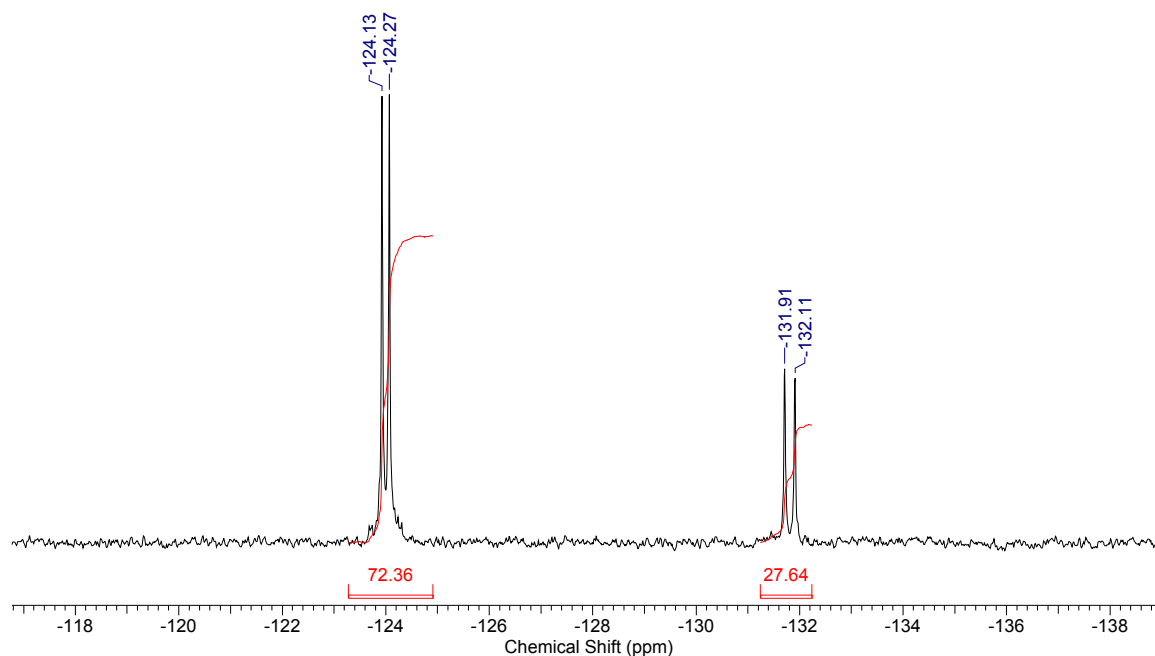
Das Hauptsignal mit  $\delta$  24.3 ppm (74.7%) wurde dem P(O)-substituierten Proliganden **15** zugeordnet. Für die weiteren Signale bei  $\delta$  21.9 (1%), 21.4 (8.6%), 20.5 (15.1%) und 0.5 ppm (0.5%) lassen sich keine  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kommt es hauptsächlich zur Bildung des Monoferrocenliganden **15**, was im Widerspruch zur Deprotonierung mit LDA steht. Amidbasen wie LDA sind schwache transmetallierungs Reagenzien und bevorzugen die Deprotonierung auch in Anwesenheit eines Halogenids.<sup>[15]</sup> Weitere Untersuchung zur Aufklärung der Reaktion und die Bildung von  $\text{BrN}(\text{Pr})_2$  wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde die Verbindung **15** und eine Mischfraktion isoliert. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Mischfraktion zeigt zwei Signale bei  $\delta$  21.4 (72.1%) und 20.8 ppm (27.9%) mit jeweils einer  $^{31}\text{P}$ - $^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 15.6 Hz und 22.3 Hz (Abbildung 6).



**Abbildung 6:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Mischfraktion.

Das dazugehörige  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei  $\delta$  -124 ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 15$  Hz) und -131 ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 22$  Hz) (Abbildung 7). Dies korreliert mit den Signalen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

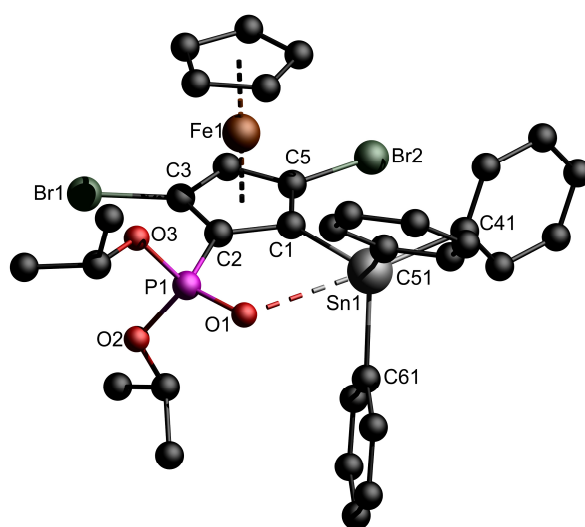


**Abbildung 7:**  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Mischfraktion.

Aus einer Dichlormethan-Lösung der isolierten Mischfraktion wurden einige Einkristalle erhalten. Die Einkristalle wurden mittels

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt nicht wie erwartet die Bildung der Verbindung *rac-17*. Stattdessen erfolgte die Deprotonierung in *ortho*-Position zum P(O)-Donor und der Addition von Brom am Cp-Ring. Die Molekülstruktur im Festkörper des isolierten Einkristalls *rac-18* ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

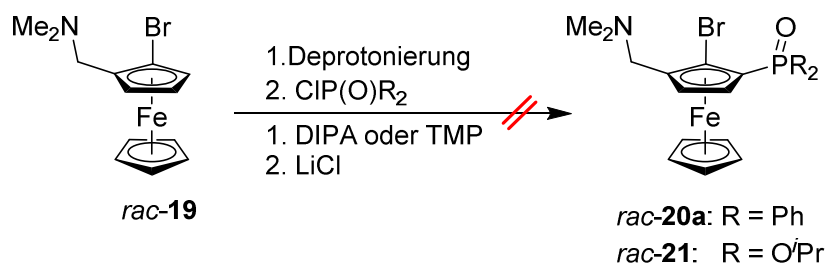


**Abbildung 8:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-18*. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Br(1)–C(3) 1.899(10), Br(2)–C(5) 1.891(9), P(1)–C(2) 1.764(8), P(1)–O(1) 1.475(6), P(1)–O(2) 1.585(6), P(1)–O(3) 1.573(6), Sn(1)–C(1) 2.117(9), Sn(1)–C(41) 2.187(5), Sn(1)–C(51) 2.159(4), Sn(1)–C(61) 2.152(5); Ausgewählte Bindungswinkel (°): C(2)–P(1)–O(1) 109.1(4), C(2)–P(1)–O(2) 107.5(3), C(2)–P(1)–O(3) 105.1(4), O(1)–P(1)–O(2) 115.2(3), O(1)–P(1)–O(3) 116.6(3), O(2)–P(1)–O(3) 102.4(3), C(1)–Sn(1)–C(41) 105.4(3), C(1)–Sn(1)–C(51) 121.7(3), C(1)–Sn(1)–C(61) 106.7(3), C(41)–Sn(1)–C(51) 101.1(2), C(41)–Sn(1)–C(61) 107.7(2), C(51)–Sn(1)–C(61) 113.1(2).

Anhand der Molekülstruktur im Festkörper ist zu erkennen, dass die Bildung der Verbindung *rac-18* durch die Deprotonierung mittels LDA in *ortho*-Position zum P(O)-Substituenten stattgefunden hat, unter Erhalt der Cp-Br Bindung. Außerdem wurde ein weiteres Bromid in *meta*-Stellung zum ursprünglichen Bromatom addiert. Es lässt sich folgern, dass der P(O)-Donor einen stärkeren dirigieren Effekt ausübt als das Bromatom und die Deprotonierung von dem P(O)-Donorsubstituenten dirigiert wird.

### 3.3 Darstellung des asymmetrischen Ferrocenzangen-Proliganden und seiner Chalkogene

Weil die Deprotonierung ausgehend vom P(O)-substituierten Ferrocen-Derivat **15** nicht wie erwartet verlief, wurde 1-Bromo-2-[(dimethylamino)methyl]-ferrocen<sup>[16]</sup> (*rac-19*) als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines asymmetrischen P(O)-substituierten Ferrocenzangen-Proliganden gewählt. Als Deprotonierungsreagenzien wurden Lithiumdiisopropylamid bzw. Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (Li-TMP) eingesetzt. Nach Deprotonierung in *ortho*-Position wurde die lithiierte Ferrocenspezies mit dem Elektrophil Chlorodiphenylphosphinoxid, CIP(O)Ph<sub>2</sub>, bzw. Chlorophosphonsäurediisopropylester, CIP(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, abgefangen (Schema 4).



**Schema 4:** Darstellung eines N,C,O-kordinierenden Zangenliganden.

Um die Deprotonierung in *ortho*-Position zum Bromatom bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurden die äquimolaren Mengen an Lithiumreagenz, Elektrophil sowie die Dauer und die Temperatur während der Deprotonierung variiert. Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Die Verbindung *rac-19* wurde in THF gelöst und tropfenweise das jeweilige Lithiumreagenz bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren zugegeben. Nach 30 min Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Reaktionsgemisch auf die jeweilige Reaktionstemperatur erwärmt und für eine bestimmte Zeit bei dieser Temperatur gerührt. Für die Zugabe des Elektrophils wurde das Reaktionsgemisch auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe wurde die Reaktion langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wässrig aufgearbeitet.

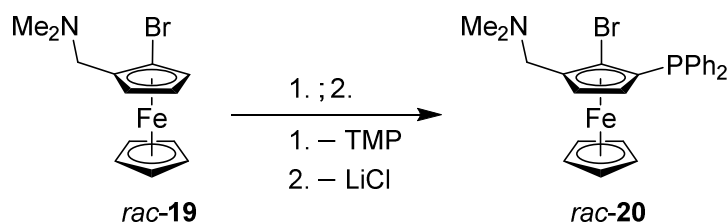
**Tabelle 1:** Ausgewählte Versuchsparmeter zur Deprotonierung.

LDA [äq.]	Li-TMP [äq.]	CIP(O)Ph <sub>2</sub> [äq.]	CIP(O)(O <sup>t</sup> Pr) <sub>2</sub> [äq.]	Dauer [h]	Temperatur [°C]
1.1		1.1		3	-30
1.2		1.1		6	-30 bis -20
	1.2	1.0		3	-30
	1.1		1.1	3	-40
	1.2		1.1	5	-30
	1.5		1.5	3	-30
	1.0		1.0	6.5	-40 bis -20
	2.0		1.0	3	-30
	2.1		2.5	3	-30

äq.: äquimolare Menge in Bezug auf Verbindung *rac-19*.

Trotz der unterschiedlich gewählten Bedingungen gelang es nicht im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden Zielverbindungen *rac-20a* und *rac-21* zu isolieren bzw. zu identifizieren. Aus den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden keine Rückschlüsse über die Bildung der gewünschten Verbindungen gemacht. Des Weiteren konnten durch säulenchromatographische Aufreinigung nicht die gewünschten Verbindungen isoliert werden.

Daher wurde Chlorodiphenylphosphin, ClPPh<sub>2</sub>, als Elektrophil für die Darstellung des Ferrocenzangen-Proliganden *rac-20* gewählt (Schema 5).



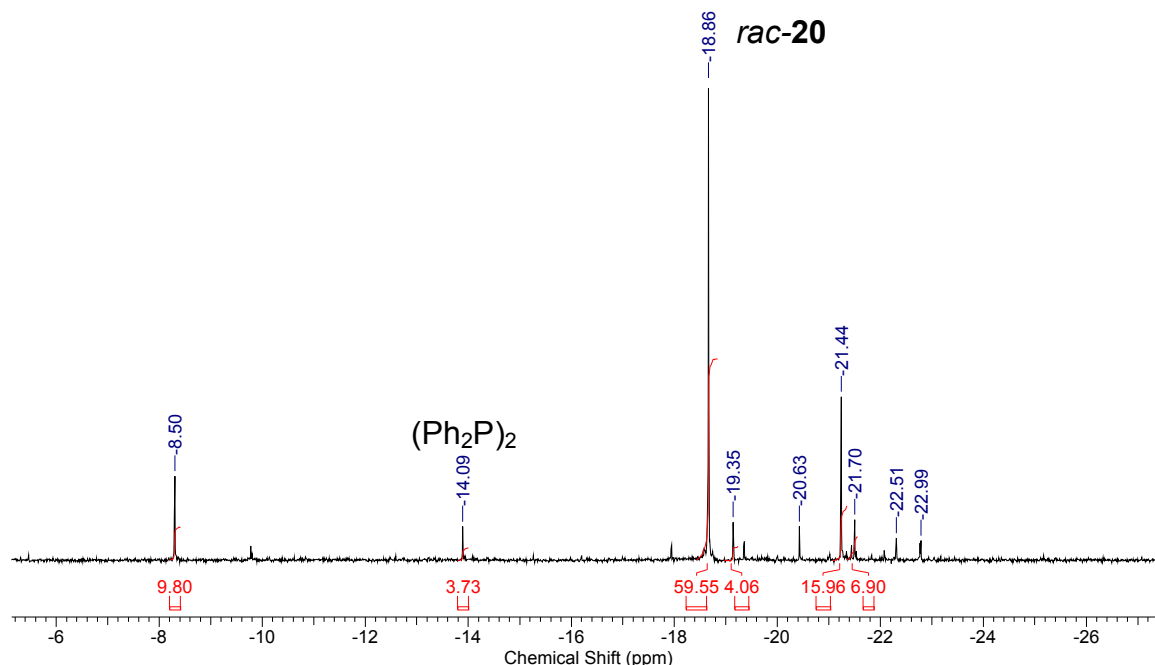
1. Li-TMP, -78 °C für 30 min, -30 °C für 3 h, THF; 2. ClPPh<sub>2</sub>, -78 °C auf RT, THF, 19 h.

**Schema 5:** Darstellung des PPh<sub>2</sub>-substituierten Liganden *rac-20*.

Die Verbindung *rac-19* wurde in THF gelöst und bei -78 °C wurde Li-TMP zugegeben. Nach 30 min Rühren bei -78 °C wurde weitere 3 h bei -30 °C

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

gerührt und anschließend  $\text{ClPPh}_2$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt mehrere Signale (Abbildung 9).



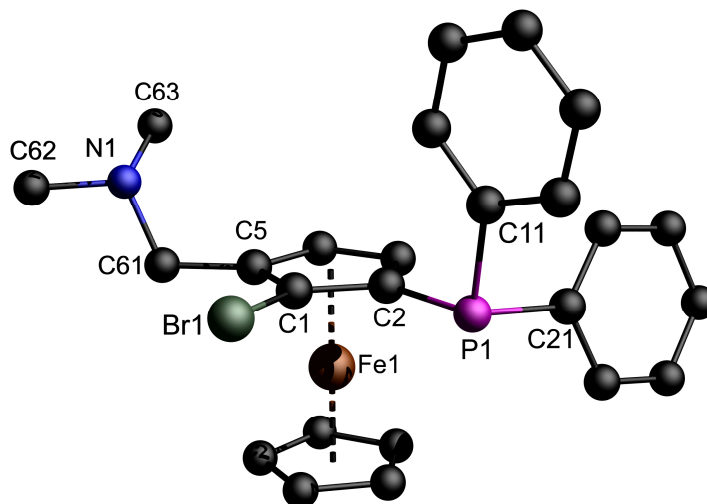
**Abbildung 9:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung der Verbindung *rac-20*.

Die Verbindung 1-Bromo-5-[(dimethylamino)methyl]-2-diphenylphosphin-Ferrocen (*rac-20*) wurde dem Signal bei  $\delta -18.9$  ppm zugeordnet. Es ist das gewünschte Hauptprodukt, das unter diesen Reaktionsbedingungen gebildet wird. Ein weiteres Signal bei  $\delta -14.1$  ppm wurde Tetraphenylbisphosphin zugeordnet, welches laut Literatur eine chemische Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) -14.2$  ppm aufweist.<sup>[17]</sup> Ein Nebenprodukt, welches in Folge von Metall-Halogen-Austausch gebildet wurde, ist das 2-[(Dimethylamino)methyl]-1-diphenylphosphin-Ferrocen mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}) -22.8$  ppm.<sup>[18]</sup>

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde die Verbindung *rac-20* als orangefarbener Feststoff in moderaten Ausbeuten isoliert. Die Verbindung ist stabil an der Luft und gut löslich sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung *rac-20* wurden durch

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

langsames Verdampfen einer Cyclohexan-Lösung der Verbindung *rac*-**20** erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung *rac*-**20** ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

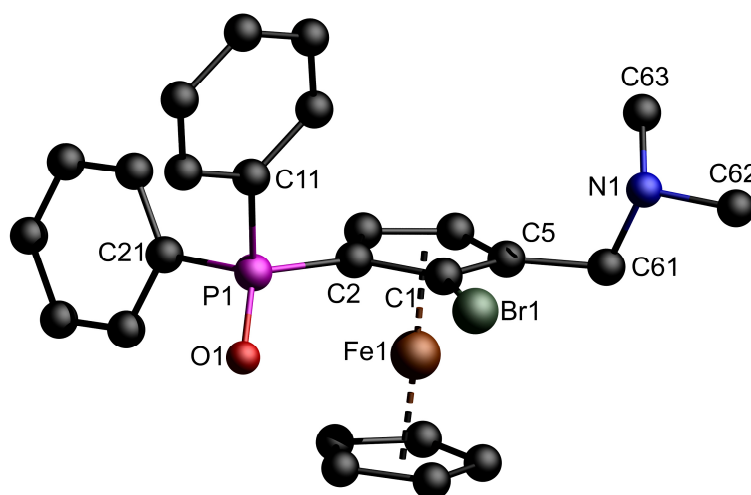


**Abbildung 10:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac*-**20**.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden. Das Phosphoratom P(1) zeigt eine trigonale pyramidale Umgebung mit Bindungswinkeln zwischen  $101.13(9)^\circ$  für C(2)–P(1)–C(11) und  $99.77(9)^\circ$  für C(2)–P(1)–C(21). Ähnliche Bindungswinkel werden für das Diphenylphosphiniferrocen mit C–P–C-Winkel von  $101.4(1)^\circ$  bis  $100.7(1)^\circ$  beobachtet.<sup>[19]</sup> Triphenylphosphin, PPh<sub>3</sub>, weist größere C–P–C-Winkel von  $103.57(21)^\circ$  bis  $102.07(21)^\circ$  auf.<sup>[20]</sup> Das Stickstoffatom N(1) besitzt eine ähnliche Anordnung wie das Phosphoratom P(1), jedoch mit größeren Bindungswinkeln, welche im Bereich von  $109.71(16)^\circ$  für C(62)–N(1)–C(61) und  $110.82(17)^\circ$  für C(63)–N(1)–C(61) liegen. Für die 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivate 1-(2-Diphenylphosphinoferrocenyl)-dimethyl-1-phenylmethanamin<sup>[21]</sup> und [1-(2-Diphenylphosphinoferrocenyl)ethyl]-dimethylamin<sup>[22]</sup> werden ähnliche geometrische Anordnungen der Phosphor- und Stickstoffatome beobachtet. Der intramolekulare P(1)⋯Br(1)-Abstand von  $3.599(6)$  Å ist kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien von Phosphor ( $1.85$  Å) und Brom ( $1.80$ – $2.00$  Å) wo hingegen der N(1)⋯Br(1)-Abstand mit  $3.9576(16)$  Å länger ist als die Summe der van-der-Waals Radien ( $3.35$ – $3.55$  Å).<sup>[23]</sup>

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Aufgrund der sauren Eigenschaften des Kieselgels, welches zur säulenchromatographischen Trennung eingesetzt wurde bzw. durch die Umsetzung der P(III)-Spezies *rac-20* mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde das oxidierte P(V)-Derivat 1-Bromo-2-diphenylphosphonyl-5-[(dimethylamino)methyl]-Ferrocen (*rac-20a*) erhalten. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung *rac-20a* wurden durch langsames Verdampfen aus einer Cyclohexan-Lösung der Verbindung *rac-20a* erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung *rac-20a* ist in Abbildung 11 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



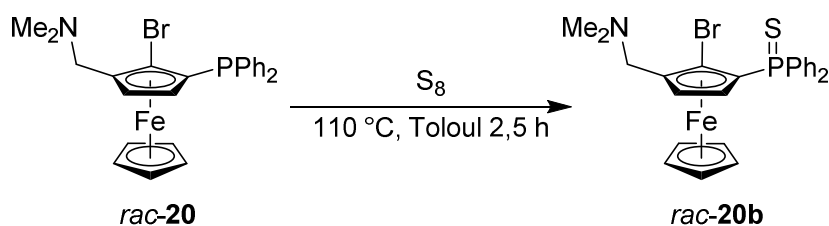
**Abbildung 11:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-20a*.

Die Verbindung *rac-20a* kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P<sub>2</sub>ca mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden. Das Phosphoratom P(1) besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die größten Abweichungen von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) liegen bei 104.11(8)° [C(2)–P(1)–C(21)] und 115.92(8)° [O(1)–P(1)–C(2)]. Die P–C-Abstände sind kürzer als in der Molekülstruktur der Verbindung *rac-20*. Das Stickstoffatom N(1) zeigt dieselbe geometrische Anordnung wie in der Verbindung *rac-20*. Festzuhalten ist, dass der N(1)⋯Br(1)-Abstand mit 3.6888(17) Å ca. 0.27 Å kürzer ist als es für die Verbindung *rac-20* beobachtet wird. Der O(1)–Br(1)-Abstand mit 3.573 Å entspricht der Summe der van-der-Waals Radien von Sauerstoff (1.50 Å) und Brom (1.80–2.00 Å).

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen *rac-20* und *rac-20a*.

	<i>rac-20</i>	<i>rac-20a</i>		<i>rac-20</i>	<i>rac-20a</i>
N(1)–C(61)	1.465(2)	1.460(3)	C(61)–N(1)–C(62)	109.71(16)	110.29(18)
N(1)–C(62)	1.459(3)	1.465(3)	C(61)–N(1)–C(63)	110.82(17)	111.28(17)
N(1)–C(63)	1.452(3)	1.441(3)	C(62)–N(1)–C(63)	110.07(17)	110.7(2)
P(1)–C(2)	1.8195(19)	1.7903(17)	C(2)–P(1)–C(11)	101.13(9)	104.40(8)
P(1)–C(11)	1.836(2)	1.8081(18)	C(2)–P(1)–C(21)	99.77(9)	104.11(8)
P(1)–C(21)	1.843(2)	1.8086(17)	C(2)–P(1)–O(1)		115.92(8)
P(1)–O(1)		1.4711(13)	C(11)–P(1)–C(21)	99.91(9)	105.71(8)
C(1)–Br(1)		1.8874(17)	C(11)–P(1)–O(1)		113.74(8)
			C(21)–P(1)–O(1)		111.95(8)

Des Weiteren wurde die Verbindung *rac-20* mit elementarem Schwefel zu dem Thiophosphinoylferrocen-Derivat *rac-20b* umgesetzt.

**Schema 6:** Darstellung des Thiophosphinoyl-Derivat *rac-20b*.

Die Verbindung *rac-20b* wurde als brauner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der P(III)-Verbindung *rac-20*, des Sauerstoff-Derivats *rac-20a* und des Schwefel-Derivats *rac-20b* zeigen jeweils eine chemische Verschiebung bei  $\delta -18.9$  (*rac-20*),  $28.9$  (*rac-20a*) und  $43.6$  ppm (*rac-20b*). Die P(III)-Verbindung *rac-20* besitzt eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Verbindung 1-Bromo-2-diphenylphosphin-Ferrocen<sup>[24]</sup> mit  $\delta(^{31}\text{P}) -20.11$  ppm oder Diphenylphosphin-ferrocen<sup>[25]</sup> mit  $\delta(^{31}\text{P}) -15.4$  ppm. Die P(O)-Verbindung *rac-20a* lässt sich mit dem Oxidationsprodukt von Diphenylphosphiniferrocen,  $\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2$ , [ $\delta(^{31}\text{P}) 30.3$  ppm]<sup>[25]</sup> und mit der Verbindung 1-(Diphenylphosphonyl)-1'-[(diphenylphosphin)methyl]-ferrocen [ $\delta(^{31}\text{P}) 30.3$  ppm] vergleichen.<sup>[26]</sup> Die P(S)-Verbindung *rac-20b* besitzt eine ähnliche chemische Verschiebung wie das

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

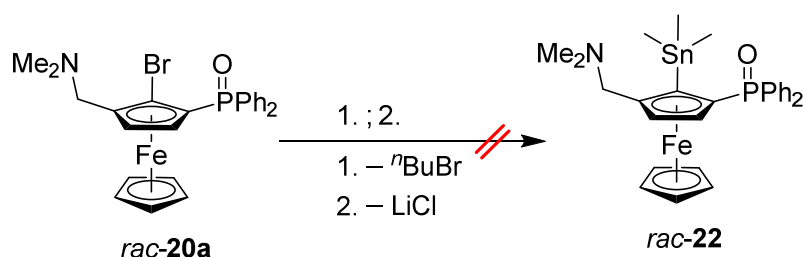
Schwefel-Derivat 1-(Diphenylphosphonyl)-1'-[(diphenylthiophospinoyl)methyl]-ferrocen mit  $\delta(^{31}\text{P})$  42.2 ppm.<sup>[26]</sup>

Für die Protonen und Kohlenstoffatome an der Phenylringe werden jeweils zwei Signalsätze in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die Phenylringe diastereotop sind. Des Weiteren wird für die  $\text{NCH}_2$  Protonen ein AB-System beobachtet. Diese Beobachtungen beruhen auf der planaren Chiralität von Ferrocen und der damit verbundenen räumlichen Anordnung im Raum.

Das ESI-Massenspektrum im positiven Modus des P(III)-Derivats *rac-20* zeigt einen Massencuster bei  $m/z$  506 [*rac-20*+H]<sup>+</sup> und einen Massencuster geringer Intensität bei  $m/z$  461, welcher [*rac-20*-NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zugeordnet wird. Für das P(O)-Derivat *rac-20a* zeigt das ESI-Massenspektrum im positiven Modus einen Massencuster bei  $m/z$  522 [*rac-20a*+H]<sup>+</sup> und für das P(S)-Derivat *rac-20b* einen Massencuster bei  $m/z$  538 [*rac-20b*+H]<sup>+</sup> und  $m/z$  493 [*rac-20b*-NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### 3.4 Darstellung der Organozinn-Derivate des asymmetrischen Ferrocenzangen-Proliganden

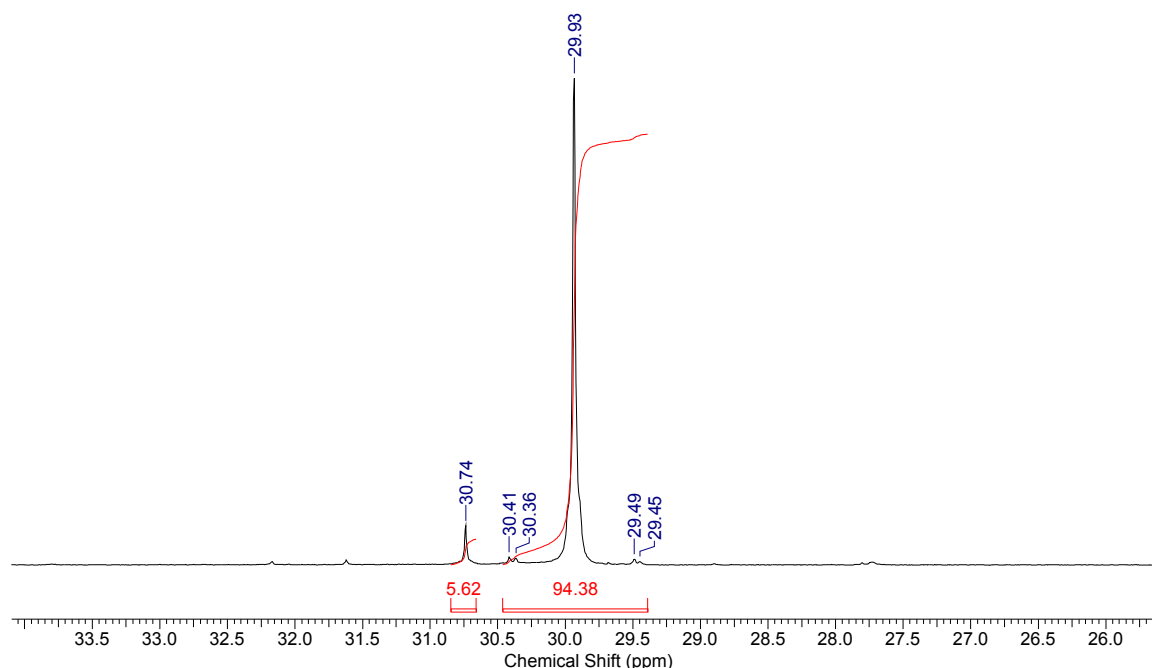
Ausgehend von dem P(O)-Ferrocenzangen-Proliganden *rac-20a* wurde versucht, ein Sn(IV)-Derivat darzustellen (Schema 7).



1.  $^n\text{BuLi}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h, THF; 2.  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF.

**Schema 7:** Darstellung des Sn(IV)-Derivats *rac-22*.

Der Proligand *rac-20a* wurde in THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Durch die Zugabe von  $^n\text{Butyllithium}$  erfolgte der Metall-Halogen-Austausch und anschließend wurde die lithiierte Spezies mit Trimethylzinnchlorid abgefangen. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach wässriger Aufarbeitung zwei Signale (Abbildung 12).



**Abbildung 12:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung entsprechend Schema 7 nach wässriger Aufarbeitung.

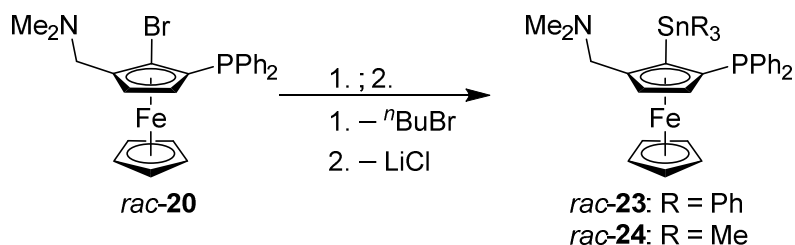
Für das Hauptsignal bei  $\delta$  29.9 ppm wurden keine  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet. Es wurden nur  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 105.8 Hz und 118.1 Hz beobachten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde nicht die gewünschte Organozinnverbindung *rac-22* isoliert. Stattdessen wurde ausschließlich der protonierte Ferrocenzangen-Proligand erhalten, welcher sich durch die wässrige Aufarbeitung der lithiierten Ferrocenspezies gebildet hat. Es erfolgte keine Umsetzung der Verbindung *rac-20a* mit dem Elektrophil,  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ . Das Gleiche Verhalten wurde für das P(S)-Derivat beobachtet bei der Umsetzung mit  $n$ -Butyllithium und anschließender Zugabe von Triphenylzinnchlorid,  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ . Hier wurde ebenfalls nur die Protonierung des Ferrocenzangen-Proliganden festgestellt.

Auf Basis dieser Beobachtungen lässt sich unter Vorbehalt schlussfolgern, dass die P(V)-Derivate *rac-20a* und *rac-20b* sich lithiiieren lassen, aber durch den sterischen Anspruch der  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und P(E) $\text{Ph}_2$ -Substituenten (E = O, S) die Umsetzung mit dem Zinn-Elektrophil blockiert wird.

Weil die Darstellung der Zinn-Derivate ausgehend von den P(V)-Verbindungen *rac-20a* und *rac-20b* nicht zu den gewünschten Produkten führte, wurde die P(III)-Verbindung *rac-20* zur Darstellung der Zinn-Derivate *rac-23* und *rac-24*

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

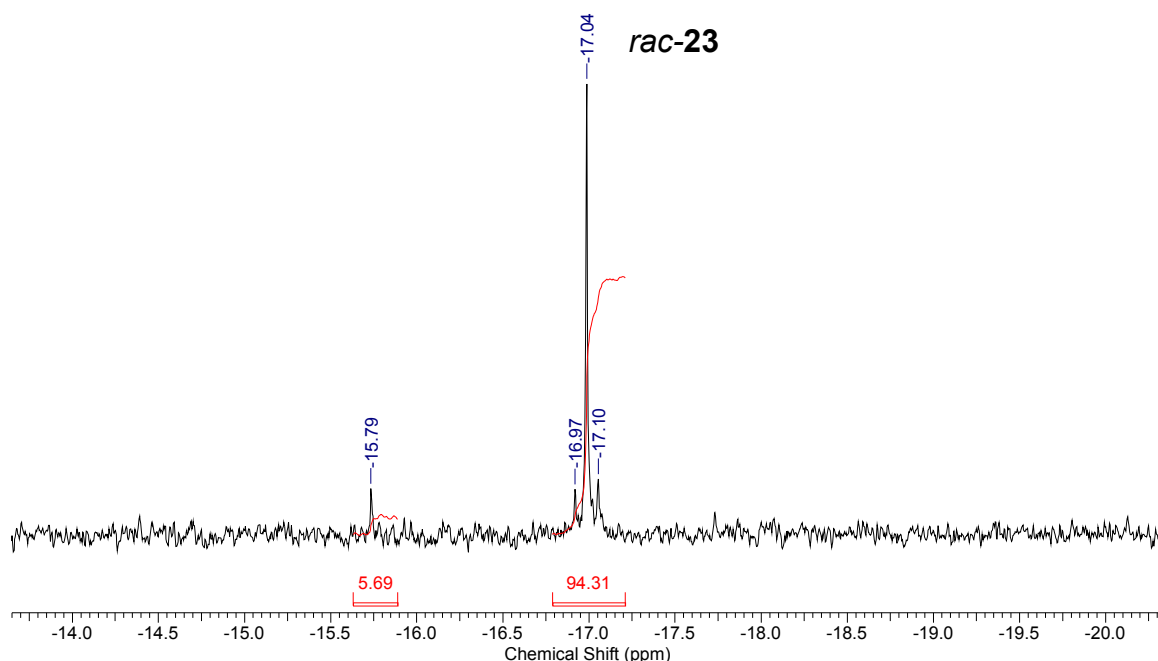
eingesetzt. Durch einen Metall-Halogen-Austausch und anschließender Umsetzung der aus *rac-20* gebildeten lithiierten Ferrocenspezies mit Triphenylzinnchlorid,  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ , bzw. mit Trimethylzinnchlorid,  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ , wurden die Organozinn(IV)-Derivate *rac-23* und *rac-24* erhalten (Schema 8).



1.  $^n\text{BuLi}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 THF; 2.  $\text{SnR}_3\text{Cl}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF.

**Schema 8:** Darstellung der Organozinn-Derivate *rac-23* und *rac-24*.

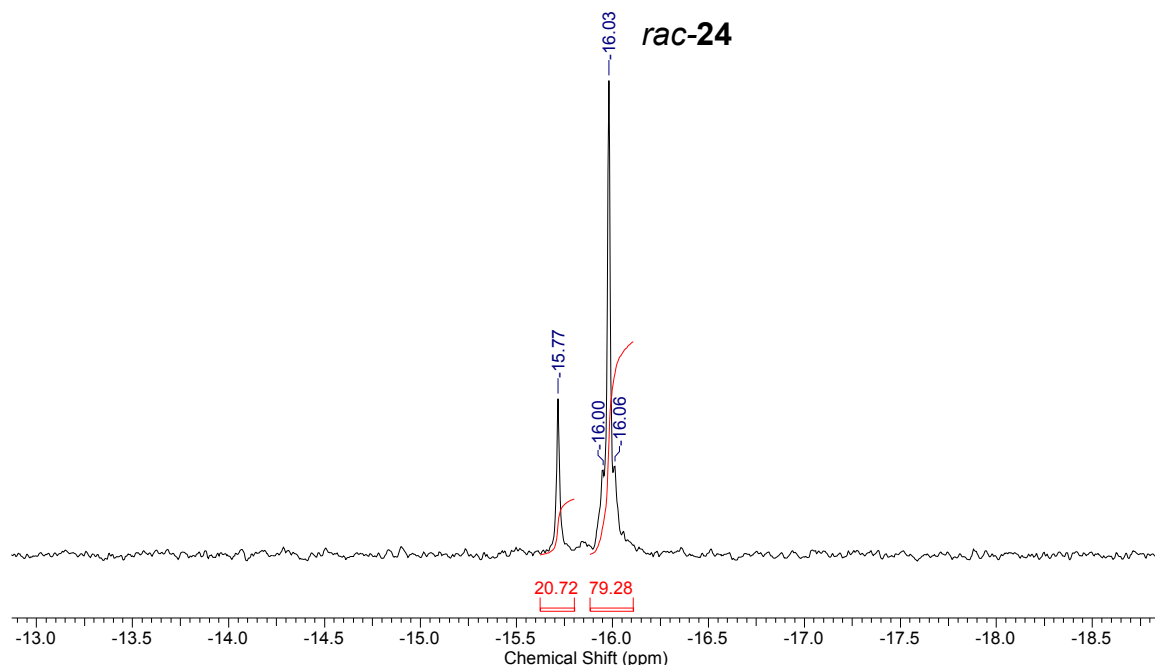
Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte der Zinn-Derivate *rac-23* und *rac-24* zeigen beide jeweils zwei Signale. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produkts aus der Umsetzung mit  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  zeigt ein Signal bei  $\delta -15.8\text{ ppm}$  (5.7%). Dieses wird der protonierten Ferrocenspezies nach wässriger Aufarbeitung zugeordnet. Das Signal bei  $\delta -17.0\text{ ppm}$  (94.3%) mit  $^{119}\text{Sn}$ -Statelliten ( $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 10.7\text{ Hz}$ ) wird dem gewünschten Triphenylzinn-Derivat *rac-23* zugeordnet (Abbildung 13).



**Abbildung 13:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts aus der Reaktion von *rac-20* mit  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  nach wässriger Aufarbeitung.

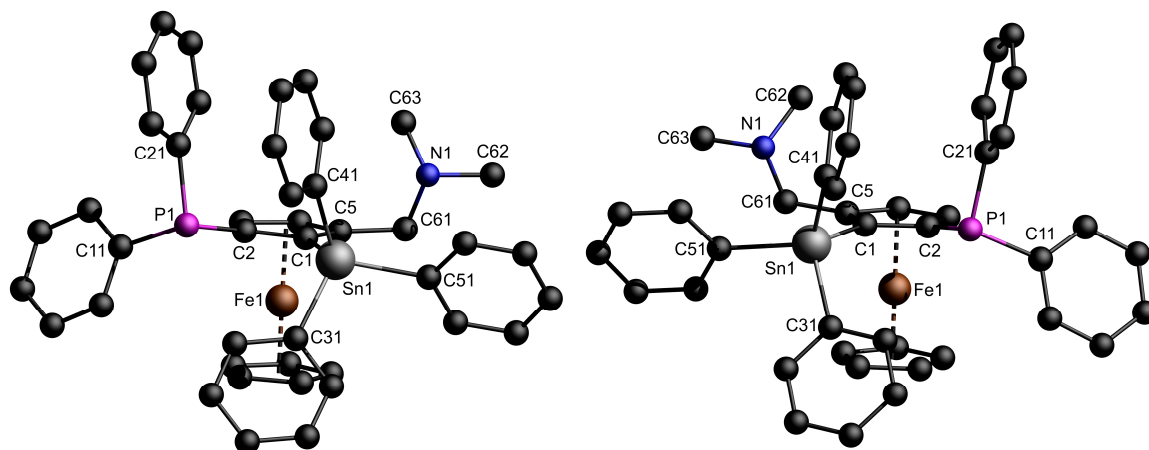
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Verbindung *rac-24* zeigt gleichermaßen das Signal für das protonierte Ferrocen bei  $\delta -15.8$  ppm (20.7%) und ein Signal bei  $\delta -16.0$  ppm (79.3%) mit einer  $^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplung von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 5.3$  Hz (Abbildung 14).

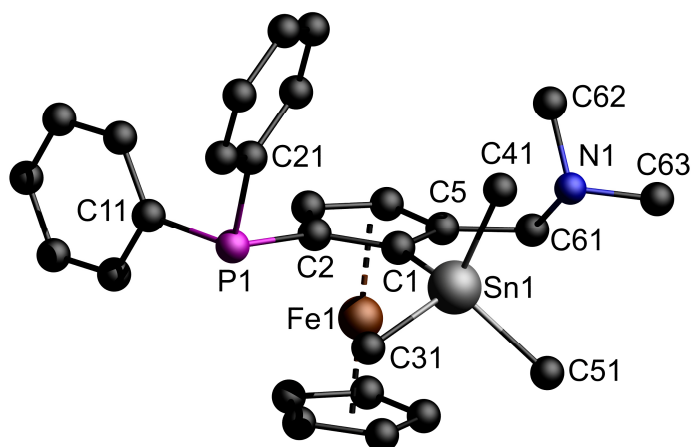


**Abbildung 14:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts aus der Reaktion von *rac-20* mit  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  wässriger Aufarbeitung.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung *rac-23* wurden durch langsames Verdampfen einer Cyclohexan-Lösung der Verbindung *rac-23* erhalten. Durch die Kristallisation es zur Racematspaltung der Enantiomere, so dass die Einkristalle enantiomerenrein sind. Für die Verbindung *rac-24* wurden Einkristalle durch langsames Verdampfen aus einer Acetonitril-Lösung der Verbindung *rac-24* erhalten, beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vertreten. Die Molekülstruktur im Festkörper der racemischen Verbindung *rac-23* und *rac-24* sind in der Abbildung 15 und der Abbildung 16 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 15:** Darstellung der Molekülstrukturen der Einkristalle (links: **23**( $R_P$ ); rechts: **23**( $S_P$ )).



**Abbildung 16:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **rac-24**.

Beide Enantiomere der Verbindung **rac-23** kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weil die Bindungsabstände und -winkel nahezu identisch sind wird nur die Molekülstruktur im Festkörper für das Enantiomer **23**( $R_P$ ) mit der planaren Chiralität  $R$  beschrieben. Die Verbindung **rac-24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Für beide Zinn-Derivate besitzt das Zinnatom eine verzerrte tetraedrische Anordnung mit Bindungswinkeln von  $104.21(10)^\circ$  [C(31)–Sn(1)–C(51)] bis  $114.85(10)^\circ$  [C(1)–Sn(1)–C(31)] für **23**( $R_P$ ) und von  $106.31(12)^\circ$  [C(31)–Sn(1)–C(51)] bis  $112.21(11)^\circ$  [C(1)–Sn(1)–C(41)] für das SnMe<sub>3</sub>-Derivat **rac-24**. Der Sn(1)–P(1)-Abstand beträgt  $3.6146(7)$  Å für das SnPh<sub>3</sub>-Derivat **23**( $R_P$ ). Er ist kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn ( $2.17$  Å)

und Phosphor (1.80 Å) (3.97 Å).<sup>[23]</sup> Für das SnMe<sub>3</sub>-Derivat *rac-24* wird ein intramolekularer Sn–P-Abstand von 3.8730(8) Å beobachtet, welcher um 0.26 Å größer ist im Vergleich zur Verbindung **23**(R<sub>P</sub>).

Der intramolekulare Sn(1)—N(1)-Abstand beträgt 3.257(2) Å für die Verbindung *rac-24*, dieser ist kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Stickstoff (1.55 Å) (Sn–N 3.72 Å). Für die Verbindung **23**(R<sub>P</sub>) liegt der Sn–N-Abstand mit 3.844(2) Å außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Somit lässt sich das jeweilige Zinnatom Sn(1) in den Molekülstrukturen im Festkörper für beide Organozinn-Derivate als [4+1]-koordiniert beschreiben. Die literaturbekannte Tetraorganozinn-Verbindungen 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SnPh<sub>3</sub> besitzt kürzere intramolekulare Sn–N-Abstände [Sn–N 3.079(2) / 3.165(2) Å].<sup>[27]</sup> Das Trimethylzinn-Derivat [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>-1,4-{C<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-2,3,5,6}] zeigt ebenfalls kürzere intramolekulare Sn–N-Abstände von Sn(1)—N(1) 2.857(2) Å und Sn(1)—N(2) 2.999(2) Å.<sup>[28]</sup> Für die Verbindung [8-(Dimethylamino)-1-naphthyl]triphenylzinn, in der das Zinnatom ebenfalls eine [4+1]-Koordination aufweist, wird ein Sn–N-Abstand von 2.884(3) Å beobachtet.<sup>[29]</sup> Für die P(III)-substituierte Verbindung 1-(Trimethylzinn)-2-(diphenylphosphin)-Ferrocen wird ein längerer Sn–P-Abstand mit 4.038(2) Å beobachtet.<sup>[30]</sup>

Die unterschiedlich starken intramolekularen P→Sn- bzw. N→Sn-Koordinationen lassen sich desgleichen durch die Bindungswinkel C(1)—C(2)—P(1) und C(1)—C(5)—C(61) erklären. Für den Zangenliganden *rac-20* werden annähernd gleiche Bindungswinkel von 126.3(14)° [C(1)—C(2)—P(1)] und 126.47(17)° [C(1)—C(5)—C(61)] beobachtet. Weil die Verbindung **23**(R<sub>P</sub>) eine stärkere Sn–P-Koordination als das SnMe<sub>3</sub>-Derivat *rac-24* aufweist, wird dementsprechend für die Verbindung **23**(R<sub>P</sub>) ein kleinerer C(1)—C(2)—P(1)-Winkel mit 121.88(18)° beobachtet im Gegensatz zu 124.74(18)° für *rac-24*. Auf der Gegenseite werden für die Verbindung *rac-24* der kleinere C(1)—C(5)—C(61)-Winkel mit 124.7(2)° beobachtet und der größere Bindungswinkel für **23**(R<sub>P</sub>) mit 125.8(2)°.

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen *rac-23* und *rac-24* zeigen jeweils ein Signal bei δ –17.1 (J(<sup>31</sup>P–<sup>117/119</sup>Sn) = 11.1 Hz) und –16.2 ppm (J(<sup>31</sup>P–<sup>117/119</sup>Sn) = 4.5 Hz). Diese sind im Vergleich zum P(III)-Derivat *rac-20* (δ –18.9 ppm) zum Tieffeld verschoben. Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren zeigen dementsprechend ein Dublett bei δ –118 ppm (J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 11 Hz) für die Verbindung *rac-23* und bei δ –16 ppm (J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 5 Hz) für die Verbindung

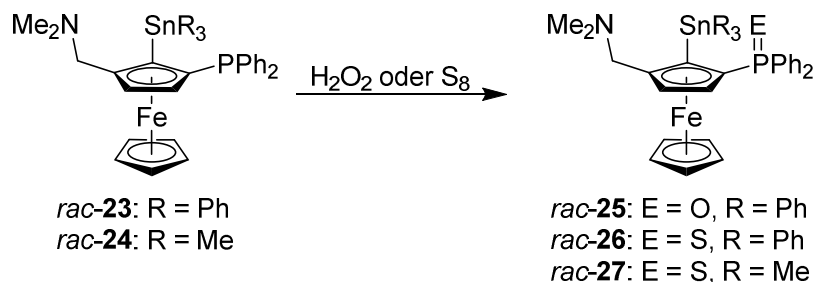
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

*rac-24*. Diese chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit literaturbekannten Tetraorganozinn-Verbindungen, wie z. B. reinem Tetraphenylzinn,  $\text{SnPh}_4$ , ( $\delta -128$  ppm)<sup>[31]</sup> oder den einfach koordinierten Zinn-Derivaten 1-(Trimethylstannyl)-2-(diphenylphosphino)-Ferrocen ( $\delta -12$  ppm) und 1-(Trimethylstannyl)-2-[(dimethylamino)methyl]-Ferrocen ( $\delta -15$  ppm).<sup>[30]</sup> Für [4+2]-koordinierte Zinn-Derivate werden  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen gefunden hin zu höherem Feld, wie z. B. für  $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{2-2,6}]$ <sup>[32]</sup> ( $\delta -202$  ppm),  $2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnPh}_3$  ( $\delta -202$  ppm) und  $2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnMe}_3$  ( $\delta -86$  ppm).<sup>[27]</sup>

Des Weiteren zeigen die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, wie bereits für die Ausgangsverbindung *rac-20*, dass die Protonen und Kohlenstoffatome der Phenylringe am Phosphoratom chemisch nicht äquivalent sind. Es werden jeweils zwei Signalsätze beobachtet. Für das Triphenylzinn-Derivat *rac-23* werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet, für die Kopplung der *ortho*-Protonen des Phenylrings am Zinnatom, mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.0$  Hz. Für das Trimethylzinn-Derivat *rac-24* lassen sich gleichermaßen  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten für die Kopplung der Methylprotonen am Zinnatom mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.3$  Hz.

#### 3.5 Oxidation der Tetraorganozinn-P(III)-Derivate

Ausgehend von den P(III)-substituierten Organozinn-Derivaten *rac-23* und *rac-24* wurden die P(V)-Derivate *rac-25* bis *rac-27* dargestellt. Dazu wurden die Organozinn-Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bzw. elementarem Schwefel zu den P(V)-Derivaten oxidiert (Schema 9).



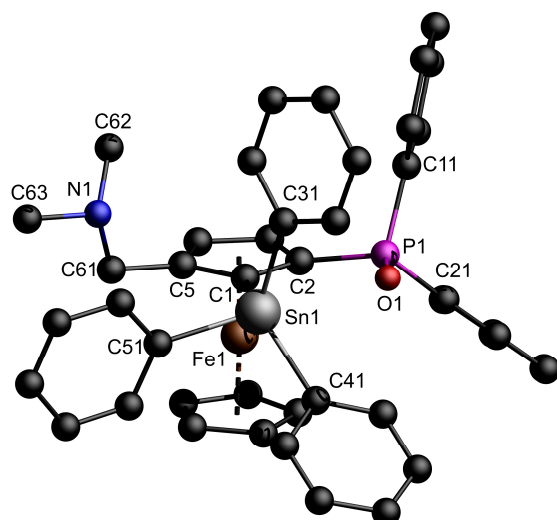
**Schema 9:** Darstellung der P(V)-Derivate *rac-25* bis *rac-27*.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

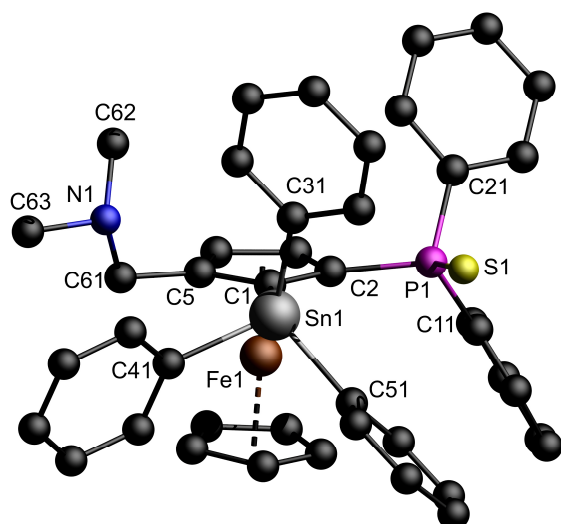
Zur Darstellung der P(O)-Verbindung *rac-25* wurde die Verbindung *rac-23* in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan gelöst. Tropfenweise erfolgte die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei 0 °C unter Rühren. Nach 24 Stunden Rühren wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, die organische Phase extrahiert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel aufgereinigt. Die Verbindung wurde in moderaten Ausbeuten als orangefarbener Feststoff erhalten. Die Darstellung der Verbindung *rac-25* kann ebenfalls in besseren Ausbeuten in Aceton als Lösungsmittel dargestellt werden. Hierbei kann es jedoch zur Bildung von hoch explosivem Acetonperoxid kommen, weshalb ein anderes Lösungsmittelgemisch gewählt wurde.<sup>[33]</sup>

Zur Darstellung der P(S)-Derivate *rac-26* und *rac-27* wurde die jeweilige Ausgangsverbindung in Toluol gelöst und mit elementarem Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss bei 110 °C für zwei Stunden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion wässrig aufgearbeitet und der Rückstand mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel aufgereinigt. Die Verbindungen wurden in sehr guten Ausbeuten als orangefarbener Feststoff isoliert.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung *rac-25* wurden durch langsames Verdampfen einer Acetonitril-Lösung der Verbindung *rac-25* erhalten. Einkristalle der Verbindung *rac-26* wurden durch langsames Verdampfen einer Cyclohexan-Lösung der Verbindung *rac-26* erhalten. Die Molekülstrukturen im Festkörper der racemischen Verbindung *rac-25* und *rac-26* sind in der Abbildung 17 und der Abbildung 18 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-25*.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-26*.

Die Verbindung *rac-25* kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden. Die Verbindung *rac-26* kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle mit beiden Enantiomere in der Elementarzelle. In beiden Fällen ist das Zinnatom Sn(1) [4+1]-koordiniert. Die geometrische Güte beträgt  $\Delta\Sigma(\theta) = 32^\circ$  für das P(O)-Derivat *rac-25* und  $\Delta\Sigma(\theta) = 21^\circ$  für das P(S)-Derivat *rac-26*.<sup>[34]</sup> Für eine ideale tetraedrische Anordnung um das Zinnatom beträgt die geometrische Güte  $\Delta\Sigma(\theta) = 0^\circ$  und für eine ideale trigonal-bipyramidale Anordnung ist  $\Delta\Sigma(\theta) = 90^\circ$ . Somit kann die geometrische Anordnung um das Zinnatom Sn(1) in beiden

Fällen als verzerrt tetraedrisch angesehen werden. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von  $98.53(12)^\circ$  [C(41)–Sn(1)–C(51)] bis  $124.94(12)^\circ$  [C(1)–Sn(1)–C(41)] für die Verbindung *rac*-**25** und von  $99.85(6)^\circ$  [C(41)–Sn(1)–(51)] bis  $117.19(6)^\circ$  [C(1)–Sn(1)–C(41)] für *rac*-**26**. Für die Verbindung *rac*-**25** wird ein Sn(1)–O(1)-Abstand von  $2.791(2)$  Å beobachtet. Dieser ist größer als die Summe der kovalenten Radien von Zinn und Sauerstoff ( $2.05$  Å),<sup>[35]</sup> aber deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit  $3.69$  Å. Für die Verbindung *rac*-**26** wird ein Sn(1)–S(1)-Abstand von  $3.545(2)$  Å beobachtet, welcher  $0.42$  Å kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Schwefel ( $1.80$  Å) mit  $3.97$  Å. In beiden Molekülstrukturen koordiniert das Sauerstoffatom O(1) bzw. das Schwefelatom S(1) an das Zinnatom über die tetraedrische Fläche, welche durch die Atome C(1), C(31) und C(41) definiert wird. Der intramolekulare Sn–O- bzw. Sn–S-Abstand ähnelt literaturbekannten Tetraorganozinn-Derivaten. Für die Verbindung (DMCDA)P(O)NMeCH(Ph)(SnMe<sub>3</sub>) wird ein Sn–O-Abstand von  $2.66$  Å beobachtet,<sup>[36]</sup> die Verbindung [(2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-5-*tert*-butyl)phenyl]-triphenylzinn, 2,4-[(EtO)<sub>2</sub>P(O)]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SnPh<sub>3</sub>, besitzt einen Sn–O-Abstand von  $2.803(3)$  Å<sup>[37]</sup> und das P(S)-Derivat 4-*t*Bu-2-[P(S)Ph<sub>2</sub>]-6-[P(O)(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SnPh<sub>3</sub> besitzt einen Sn–S-Abstand von  $3.513(1)$  Å.<sup>[38]</sup>

Durch die intramolekulare P=E→Sn Koordination [E = O (*rac*-**25**), E = S (*rac*-**26**)] erfolgt eine Streckung der transständigen Sn(1)–C(51)-Bindung [*rac*-**25**:  $2.175(3)$  Å; *rac*-**26**:  $2.1644(18)$  Å]. Die Sn–N-Abstände betragen  $3.882(3)$  Å für *rac*-**25** und  $3.626(2)$  Å für *rac*-**26**. Diese intramolekularen Abstände liegen nah an der Summe der van-der-Waals Radien von Zinn und Stickstoff mit  $3.72$  Å.

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindung *rac*-**25** – *rac*-**27** zeigen jeweils ein Signal, welche zum Tieffeld verschoben sind im Vergleich zu ihren P(III)-Derivaten *rac*-**23** ( $\delta$  –17.1 ppm) und *rac*-**24** ( $\delta$  –16.2 ppm). Für die Triphenylzinn-Derivate *rac*-**25** und *rac*-**26** werden Signale bei  $\delta$  30.1 ppm ( $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 3.0$  Hz) und  $\delta$  42.8 ppm ( $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 2.5$  Hz) beobachtet. Die Trimethylzinn-Verbindung *rac*-**27** besitzt die höchste Tieffeldverschiebung mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  45.1 ppm ( $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 4.3$  Hz). Diese <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Verschiebungen sind vergleichbar mit dem Tetraorganozinn-Derivat 2-Diphenylphosphonyl-triphenylstannyl-ferrocen, welches eine chemische Verschiebung von  $\delta$  29.7 ppm besitzt<sup>[14]</sup> bzw. mit (2-Diphenylthiophosphinylethyl)-triphenylstannan ( $\delta$  45.8 ppm).<sup>[39]</sup>

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Tetraorganozinn-Derivate zeigen eine leichte Hochfeldverschiebung hin zu  $\delta -132$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 3$  Hz) (*rac-25*),  $-140$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 2$  Hz) (*rac-26*) und  $-22$  ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 4$  Hz) (*rac-27*). Für das literaturbekannte, nicht intramolekular koordinierte Ferrocenyltriphenylstannan,  $\text{FcSnPh}_3$ ,<sup>[40]</sup> wird eine chemische Verschiebung von  $\delta -105$  ppm beobachtet. Das Ferrocenyltrimethylstannan,  $\text{FcSnMe}_3$ ,<sup>[41]</sup> zeigt eine chemische Verschiebung von  $\delta -5.4$  ppm. Die Tetraorganozinn-Derivate *rac-2a* ( $\delta -120$  ppm) und *rac-2b* ( $\delta -111$  ppm), die eine [4+1]-Koordinierung aufweisen, sind leicht tieffeldverschoben (siehe Kapitel 2). Weitere literaturbekannte Tetraorganozinn-Derivate, die eine [4+2]-Koordinierung aufweisen, besitzen eine chemische Verschiebung von  $\delta -194$  ppm für  $\{5\text{-}^t\text{Bu-3-[P(S)Ph}_2\text{]-2-(SnPh}_3\text{)-C}_6\text{H}_2\text{P(O)(O}^i\text{Pr)}_2$ <sup>[38]</sup>,  $2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnPh}_3$  mit  $\delta -201$  ppm<sup>[27]</sup>,  $2,6(^t\text{BuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnMe}_3$  mit  $\delta -53$  ppm<sup>[27]</sup> und  $\{2,6\text{-Bis(diethoxyphosphonyl)-5-tert-butylphenyl}\}$ -trimethylzinn mit  $\delta -39$  ppm.<sup>[37]</sup> Daher lässt sich sagen, dass in Lösung die Tetraorganozinn-Derivate *rac-25* bis *rac-27* eine [4+1]-Koordinierung aufweisen.

Charakteristische Merkmale der Verbindungen *rac-25* – *rac-27* in ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind (i) das AB-System für die  $\text{NCH}_2$  Protonen, (ii) jeweils ein Singulett für die zwei Cp-*H* Protonen des substituierten Cp-Rings, (iii) ein doppelter Signalsatz für die Protonen der Phenylsubstituenten am den Phosphoratomen und (iv) eine  $^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung. Für die  $\text{SnPh}_3$ -Derivate ist die  $^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung aufgelöst. Es wird eine Kopplung von  $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 45.4$  Hz und  $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.3$  Hz für die Verbindung *rac-25* beobachtet. Für das P(S)-Derivat *rac-26* ergeben sich Kopplungen von  $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 43.4$  Hz und  $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.6$  Hz. Für das  $\text{SnMe}_3$ -Derivat *rac-27* ist die  $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$  nicht aufgelöst und beträgt 55.3 Hz.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Zinn-Derivate *rac-25* – *rac-27* zeigen ebenfalls zwei Signalsätze für die Kohlenstoffatome der Phenylringe am Phosphoratom. Für die  $C_{ipso}$  Kohlenstoffatome am Zinnatom werden  $^{119}\text{Sn}$ - als auch  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 544 / 569$  Hz (*rac-25*),  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 538 / 565$  Hz (*rac-26*) und  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 353 / 368$  Hz (*rac-27*).

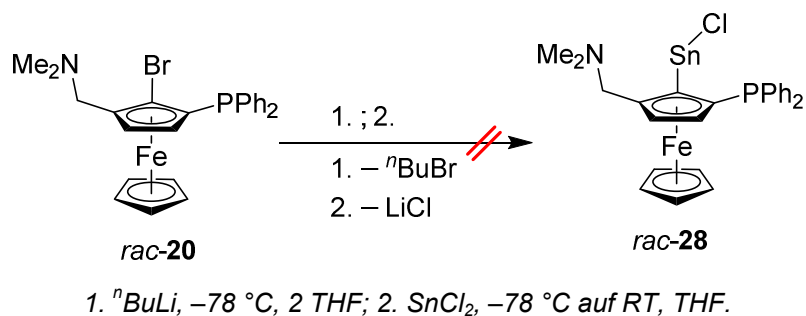
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **23** - *rac-29*.

	<b>23(R<sub>p</sub>)</b>	<b>23(S<sub>p</sub>)</b>	<b>rac-24</b>	<b>rac-25</b>	<b>rac-26</b>	<b>rac-29</b>
				X(1) = O	X(1) = S	X(1) = O
Sn(1)–C(1)	2.133(2)	2.146(3)	2.147(3)	2.158(3)	2.1418(16)	2.157(4)
Sn(1)–C(31)	2.153(2)	2.170(3)	2.152(3)	2.144(3)	2.1414(16)	2.148(4)
Sn(1)–C(41)	2.134(3)	2.133(4)	2.146(3)	2.169(3)	2.1422(17)	2.148(4)
Sn(1)–C(51)	2.144(3)	2.154(4)	2.153(3)	2.175(3)	2.1644(18)	
Sn(1)–I(1)						2.8590(4)
Sn(1)–N(1)	3.844(2)	3.855(3)	3.257(2)	3.884(2)	3.6256(14)	4.718(3)
Sn(1)–P(1)	3.6146(7)	3.623(2)	3.8730(8)	3.6140(8)	4.0348(5)	3,2978(9)
Sn(1)–X(1)				2.790(2)	3.545(2)	2.330(3)
C(2)–C(1)–Sn(1)	124.17(18)	123.8(2)	130.12(18)	126.1(2)	131.08(12)	117.3(2)
C(5)–C(1)–Sn(1)	128.99(18)	128.9(3)	123.41(18)	127.7(2)	122.92(12)	137.2(3)
C(1)–Sn(1)–C(31)	114.85(10)	114.87(12)	109.78(11)	104.74(12)	111.11(6)	113.44(14)
C(1)–Sn(1)–C(41)	106.96(10)	107.17(13)	112.21(12)	124.94(12)	117.19(6)	124.24(14)
C(1)–Sn(1)–C(51)	112.90(10)	112.89(13)	110.41(11)	106.99(12)	112.09(6)	
C(1)–Sn(1)–I(1)						101.76(9)
C(31)–Sn(1)–(41)	108.55(10)	108.48(14)	106.58(14)	113.76(13)	110.17(6)	119.38(15)
C(31)–Sn(1)–(51)	104.21(10)	104.01(15)	106.31(12)	106.22(12)	105.32(7)	
C(31)–Sn(1)–I(1)						94.99(11)
C(41)–Sn(1)–(51)	109.25(10)	109.27(15)	111.30(13)	98.53(12)	99.85(6)	
C(41)–Sn(1)–I(1)						90.60(10)

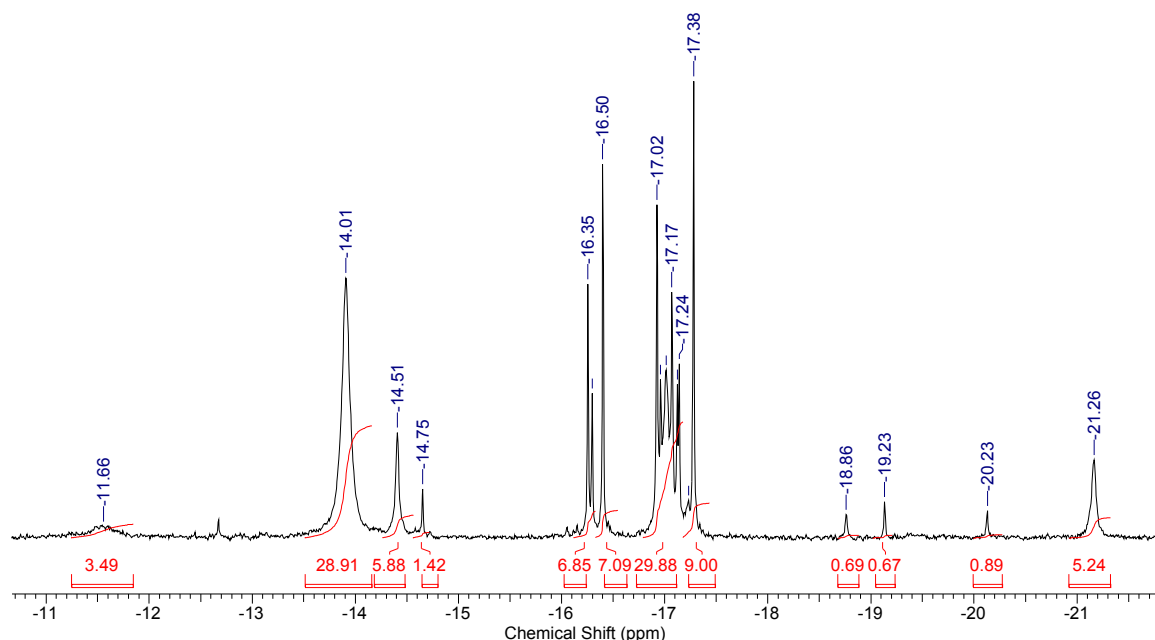
3.6 Umsetzung des Ferrocenangen-Proliganden *rac-20* mit  $\text{SnCl}_2$ 

Neben der Darstellung der Tetraorganozinn-Verbindungen wurde ebenfalls die Umsetzung der Verbindung *rac-20* mit  $\text{SnCl}_2$  zur Darstellung des Sn(II)-Derivats *rac-28* untersucht (Schema 10).



**Schema 10:** Darstellung des Sn(II)-Derivats *rac-28*.

Die Verbindung *rac-20* wurde in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgte die Zugabe von  ${}^n\text{Butyllithium}$ . Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit  $\text{SnCl}_2$  versetzt und die Reaktionslösung wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion der Verbindung *rac-20* mit  $\text{SnCl}_2$  zeigt mehrere Signale im Bereich zwischen  $\delta -10$  und  $-22\text{ ppm}$  (Abbildung 19).



**Abbildung 19:**  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung *rac-20* mit  $\text{SnCl}_2$ .

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann kein Signal eindeutig zugeordnet werden. Im Vergleich zu der Umsetzung mit  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  bilden sich während der Umsetzung viele unterschiedliche Reaktionsprodukten. Des Weiteren lassen sich für kein Signal  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten. Es ist jedoch festzustellen, dass die Ausgangsverbindung *rac-20* nahezu vollständig reagiert hat und ihr dazugehöriges Signal bei  $\delta -18.9$  ppm nur zu 0.7% vorhanden ist. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich drei Signale bei  $\delta -53$  (82.9%),  $-26$  (7.8%) und  $-105$  ppm (9.3%) (Abbildung 20).

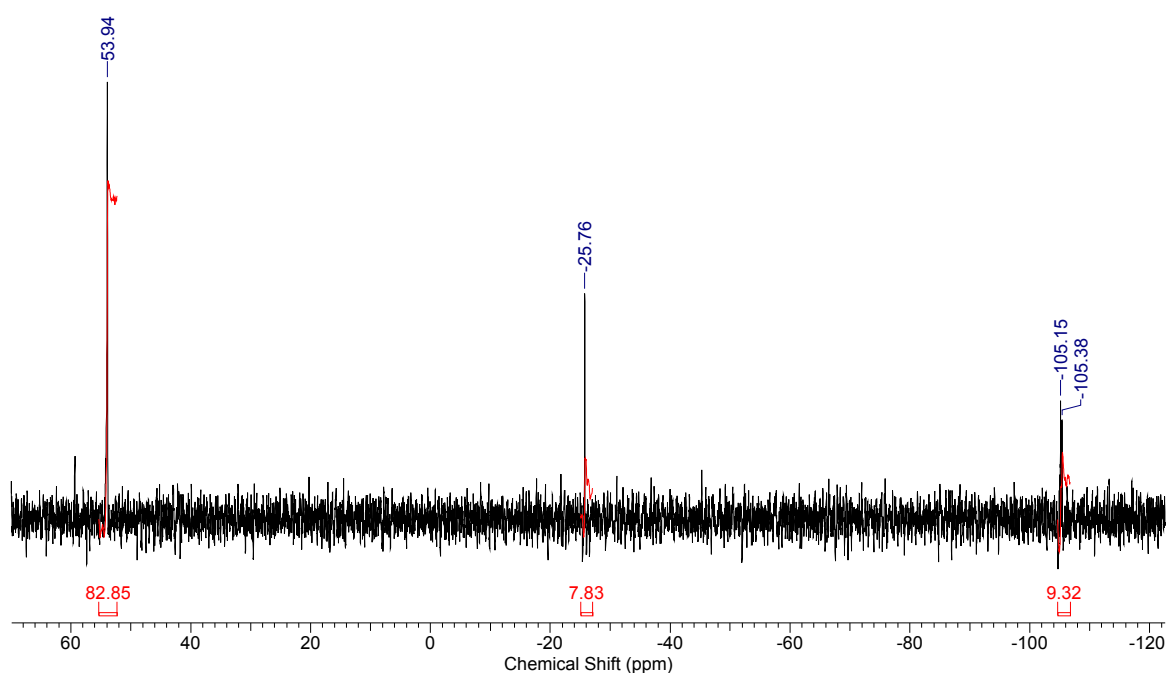


Abbildung 20:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung mit  $\text{SnCl}_2$ .

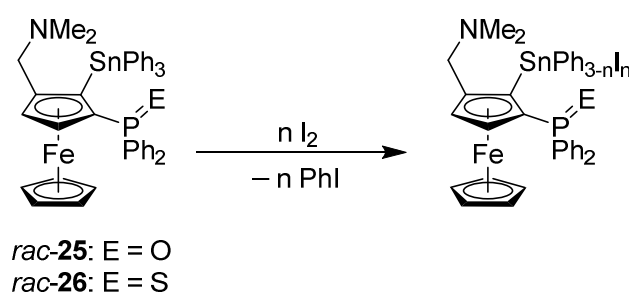
Das Signal bei  $\delta -105$  ppm liegt als Dublett vor mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 34$  Hz. Hierbei könnte es sich um die gewünschte Verbindung *rac-28* handeln. Das Hauptsignal bei  $\delta 53$  ppm besitzt einen Verschiebungsbereich, welches für Sn(IV)-Alkylderivate gefunden wird, dieses kann jedoch nicht eindeutig zugewiesen werden.

Anschließend wurde die Reaktionslösung eingengt und mit einem Gemisch aus Hexan und Toluol heiß filtriert. Nach dem Erkalten der klaren Reaktionslösung wurden keine Einkristalle zur weiteren Bestimmung erhalten. Daher kann keine Aussage über den Verlauf der Reaktion und die Bildung der gewünschten Verbindung *rac-28* im Rahmen dieser Arbeit gemacht werden.

### 3.7 Untersuchungen zur Funktionalisierung der Tetraorganozinn-Derivate

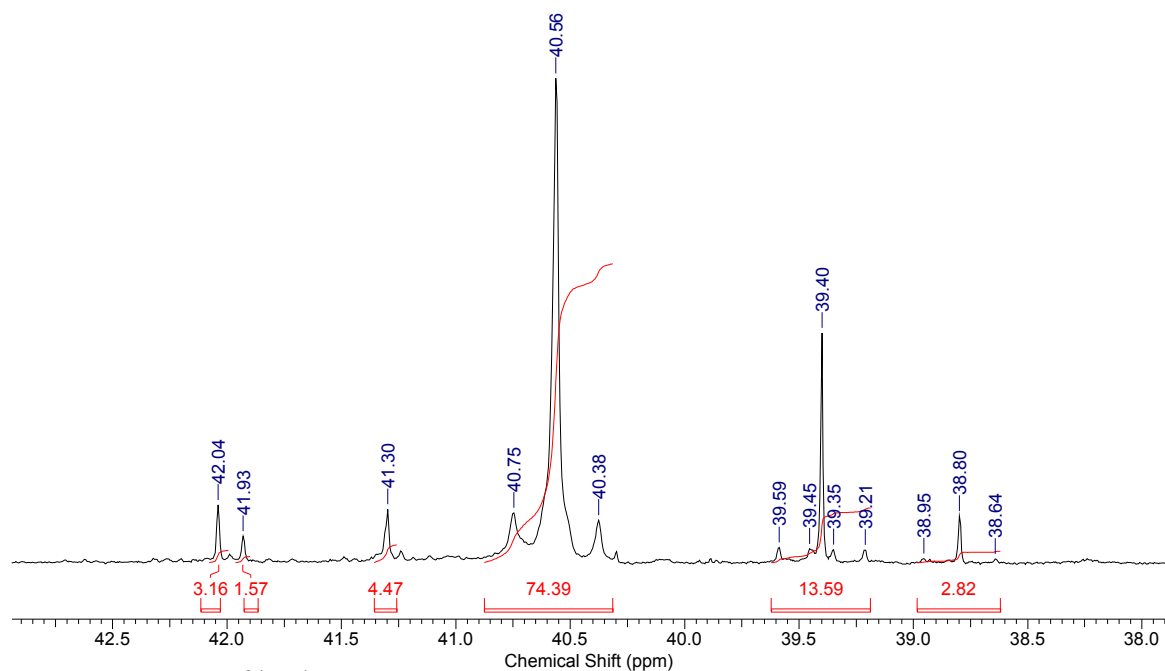
#### 3.7.1 Umsetzung der Verbindung *rac-25* und *rac-26* mit Iod

In *Kapitel 2.2* wurden die Organozinn-Derivate *rac-2a/b* des monosubstituierten Proliganden *rac-1* mit äquimolaren Mengen von elementarem Iod umgesetzt und die Organozinniodid-Derivate *rac-3a/b* – *rac-5a/b* erhalten. Die Funktionalisierung verlief in nahezu quantitativen Ausbeuten. Analog dazu wurden die SnPh<sub>3</sub>-Derivate *rac-25* und *rac-26* mit elementarem Iod umgesetzt, zur Darstellung ihrer Organozinniodid-Derivate (Schema 11).



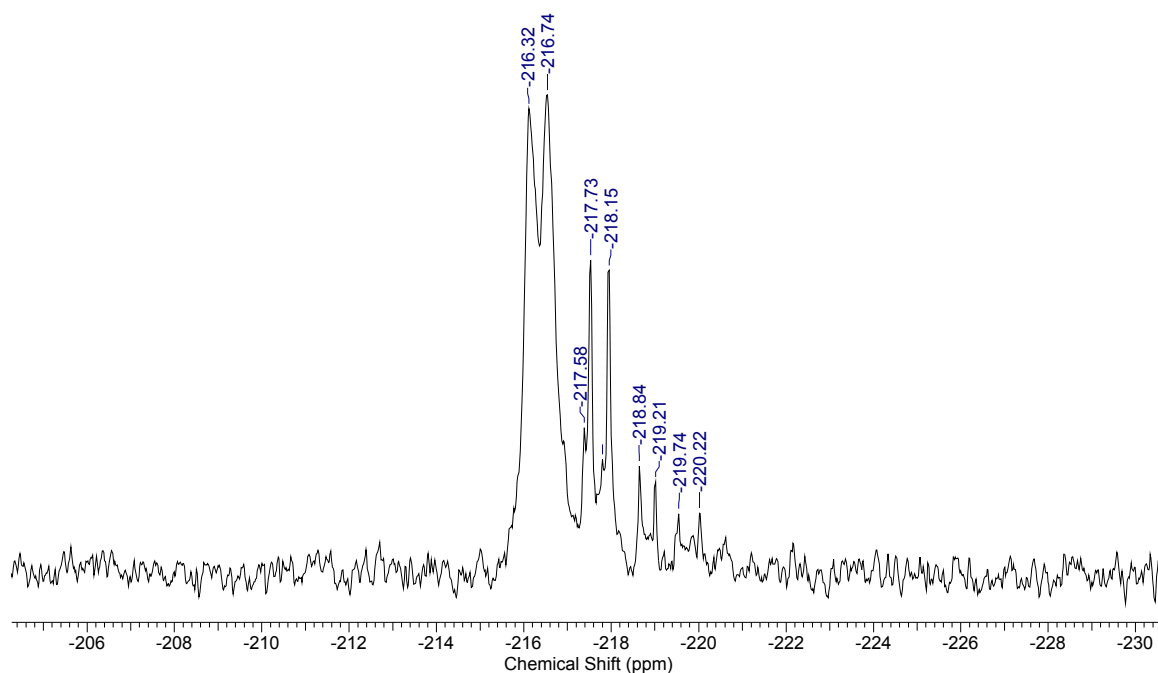
**Schema 11:** Darstellung der Organozinniodid-Derivate.

Bei der Umsetzung der Verbindung *rac-25* mit einem Äquivalent elementarem Iod in Dichlormethan unter inerten Bedingungen wurde neben der Bildung eines Hauptproduktes die Bildung weiterer Produkte beobachtet. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung *rac-25* mit einem Äquivalent elementarem Iod zeigt mehrere Signale (Abbildung 21).



**Abbildung 21:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung **rac-25** mit elementarem Iod.

Das Hauptprodukt bei  $\delta$  40.6 ppm (74.4%) besitzt  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 45.1$  Hz. Die Halbwertsbreite für das Signal beträgt  $\nu_{1/2} = 9.2$  Hz. Weiterhin lassen sich für die Signale bei  $\delta$  39.4 (13.6%) und 38.8 ppm (2.8%)  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 45.7$  Hz bzw.  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 37.9$  Hz. Zusätzlich zeigt das Spektrum drei Signale bei  $\delta$  42.0 (3.2%), 41.9 (1.6%) und 41.3 ppm (4.5%), für die keine  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet werden. Das dazugehörige  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt sieben Signale mit chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta$  -148 bis -219 ppm (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Ausschnitt des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung *rac*-**25** mit elementarem Iod.

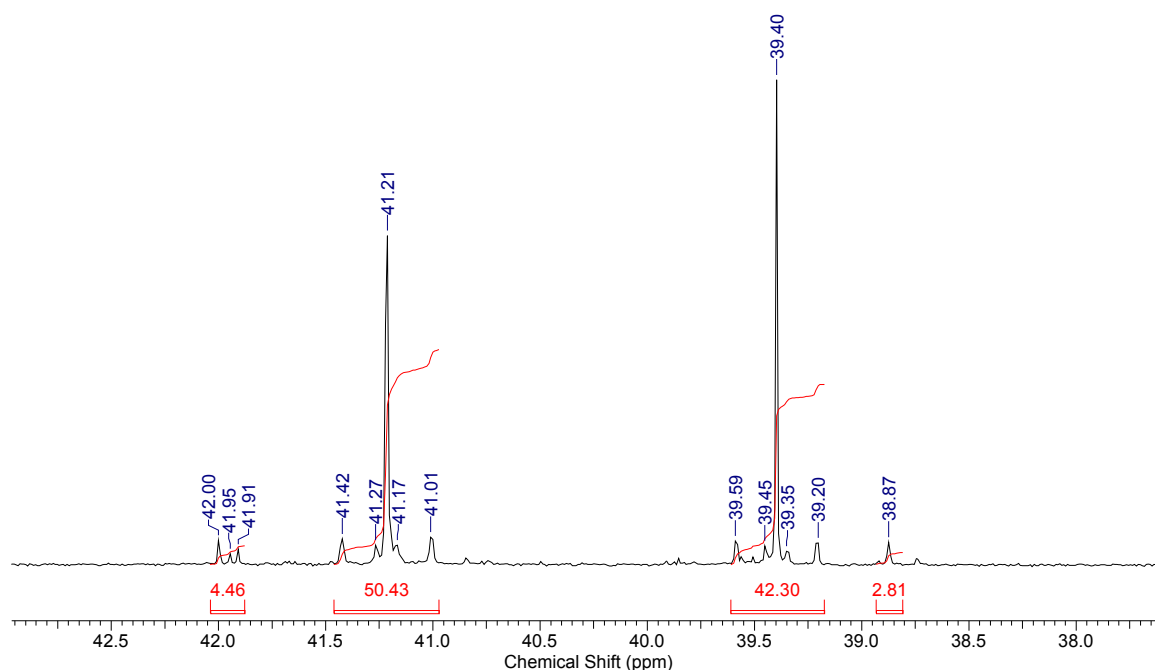
Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den fünf abgebildeten Dubletts zwei Singletts bei  $\delta$   $-148$  und  $-163$  ppm. Die fünf Dubletts besitzen eine chemische Verschiebung von  $\delta$   $-216$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 47$  Hz),  $-217$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 47$  Hz),  $-217$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 45$  Hz),  $-219$  ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 41$  Hz) und  $-220$  ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53$  Hz).

Für die jeweiligen Signale kann keine eindeutige Zuordnung gemacht werden. Die chemischen Verschiebungen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum sind jedoch vergleichbar mit intramolekular koordinierten Organozinnmonoiodid-Verbindungen, wie sie in der Literatur gefunden werden. Das nicht intramolekular koordinierte Triphenylzinniodid,  $\text{Ph}_3\text{SnI}$ , zeigt ein Signal bei  $\delta(^{119}\text{Sn}) -114$  ppm.<sup>[42]</sup> Durch die intramolekulare Koordination erfolgt eine Hochfeldverschiebung. Daher zeigt das Organozinn-Derivat [2,6-Bis(methoxymethyl)phenyl]diphenylzinniodid ein Signal bei  $\delta -205$  ppm<sup>[43]</sup> und die Verbindung [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ]Ph $_2$ SnI besitzt ein Signal bei  $\delta -199$  ppm.<sup>[44]</sup> Das Ferrocenylzinnmonoiodid-Derivat (*R,R,R<sub>P</sub>*)-FcP(O)(DMCDA)SnPh $_2$ I ( $\delta -171$  ppm)<sup>[45]</sup> und die Organozinn-Derivate *rac*-**3a/b** ( $\delta -163$  /  $-160$  ppm) zeigen ebenfalls eine Hochfeldverschiebung.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Aufgrund der vergleichbaren  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale lässt sich ableiten, dass eine Funktionalisierung durch Iod unter Abspaltung einer Phenylgruppe am Zinnatom stattgefunden hat. Jedoch wurden aus der Reaktionslösung keine weiteren Ergebnisse geschlossen. Es gelang nicht im Rahmen dieser Arbeit eine Organozinnmonoiodid-Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsverhalten wurde das Organozinn-Derivat *rac*-**25** mit zwei äquivalenten elementarem Iod in Dichlormethan bei 0 °C unter inerten Bedingungen umgesetzt. Hierbei wurden sowohl im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum für die Reaktionslösung gleiche Signale wie bei der Umsetzung mit einem Äquivalent elementarem Iod als auch neue Signale beobachtet. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abbildung 23 dargestellt.

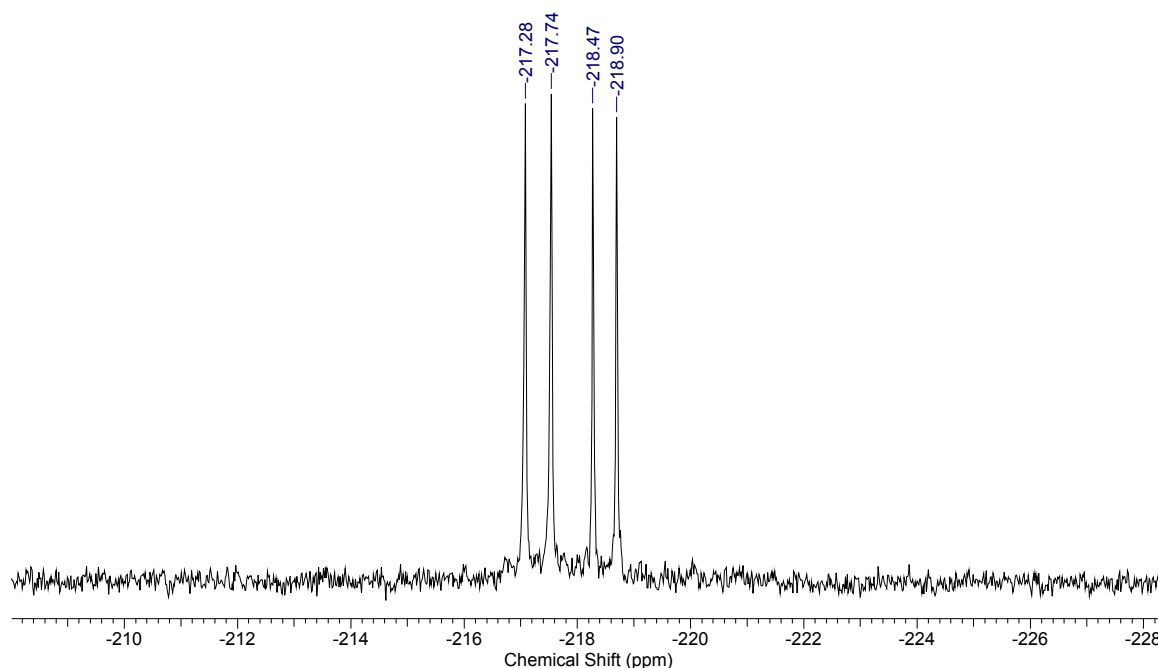


**Abbildung 23:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung *rac*-**25** mit zwei äquivalenten elementarem Iod.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Hauptsignale, die  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten aufweisen. Das Signale bei  $\delta$  41.2 ppm (50.4%) besitzt  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 50.1$  Hz und  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.3$  Hz. Das Signal bei  $\delta$  39.40 ppm (42.3%) korreliert mit dem Signal, welches bei der Umsetzung mit einem Äquivalent elementarem Iod beobachtet wurde (siehe Abbildung 21). Es besitzt die gleiche chemische

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Verschiebung und die gleichen Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 46.8$  Hz und  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.3$  Hz. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abbildung 24 dargestellt.



**Abbildung 24:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Umsetzung der Verbindung *rac*-**25** mit zwei äquivalenten elementarem Iod.

Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts, die mit den Signalen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum korrelieren. Das Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta$  -217 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$  Hz und ein Dublett bei  $\delta$  -218 ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 48$  Hz). Die beobachteten Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum liegen wiederum im Bereich, welche für Organozinnmonoiodid-Verbindungen gefunden wird.

Durch Einengen der Reaktionslösung und Umkristallisation des Reaktionsrückstandes aus einem Cyclohexan/Dichlormethan-Lösungsmittelgemisch wurden keine Einkristalle erhalten. Weitere Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln blieben ebenfalls ohne Erfolg.

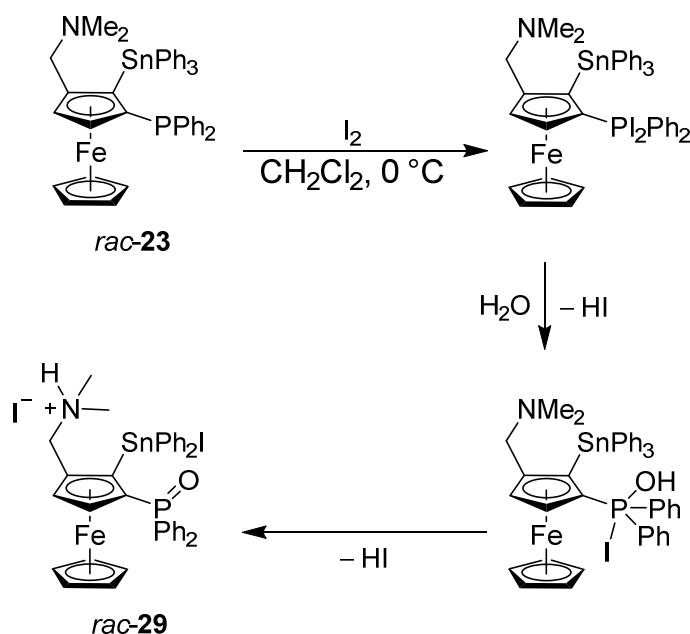
Aus der Umsetzung des  $\text{SnPh}_3$ -Derivats *rac*-**26** mit elementarem Iod wurde gleichermaßen keine Verbindung isoliert. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren zeigen wiederum die Bildung mehrerer unterschiedlicher Produkte.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Die Funktionalisierung der Organozinn-Derivate *rac-25* und *rac-26* verlief nicht wie erwartet. Die Umsetzung mit elementarem Iod verlief zwar vollständig, jedoch wurden mehrere Produkte gebildet, welche nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Anhand der beobachteten chemischen Verschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren lässt sich folgern, dass unabhängig von der eingesetzten Menge an elementarem Iod nur eine Phenylgruppe am Zinnatom abgespalten wurde.

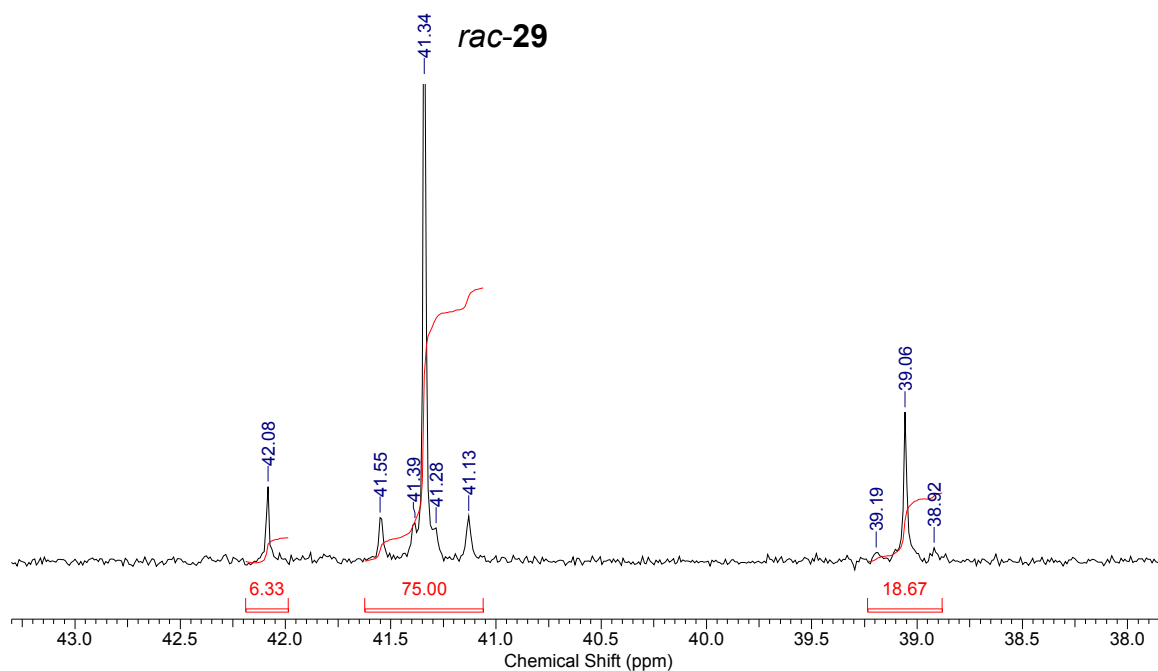
#### 3.7.2 Umsetzung der Verbindung *rac-23* mit Iod

Zur weiteren Untersuchung wurde das P(III)-Organozinn-Derivat *rac-23* mit einem Äquivalent elementarem Iod unter nicht inerten Bedingungen umgesetzt (Schema 12).



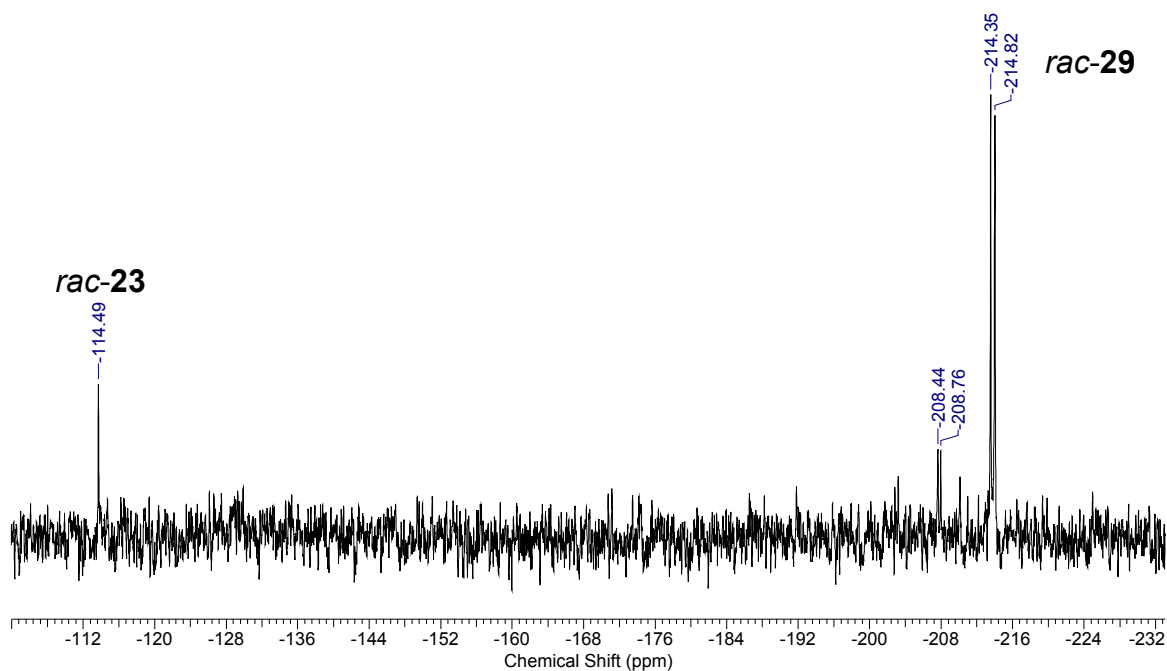
**Schema 12:** Umsetzung der Verbindung *rac-23* mit elementarem Iod.

Die Verbindung wurde in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Portionsweise erfolgte die Zugabe von elementarem Iod. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt worden ist, wurde das überschüssige Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rückstands ist in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Reaktionsrückstands entsprechend Schema 12.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt vier Signale, von denen drei tieffeldverschoben sind. Die abgebildeten Signale liegen in einem chemischen Verschiebungsbereich, welcher für Phosphor-Derivate mit der Oxidationsstufe P(V) gefunden wird. Ein breites Signal wird bei  $\delta -16.9$  ppm mit einer Halbwertsbreite von  $\nu_{1/2} = 600$  Hz beobachtet. Für das Hauptsignal bei  $\delta 41.3$  ppm (75.0%) lassen sich  $^{13}\text{C}$ - als auch  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten. Die Kopplungskonstante beträgt  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.3$  Hz und  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 51.2$  Hz. Für das Signale bei  $\delta 39.1$  ppm (18.7%) lassen sich ebenfalls  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachten ( $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 32.3$  Hz). Das dazugehörige  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale (Abbildung 26).

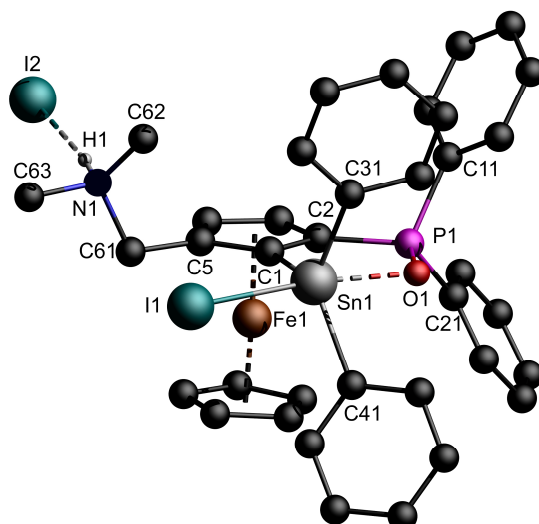


**Abbildung 26:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Rückstands aus der Umsetzung von *rac-23* mit elementarem Iod.

Das Signal bei  $\delta -114$  ppm wird dem Tetraorganozinn-Derivat *rac-23* zugeordnet. Das Hauptsignal bei  $\delta -214$  ppm liegt als Dublett vor mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 52$  Hz und korreliert mit dem Signal bei  $\delta 41.3$  ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Dublett bei  $\delta -214$  ppm ( $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 36$  Hz) wird dem Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) 39.1$  ppm zugeordnet.

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der P(V)-Spezies *rac-29* beruht auf der Reaktion von elementarem Iod mit dem  $\text{PPh}_2$ -Substituenten der Verbindung *rac-23*. KIRSS *et al.*<sup>[46]</sup> beschrieben, dass elementares Iod mit  $\text{FcPPh}_2$  unter Bildung von  $\text{FcPPh}_2^+$  und  $\text{I}_3^-$  reagiert. Durch Feuchtigkeit aus der Luft erfolgte eine Hydrolyse, daraus folgt die Bildung der P=O-Funktion und Iodwasserstoff, HI. Durch den Iodwasserstoff erfolgt die Abspaltung der Sn-Ph Gruppe und des Weiteren reagiert es mit dem Stickstoff unter Protonierung. Dies führt zur Bildung der Organozinniodid Verbindung *rac-29*.

Durch Umkristallisation aus einer Dichlormethan/Cyclohexan-Lösung des Rückstandes wurden Einkristalle der Verbindung *rac-29* erhalten und isoliert. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-29* ist in der Abbildung 27 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 27:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung *rac-29*.

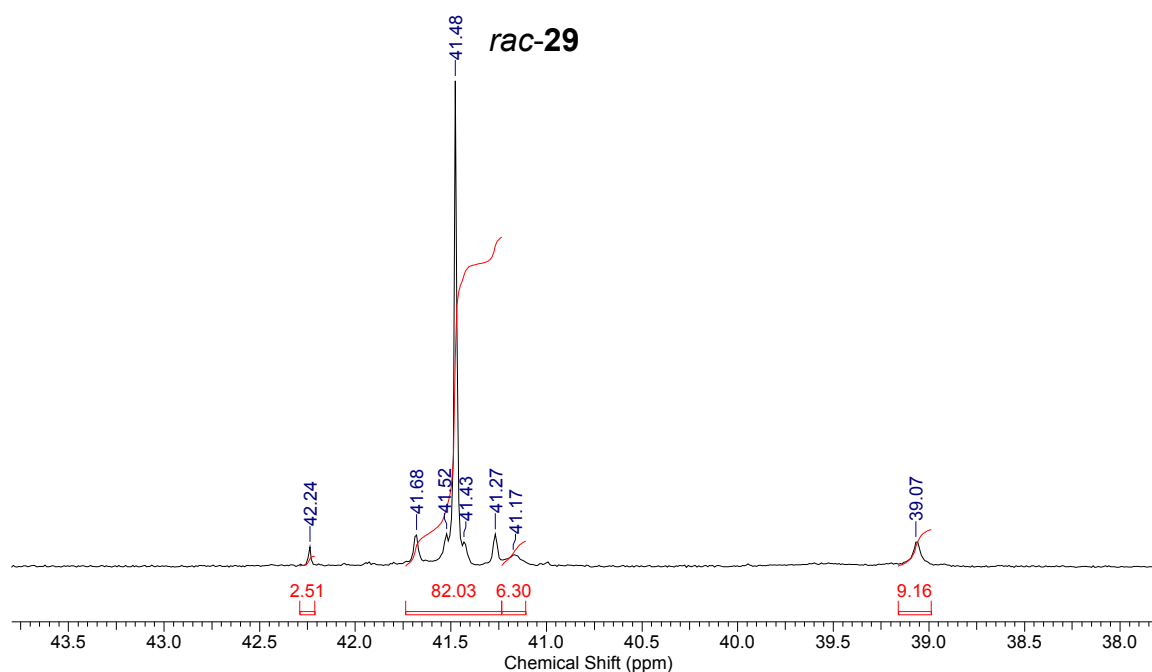
Die Verbindung *rac-29* kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden. Das Zinnatom Sn(1) ist pentakoordiniert und besitzt eine verzerrte trigonal bipyramidale Anordnung (geometrische Güte:  $\Delta\Sigma(\theta) = 69.8^\circ$ ). Die Atome O(1) und I(1) besetzen die axialen Positionen. Der O(1)–Sn(1)–I(1)-Winkel beträgt  $174.49(6)^\circ$ . Die äquatoriale Ebene wird durch die Kohlenstoffatome C(1), C(31) und C(41) besetzt. Der intramolekulare Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt  $2.330(3) \text{ \AA}$  und ist nah an den kovalenten Radien von Zinn und Sauerstoff ( $2.05 \text{ \AA}$ ).<sup>[35]</sup> Wie es bereits in Kapitel 2.2.1 für die Organozinniodid-Derivate beobachtet wurde erfolgt eine Streckung der Sn(1)–I(1)-Bindung mit einem Bindungsabstand von  $2.8590(4) \text{ \AA}$ , welcher die Summe der kovalenten Radien überschreitet ( $2.73 \text{ \AA}$ ). Der intermolekulare Bindungsabstand zwischen dem Iodatome I(2) und dem Stickstoffatom N(1) beträgt  $3.409(4) \text{ \AA}$ . Dabei wird das Iodatome I(2) über das Wasserstoffatom H(1) [I(2)–H(1)  $2.57(5) \text{ \AA}$ ] an das Stickstoffatom N(1) gebunden.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein Signale bei  $\delta 41.3 \text{ ppm}$  und es werden sowohl  $^{117}\text{Sn}$ - als auch  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten mit Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.8 / 51.8 \text{ Hz}$  beobachtet. Ferner wird eine  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11.7 \text{ Hz}$  beobachtet. Ebenfalls zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle ein weiteres Signal bei  $\delta 42.1 \text{ ppm}$ , welches als Verunreinigung mit 4.3% vorhanden ist. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Dublett bei  $\delta -214$  mit einer  $^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}$  Kopplungskonstante

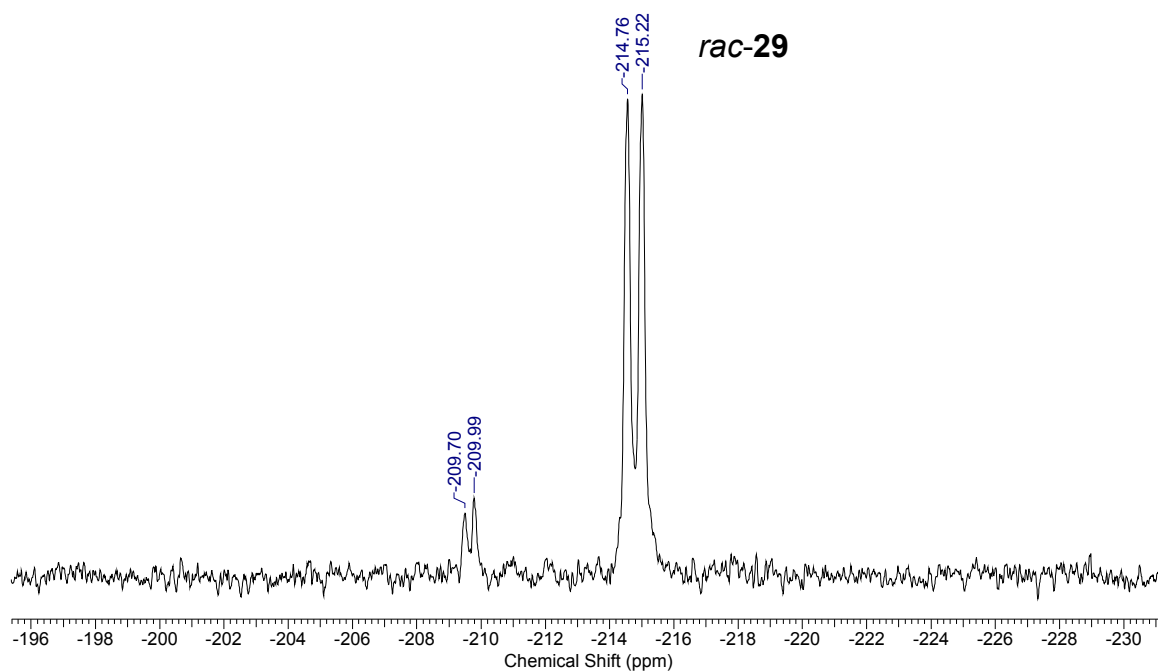
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

von  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 52$  Hz. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Verbindung *rac-29* zeigt einige charakteristische Signale. Die Protonen der Methylgruppen am Stickstoffatom spalten sich zu einem Dublett auf bei  $\delta$  2.85 ppm. Für die Protonen der Phenylringe am Zinn- als auch am Phosphoratom werden jeweils zwei Signalsätze beobachtet. Für einen Signalsatz der *ortho*-Phenylprotonen am Zinn lassen sich  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.35 / 87.10$  Hz beobachten.

Außerdem wurde das Organozinn-Derivat *rac-23* mit zwei Äquivalenten von elementarem Iod in Dichlormethan umgesetzt. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - &  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung, welche in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellt sind, zeigen die gleichen Signale wie es für die Umsetzung mit einem Äquivalent elementarem Iod beobachtet wurde.



**Abbildung 28:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Umsetzung der Verbindung *rac-23* mit zwei Äquivalenten von elementarem Iod.



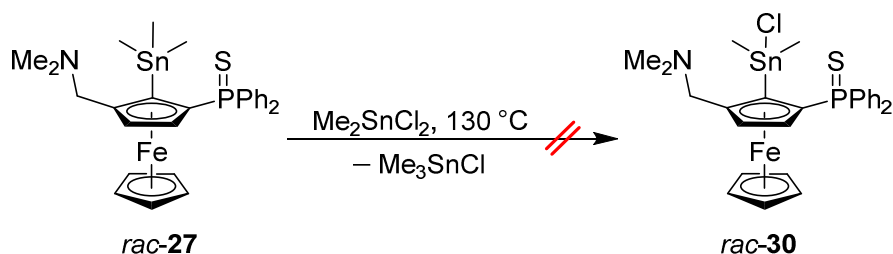
**Abbildung 29:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Umsetzung der Verbindung *rac-23* mit zwei Äquivalenten von elementarem Iod.

Wiederrum wird die die Bildung der Organozinnmonoiodid-Verbindung *rac-29* mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  41.5 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum und einem Dublett bei  $\delta$  -215 ppm im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Es zeigt sich, dass unabhängig von den äquimolaren Mengen an Iod, lediglich die Abspaltung einer Phenylgruppe am Zinnatom erfolgt. Die Abspaltung einer zweiten Phenylgruppe durch einen Überschuss an Iod wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Außerdem zeigt sich, dass die Verbindung *rac-23* in Gegenwart von Iod hydrolyseempfindlich. Es erfolgt bevorzugt die Protonierung des Stickstoffatoms unter Bildung eines Ammoniumsalzes.

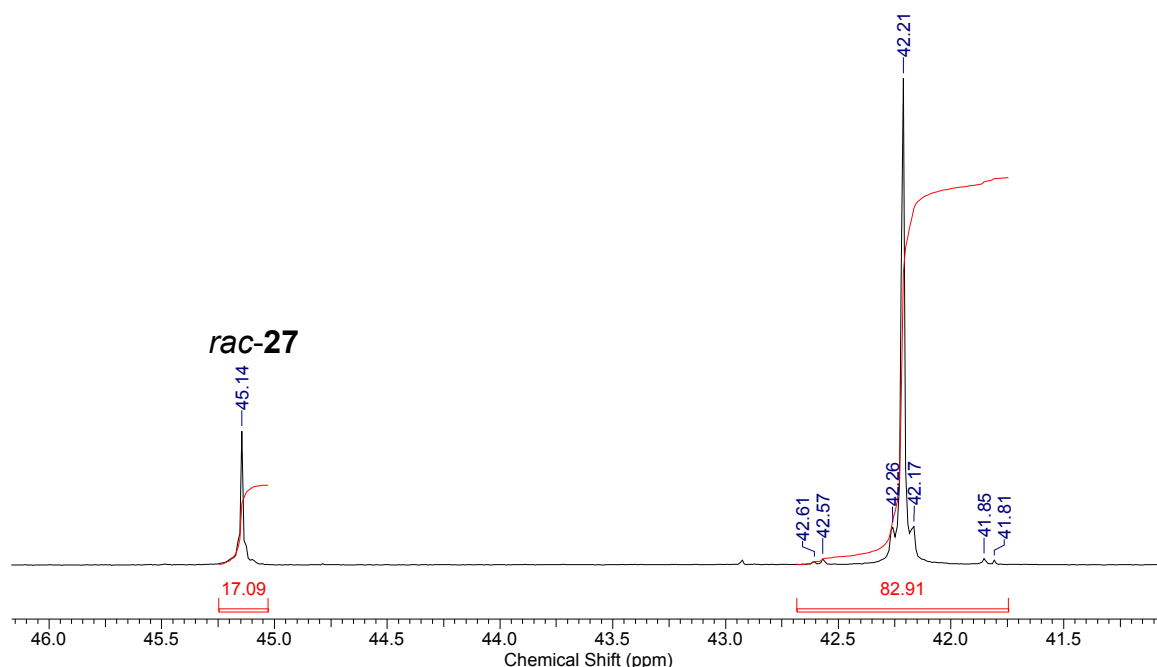
### 3.7.3 Umsetzung mit *rac*-27 mit Dimethylzinndichlorid, $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$

Die Funktionalisierung des  $\text{SnMe}_3$ -Derivats *rac*-27 wurde durch eine KOCHESHKOV Komproportionierung<sup>[47]</sup> mit Dimethylzinndichlorid,  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ , in der Schmelze durchgeführt (Schema 13).



**Schema 13:** Versuch zur Funktionalisierung des  $\text{SnMe}_3$ -Derivats *rac*-27 mit  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ .

Eine Mischung der Verbindung *rac*-27 und  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  im Verhältnis 1 : 1 wurde langsam auf 130 °C erhitzt. Die klare Schmelze wurde für drei Stunden gerührt und anschließend langsam abgekühlt. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes ist in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Komproportionierung.

Das Signal bei  $\delta$  45.1 ppm (17.1%) wird dem  $\text{SnMe}_3$ -Derivat *rac*-27 zugeordnet. Das Signal bei  $\delta$  42.2 ppm (82.9%) besitzt  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

Kopplungskonstanten von  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 86.9$  und  $97.5$  Hz, als auch  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 11.7$  Hz. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt drei Signale (Abbildung 31).

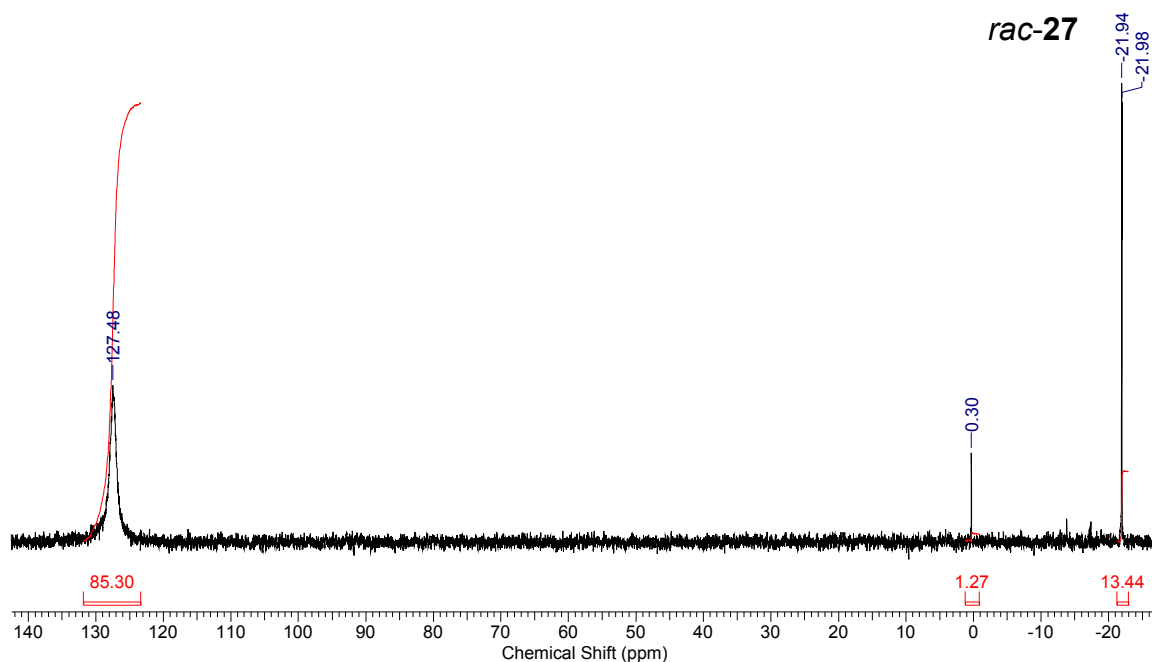


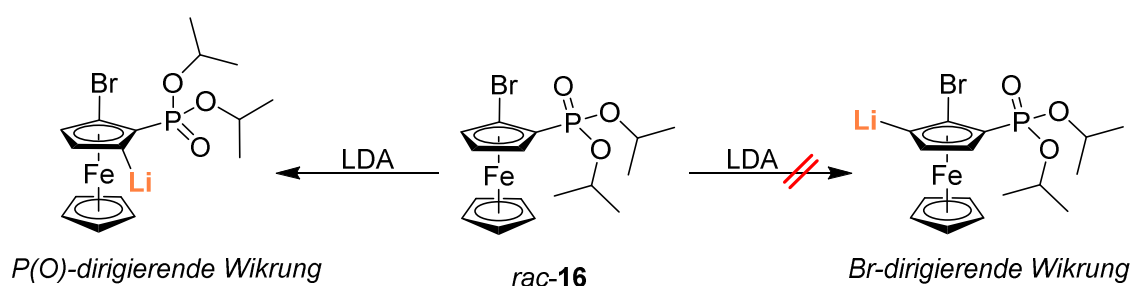
Abbildung 31:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Komproportionierung.

Die Ausgangsverbindung *rac-27* zeigt ein Dublett bei  $\delta -22$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 4$  Hz. Das Singulett bei  $\delta 0$  ppm kann  $\text{SnMe}_4$  zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta 127$  ppm besitzt eine Halbwertsbreite von  $\nu_{1/2} = 250$  Hz. Für literaturbekannte Organozinnchlorid-Derivate wie z. B.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  wird eine chemische Verschiebung von  $\delta 137$  ppm beobachtet.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  besitzt eine chemische Verschiebung von  $\delta 164$  ppm und die Organozinnverbindung Phenyldimethylzinnchlorid,  $\text{PhMe}_2\text{SnCl}$ , zeigt eine chemische Verschiebung bei  $\delta 90$  ppm.<sup>[48]</sup> Das intramolekular koordinierte Organozinnchlorid-Derivat  $\text{Me}_2\text{SnClCH}_2\text{CH}_2\text{P(S)Ph}_2$  zeigt ein nach hohem Feld verschobenes Signal bei  $\delta 36$  ppm.<sup>[49]</sup>

Durch Umkristallisation des Reaktionsgemisches in unterschiedlichen Lösungsmitteln und langsames Verdampfen der Reaktionslösung wurden keine Einkristalle der gewünschten Verbindung *rac-30* erhalten. Es gelang nicht, die Verbindung rein zu isolieren. Somit wurde die Bildung des Organozinnchlorid-Derivats *rac-30* im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bewiesen.

### 3.8 Zusammenfassung

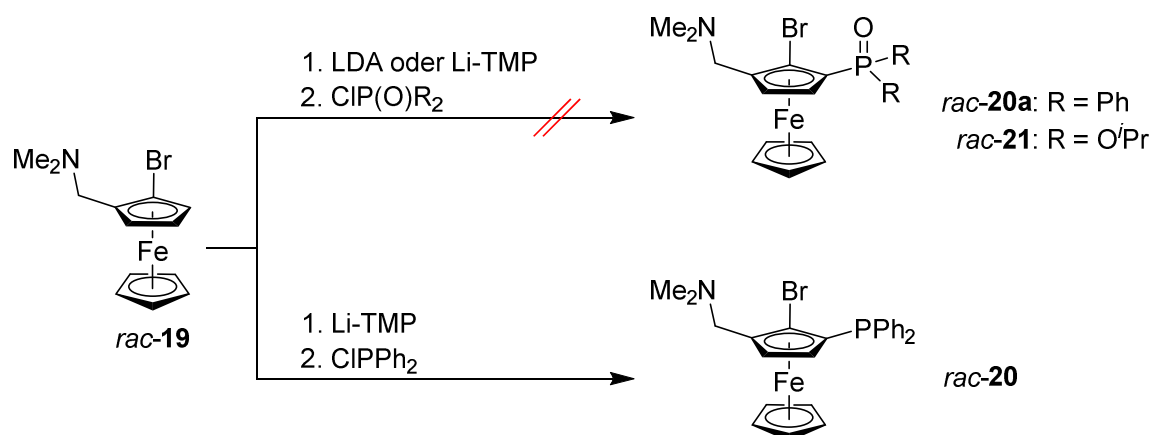
Ausgehend von der Verbindung *rac-16* sollte ein symmetrischer 1,3-disubstituierter P(O)-Ferrocenzangen-Proligand dargestellt werden. Dazu wurde die *ortho*-dirigierende Wirkung des Bromatoms gegenüber dem P(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>-Substituenten untersucht. Die Deprotonierung mittels LDA, wie sie von BUTLER *et al.*<sup>[13]</sup> beschrieben wurde, führte nicht zum gewünschten Produkt. Es zeigte sich, dass der P(O)-Donor einen stärker dirigierenden Einfluss hat und die Deprotonierung in *ortho*-Position zum P(O)-Donorsubstituenten erfolgte (Schema 14).



**Schema 14:** Untersuchung zur Umsetzung der Verbindung *rac-16* mit LDA.

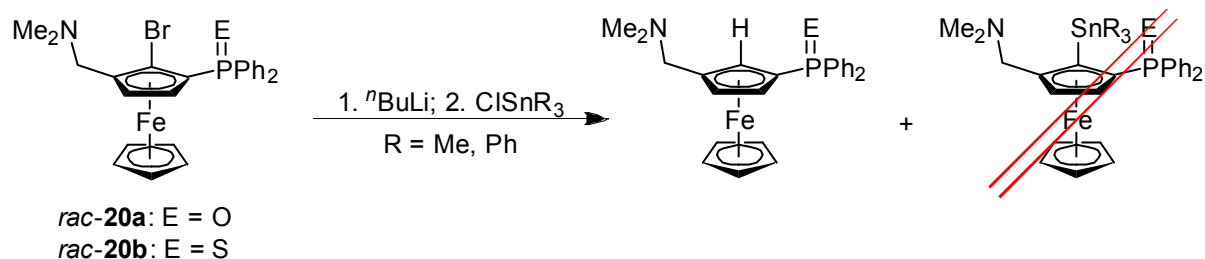
In geringen Mengen wurde die Verbindung *rac-18* isoliert. Diese wurde unter Erhalt der Cp–Br Bindung in *ortho*-Position zum P(O)-Substituten deprotoniert. Zur Darstellung eines asymmetrischen Zangen-Proliganden wurde 1-Bromo-2-[(dimethylamino)methyl]-ferrocen (*rac-19*) als Ausgangsverbindung gewählt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen erwiesen sich die Elektrophile CIP(O)Ph<sub>2</sub> bzw. CIP(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> als nicht reaktiv und die Bildung der asymmetrischen Zangenliganden wurde nicht beobachtet. Erst durch ClPPh<sub>2</sub> als Elektrophil, gelang die Darstellung und Isolierung des neuen Zangen-Proliganden 1-Bromo-2-diphenylphosphin-5-[(dimethyl)aminomethyl]-ferrocen (*rac-20*) (Schema 15).

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate



**Schema 15:** Darstellung der Ferrocenzangen-Proliganden.

Ausgehend von der Verbindung *rac-20* wurde das P(O)-Derivat *rac-20a*, das P(S)-Derivat *rac-20b* sowie die Organozinn-Derivate *rac-23* und *rac-24* dargestellt. Die Lithiierung der P(V)-Derivate mit <sup>n</sup>Butyllithium und anschließender Umsetzung mit  $SnPh_3Cl$  bzw.  $SnMe_3Cl$  erfolgte lediglich unter Protonierung der lithiierten Ferrocenspezies nach wässriger Aufarbeitung. (Schema 16).



**Schema 16:** Untersuchung zur Lithiierung der P(V)-Derivate *rac-20a* und *rac-20b*.

Für die Organozinn-Derivate *rac-23* bis *rac-27* wurde in der Molekülstruktur im Festkörper als auch in Lösung eine [4+1]-Koordination für das Zinnatom beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren liegen im Bereich für einfach koordinierte Organozinn-Derivate. Die intramolekulare Koordination im Festkörper für die Organozinn-Derivate *rac-25* und *rac-26* erfolgte ausschließlich über den P(E)-Donor [E = O (*rac-25*), S (*rac-26*)].

Für die Funktionalisierung der Organozinn-Derivate *rac-25* bis *rac-27* wurden im Rahmen dieser Arbeit keine genauen Rückschlüsse gezogen. Es gelang nicht die gewünschten Verbindungen rein zu isolieren und charakterisieren. Anhand der <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren für die Umsetzung der Verbindung *rac-25* und *rac-26* mit

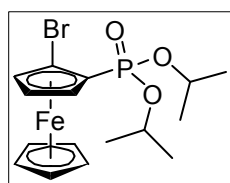
elementarem Iod lässt sich ableiten, dass unabhängig von den Äquivalenten an Iod nur eine Sn–Ph Bindung abgespalten wurde. Die Reaktion der Verbindung *rac-23* mit elementarem Iod führte stets zur Bildung des Organozinnmonoiodid-Derivats *rac-29*, unabhängig von den äquimolaren Mengen an elementarem Iod. Die Bildung der Verbindung *rac-29* verlief dabei unter Protonierung des Stickstoffatoms durch das *in situ* gebildete Iodwasserstoff.

## 3.9 Experimenteller Teil

### 3.9.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[50]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H und <sup>29</sup>Si) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC- und gegebenenfalls durch gHMBC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/mL) als mobile Phase. Die ESI-MS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt.

#### 3.9.2 Darstellung von 1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonylferrocen (*rac*-**16**)



Diisopropoxyphosphonylferrocen (**15**) (2.5 g, 7.1 mmol) wurden in 50 mL THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Tropfenweise wurde  $t\text{BuLi}$  (1.9 M in Pentan, 3.75 mL, 7.1 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 6 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend erfolgte die Tropfenweise Zugabe von elementarem Brom (0.37 mL, 7.1 mmol) und das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum vom 19 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch eine gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Dichlormethan/THF = 3:1) aufgereinigt. 1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonylferrocen (*rac*-**16**) wurde als hoch viskoses orangefarbenes Öl isoliert (1.6 g, 3.8 mmol, 54%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrFeO}_3\text{P}$  (429.07). Eine Elementaranalyse wurde aufgrund der hohen Viskosität nicht durchgeführt;  $^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.40 – 1.25 (12H,  $\text{OCHCH}_3$ , komplexes Aufspaltungsmuster), 4.36 (s, 5H,  $\text{Cp}'\text{-H}$ ), 4.48 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 4.54 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 4.62 (s, 1H,  $\text{Cp-H}$ ), 4.73 (m, 1H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.81 (m, 1H,  $\text{OCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  20.6 (s).

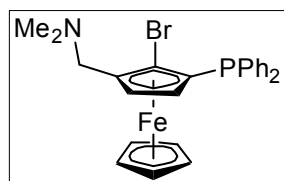
#### 3.9.3 Versuch zur *ortho*-Deprotonierung der Verbindung *rac*-**16** mittels LDA

1-Bromo-2-diisopropoxyphosphonylferrocen (*rac*-**16**) (1 g, 2.33 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von *in-situ* dargestelltem Lithiumdiisopropylamid (2.8 mmol) das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Danach wurde es auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und Triphenylzinnchlorid,  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ , (0.89 g, 2.33 mmol) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum vom 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Dichlormethan/Cyclohexan = 2:1) aufgereinigt. Die produktführende Fraktion wurde als Mischfraktion erhalten.

Durch Kristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung der Mischfraktion wurden einige Einkristalle erhalten, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert wurden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. NMR-Daten der Mischfraktion:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22$  Hz), 0.88 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22$  Hz), .91 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22$  Hz), 1.21 (t, Lösungsmittel  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.46 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.12$  Hz), 1.50 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22$  Hz), 1.57 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22$  Hz), 3.48 (q, Lösungsmittel  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.67 – 3.76 (m,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.22 (s, Cp'-H), 4.34 (s, 5H, Cp'-H), 4.55 (m, Cp-H), 4.87 – 4.97 (m,  $\text{OCHCH}_3$ ), 7.39 (m, -SnPh), 7.77 (m, -SnPh);  
 **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.4 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 15.6$  Hz, 72.1%), 20.8 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 22.3$  Hz, 27.9%);  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -124 (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 15$  Hz), -131 ppm (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 22$  Hz).

#### 3.9.4 Darstellung von 1-Bromo-2-diphenylphosphin-5-[(dimethyl)aminomethyl]-ferrocen (*rac*-20)



2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (0.96 g, 6.83 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und tropfenweise wurde  $n\text{BuLi}$  (1.6 M in Pentan, 4.7 mL, 7.51 mmol) bei 0 °C unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 45 min bei 0 °C gerührt und anschließend zu einer Lösung von 1-Bromo-2-[(dimethyl)aminomethyl]-ferrocen (*rac*-19) (2.00 g, 6.21 mmol) in THF (30 mL) gekühlt auf -78 °C überführt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei -78 °C gerührt und danach auf -30 °C erwärmt und weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf -78 °C gekühlt und Chlorodiphenylphosphin,  $\text{Ph}_2\text{PCI}$ , (0.96 g, 6.83 mmol) wurde Tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam über einen Zeitraum von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N} = 95:5$ ) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-20 wurde als brauner Feststoff isoliert (2.01 g, 3.97 mmol, 64%)

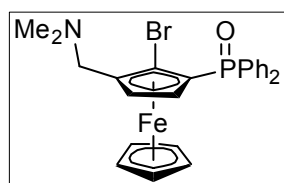
### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

**Schmp.:** 134 – 136 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>BrFeNP (506.20): Berechnet: C 59.32%, H 4.98%, N 2.77%; Gefunden: C 59.6%, H 4.9%, N 2.8%; **<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.29 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.44, 3.56 (AB, 2H, CpCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 12.9 Hz), 3.70 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 2.5 Hz), 4.10 (s, 5H, Cp'-), 4.41 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 2.5 Hz), 7.21 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh), 7.28 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.42 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.56 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 45.5 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.6 (s, CpCH<sub>2</sub>N), 69.9 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 4.4 Hz), 69.9 (s, Cp–C), 71.1 (s, Cp–C), 72.7 (s, 5C, Cp'–C), 85.5 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 2.4 Hz), 88.0 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 29.8 Hz), 128.0 (s, C<sub>p</sub>-PPh), 128.1 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 6.2 Hz), 128.2 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 7.7 Hz), 129.7 (s, C<sub>p</sub>-PPh), 132.1 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 18.2 Hz), 135.0 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 21.1 Hz), 137.6 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 226.0 Hz), 137.7 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 227.9 Hz). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –18.9 (s); **ESI-MS**, positiver Modus: m/z 506 [M+H]<sup>+</sup>, 461 [M–NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### 3.9.5 1-Bromo-2-diphenylphosphonyl-5-[(dimethylamino)methyl]-ferrocen (*rac*-20a)

VORSICHT: Es kann hochexplosives Acetonperoxid entstehen

Zu einer Lösung von 1-Bromo-2-(diphenylphosphin)-5-[(dimethylamino)methyl]-Ferrocen (*rac*-20) (3.34 g, 6.60 mmol) in Aceton (20 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise Wasserstoffperoxid (30%ig in Wasser, 0.81 mL) unter Rühren

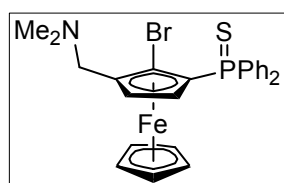


zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C wurde überschüssiges Wasserstoffperoxid durch die Zugabe einer gesättigten Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zerstört. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Et<sub>2</sub>O/THF = 1:1 + 5% Et<sub>3</sub>N) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-20a wurde als braunes Öl isoliert (1.68 g, 3.23 mmol, 49%). Geeignete Einkristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus einer Cyclohexan-Lösung der Verbindung *rac*-20a erhalten.

**Elementaranalyse** für  $C_{25}H_{25}BrFeNOP$  (522.20): Berechnet: C 57.50%, H 4.83%, N 3.68%; Gefunden: C 52.4%, H 6.5%, N 2.0%;  **$^1H$ -NMR** (300.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.15 (s, 6H,  $NCH_3$ ), 3.45 (AB, 2H,  $CpCH_2N$ ,  $^2J(^1H-^1H) = 12.7$  Hz), 3.87 (t, 1H,  $Cp-$ ,  $^3J(^1H-^1H) = 4.4$  Hz), 4.35 (s, 5H,  $Cp'-H$ ), 4.46 (t, 1H,  $Cp-$ ,  $^3J(^1H-^1H) = 4.4$  Hz), 7.46 (m, 6H,  $H_{m,p}$ -PPh), 7.68 (m, 4H,  $H_o$ -PPh);  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  28.9 (s); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  522  $[M+H]^+$ , 506  $[M-O]^+$ ; **IR**:  $\nu(P=O)$  1183  $cm^{-1}$ .

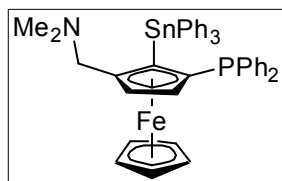
#### 3.9.6 Darstellung von 1-Bromo-2-diphenylthiophosphinoyl-5-[(dimethylaminomethyl)]-ferrocen (*rac*-20b)



Zu einer Lösung der Verbindung *rac*-20 (770 mg, 1.53 mmol) in Toluol (10 mL) wurde elementarer Schwefel (59 mg, 1.84 mmol) zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 h unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (15 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel ( $Et_2O/THF = 2:1 + 5\%$   $Et_3N$ ) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-22b wurde als brauner Feststoff erhalten (782 mg, 1.45 mmol, 95%).

**Elementaranalyse** für  $C_{25}H_{25}BrFeNPS$  (538.26): Berechnet: C 55.78%, H 4.68%, N 2.6%; Gefunden: C 54.7%, H 5.8%, N 2.2%;  **$^1H$ -NMR** (300.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.28 (s, 6H,  $NCH_3$ ), 3.39, 3.53 (AB, 2H,  $CpCH_2N$ ,  $^2J(^1H-^1H) = 12.95$  Hz), 3.90 (m,  $Cp-H$ ), 4.38 (s,  $Cp-H'$ ), 4.48 (m,  $Cp-H$ ), 7.46 (m, 6H, H-PPh), 7.72 (m, 4H, H-PPh);  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  43.3 (s); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  538  $[M+H]^+$ , 493  $[M-NMe_2]^+$ .

### 3.9.7 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphin-1-triphenylstannyl-ferrocen (*rac*-23)

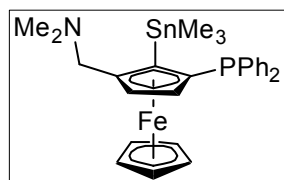


Zu einer Lösung aus *rac*-20 (760 mg, 1.50 mmol) in THF (5 mL) wurde tropfenweise *n*BuLi (1.6 M in Pentan, 1.0 mL, 1.65 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde Triphenylzinnchlorid (636 mg, 1.65 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung wurde langsam über einen Zeitraum von 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Et<sub>2</sub>O/Pentan = 1:2 + 5% Et<sub>3</sub>N) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-23 wurde als orangefarbener Feststoff isoliert (994 mg, 1.28 mmol, 85%).

**Schmp.:** 177 – 179 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>FeNPSn (776.31): Berechnet: C 66.53%, H 5.19%, N 1.80%; Gefunden: C 67.0%, H 5.3%, N 1.8%; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.70 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.71 (d, 1H, CpCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 12.3 Hz), 3.28 (d, 1H, CpCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 12.3 Hz), 3.91 (s, 5H, Cp′-H), 4.10 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 2.3 Hz), 4.52 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 2.3 Hz), 6.87 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh), 7.00 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.22 – 7.29 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12H, H<sub>m,p</sub>-PPh, H<sub>m,p</sub>-SnPh), 7.44 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh), 7.67 (m, 6H, H<sub>o</sub>-SnPh, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>117/119</sup>Sn) = 49.0 Hz); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 44.1 (s, NCH<sub>3</sub>), 58.4 (s, CpCH<sub>2</sub>N), 69.9 (s, Cp′-C), 71.2 (s, Cp–C), 73.7 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 3.8 Hz), 75.9 (s, Cp–C), 84.5 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 6.2 Hz), 94.7 (d, Cp–C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 11.5 Hz), 127.2 (s, C<sub>p</sub>-PPh), 127.5 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 5.8 Hz), 127.9 (s, C–SnPh, J(<sup>13</sup>C–<sup>117</sup>Sn) = 50.4 Hz, J(<sup>13</sup>C–<sup>119</sup>Sn) = 52.8 Hz), 128.0 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 6.7 Hz), 128.3 (s, C–SnPh, J(<sup>13</sup>C–<sup>117/119</sup>Sn) = 11.0 Hz), 128.8 (s, C<sub>p</sub>-PPh), 132.2 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 17.8 Hz), 134.7 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 20.6 Hz), 137.6 (d, C<sub>o</sub>-SnPh, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 2.9 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>117</sup>Sn) = 34.6 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>119</sup>Sn) = 41.3 Hz), 139.0 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 111.3 Hz), 139.1 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 109.4 Hz), 140.6 (d, C–SnPh, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 2.9 Hz); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –17.1 (s, J(<sup>31</sup>P–<sup>117/119</sup>Sn) = 11.1 Hz); **<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –118 (d,

$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$ ); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  776  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 732  $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ , 700  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ .

### 3.9.8 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphin-1-trimethylstannyl-ferrocen (*rac*-24)

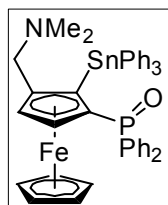


Zu einer Lösung aus *rac*-20 (370 mg, 0.73 mmol) in THF (5 mL) wurde tropfenweise  $n\text{BuLi}$  (1.6 M in Pentan, 0.5 mL, 0.80 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren zugegeben. Nach 2 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde Trimethylzinnchlorid (175 mg, 0.88 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung wurde langsam über einen Zeitraum von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1:2 + 5\% \text{Et}_3\text{N}$ ) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-24 wurde als orangefarbenes Öl isoliert (348 mg, 0.59 mmol, 81%).

**Schmp.:** 123 – 125  $^\circ\text{C}$ ; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{FeNPSn}$  (590.11): Berechnet: C 56.99%, H 5.81%, N 2.37%; Gefunden: C 57.8%, H 5.9%, N 2.4%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.25 (s, 6H,  $\text{SnMe}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.3 \text{ Hz}$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.00 (d, 1H,  $\text{CpCH}_2\text{N}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.6 \text{ Hz}$ ), 3.49 (d, 1H,  $\text{CpCH}_2\text{N}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$ ), 3.70 (d, 1H,  $\text{Cp-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.9 \text{ Hz}$ ), 4.03 (s, 5H,  $\text{Cp}'\text{-H}$ ), 4.41 (d, 1H,  $\text{Cp-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.9 \text{ Hz}$ ), 7.16 (m, 2H,  $H_o\text{-PPh}$ ), 7.24 (m, 3H,  $H_{m,p}\text{-PPh}$ ), 7.38 (m, 3H,  $H_{m,p}\text{-PPh}$ ), 7.50 (m, 2H,  $H_o\text{-PPh}$ );  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -6.1 (d,  $\text{SnMe}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.6 \text{ Hz}$ ), 44.7 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 59.5 (s,  $\text{CpCH}_2\text{N}$ ), 69.6 (s,  $\text{Cp}'\text{-C}$ ), 72.9 (d,  $\text{Cp-C}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9 \text{ Hz}$ ), 74.4 (s,  $\text{Cp-CSnMe}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.6 \text{ Hz}$ ), 77.6 (d,  $\text{Cp-CPPH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 40.3 \text{ Hz}$ ), 84.8 (d,  $\text{Cp-C}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8 \text{ Hz}$ ), 94.8 (d,  $\text{Cp-C}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.6 \text{ Hz}$ ), 127.8 (s,  $\text{C}_p\text{-PPh}$ ), 127.9 (d,  $\text{C}_m\text{-PPh}$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.7 \text{ Hz}$ ), 128.0 (d,  $\text{C}_m\text{-PPh}$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.7 \text{ Hz}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}_p\text{-PPh}$ ), 132.6 (d,  $\text{C}_o\text{-PPh}$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.2 \text{ Hz}$ ), 134.6 (d,  $\text{C}_o\text{-PPh}$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.2 \text{ Hz}$ ), 139.3 (d,  $\text{C}_r\text{-PPh}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 279.3 \text{ Hz}$ ), 139.4 (d,  $\text{C}_r\text{-PPh}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 280.2 \text{ Hz}$ );  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -16.2 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 4.5 \text{ Hz}$ );  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**

(112 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -16 (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$  Hz); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  592 [M+H]<sup>+</sup>, 547 [M-NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 3.9.9 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylphosphonyl-1-triphenylstannyl-ferrocen (*rac*-25)

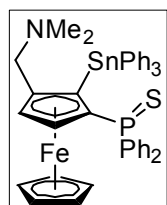


Zu einer Lösung der Verbindung *rac*-23 (1.14 g, 1.46 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol (10 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise Wasserstoffperoxid (30%ig in Wasser, 0.5 mL) unter Rühren zugegeben. Nach 24 h Rühren wurde überschüssiges Wasserstoffperoxid durch die Zugabe einer gesättigten Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zerstört. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Et<sub>2</sub>O/THF = 1:1 + 5% Et<sub>3</sub>N) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-25 wurde als orangefarbener Feststoff isoliert (506 mg, 0.64 mmol, 43%).

**Schmp.:** 173 – 175 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>FeNOPSn (792.31): Berechnet: C 65.18%, H 5.09%, N 1.77%; Gefunden: C 65.1%, H 5.2%, N 1.8%; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.70 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.78, 3.06 (AB, 2H, CpCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup> $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$  Hz), 3.89 (s, 5H, Cp'-H), 4.35 (s, 1H, Cp-H), 4.70 (s, 1H, Cp-H), 7.04 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh), 7.16 (Komplexes Aufspaltungsmuster, 12H, H<sub>m,p</sub>-PPh, H<sub>m,p</sub>-SnPh), 7.45 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.63 (m, 6H, H<sub>o</sub>-SnPh, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 45.73$  Hz, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52.33$  Hz), 7.81 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  44.5 (s, NCH<sub>3</sub>), 57.8 (s, CpCH<sub>2</sub>N), 70.5 (s, 5C, Cp'-C), 72.9 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.8$  Hz), 74.1 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.3$  Hz), 77.3 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.9$  Hz), 78.7 (d, Cp-CPPH, <sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 119.5$  Hz), 95.7 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.0$  Hz), 127.7 (s, C<sub>m</sub>-SnPh, <sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 51.8$  Hz, <sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 57.4$  Hz), 127.8 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.0$  Hz), 127.8 (s, C<sub>p</sub>-SnPh, <sup>4</sup> $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12.5$  Hz), 128.1 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.0$  Hz), 130.7 (d, C<sub>p</sub>-PPh, <sup>4</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.4$  Hz), 130.9 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.8$  Hz), 131.2 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.6$  Hz), 131.4 (d, C<sub>p</sub>-PPh, <sup>4</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$  Hz), 134.3 (d, C<sub>r</sub>-P(Ph)<sub>2</sub>, <sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 104.6$  Hz), 134.9 (d, C<sub>r</sub>-P(Ph)<sub>2</sub>, <sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 104.1$  Hz), 137.8 (s, C<sub>o</sub>-SnPh, <sup>2</sup> $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39.8$  Hz), 142.8 (s, C<sub>r</sub>-SnPh, <sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 543.7$  Hz, <sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 569.1$  Hz); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR**

(121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.1 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 3.0$  Hz);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -132 (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 3$  Hz); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  716 [M-Ph]<sup>+</sup>.

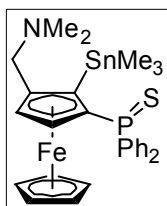
### 3.9.10 Darstellung von 5-[(dimethyl)aminomethyl]-2-diphenylthiophosphinoyl-1-triphenylstannyl-ferrocen (*rac*-26)



Zu einer Lösung der Verbindung *rac*-**23** (183 mg, 0.24 mmol) in Toluol (5 mL) wurde elementarer Schwefel (8 mg, 0.26 mmol) zugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Et<sub>2</sub>O/Pentan = 2:1 + 5% Et<sub>3</sub>N) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-**26** wurde als orangefarbener Feststoff isoliert (181 mg, 0.22 mmol, 92%).

**Elementaranalyse** für C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>FeNPSSn (808.38): Berechnet: C 63.89%, H 4.99%, N 1.73%; Gefunden: C 63,7%, H 5,9%, N 2,3%;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.85 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.88, 3.18 (AB, 2H, CpCH<sub>2</sub>N,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.2$  Hz), 4.23 (s, 1H, Cp-H), 4.24 (s, 5H, Cp'-H), 4.80 (m, 1H, Cp-H), 7.15 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh), 7.21 (m, 9H, H<sub>m,p</sub>-SnPh), 7.34 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.49 (m, 3H, H<sub>m,p</sub>-PPh), 7.63 (m, 6H, H<sub>o</sub>-SnPh,  $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 43.41$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.61$  Hz), 7.90 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  44.9 (s, NCH<sub>3</sub>), 58.5 (s, CpCH<sub>2</sub>N), 71.2 (s, Cp'-C), 72.8 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.4$  Hz), 76.1 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.8$  Hz), 76.3 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.6$  Hz), 81.8 (d, Cp-CPh,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 101.1$  Hz), 97.0 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6$  Hz), 127.5 (s, C-SnPh,  $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.4$  Hz), 127.7 (s, C-SnPh,  $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 11.7$  Hz), 127.8 (d, C<sub>m</sub>-PPh,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$  Hz), 127.9 (d, C<sub>m</sub>-PPh,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$  Hz), 130.5 (d, C<sub>p</sub>-PPh,  $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$  Hz), 131.1 (d, C<sub>p</sub>-PPh,  $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$  Hz), 131.4 (d, C<sub>o</sub>-PPh,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$  Hz), 132.0 (d, C<sub>o</sub>-PPh,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$  Hz), 133.9 (d, C<sub>r</sub>-PPh,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 84.6$  Hz), 134.4 (d, C<sub>r</sub>-PPh,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 86.5$  Hz), 137.6 (s, C<sub>o</sub>-SnPh,  $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.9$  Hz), 143.3 (s, C<sub>r</sub>-SnPh,  $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 537.5$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 562.7$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  42.8 (s,  $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 2.5$  Hz);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -140 (d,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 2$  Hz); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  731 [M-Ph]<sup>+</sup>.

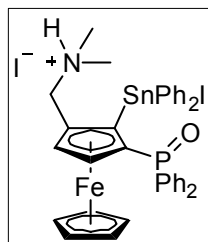
### 3.9.11 Darstellung von 5-[(dimethylamino)methyl]-2-diphenylthiophosphinoyl-1-trimethylstannyl-ferrocen (*rac*-27)



Zu einer Lösung der Verbindung *rac*-24 (260 mg, 0.44 mmol) in Toluol (5 mL) wurde elementarer Schwefel (15 mg, 0.48 mmol) zugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 h unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Et<sub>2</sub>O/Pentan = 2:1 + 5% Et<sub>3</sub>N) aufgereinigt. Die Verbindung *rac*-27 wurde als orangefarbener Feststoff isoliert (250 mg, 0.40 mmol, 91%).

**Elementaranalyse** für C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>FeNPSnS (622.17): Berechnet: C 54.05%, H 5.51%, N 2.25%; Gefunden: C 53.6%, H 5.6%, N 2.4%; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.23 (s, 6H, SnMe, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117/119</sup>Sn) = 55.3 Hz), 3.06, 3.48 (AB, 2H, NCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 12.4 Hz), 3.88 (s, 1H, Cp-H), 4.25 (s, 5H, Cp'-H), 4.56 (s, 1H, Cp-H), 7.35 – 7.59 (Komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, H<sub>o,m,p</sub>-PPh), 7.89 (m, 2H, H<sub>o</sub>-PPh); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -3.2 (s, SnCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117</sup>Sn) = 352.8 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 368.4 Hz), 45.1 (s, NCH<sub>3</sub>), 59.6 (s, CpCH<sub>2</sub>N), 70.7 (s, Cp'-C), 75.4 (d, Cp-C, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 8.8 Hz), 75.7 (d, Cp-C, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 21.0 Hz), 77.1 (Cp-C), 77.2 (Cp-C), 83.0 (d, Cp-CPPH, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 100.0 Hz), 127.9 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 11.7 Hz), 128.1 (d, C<sub>m</sub>-PPh, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 12.6 Hz), 131.0 (d, C<sub>p</sub>-PPh, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.9 Hz), 131.1 (d, C<sub>p</sub>-PPh, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.9 Hz), 132.0 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 10.7 Hz), 132.1 (d, C<sub>o</sub>-PPh, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 10.7 Hz), 134.0 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 84.6 Hz), 135.3 (d, C<sub>r</sub>-PPh, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 86.5 Hz); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 45.1 (s); **<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -22 (d, J(<sup>119</sup>Sn-<sup>31</sup>P) = 4 Hz); **ESI-MS**, positiver Modus: *m/z* 608 [M-Me]<sup>+</sup>.

### 3.9.12 Darstellung von 5-[(dimethylammoniumiodid)methyl]-2-diphenylphosphonyl-1-diphenylstannylmonoiodid-ferrocen (*rac*-29)



Elementares Iod (82 mg, 0.32 mmol) wurde Portionsweise zu einer Lösung der Verbindung *rac*-23 (250 mg, 0.32 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) bei 0 °C unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Lösungsmittel und Iodbenzol wurde unter

vermindertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation des Rückstand aus einem Lösungsmittelgemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Cyclohexan wurde die Verbindung *rac*-29 als rotes kristallines Material erhalten (81 mg, 0.08 mmol, 26%).

**Schmp.:** 165 – 168 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.85 (d, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 105 Hz), 3.76 (s, 5H, Cp'), 4.37 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 12.81 Hz), 4.76 (d, 1H, Cp–H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 2.93 Hz), 5.88 (s, 2H, CpCH<sub>2</sub>N), 7.03 – 7.14 (m, 3H, H–Ph), 7.36 – 7.70 (Komplexes Aufspaltungsmuster, 15H, H–Ph), 8.42 (m, 2H, H<sub>O</sub>–SnPh, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) = 71.4 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>117</sup>Sn) = 87.1 Hz). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 41.3 (s, J(<sup>31</sup>P–<sup>117</sup>Sn) = 49.7 Hz, J(<sup>31</sup>P–<sup>119</sup>Sn) = 51.8 Hz). **<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –214 (d, J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 52 Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: *m/z* 716 [M–Ph]<sup>+</sup>.

### 3.9.13 Umsetzung der Verbindung mit Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>

Die Verbindung *rac*-27 (200 mg, 0.32 mmol) wurde mit Dimethylzinnchlorid (70 mg, 0.32 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 130°C unter Rühren erhitzt und für 3 h gerührt. Es wurde erfolglos versucht durch Umkristallisation aus gängigen Lösungsmittel Einkristalle zu erhalten.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 45.1 (s), 42.2 (<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P–<sup>13</sup>C) = 86.9 / 97.5 Hz, J(<sup>31</sup>P–<sup>119</sup>Sn) = 11.7 Hz); **<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 127 (s, *v*<sub>1/2</sub> = 250 Hz), 0 (s), –22 (d, J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 4 Hz).

## 3.10 Daten der Kristallstrukturanalyse

Tabelle 4: Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen *rac-17*, *rac-20* und *rac-20a*.

Verbindung	<i>rac-17</i>	<i>rac-20</i>	<i>rac-20a</i>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> PSn	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> BrFeNP	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> BrFeNOP
Molekulargewicht [g/mol]	856.95	506.19	522.19
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/n	P-1	Pbca
Kristallgröße [mm]	0.14 x 0.07 x 0.03	0.38 x 0.25 x 0.09	0.40 x 0.27 x 0.10
a [Å]	10.149(2)	8.1883(3)	15.0647(3)
b [Å]	20.591(3)	11.7087(6)	13.9850(3)
c [Å]	16.2119(17)	13.0377(6)	21.7456(5)
α [°]	90	105.223(4)	90
β [°]	91.915(13)	92.112(4)	90
γ [°]	90	107.973(4)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3385.9(9)	1137.76(9)	4581.36(17)
Z	4	2	8
ρ <sub>ber.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.681	1.478	1.514
μ [mm <sup>-1</sup> ]	3.606	2.500	2.489
F(000)	1696	516	2128
θ Intervall [°]	2.24 bis 25.50	2.64 bis 25.50	2.31 bis 25.50
Index Intervall	-12<=h<=12 -24<=k<=24 -18<=l<=19	-9<=h<=9 -14<=k<=14 -15<=l<=15	-18<=h<=18 -16<=k<=16 -26<=l<=26
Anzahl gesammelter Reflexe	16817	14796	58019
Vollständigkeit von θ <sub>max</sub> [%]	97.6	99.9	100.0
Unabhängige Reflexe / R <sub>Int.</sub>	6154 / 0.1320	4213 / 0.0259	4263 / 0.0376
Anzahl der verfeinerten Parameter	335	264	296
GooF(F <sup>2</sup> )	0.386	1.046	1.026
R <sub>1</sub> (F) [I > 2σ(I)]	0.0362	0.0245	0.0229
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1089	0.0604	0.0562
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.555 und -0.411	10.855 und -0.385	0.375 und -0.296

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

**Tabelle 5:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen **23**( $R_P$ ), **23**( $S_P$ ) und *rac*-**24**.

Verbindung	<b>23</b> ( $R_P$ )	<b>23</b> ( $S_P$ )	<i>rac</i> - <b>24</b>
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>40</sub> FeNPSn	C <sub>43</sub> H <sub>40</sub> FeNPSn	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> FeNPSn
Molekulargewicht [g/mol]	776.27	776.27	590.07
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallgröße [mm]	0.41 x 0.12 x 0.08	0.24 x 0.20 x 0.09	0.27 x 0.13 x 0.04
<i>a</i> [Å]	10.1122(3)	10.1425(4)	13.9228(7)
<i>b</i> [Å]	17.6352(5)	17.6692(8)	10.5114(5)
<i>c</i> [Å]	20.2752(6)	20.3213(10)	18.5935(13)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	101.940(6)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3615.69(18)	3641.8(3)	2662.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{ber.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.426	1.416	1.472
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.167	1.159	1.559
F(000)	1584	516	1200
$\theta$ Intervall [°]	2.25 bis 25.50	2.24 bis 25.50	2.24 bis 25.50
Index Intervall	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gesammelter Reflexe	20510	9635	21775
Vollständigkeit von $\theta_{max}$ [%]	99.9	99.9	100.0
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	6743 / 0.0360	6396 / 0.0266	4957 / 0.0452
Anzahl der verfeinerten Parameter	424	426	294
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.995	0.996	1.012
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0534	0.0531	0.0604
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0544	0.0552	0.0643
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.376 und -0.245	0.328 und -0.371	0.423 und -0.587

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

**Tabelle 6:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen *rac-25*, *rac-26* und *rac-29*.

Verbindung	<i>rac-25</i>	<i>rac-26</i>	<i>rac-29</i>
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>40</sub> FeNOPSn	C <sub>43</sub> H <sub>40</sub> FeNPS	C <sub>37</sub> H <sub>36</sub> FeI <sub>2</sub> NOPSn
Molekulargewicht [g/mol]	792.27	808.33	969.98
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.26 x 0.05	0.50 x 0.28 x 0.14	0.35 x 0.23 x 0.09
<i>a</i> [Å]	9.8862(3)	9.2921(3)	9.2046(3)
<i>b</i> [Å]	37.0620(11)	11.2818(3)	23.3644(8)
<i>c</i> [Å]	10.0735(4)	18.3134(4)	17.1894(6)
$\alpha$ [°]	90	87.635(2)	90
$\beta$ [°]	102.599(3)	86.519(2)	104.866(4)
$\gamma$ [°]	90	71.189(3)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3602.1(2)	1813.45(9)	3573.0(2)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.461	1.480	1.803
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.175	1.222	2.907
F(000)	1616	824	1880
$\theta$ Intervall [°]	2.14 bis 25.50	2.19 bis 25.50	2.29 bis 25.50
Index Intervall	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -44 ≤ <i>k</i> ≤ 44 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Anzahl gesammelter Reflexe	55445	42866	24914
Vollständigkeit von $\theta_{\text{max}}$ [%]	100.0	100.0	100.0
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	6697 / 0.0425	6751 / 0.0344	6651 / 0.0331
Anzahl der verfeinerten Parameter	435	433	401
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.224	1.241	1.034
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0399	0.0199	0.0301
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0747	0.0558	0.0760
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	1.334 und -1.016	0.383 und -0.262	1.382 und -1.402

### 3.11 Literatur

- [1] J. Moulton J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [2] a) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, **2007**, Amsterdam. b) Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751–771. c) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792. d) Morales-Morales, D. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141–152. e) Selander, N.; Szabó, K. J. *Dalton Trans.* **2009**, 6267–6279. f) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048–2076. i) Morales-Morales, D.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 44–50. j) Medici, S.; Gagliardo, M.; Williams, S. B.; Chase, P. A.; Gladiali, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 694–705. k) van Koten, G.; Milstein, D. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 203–352. l) Watson, L. A.; Coalter, J. N.; Ozerov, O.; Pink, M.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 263–273. m) van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *730*, 156–164. n) Schneider, S.; Meiners, J.; Askevold, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 412–429. o) Zhang, H.; Lei, A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8745–8754. p) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *37*, 55–84. q) Albrecht, M.; Lindner, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733–8744. r) Milstein, D. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 915–923. s) Slagt, M. Q.; Rodriguez, G.; Grutters, M. M. P.; Gebbink, R. J. M. K.; Klopper, W.; Jenneskens, L. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1331–1344. t) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [3] a) Wagner, M.; Lutter, M.; Dietz, C.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *12*, 2152–2158. b) Krabbe, S.; Wagner, M.; Loew, C.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Hoffmann, A.; Herres-Pawlis, S.; Lutter, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2014**, *33*, 4433–441. c) Wagner, M.; Dietz, C.; Bouska, M.; Dostal, L.; Padelkova, Z.; Jambor, R.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984. d) Mansfeld, D.; Dietz, C.; Rueffer, T.; Ecorchard, P.; Georgi, C.; Lang, H.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Mehring, M. *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 193–208. e)

- Henn, M.; Deaky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211–223. f) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181–5187. g) Peveling, K.; Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 368–374. h) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031–1034. i) Peveling, K.; Henn, M.; Loew, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508. j) Jurkschat, K.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 3563–3571. k) Henn, M.; Jurkschat, K.; Ludwig, R.; Mehring, M.; Peveling, K.; Schürmann, Markus *Z. Anorg. Allg. Chem* **2002**, *628*, 2940–2947. l) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236.
- [4] Fleckhaus, A.; Mousa, A. H.; Lawal, N. S.; Kazemifar, N. K.; Wendt, O. F. *Organometallics* **2015**, *34*, 1627–1634.
- [5] Goldberg, J. M.; Wong, G. W.; Brastow, K. E.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2015**, *34*, 753–762.
- [6] Cloutier, J.-P.; Vabre, B.; Mounang-Soume, B.; Zargarian, D. *Organometallics* **2015**, *34*, 133–145.
- [7] Zhao, H.; Sun, H.; Li, X. *Organometallics* **2014**, *33*, 3535–3539.
- [8] Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- [9] O'Reilly, M. E.; Veige, A. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325–6369.
- [10] Steurer, M.; Wang, Y.; Mereiter, K.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2007**, *26*, 3850–3859.
- [11] a) Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Ezernitskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Koridze, A. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5466–5476. b) Farrington, E. J.; Martinez, V. E.; Williams, B. S.; van Koten G.; Brown, J. M. *Chem. Commun.* **2002**, *4*, 308–309. c) Polukeev, A. V.; Kuklin, S. A.; Petrovskii, P. V.; Peregudova, S. M.; Smol'yakov, A. F.; Dolgushin, F. M.; Koridze, A. A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7201–7209.

- [12] a) Butler, I. R.; Woldt, B.; Oh, M.-Z.; Williams, D. *J. Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1255–1258. b) Hey-Hawkins, E.; Karasik, A. A. *Science of Synthesis* **2009**, *42*, 109–154.
- [13] a) Butler, I. R.; Drew, M. G. B.; Greenwell, C. H.; Lewis, E.; Plath, M.; Mussig, S.; Szewczyk, J. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 576–580. b) Butler, I. R.; Mussig, S.; Plath, M. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 424–427. c) Butler, I. R.; Drew, M. G. B. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 234–237.
- [14] Nienhaus, R. *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund.
- [15] Ly, D. N.; Schlosser, M. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2085–2088
- [16] Marr, G.; Moore, R. E.; Rockett, B. W. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 11–12.
- [17] Adam, M. S. S.; Mohamand, A. D.; Jones, P. G.; Kindermann, M. K.; Heinicke, J. W. *Polyhedron* **2013**, *50*, 101–110.
- [18] Štěpnička, P; Císařová, I. *Organometallics* **2003**, *22*, 1728–1740.
- [19] Adeleke, J. A.; Liu, L. K. *Acta Cryst* **1993**, *C49*, 680–682.
- [20] Daly, J. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.
- [21] Almassy, A.; Skvorcova, A.; Horvath, B.; Bilcik, F.; Bariak, V.; Rakovsky, E.; Sebesta, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *1*, 111–116.
- [22] Einstein, F. W. B.; Willis, A. C. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 39–43.
- [23] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [24] Butler, I. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 15–19.
- [25] Baillie, C.; Zhang, L.; Jianliang Xiao, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7779–7782.
- [26] Štěpnička, P; Císařová, J.; Schulz, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 4393–4403.
- [27] Dostal, L.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Jirasko, R.; Cisarova, I.; Holecek, J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 35–44.
- [28] Steenwinkel, P.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Deelman, B.-J.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5486–5498.

- [29] Jastrzebski, J. T. B. H.; Boersma, J.; Esch, P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **1991**, *10*, 930–935.
- [30] Hoppe, S.; Weichmann, H.; Jurkschat, K.; Schneider-Koglin, C.; Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 63–72.
- [31] Lycka, A.; Snobl, D.; Handlir, K.; Holecek, J.; Nadvornik, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1383–1388.
- [32] Růžička, A.; Jambor, R.; Brus, J.; Císařová, I.; Holecek, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *323*, 163–170.
- [33] Köhler, J. Meyer, R.; Homburg, A. *Explosivstoffe*, Wiley-VCH, **2008**.
- [34] Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseau, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737–2742.
- [35] Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reves, M.,; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832–2838.
- [36] Spingler, B.; Müller, J. F. K.; Neuburger, M.; Zehnder, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 293–296.
- [37] Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227–1236.
- [38] Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893.
- [39] Weichmann, H.; Quell, G.; Tzschach, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 7–17.
- [40] Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Azizian, J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 387–395.
- [41] Lenze, N.; Neumann, B.; Salmon, A.; Stammer, A.; Stammer, H.-G.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 74–87.
- [42] Zobel, B.; Lim, A. E. K.; Dunn, K.; Dakternieks, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4889–4890.
- [43] Kasma, B.; Jambor, R.; Dostal, L.; Růžička, A.; Císařová, I.; Holecek, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 5300–5307.
- [44] Varga, R. A.; Rotar, A.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *7*, 1475–1486.

### 3. 1,3-Disubstituierte Ferrocenzangen-Proliganden und ihre Organozinn-Derivate

- [45] Dietz, C.; Jouikov, V.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [46] Durfey, D. A.; Kirss, R. U.; Frommen, C.; Feighery, W. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3506–3514.
- [47] a) Kozeschkow, K. A.; Nadj, M. M.; Alexandrow, A. P. *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 1348–1349. b) Henry Gilman, H.; Rosenberg, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5580-5582.
- [48] Weichmann, H.; Schmoll, C. *Z. Chem.* **1984**, *24*, 390–391.
- [49] Mitchell, T. N.; Godry, B. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 45–49.
- [50] Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.

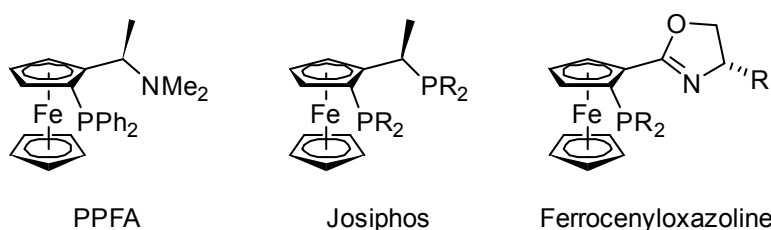
### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Teile dieses Kapitels wurden bereits im Vorfeld veröffentlicht >> Gawron, M.; Dietz, C.; Lutter, M.; Duthie, A.; Jouikov, V.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16609–16622 << Die Erlaubnis für das erneute Veröffentlichen in dieser Arbeit wurde bei JOHN WILEY AND SONS eingeholt.

#### 4.1 Einleitung

Disubstituierte Ferrocenliganden zählen zu einer der wichtigsten Verbindungsklassen der Ferrocene. Sie finden vielfach Anwendung in der Komplexierung von Metallverbindungen und der damit verbundenen asymmetrischen Katalyse.<sup>[1]</sup> Dabei lassen sie sich in 1,2-, 1,3- und 1,1'-disubstituierte Ferrocene unterteilen. Der Fokus in diesem Kapitel ist auf die 1,2- bzw. 1,1'-disubstituierten Ferrocenliganden gerichtet.

1,2-disubstituierte Ferrocenliganden sind leicht zugänglich und bieten eine Vielzahl unterschiedlichster Derivate. Aufgrund ihrer planaren Chiralität findet sie Anwendung in der enantioselektiven Katalyse.<sup>[2]</sup> Zu einigen der wichtigsten Vertretern dieser Klassen gehören die in Abbildung 1 dargestellten Liganden.



**Abbildung 1:** 1,2-disubstituierte Ferrocenliganden.<sup>[3,4,8-10]</sup>

Mit dem von HAYASHI *et al.* dargestellten P/N-donorsubstituierten Liganden (*R*)-(-)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*S*)-2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamin (PPFA) lassen sich Nebengruppenelemente komplexieren und somit effektiv in der Hydrosilylierung von Alkenen oder bei Kreuzkupplungsreaktionen mit Grignard Reagenzien einsetzen.<sup>[3]</sup>

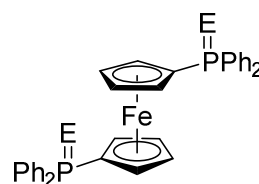
Die durch TOGNI *et al.*<sup>[4]</sup> entwickelte Klasse der *Josiphos*-Liganden findet ebenfalls ein weites Anwendungsgebiet in der asymmetrischen Katalyse. Sie

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

werden zum Beispiel eingesetzt bei der Palladium-katalysierten Alkoxycarbonylierung von Arylchloriden mit Kohlenstoffmonoxid und einer Vielzahl von Alkoholen und Aminen.<sup>[5]</sup> Desgleichen finden sie Anwendung in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung<sup>[6]</sup> oder der Kreuzkupplungsreaktion von Grignard Reagenzien oder primären Aminen.<sup>[7]</sup>

Ein weiterer wichtiger Vertreter der 1,2-disubstituierten Ferrocenliganden sind die Ferrocenyloxazoline. Diese wurden zeitgleich von RICHARDS *et al.*,<sup>[8]</sup> SAMMAKIA *et al.*,<sup>[9]</sup> und UEMURA *et al.*<sup>[10]</sup> erforscht und in der asymmetrischen Katalyse etabliert. Dieses Ligandensystem besitzt neben der planaren Chiralität ebenfalls ein weiteres Chiralitätszentrum am Oxazolinsubstituenten. Diese Liganden finden zum Beispiel Anwendung in der Palladium-katalysierten allylischen Alkylierung<sup>[11]</sup> oder in der Iridium-katalysierten Hydrierung von Chinolin.<sup>[12]</sup> In der aktuellen Literatur sind keine 1,2-disubstituierten P=O-Ferrocenliganden beschrieben.

Der am meisten eingesetzte 1,1'-disubstituierte Ferrocenligand ist das 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) bzw. dessen Oxidationsprodukt 1,1'-Bis(diphenylphosphinoxid)ferrocen (dppfO), erstmalig dargestellt durch BISHOP *et al.* (Abbildung 2).<sup>[13]</sup>



dppf: E = freies Elektronenpaar  
dppfO: E = O

**Abbildung 2:** 1,1'-disubstituierte Ferrocenliganden.<sup>[13]</sup>

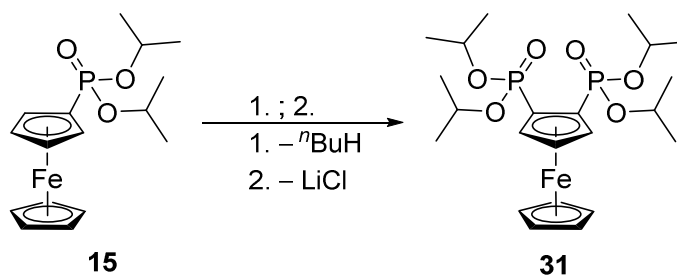
Diese beiden Liganden sind in der Klasse der 1,1'-disubstituierten Ferrocenliganden die am meisten genutzten Liganden mit einer hohen Vielfalt von Nebengruppen-metall-katalysierten Reaktionen.<sup>[14]</sup> Beispielhaft findet dppf Anwendung in der Palladium-katalysierten SUZUKI-MIYAUURA- oder HECK-Reaktion.<sup>[15]</sup> Des Weiteren sind die 1,1'-P(O)R'R'' substituierten Ferrocenliganden mit Substituenten wie R' = R'' = *i*Pr,<sup>[16]</sup> R' = R'' = CH<sub>2</sub>OH,<sup>[17]</sup> R' = R'' = OH,<sup>[18]</sup> R' = R'' = OEt<sup>[18]</sup> und R' = H, R'' = Ph<sup>[19]</sup> beschrieben. Wegen der vielseitigen Anwendungsgebiete und der im eigenen Arbeitskreis bekannten P(O)-substituierten Ferrocenliganden (siehe Kap. 2) wurden zwei neue

P=O-substituierte Ferrocenliganden dargestellt und deren Metallkomplex-Verbindungen untersucht.

### 4.2 Darstellung der disubstituierten Ferrocenliganden **31** und **32**

#### 4.2.1 Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_{2-1,2}$ (**31**)

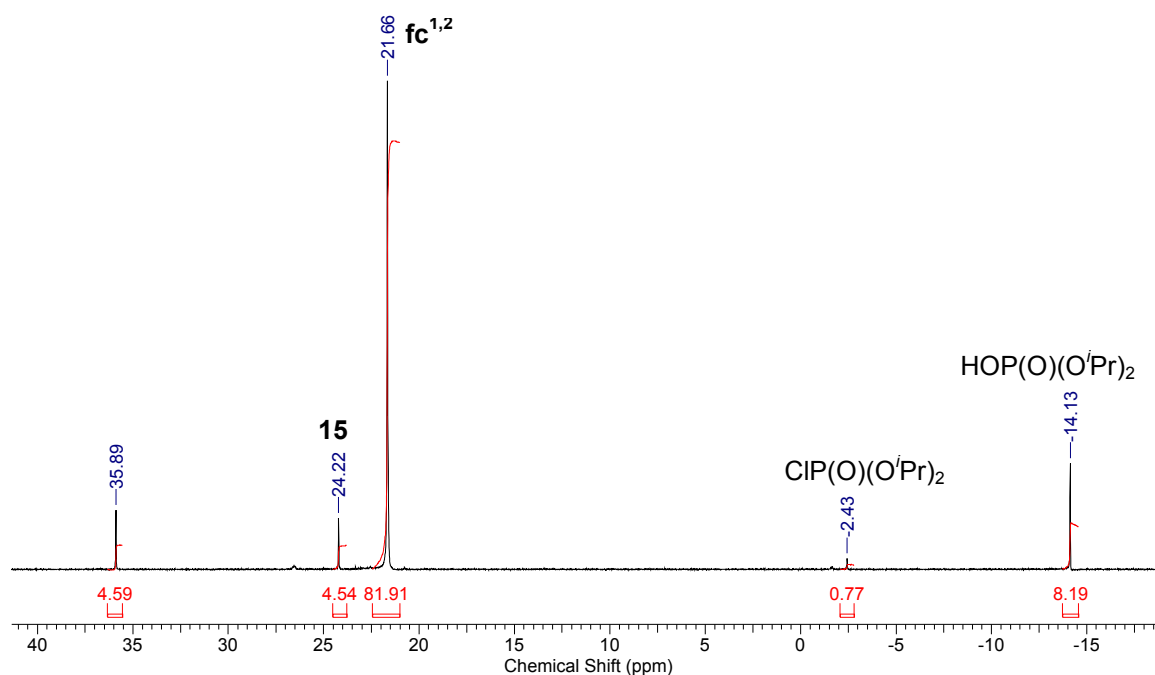
Der monosubstituierte Ferrocen-Proligand **15**, welcher zuvor von NIENHAUS<sup>[20]</sup> dargestellt wurde, war die Ausgangsverbindung für die Darstellung des 1,2-disubstituierten Ferrocenliganden **31**, welcher im weiteren Verlauf des Kapitels als **fc**<sup>1,2</sup> bezeichnet wird (Schema 1). Dazu wurde die Verbindung **15** durch <sup>n</sup>BuLi und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in *ortho*-Position zum P=O-Donor deprotoniert. Anschließend erfolgte die Zugabe des Elektrophils,  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , und das Reaktionsgemisch wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt



1. <sup>n</sup>BuLi, TMEDA,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , THF, 1 h; 2.  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT, THF, 18 h.

**Schema 1:** Synthese des 1,2-disubstituierten Liganden **31** (**fc**<sup>1,2</sup>).

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt vier Signale (Abbildung 3). Das Signal bei  $\delta$  24.2 ppm (4.5%) wird dem Edukt **15** zugeordnet und das Signal bei  $\delta$  21.7 ppm (82.9%) entspricht dem gewünschten Produkt **fc**<sup>1,2</sup>. Die Signale bei  $\delta$  2.4 (2.4%) und bei  $-14.13$  ppm (8.2%) entsprechen dem Elektrophil,  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , und dessen Hydrolyseprodukt. Das Signal bei  $\delta$  35.9 ppm (4.6%) wurde nicht weiter zugeordnet.



**Abbildung 3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung entsprechend Schema 1.

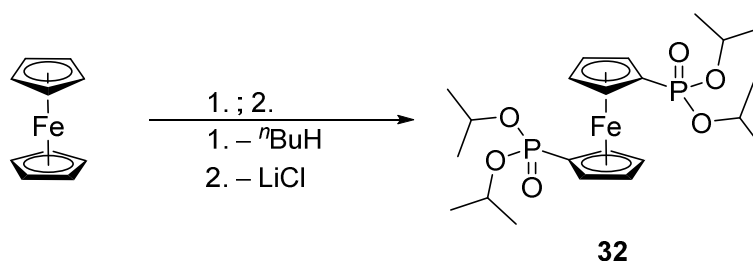
Der polare disubstituierte Ligand **fc**<sup>1,2</sup> wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel in einer Ausbeute von 67% als braunes Öl erhalten. Der Ferrocenligand **fc**<sup>1,2</sup> ist löslich in allen gängigen Lösungsmitteln und inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **fc**<sup>1,2</sup> zeigt eine chemische Verschiebung bei  $\delta$  21.7 ppm mit  $^{13}\text{C}$ -Satelliten und einer Kopplungskonstante von  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14.5$  Hz. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit ähnlichen Ferrocenliganden des Typs  $\text{FcP}(\text{O})(\text{OR})_2$ , wie z. B. 1,1'-Ferrocenylbis(diethylphosphonat) ( $1,1'\text{-FcP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ )<sup>[21]</sup> ( $\delta(^{31}\text{P})$  25.9 ppm) oder ( $\text{FcP}(\text{O})\{[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OMe-}o)(\text{C}_3\text{H}_5\text{-}p)]_2\}_2$ )<sup>[22]</sup> ( $\delta(^{31}\text{P})$  20.2 ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spalten die  $\text{CH}_3$  Protonen der Isopropoxygruppen zu einem breiten Dublett auf bei  $\delta$  1.36 ppm ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$  Hz,  $\nu_{1/2} = 13.91$  Hz). Die Cp-H Protonen als auch die  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_3$  Protonen liegen im Bereich von  $\delta$  4.56 bis 4.89 ppm und besitzen ein komplexes Aufspaltungsmuster aufgrund der  $^1\text{H}-^1\text{H}$  und der  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  Kopplungen. Ein IR-Spektrum zeigt eine scharfe P=O-Bande bei  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1232\text{ cm}^{-1}$ , welche vergleichbar ist mit  $1,1'\text{-FcP}(\text{O})(\text{OEt})_2$  ( $1245\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[21]</sup> und dem monosubstituierten Ferrocen-Proliganden *rac*-1. Ein ESI-Massenspektrum im positiven Modus zeigt einen Massencluster geringer Intensität bei  $m/z$  515,

welcher der Verbindung  $[\mathbf{fc}^{1,2}+\text{H}]^+$  (16%) zugeordnet wird, einen Massencuster bei  $m/z$  537  $[\mathbf{fc}^{1,2}+\text{Na}]^+$  (100%) und einen weiteren Massencuster geringer Intensität bei  $m/z$  1051  $[2 \cdot \mathbf{fc}^{1,2}+\text{Na}]^+$  (16%).

#### 4.2.2 Darstellung von $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (**32**)

Im Vergleich zu der Synthese des 1,2-disubstituierten Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  erfolgte die Synthese des 1,1'-disubstituierten Ferrocenliganden **32** in einer Eintopf-Synthese. Durch die in der Literatur beschriebene Methode der 1,1'-Lithiierung<sup>[1d]</sup> und dem anschließendem Abfangen der lithiierten Ferrocen-Spezies mit dem Elektrophil,  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , wurde der Ligand **32** dargestellt. Dieser wird im weiteren Verlauf des Kapitels als  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  bezeichnet (Schema 2).



1.  $n\text{BuLi}$ , TMEDA, RT, Hexan, 24 h; 2.  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$  auf RT, Hexan, 17 h.

**Schema 2:** Synthese des 1,1'-disubstituierten Liganden **32** ( $\mathbf{fc}^{1,1'}$ ).

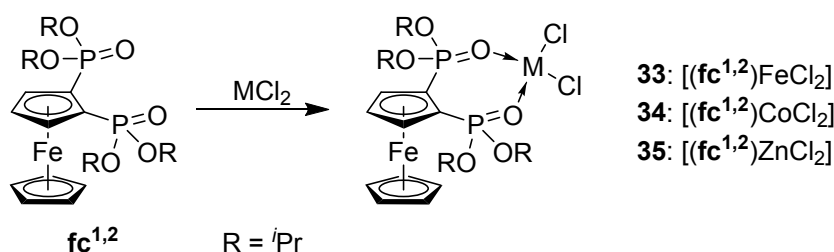
Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Signale. Dabei ist zu beobachten, dass neben dem gewünschten Produkt  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebung von  $\delta$  23.2 ppm (87.4%) auch der monosubstituierte Ferrocen-Proligand **15** ( $\delta(^{31}\text{P})$  24.3 ppm, 12.6%) gebildet wurde. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung auf Kieselgel wurde die Verbindung  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  in einer Ausbeute von 82% als braunes Öl erhalten. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  zeigt die zu erwartenden Signale. Zwei Dubletts für die  $\text{CH}_3$  Protonen der Isopropoxygruppe werden bei  $\delta$  1.37 und 1.28 ppm beobachtet mit einer  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.03$  Hz. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta$  23.2 ppm, welches im Verhältnis zum Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  tieffeldverschoben ist. Ein IR-Spektrum der Verbindung  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  zeigt eine scharfe P=O-Bande bei  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1244\text{ cm}^{-1}$ , welche zu höheren Wellenzahlen verschoben ist im Vergleich zum Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$ . Ein ESI-Massenspektrum im

positiven Modus zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  515  $[\mathbf{fc}^{1,1'}+\text{H}]^+$  (100%) und einen Massencluster geringer Intensität bei  $m/z$  1051  $[2 \cdot \mathbf{fc}^{1,1'}+\text{Na}]^+$  (20%).

### 4.3 Metallkomplexe der Ferrocenliganden mit 3d-Elementen und Lanthanoiden

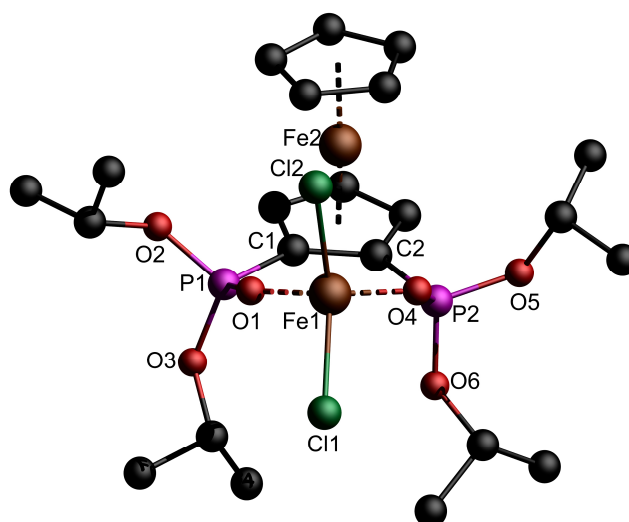
#### 4.3.1 Umsetzung des Liganden $\mathbf{fc}^{1,2}$ mit $\text{FeCl}_2$ , $\text{CoCl}_2$ und $\text{ZnCl}_2$

Die Darstellung der 1 : 1 Metallsalz-Komplexe  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  erfolgte durch die stöchiometrische Umsetzung des Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  mit dem jeweiligen Metallsalz,  $\text{M(II)Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ). Dazu wurden der Ligand  $\mathbf{fc}^{1,2}$  und das Metallsalz im geeigneten Lösungsmittel unter Rühren gelöst. Innerhalb weniger Minuten löste sich das Salz und die Reaktionslösung wurde klar (Schema 3).



**Schema 3:** Darstellung der 1 : 1 Metaldichlorid-Komplexe **33** - **35**.

Der Eisen-Komplex **33**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$ , wurde als orangefarbenes kristallines Material aus einer THF/Toluol-Lösung des Reaktionsgemisches erhalten. Dazu wurden der Ligand  $\mathbf{fc}^{1,2}$  und wasserfreies Eisen(II)chlorid,  $\text{FeCl}_2$ , unter inerten Bedingungen in einem Gemisch aus THF und Toluol bei 50 °C für 5 min unter Rühren gelöst. Durch langsames Erkalten der klaren Reaktionslösung bildeten sich Kristalle. Der Kobalt-Komplex **34**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$ , wurde durch langsames Verdampfen aus einer THF-Lösung in Form grüner Kristalle erhalten. Der Zink-Komplex **35**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$ , wurde durch langsames Verdampfen aus einer Ethylacetat-Lösung des Reaktionsgemisches erhalten in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Weil die Molekülstrukturen im Festkörper der drei Komplexe isostrukturell sind, wird lediglich die Molekülstruktur im Festkörper des Komplexes  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$  in Abbildung 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Verbindungen **33** – **35**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ), sind in Tabelle 1 aufgeführt.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **33**, [(**fc**<sup>1,2</sup>)FeCl<sub>2</sub>].

Die Verbindungen [(**fc**<sup>1,2</sup>)MCl<sub>2</sub>] (M = Fe, Co, Zn) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Phosphoratome P(1) und P(2) besitzen eine verzerrte tetraedrische Umgebung und die Sauerstoffatome O(1) und O(4) koordinieren an das Metallatom. Das Metallatom M(1) (M = Fe, Co, Zn) ist [2+2]-koordiniert und weist eine verzerrte tetraedrische Umgebung auf, gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von 104°. Der Bisswinkel zwischen O(1)–M(1)–O(4) ist gestaucht. Es werden Winkel von 91.62(6)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)FeCl<sub>2</sub>], 97.44(6)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)CoCl<sub>2</sub>] und 96.08(7)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)ZnCl<sub>2</sub>] beobachtet. Der Cl(1)–M(1)–Cl(2)-Winkel ist aufgeweitet. Die Cl(1)–M(1)–Cl(2)-Winkel betragen 123.93(3)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)FeCl<sub>2</sub>], 119.90(3)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)CoCl<sub>2</sub>] und 122.75(3)° [(**fc**<sup>1,2</sup>)ZnCl<sub>2</sub>].

Der Bisswinkel ist gestaucht, weil die P=O-Donorsubstituenten starr in 1,2-Position am Cp-Ring angeordnet sind. Literaturbekannte Metallsalz-Komplexe des Typs [(Ligand)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] besitzen einen größeren Bisswinkel, wenn der Ligand einen geringen sterischen Anspruch aufweist, wie z.B. für Trimethylphosphinoxid, P(O)Me<sub>3</sub>. Für den Komplex [{P(O)Me<sub>3</sub>]<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub>]<sup>[23]</sup> wird ein Bisswinkel von 101.2(2)° beobachtet und der Komplex [{P(O)Me<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>]<sup>[24]</sup> besitzt einen Bisswinkel von 105.6(2)°. Werden die Methylgruppen gegen einen sterisch anspruchsvolleren Rest ersetzt, wie z.B. in Triphenylphosphinoxid, P(O)Ph<sub>3</sub>, werden ebenfalls kleinere Bisswinkel beobachtet. Der Komplex [{P(O)Ph<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>]<sup>[25]</sup> besitzt einen O–M–O-Winkel von 97.86(16)° und für den ZnCl<sub>2</sub>-Komplexe [{P(O)Ph<sub>3</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>]<sup>[26]</sup> wird ein Bisswinkel von 97.0(3)°

beobachtet. OMS *et al.*<sup>[21]</sup> beobachteten für den Komplex  $[\{\text{FcP}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{ZnCl}_2]$  einen Bisswinkel von  $98.0(3)^\circ$ .

Die M–O-Abstände für die  $\text{FeCl}_2$ - und  $\text{CoCl}_2$ -Komplexe sind kleiner als die Summe der kovalenten Radien zwischen Eisen ( $1.52 \text{ \AA}$ ) und Sauerstoff ( $0.66 \text{ \AA}$ ) ( $\text{Fe–O } 2.18 \text{ \AA}$ ) beziehungsweise Kobalt ( $1.50 \text{ \AA}$ ) und Sauerstoff ( $\text{Co–O } 2.16 \text{ \AA}$ ).<sup>[27]</sup> Sie betragen für  $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$   $2.0321(16) \text{ \AA}$  [ $\text{Fe}(1)\text{–O}(1)$ ] und  $2.0420(16) \text{ \AA}$  [ $\text{Fe}(1)\text{–O}(4)$ ]. Die  $\text{Co–O}$ -Abstände für den  $[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$  Komplex liegen bei  $1.9728(14) \text{ \AA}$  [ $\text{Co}(1)\text{–O}(1)$ ] und  $1.9802(14) \text{ \AA}$  [ $\text{Co}(1)\text{–O}(4)$ ]. In der Literatur werden ähnliche M–O-Abstände für den Komplex  $\text{FeCl}_2(9,9\text{-}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2)_2\text{-fluoren})$ <sup>[28]</sup> [ $\text{Fe–O } 2.031(3) / 1.941(5) \text{ \AA}$ ] und für den Komplex  $[\{\text{P}(\text{O})\text{Me}_3\}_2\text{FeCl}_2]$ <sup>[23]</sup> [ $\text{Fe–O } 1.992(6) / 1.995(6) \text{ \AA}$ ] beobachtet. Für die  $\text{CoCl}_2$ -Komplexe werden  $\text{Co–O}$ -Abstände von  $1.9648(12) / 1.9827(12) \text{ \AA}$  für  $[\{\text{P}(\text{O})\text{Cy}_3\}_2\text{CoCl}_2]$ <sup>[29]</sup>,  $1.991(4) / 2.000(4) \text{ \AA}$  für  $\text{CoCl}_2(9,9\text{-}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2)_2\text{-fluoren})$ <sup>[28]</sup> und  $1.972 / 1.971 \text{ \AA}$  für  $[\{\text{P}(\text{O})\text{Me}_3\}_2\text{CoCl}_2]$ <sup>[24]</sup> gefunden.

Die Zn–O-Abstände im Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$  hingegen sind mit  $\text{Zn}(1)\text{–O}(1)$   $1.9795(18) \text{ \AA}$  und  $\text{Zn}(4)\text{–O}(1)$   $1.9895(18) \text{ \AA}$  um ca.  $0.1 \text{ \AA}$  länger als die Summe der kovalenten Radien von Zink ( $1.22 \text{ \AA}$ ) und Sauerstoff ( $\text{Zn–O } 1.88 \text{ \AA}$ ).<sup>[27]</sup> Vergleichbare Zn–O-Abstände werden für die Komplexe  $\text{ZnCl}_2(9,9\text{-}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2)_2\text{-fluoren})$ <sup>[28]</sup> [ $\text{Zn–O } 1.988(2) / 2.004(2) \text{ \AA}$ ],  $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}\{\text{SP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2\text{ZnCl}_2]$ <sup>[30]</sup> [ $\text{Zn–O } 1.942(4) / 1.966(5) \text{ \AA}$ ] und  $[\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3\}_2\text{ZnCl}_2]$ <sup>[26]</sup> [ $\text{Zn–O } 1.967(5) \text{ \AA}$ ] beobachtet.

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen nur eine geringe Verschiebung der  $\nu(\text{P=O})$ -Bande im Vergleich zum Liganden  $\text{fc}^{1,2}$  ( $\nu(\text{P=O})$   $1232 \text{ cm}^{-1}$ ) hin zu kleineren Wellenzahlen. Es werden  $\nu(\text{P=O})$ -Banden bei  $1227 \text{ cm}^{-1}$  für  $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$ ,  $1225 \text{ cm}^{-1}$  für  $[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$  und  $1230 \text{ cm}^{-1}$  für  $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$  beobachtet. Die P–O-Abstände der P=O-Doppelbindung in den Komplexen sind nahezu identisch und liegen im Bereich von  $1.4731(15) \text{ \AA}$  bis  $1.4773(15) \text{ \AA}$ . Lediglich die  $\text{P}(2)\text{–O}(4)$  Bindung des  $\text{FeCl}_2$ -Komplexes ist mit  $1.5579(16) \text{ \AA}$  deutlich länger.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$  und  $[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$  lassen sich keine auswertbaren NMR-Spektren aufnehmen. Durch die Komplexierung von  $\text{ZnCl}_2$  werden für den Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$  jeweils zwei Signalsätze sowohl für die Protonen als auch die Kohlenstoffatome der *Isopropoxygruppen* im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Wegen der

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Koordination der der P=O-Sauerstoffatome an das Zinkatom sind die *Isopropoxygruppen* am Phosphoratom aufgrund Ihrer räumlichen Ausrichtung nicht mehr chemisch äquivalent, was auf das Ferrocen-Rückgrat zurückzuführen ist.

Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von dem Komplex $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$  zeigt vier Dubletts für die  $\text{CH}_3$  Gruppen bei  $\delta$  1.24, 1.30, 1.48, 1.54 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz. Die  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_3$  Protonen spalten zu zwei Multipletts bei  $\delta$  4.81 und 5.04 ppm auf. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$  ist mit  $\delta$  24.8 ppm um zwei ppm ins Tieffeld verschoben, im Vergleich zum freien Liganden  $\text{fc}^{1,2}$ .

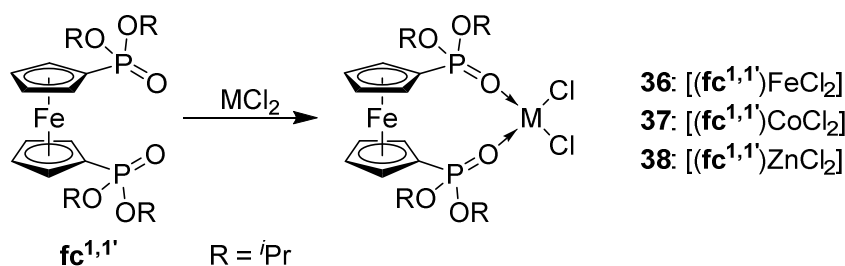
Für die ESI-Massenspektren im positiven Modus wurden keine Massencuster mit einem Isotopenmuster für die jeweiligen Komplexe  $\{[(\text{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]+\text{H}\}^+$  (M = Fe, Co, Zn) beobachtet. Stattdessen wurden Massencuster des Liganden bei  $m/z$  515  $[\text{fc}^{1,2}+\text{H}]^+$  und Massencuster bei  $m/z$  1051  $[2 \cdot \text{fc}^{1,2}+\text{Na}]^+$  beobachtet.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe  $[(\text{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  (M = Fe, Co, Zn).

	$[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$	$[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$	$[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$
	M(1) = Fe	M(1) = Co	M(1) = Zn
M(1)–Cl(1)	2.2578(7)	2.2271(7)	2.2056(8)
M(1)–Cl(2)	2.2417(7)	2.2161(7)	2.1897(8)
M(1)–O(1)	2.0321(16)	1.9728(14)	1.9795(18)
M(1)–O(4)	2.0420(16)	1.9802(14)	1.9895(18)
P(1)–C(1)	1.770(2)	1.761(2)	1.762(3)
P(2)–C(2)	1.772(2)	1.763(2)	1.767(3)
P(1)–O(1)	1.4751(17)	1.4731(15)	1.4736(17)
P(2)–O(4)	1.5579(16)	1.4773(15)	1.4764(18)
Cl(1)–M(1)–Cl(2)	123.93(3)	119.90(3)	122.75(3)
Cl(1)–M(1)–O(1)	106.39(5)	106.27(5)	105.73(6)
Cl(1)–M(1)–O(4)	108.57(5)	109.98(5)	109.30(6)
Cl(2)–M(1)–O(1)	106.58(5)	106.87(5)	106.89(6)
Cl(2)–M(1)–O(4)	114.42(5)	113.58(5)	112.42(6)
O(1)–M(1)–O(4)	91.62(6)	97.44(6)	96.08(7)

4.3.2 Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$ 

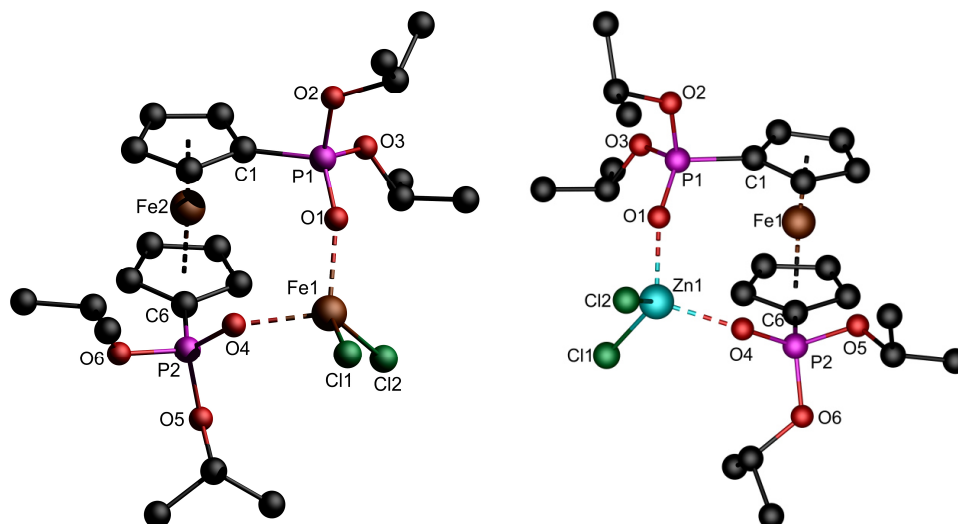
Die Darstellung der  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{MCl}_2]$  Komplexe erfolgte analog zur Darstellung der  $[(\text{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  Komplexe. Durch die Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit dem Metallsalz,  $\text{M(II)Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ), wurden die 1 : 1 Komplexe **36** – **38** erhalten (Schema 4).



**Schema 4:** Darstellung der Metall-Komplexe **36** - **38**.

Der Eisen-Komplex **36** wurde wie die Verbindung **33**,  $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$ , durch langsames Erkalten der THF/Toluol-Reaktionslösung, unter inerten Bedingungen, als kristalliner orangefarbener Feststoff erhalten. Der  $\text{CoCl}_2$ -Komplex **37** wurde als grüner amorpher Feststoff erhalten durch langsames Verdampfen aus einer THF-Lösung des Reaktionsgemisches. Der Zink-Komplex **38** wurde durch langsames Verdampfen aus einer Ethylacetat/Chloroform-Lösung der Reaktionslösung in Form orangefarbener Kristalle erhalten.

Die Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2]$  und  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  sind isostrukturell. Diese sind in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind für die Komplexe  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) sind in Tabelle 2 aufgeführt.



**Abbildung 5:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindungen  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{MCl}_2]$ , ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ). Das  $\text{CHCl}_3$  der Verbindung **38**,  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2] \cdot \text{CHCl}_3$ , ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Verbindungen  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) kristallisieren triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Phosphoratome P(1) und P(2) besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung und die Sauerstoffatome O(1) und O(4) koordinieren an das Metallatom. Das Metallatom M(1) ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) ist [2+2]-koordiniert und weist eine verzerrte tetraedrische Umgebung auf. Der Bisswinkel O(1)–M(1)–O(4) ist im Vergleich zu dem korrespondierenden Komplexen  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  um ca.  $8^\circ$  größer. Es werden Bisswinkel von  $100.07(7)^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2]$  und  $104.27(6)^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  beobachtet. Dies lässt sich durch die freie Rotation der Cp-Ringe und durch die räumliche Distanz der P=O-Donorsubstituenten zueinander erklären. Die Cp-Ringe sind *gauche* zueinander angeordnet. Der Torsionswinkel C(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–C(6) beträgt  $73.36^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2]$  und  $75.47^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2] \cdot \text{CHCl}_3$ . Der Cl(1)–M(1)–Cl(2)-Winkel ist leicht aufgeweitet. Die Winkel betragen  $116.04(3)^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2]$  und  $120.53(3)^\circ$   $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2] \cdot \text{CHCl}_3$ . Die M–O-Abstände für die  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{MCl}_2]$  Komplexe sind vergleichbar mit den Abständen für die  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  Komplexe. Es werden M–O-Abstände von  $2.0160(18) \text{ \AA}$  [Fe(1)–O(1)] und  $2.0432(17) \text{ \AA}$  [Fe(1)–O(4)] für den Eisen-Komplex **36** und  $1.9659(14) \text{ \AA}$  [Zn(1)–O(1)] und  $1.9971(15) \text{ \AA}$  [Zn(1)–O(4)] für den Zink-Komplex **38** beobachtet.

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen eine deutliche Verschiebung der  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande im Vergleich zum Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  ( $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1244\text{ cm}^{-1}$ ) hin zu kleineren Wellenzahlen. Es werden  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Banden bei  $1217\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2$ ],  $1225\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{CoCl}_2$ ] und  $1218\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2$ ] beobachtet. Die P–O-Abstände der P=O-Doppelbindung sind leicht gestreckt im Vergleich zu ihren analogen Komplexen des Typs [ $(\text{fc}^{1,2})\text{MCl}_2$ ]. Die Molekülstruktur des  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexes [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2$ ] im Festkörper ist isostrukturell zu der literaturbekannten Verbindung [ $(\text{dppfO})\text{ZnCl}_2$ ]<sup>[31]</sup> und besitzt ähnliche Bindungsabstände und -winkel.

Wiederrum wurden keine NMR-Spektren von [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{FeCl}_2$ ] und [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{CoCl}_2$ ] aufgenommen aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2$ ] zeigen im Vergleich zu dem Komplex [ $(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2$ ], dass sowohl die Protonen als auch die Kohlenstoffatome der *Isopropoxy*gruppe chemisch äquivalent sind. Es wird das gleiche Ausspaltungsmuster sowohl für die Protonen als auch die Kohlenstoffatome beobachtet wie für den Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$ , aber mit einem anderen chemischen Verschiebungsbereich. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** zeigt zwei Dubletts für die  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_3$  Protonen mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  1.34 ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21\text{ Hz}$ ) und 1.38 ppm ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.04\text{ Hz}$ ). Die vier Protonen  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_3$  zeigen ein Multiplett bei  $\delta$  4.95 ppm. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes [ $(\text{fc}^{1,1'})\text{ZnCl}_2$ ] zeigt ein Signal bei  $\delta$  22.2 ppm, welches um ein ppm ins Hochfeld verschoben ist im Vergleich zum freien Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$ .

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Komplexe [(**fc**<sup>1,1'</sup>)MCl<sub>2</sub>] (M = Fe, Zn).

	[( <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> )FeCl <sub>2</sub> ]	[( <b>fc</b> <sup>1,1'</sup> )ZnCl <sub>2</sub> ]
	M(1) = Fe	M(1) = Zn
M(1)–Cl(1)	2.2552(8)	2.2160(6)
M(1)–Cl(2)	2.2807(7)	2.2055(6)
M(1)–O(1)	2.0160(18)	1.9656(14)
M(1)–O(4)	2.0342(17)	1.9971(15)
P(1)–C(1)	1.763(2)	1.751(2)
P(2)–C(2)	1.755(3)	1.761(2)
P(1)–O(1)	1.4827(19)	1.4767(14)
P(2)–O(4)	1.4852(17)	1.4809(15)
Cl(1)–M(1)–Cl(2)	116.04(3)	120.53(3)
Cl(1)–M(1)–O(1)	121.95(6)	107.81(5)
Cl(1)–M(1)–O(4)	101.54(6)	106.56(4)
Cl(2)–M(1)–O(1)	103.63(5)	107.10(5)
Cl(2)–M(1)–O(4)	112.57(5)	109.44(4)
O(1)–M(1)–O(4)	100.07(7)	104.27(6)

#### 4.3.3 Umsetzung des Liganden **fc**<sup>1,1'</sup> mit CeCl<sub>3</sub> und HoCl<sub>3</sub>

Zusätzlich zu den 3d-Metallsalzen und den dargestellten 1 : 1-Komplexen wurden auch die Komplexierungseigenschaften des Liganden **fc**<sup>1,1'</sup> gegenüber den Lanthanoidsalzen, LnCl<sub>3</sub> · X H<sub>2</sub>O (Ln = Ce, Ho), untersucht.

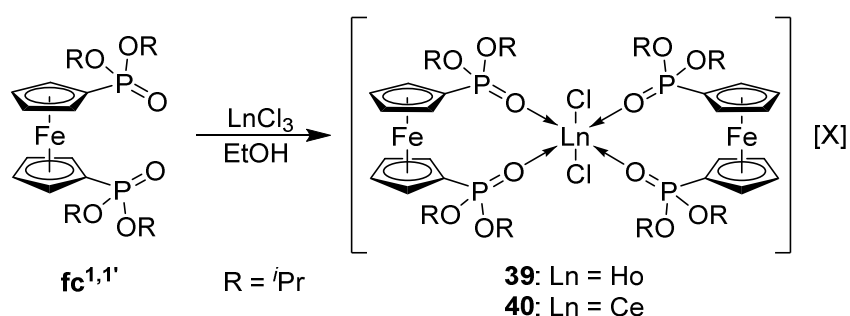
BUCKLEY-DHOOT *et al.*<sup>[32]</sup> zeigten, dass bei der Umsetzung des Liganden 1,1'-Bis(diphenylphosphinoxid)ferrocen (dppfO) mit den Lanthanoidnitratsalzen, Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Ln = La, Eu, Ho, Lu) unterschiedliche Lanthanoid-Komplexe gebildet wurden. Für die Umsetzung von zwei Äquivalenten Lanthan(III)nitrat, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, mit einem Äquivalent dppfO wurde ein dimerer Lanthan-Komplex gebildet, dppfO-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-μdppfO-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-dppfO, in dem jedes Lanthan-Kation neunfach-koordiniert ist. Hingegen wurden für die Nitratsalze von Europium und Holmium die Autoionisationsprodukte, [(dppfO)<sub>2</sub>Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (Ln = Eu, Ho) beobachtet. Für Lutetium wurde der kationische Komplex [(dppfO)<sub>2</sub>Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][NO<sub>3</sub>] mit Nitrat als Gegenion gebildet.

SPICHAL *et al.*<sup>[33]</sup> hingegen beobachten unter anderen Reaktionsbedingungen die Bildung der Komplexe des Typs [Ln(dppfO)<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>][FeCl<sub>4</sub>] (Ln = Ce, Tb, Dy,

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

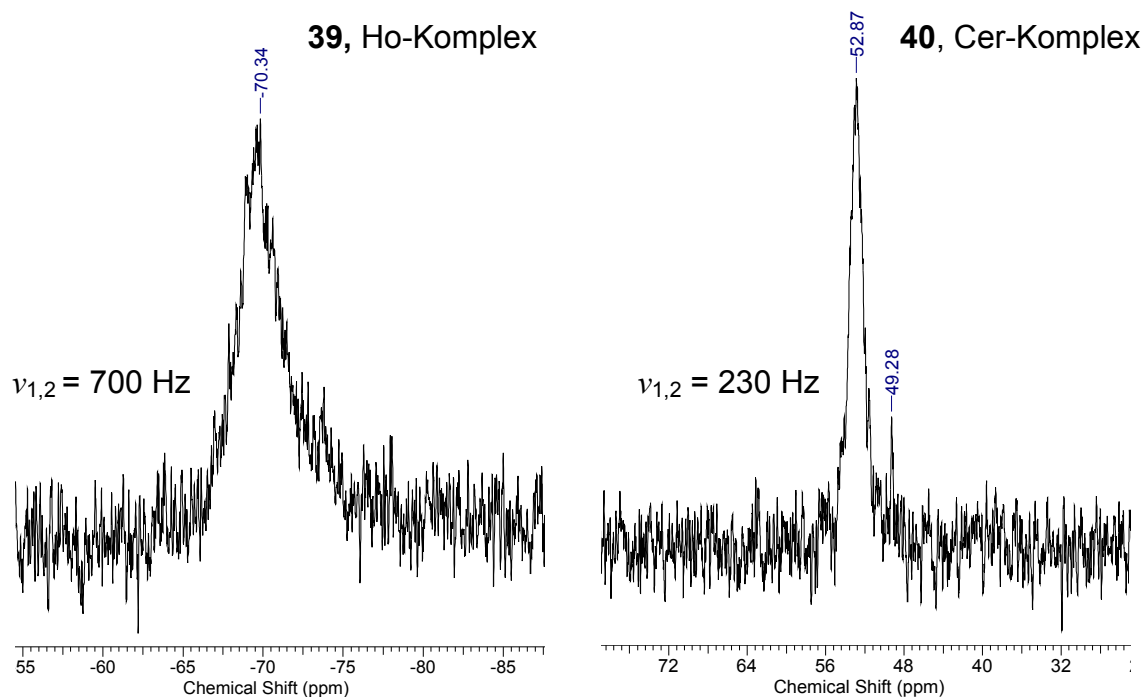
Er, Yb, Lu). Diese wurden erhalten, durch die stöchiometrische Reaktion von dppfO und den Lanthanoidnitratsalzen unter der Zugabe von 35%iger Salzsäure, um der Zersetzung von dppfO vorzubeugen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde der Ligand **fc**<sup>1,1'</sup> stöchiometrisch mit den Lanthanoidchloridsalzen  $\text{HoCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Ethanol umgesetzt (Schema 5).



**Schema 5:** Komplexierung der Lanthanoide (Ln = Ce, Ho).

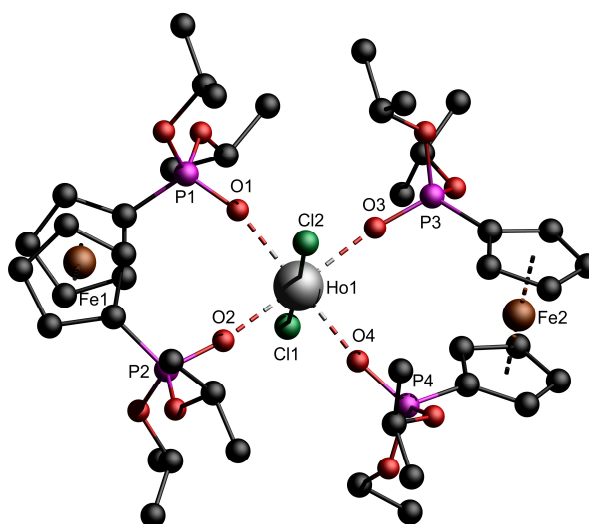
Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen verbreiterte Signale und eine starke chemische Verschiebung (Abbildung 6). Dies beruht auf den ungepaarten Elektronen im  $4f$ -Orbital der Lanthanoide. Aufgrund der Verbreiterung der Signale war es nicht möglich, aussagekräftige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe aufzunehmen.



**Abbildung 6:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen entsprechend Schema 5.

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Durch Kristallisation aus einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung des Reaktionsgemisches wurden Einkristalle erhalten, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es zur Bildung eines kationischen Komplexes kommt und das Lanthanoid-Kation (Cer, Holmium) in beiden Fällen eine oktaedrische Umgebung aufweist. Das zentrale Metallkation wird von zwei Liganden koordiniert und die beiden Chloratome stehen *trans* zueinander. Leider war es in beiden Fällen nicht möglich das Gegenion [X] zu bestimmen bzw. zu verfeinern. Somit konnte die Molekülstruktur im Festkörper nicht vollständig gelöst werden. Daher ist in Abbildung 7 lediglich der kationische Teil des Komplexes **39** ohne Gegenion für den Holmium-Komplex zur Veranschaulichung abgebildet.

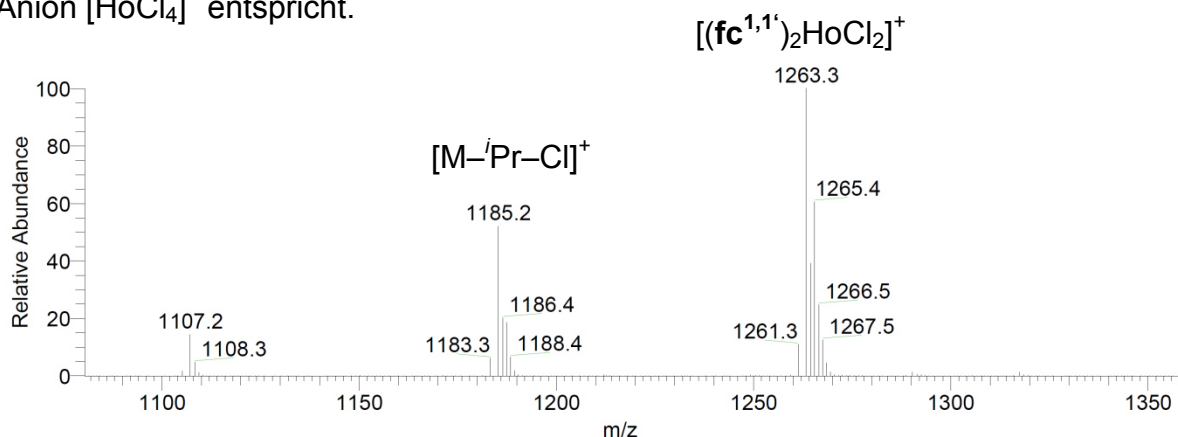


**Abbildung 7:** Unvollständig gelöste Molekülstruktur im Festkörper des Holmium-Komplexes **39** ohne Gegenion.

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen eine deutliche Verschiebung der  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande im Vergleich zum Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  ( $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1244\text{ cm}^{-1}$ ) hin zu kleineren Wellenzahlen. Es werden  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Banden bei  $1204\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2$ ][X] und  $1216\text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{fc}^{1,1'})_2\text{CeCl}_2$ ][X] beobachtet.

Ein ESI-Massenspektrum im positiven Modus (Abbildung 8) für den Holmium-Komplex **39** zeigt einen Massenzustand bei  $m/z$  1263 (100%). Dieser entspricht dem kationischen Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2]^+$  und stimmt mit dem simulierten Massenzustand für  $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2]^+$  überein. Der Massenzustand bei  $m/z$  1185 wird dem Massenzustand  $[\text{M}-\text{Pr}-\text{Cl}]^+$  zugeordnet. Ein ESI-Massenspektrum im

negativen Modus zeigt einen Hauptmassencluster bei  $m/z$  307, welcher dem Anion  $[\text{HoCl}_4]^-$  entspricht.



**Abbildung 8:** ESI-Massenspektrum im positiven von  $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2][\text{X}]$ .

Ausgehend von dieser Annahme sollte die Elementaranalyse für  $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2][\text{HoCl}_4]$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{Ho}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ ) theoretisch 33.64% Kohlenstoff und 4.62% Wasserstoff aufweisen. Gefunden wurde ein höherer Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit 34.7% Kohlenstoff und 5.0% Wasserstoff. Ein ESI-Massenspektrum im positiven Modus für den Cer-Komplex zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  515.2, was dem Massencluster  $[\text{fc}^{1,1'}+\text{H}]^+$  entspricht. Es wurde kein Massencluster mit einem Cer-Isotopenmuster gefunden. Eine Elementaranalyse des Cer-Komplexes wurde aufgrund hygroskopischer Eigenschaften der Verbindung nicht durchgeführt. Somit wurde die Natur des Gegenions im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter bestimmt. Für die Umsetzung der Lanthanoidsalze mit  $\text{fc}^{1,2}$  wurden keine auswertbaren Ergebnisse erhalten.

#### 4.4 Komplexierung von Sn(IV)- und Sn(II)-Derivaten

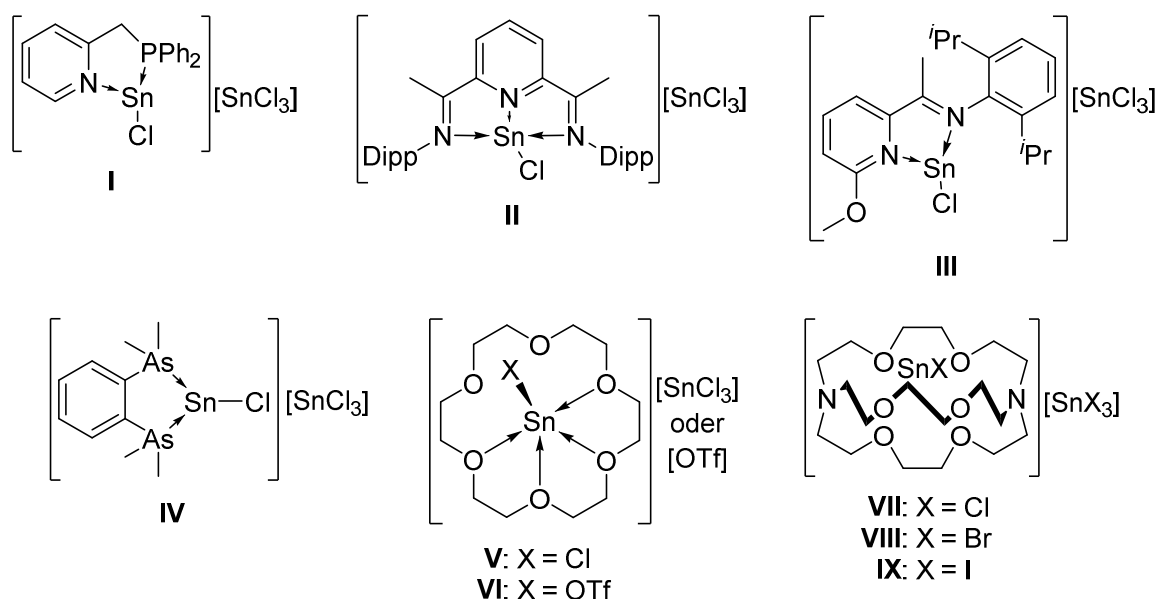
##### 4.4.1 Einleitung zur Komplexierung von Sn(IV)- und Sn(II)-Derivaten

Neben den 3d-Metallen und Lanthanoiden wurde auch die Komplexierung von Sn(II)- und Sn(IV)-Derivaten mit den Ferrocenliganden  $\text{fc}^{1,2}$  und  $\text{fc}^{1,1'}$  untersucht. Besonders interessant sind niedervalente Zinn(II)-Derivate, welche mit Kohlenstoff- bzw. Silicium-Analoga verglichen werden können.<sup>[34,35]</sup> Insbesondere finden dabei die Monokationen des Typs  $\text{RSn}^+$  (R = Halogen oder organischer Rest) Beachtung. Wegen ihrer positiven Ladung besitzen sie einerseits einen elektrophilen Charakter und andererseits einen nukleophilen Charakter aufgrund

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

ihres freien Elektronenpaares.<sup>[36]</sup> Einige dieser Zinn(IV)-Derivate und niedervalenten Zinn(II)-Kationen finden Anwendung in der Aktivierung kleiner Moleküle oder werden eingesetzt in industriellen Anwendungen.<sup>[37]</sup>

Die ersten Arbeiten zeigten, dass die Stabilisierung von Sn(II)-Kationen durch Cyclopentadienyl-, *N*-isopropyl-2-(isopropylamino)-troponimine, oder Cyclophane möglich ist.<sup>[38a-c]</sup> Ein umfassender Überblick über die Stabilisierung niedervalenter Kationen und Dikationen der Elemente der 14. Gruppe sind in dem kürzlich erschienen Übersichtsartikel beschrieben.<sup>[38d]</sup> Einige exemplarische Beispiele für donorstabilisierte Zinn(II)-Kationen sind in der Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Donorstabilisierte Zinn(II)-Kationen und ihre  $[\text{SnX}_3]^-$  (X = Cl, Br, I) oder  $[\text{OTf}]^-$  Gegenionen.<sup>[39-45]</sup>

STALKE *et al.* zeigten das hemilabile Verhalten des N,P-Liganden 2-(Diphenylphosphanmethyl)pyridin ( $\text{Ph}_2\text{PPic}$ , Pic = 2-Picolyl) bei der Umsetzung mit  $\text{SnCl}_2$  unter Bildung der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{PPic})\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  I bei tiefen Temperaturen.<sup>[39]</sup> ROESKY *et al.* hingegen beschrieben die Lewis-Base induzierte Autoionisation von Zinndichlorid,  $\text{SnCl}_2$ , in der Gegenwart des neutralen Liganden 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil) (Diimp) unter Bildung des stabilen Kations  $[(\text{Diimp})\text{SnCl}]^+$  II.<sup>[40]</sup> Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen stellten JAMBOR *et al.* das niedervalente Zinn-Kation III da.<sup>[41]</sup>

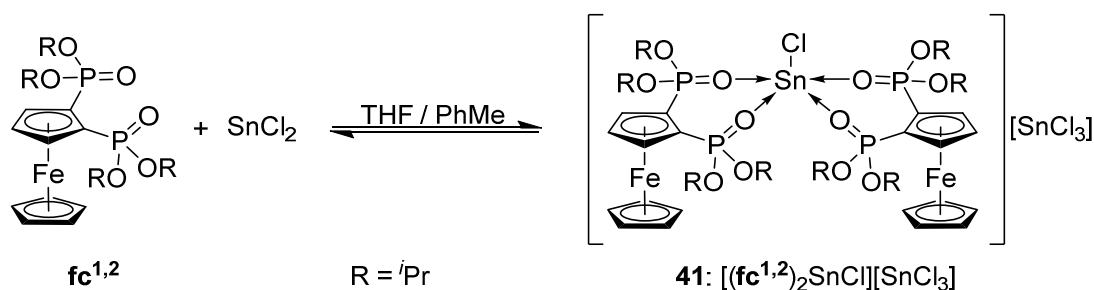
Weitere Autoionisationsprodukte von  $\text{SnCl}_2$  wurden zum Beispiel durch den arsenhaltigen chelatisierenden Liganden, sowie durch Kronenether und

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Kryptanden erhalten, welche zu den  $\text{SnCl}^+$  Kationen **IV**,<sup>[42]</sup> **V**,<sup>[43]</sup> **VI**,<sup>[44]</sup> und **VII – IX**<sup>[45]</sup> führten.

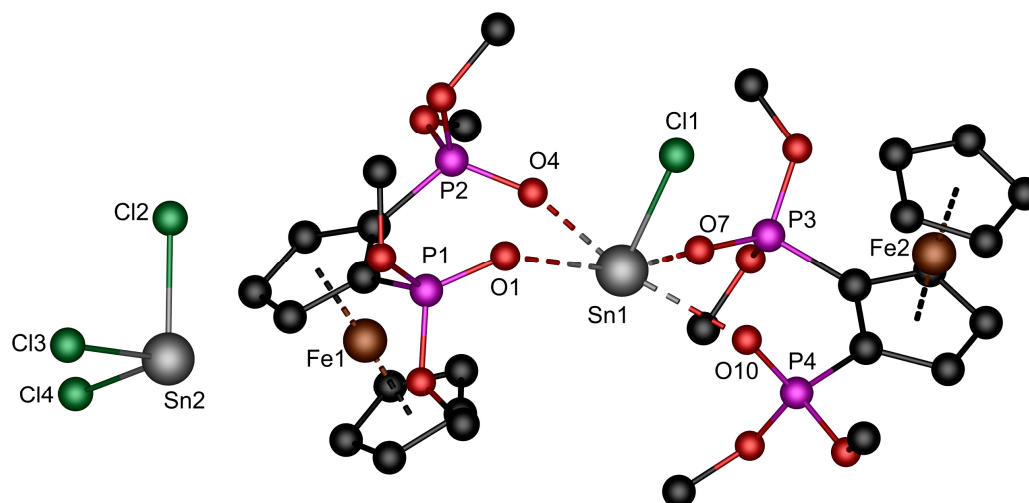
##### 4.4.2 Umsetzung des Liganden $\text{fc}^{1,2}$ mit $\text{SnCl}_2$

Die stöchiometrische Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,2}$  mit einem Äquivalent  $\text{SnCl}_2$  in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Toluol bei Raumtemperatur lieferte nicht wie zu erwarten einen 1 : 1 Komplex, wie es für die Komplex-Verbindungen der Metallchloride von Eisen, Cobalt und Zink beobachtet wurde. Stattdessen erfolgte unter Autoionisation die Bildung des Salzes **41**,  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$ , (Schema 6).



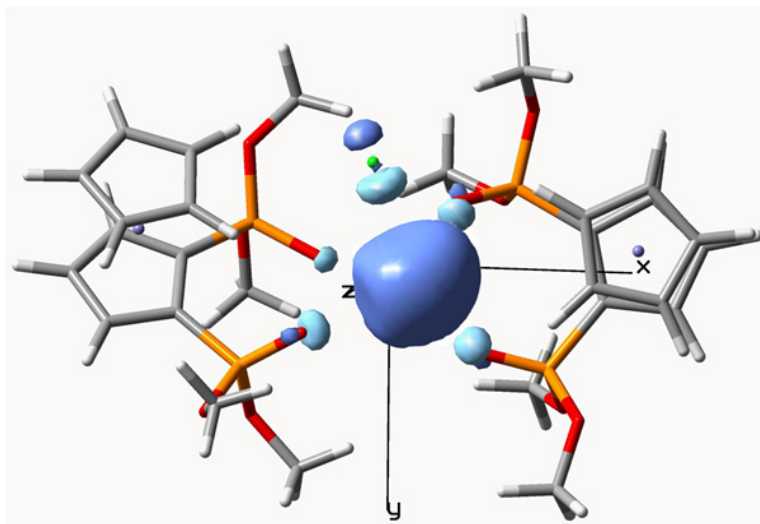
**Schema 6:** Darstellung der Verbindung **41**,  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$ .

Die Verbindung **41** wurde in guten Ausbeuten als orangefarbenes kristallines Material erhalten. Das Produkt ist schwer löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol, aber zeigt gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder THF. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus einem THF/Toluol-Lösungsmittelgemisch der Verbindung **41** erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.



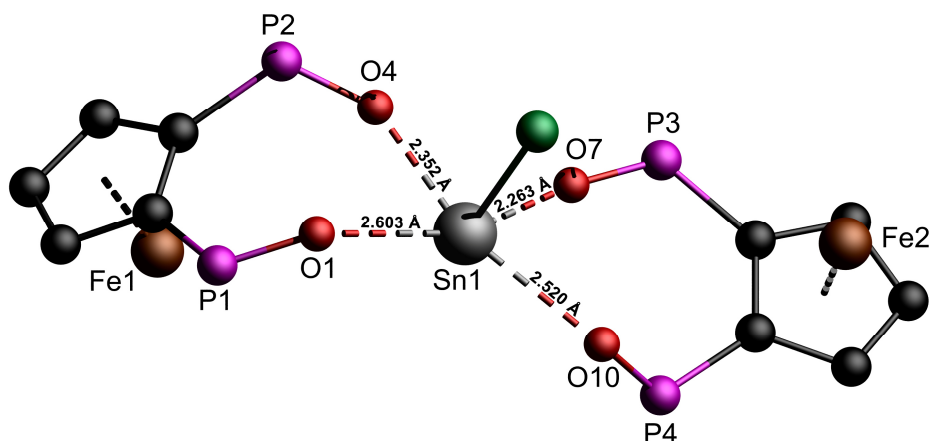
**Abbildung 10:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **41**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$ . Die Methylgruppen der Isopropoxygruppen  $\text{OCHCH}_3$  wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Sn(1)–Cl(1) 2.4290(10), Sn(1)–O(1) 2.603(2), Sn(1)–O(4) 2.352(2), Sn(1)–O(7) 2.263(2), Sn(1)–O(10) 2.520(2), P(1)–O(1) 1.470(3), P(2)–O(4) 1.483(3), P(3)–O(7) 1.480(3), P(4)–O(10) 1.485(2); Ausgewählte Bindungswinkel (°): O(1)–Sn(1)–O(7) 160.04(9), O(4)–Sn(1)–O(10) 161.16(8), Cl(1)–Sn(1)–O(1) 85.61(6), Cl(1)–Sn(1)–O(4) 91.29(6), Cl(1)–Sn(1)–O(7) 90.82(7), Cl(1)–Sn(1)–O(1) 86.22(6).

Die Verbindung  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  kristallisiert in der der Raumgruppe P-1 mit zwei Formelheiten pro Elementarzelle. Das Zinnatom Sn(1) ist pentakoordiniert und besitzt eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung. Das Chloratom Cl(1) besetzt die axiale Position und die Sauerstoffatome O(1), O(4), O(7) und O(10) besetzen die äquatoriale Ebene. Die *trans*-ständigen O(1)–Sn(1)–O(7)- und O(4)–Sn(1)–O(10)-Winkel betragen  $160.04(9)^\circ$  bzw.  $161.16(8)^\circ$ . Diese Winkel sind kleiner als die idealen  $180^\circ$  aufgrund des räumlichen Anspruches des freien Elektronenpaares am Zinnatom Sn(1). NBO-Rechnungen zeigen, dass das freie Elektronenpaar zu 74% s-Charakter und zu 24% p-Charakter aufweist (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** NBO-Rechnungen zum freien Elektronenpaar am Zinnatom Sn(1) der Verbindung **41**.

Die Sn–O-Wechselwirkungen sind unterschiedlich stark und sind zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **41** zur Veranschaulichung der Sn–O Wechselwirkungen.

Die Sn(1)–O(4)- und Sn(1)–O(7)- Abstände betragen 2.352(2) Å bzw. 2.263(2) Å. Der Sn–O-Abstand der jeweiligen gegenüberliegenden Sauerstoffatome am gleichen Cp-Ring ist um ca. 0.25 Å länger. Es werden Sn–O-Abstände von 2.603(2) Å [Sn(1)–O(1)] und 2.520(2) Å [Sn(1)–O(10)] beobachtet. Somit lässt sich schlussfolgern, dass das freie Elektronenpaar in der Raumrichtung der Sauerstoffatome O(1) und O(10) liegt. Ähnliche Sn–O-Abstände wurden gefunden für den SnCl<sub>2</sub>-Komplex  $[\{P(O)Me_3\}_2SnCl_2]^{[42]}$  [Sn–O

2.3043(14) / 2.1275(15) Å] und für die Verbindung Zinn(II)-*trans*-bis[3-(di-*tert*-butylphosphinoyl)-1,1,1-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-2-propanolato- $\kappa$ O,  $\kappa$ O]<sup>[46]</sup> [Sn–O 2.293(2) / 2.298(2) Å].

Der Sn(1)–Cl(1)-Abstand beträgt 2.4290(10) Å. Ähnliche Sn–Cl-Abstände werden für die Autoionisations-Komplexe [(Ph<sub>2</sub>PPic)SnCl][SnCl<sub>3</sub>] [Sn–Cl 2.4405(5) Å]<sup>[39]</sup>, [(Diimp)SnCl][SnCl<sub>3</sub>] [Sn–Cl 2.4359(10) Å]<sup>[40]</sup> und [SnCl(18-crown-6)][SnCl<sub>3</sub>] [Sn–Cl 2.4282(2) Å]<sup>[43]</sup> gefunden. Wegen der unterschiedlich starken Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkung besitzen die P=O-Donorsubstituenten unterschiedliche P–O-Abstände. Für den am schwächsten koordinierenden P=O-Donor wird auch der kürzeste P–O-Abstand mit P(1)–O(1) von 1.470(3) Å beobachtet. Die übrigen P–O-Abstände liegen im Bereich von 1.480(3) Å [P(3)–O(7)] und 1.485(2) Å [P(4)–O(10)]. Das Zinnatom Sn(2) ist dreifach koordiniert und zeigt eine verzerrte  $\psi$ -tetrahedrische Anordnung. Die Cl(2)–Sn(2)–Cl(3)-, Cl(2)–Sn(2)–Cl(4)- und Cl(3)–Sn(2)–Cl(4)-Winkel betragen 93.11(5)°, 96.23(5)° und 95.68(4)°. Diese gestauchten Winkel sind ein Indiz für den hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares am Zinnatom Sn(2).

Im IR-Spektrum wird ersichtlich, dass die P=O-Gruppen im Festkörper nicht äquivalent sind. Es werden vier  $\nu$ (P=O)-Banden bei 1208, 1179, 1169 und 1151 cm<sup>-1</sup> beobachtet, welche deutlich gegenüber der Verbindung **fc**<sup>1,2</sup> [ $\nu$ (P=O) 1232 cm<sup>-1</sup>] verschoben sind. Zusätzlich zeigt ein <sup>31</sup>P-CP-MAS-NMR-Spektrum des kristallinen Materials der Verbindung **41** vier Resonanzen bei  $\delta_{iso}$  25.5, 22.6, 21.7 und 20.8 ppm. Dies ist im Einklang mit der Kristallstruktur, die vier kristallografisch unabhängige Phosphoratome zeigt. Ein <sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **41** zeigt zwei Signale bei  $\delta_{iso}$  10 und –698 ppm. Das Signal bei der niedrigen Resonanzfrequenz wird dem Zinnatom Sn(1) und das Signal bei  $\delta_{iso}$  10 ppm wird Sn(2) zugeordnet. Für den Komplex [Cryptand(2.2.2)SnCl][SnCl<sub>3</sub>]<sup>[45]</sup> wurde im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR eine ähnliche isotrope Resonanz bei  $\delta_{iso}$  5 ppm für das SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> Anion gefunden.

In Lösung besitzt der Komplex [(**fc**<sup>1,2</sup>)<sub>2</sub>SnCl][SnCl<sub>3</sub>] ein anderes Verhalten. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt lediglich ein scharfes Signal bei  $\delta$  22.3 ppm mit <sup>13</sup>C-Satelliten und Kopplungskonstanten von  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 226 / 218$  Hz. Diese chemische Verschiebung ist nahezu identisch mit der des Liganden **fc**<sup>1,2</sup> ( $\delta$  21.7 ppm). In THF-*d*8 wird eine chemische Verschiebung bei  $\delta(^{31}\text{P})$  19.9 ppm [ $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 221$  Hz,  $\nu_{1/2} = 30$  Hz] beobachtet. In beiden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

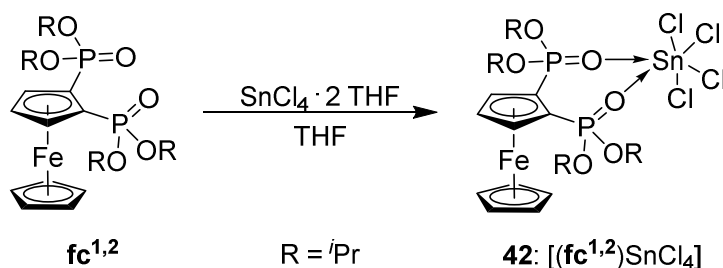
---

werden keine  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein breites Signal bei  $\delta -320$  ppm ( $\nu_{1/2} = 3000$  Hz) wo hingegen in THF-*d*8 ein weniger breites Signal bei  $\delta -264$  ppm ( $\nu_{1/2} = 850$  Hz) beobachtet wird. Die Resonanzen sind tieffeldverschoben im Vergleich zu den Komplexen  $[(\text{Diimp})\text{SnCl}]^+$  ( $\delta -435$  ppm)<sup>[40]</sup> und  $[(2-\{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)\}-6-(\text{CH}_3\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{SnCl}]^+$  ( $\delta -330$  ppm).<sup>[41]</sup> Für  $\text{SnCl}_2$  wird in THF-*d*8 eine chemische Verschiebung von  $\delta -209$  ppm beobachtet.<sup>[47]</sup> Des Weiteren wird keine Resonanz für das Anion  $\text{SnCl}_3^-$  in Lösung der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  beobachtet. Literaturwerte für das  $\text{SnCl}_3^-$  Anion liegen im Bereich von ca.  $\delta(^{119}\text{Sn}) -60$  ppm. Eine ähnliche Beobachtung machte STALKE *et al.*<sup>[39]</sup>, die für den Komplex  $[(\text{Ph}_2\text{PPic})\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  auch nur ein breites Signal bei  $\delta(^{119}\text{Sn}) -184$  ppm beobachten. Erst durch weitere  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Experimente in der Kälte ( $-100$  °C) beobachteten sie das Auftreten neuer Signale und des gewünschten  $\text{SnCl}_3^-$ -Anions bei  $\delta(^{119}\text{Sn}) -83$  ppm. Hinsichtlich dieser Annahme wurde ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei  $-80$  °C aufgenommen, dieses zeigt lediglich ein breites Signal bei  $\delta -355$  ppm ( $\nu_{1/2} = 1000$  Hz). Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  in Lösung lassen darauf schließen, dass der Komplex auf der NMR-Zeitskala kinetisch labil ist und ein hemilabiles Verhalten aufweist. Somit liegt das Gleichgewicht in Lösung auf der Seite der Edukte ( $\text{fc}^{1,2}$  und  $\text{SnCl}_2$ ).

Das ESI-Massenspektrum im positiven Modus zeigt einen Massencluster bei  $m/z 515$   $[(\text{fc}^{1,2}+\text{H})^+]$  (100%) und einen weiteren Massencluster bei  $m/z 1051$   $[2 \cdot \text{fc}^{1,2}+\text{Na}]^+$  (80%). Es wird kein Massencluster mit einem Zinn-Isotopenmuster beobachtet. Das ESI-Massenspektrum im negativen Modus zeigt einen Massencluster bei  $m/z 224$ , welcher die Anwesenheit des  $\text{SnCl}_3^-$ -Anions bestätigt. Von der Verbindung **41** wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen um die Homogenität des kristallinen Materials nachzuweisen. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm entspricht dem simulierten Pulverdiffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse erstellt wurde (siehe Kap. 4.11, Anhang 1).

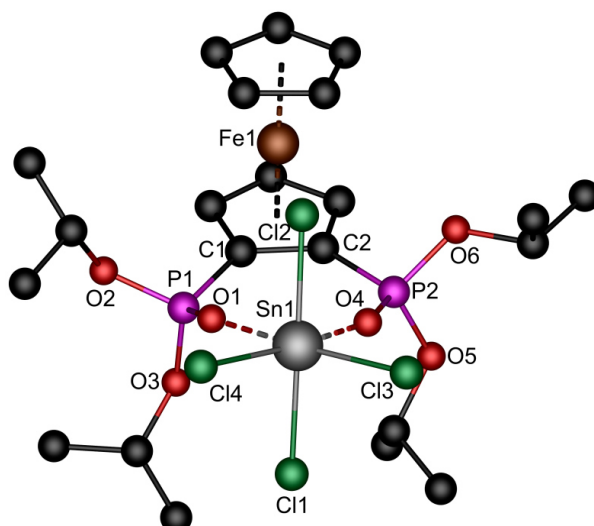
4.4.3 Umsetzung des Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  mit  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ 

Nach dem HSAB-Konzept<sup>[48]</sup> ist  $\text{SnCl}_4$  eine stärkere Lewis-Säure als  $\text{SnCl}_2$ . Um zu untersuchen, ob ebenfalls eine Autoionisation stattfindet, wurde der Ligand  $\mathbf{fc}^{1,2}$  mit  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  in THF umgesetzt (Schema 7).



**Schema 7:** Darstellung des 1 : 1 Komplexes **42**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ .

Das Reaktionsgemisch aus dem Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  wurde unter Rühren für kurze Zeit auf 60 °C erwärmt. Als das Zinntetrachlorid vollständig gelöst war, wurde die klare Reaktionslösung auf –30 °C gekühlt. Aus dieser Reaktionslösung wurden orangefarbene Einkristalle in der Kälte erhalten. Im Gegensatz zur Umsetzung mit  $\text{SnCl}_2$  wurde kein Autoionisationskomplex gebildet. Stattdessen wurde ausschließlich der 1 : 1 Komplex **42** gebildet wie es für die 3d-Metallsalze  $\text{MCl}_2$  (M = Fe, Co, Zn) mit den Liganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  und  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  beobachtet wurde. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **42**,  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ , ist in Abbildung 13 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.



**Abbildung 13:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **42**, [(**fc**<sup>1,2</sup>)SnCl<sub>4</sub>]. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Sn(1)–Cl(1) 2.3886(17), Sn(1)–Cl(2) 2.3647(16), Sn(1)–Cl(3) 2.3863(15), Sn(1)–Cl(4) 2.3844(16), Sn(1)–O(1) 2.121(3), Sn(1)–O(4) 2.123(4), P(1)–O(1) 1.483(4), P(2)–O(4) 1.487(4); Ausgewählte Bindungswinkel (°): Cl(1)–Sn(1)–Cl(2) 174.53(6), Cl(1)–Sn(1)–O(1) 88.28(11), Cl(1)–Sn(1)–O(4) 87.47(11), Cl(1)–Sn(1)–Cl(3) 91.52(6), Cl(1)–Sn(1)–Cl(4) 92.18(6), Cl(2)–Sn(1)–O(1) 87.47(11), Cl(2)–Sn(1)–O(4) 88.54(11), Cl(2)–Sn(1)–Cl(3) 92.23(6), Cl(2)–Sn(1)–Cl(4) 91.08(6), Cl(3)–Sn(1)–Cl(4) 99.99(6), Cl(3)–Sn(1)–O(1) 172.20(11), Cl(3)–Sn(1)–O(4) 90.32(11), Cl(4)–Sn(1)–O(1) 87.81(10), Cl(4)–Sn(1)–O(4) 169.69(10), O(1)–Sn(1)–O(4) 81.88(14).

Die Verbindung [(**fc**<sup>1,2</sup>)SnCl<sub>4</sub>] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Zinnatom Sn(1) weist eine verzerrte oktaedrische Anordnung auf und wird von den Atomen O(1), O(4), Cl(1), Cl(2), Cl(3) und Cl(4) koordiniert. Die Abweichung von der idealen Geometrie lässt sich durch die *trans*-Bindungswinkel ausdrücken. Die O(1)–Sn(1)–Cl(3)-, O(4)–Sn(1)–Cl(4)- und Cl(1)–Sn(1)–Cl(2)-Winkel betragen 172.20(11)°, 169.69(10)° und 174.53(6)°. Der Bisswinkel von O(1)–Sn(1)–O(4) ist getaucht und beträgt 81.88(14)°. Dies beruht auf der hohen Koordinationszahl des Zinnatoms.

Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(4)-Abstände betragen 2.121(3) Å und 2.123(4) Å. Sie liegen nah am Bereich der Summe der kovalenten Radien von Zinn und Sauerstoff mit 2.05 Å.<sup>[27]</sup> Für den *cis*-Komplex [SnCl<sub>4</sub>{(O)P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

werden ähnliche Sn–O-Abstände mit 2.085(2) Å beobachtet. Für den *trans*-Komplex [SnCl<sub>4</sub>{(O)P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] werden längere Sn–O-Abstände mit 2.130 Å und 2.129 Å beobachtet.<sup>[49]</sup> Die Sauerstoffatome O(1) und O(4) der P=O-Donorfunktion üben keinen Einfluss auf die *trans*-ständige Sn–Cl-Bindungen Sn(1)–Cl(3) und Sn(1)–Cl(4) aus. Die Sn–Cl-Abstände sind sehr ähnlich und liegen im Bereich von 2.3647(16) Å [Sn(1)–Cl(2)] bis 2.3886(17) Å [Sn(1)–Cl(1)]. Diese sind deutlich kürzer im Vergleich zum Komplex [(**fc**<sup>1,2</sup>)<sub>2</sub>SnCl][SnCl<sub>3</sub>].

Die P=O-Abstände betragen 1.483(4) Å für P(1)–O(1) und 1.487(4) Å für P(2)–O(4) und sind unter Berücksichtigung der doppelten Standardabweichung gleich. Ein IR-Spektrum der Verbindung **42** zeigt eine Bande für die P=O-Valenzschwingung bei 1206 cm<sup>-1</sup>.

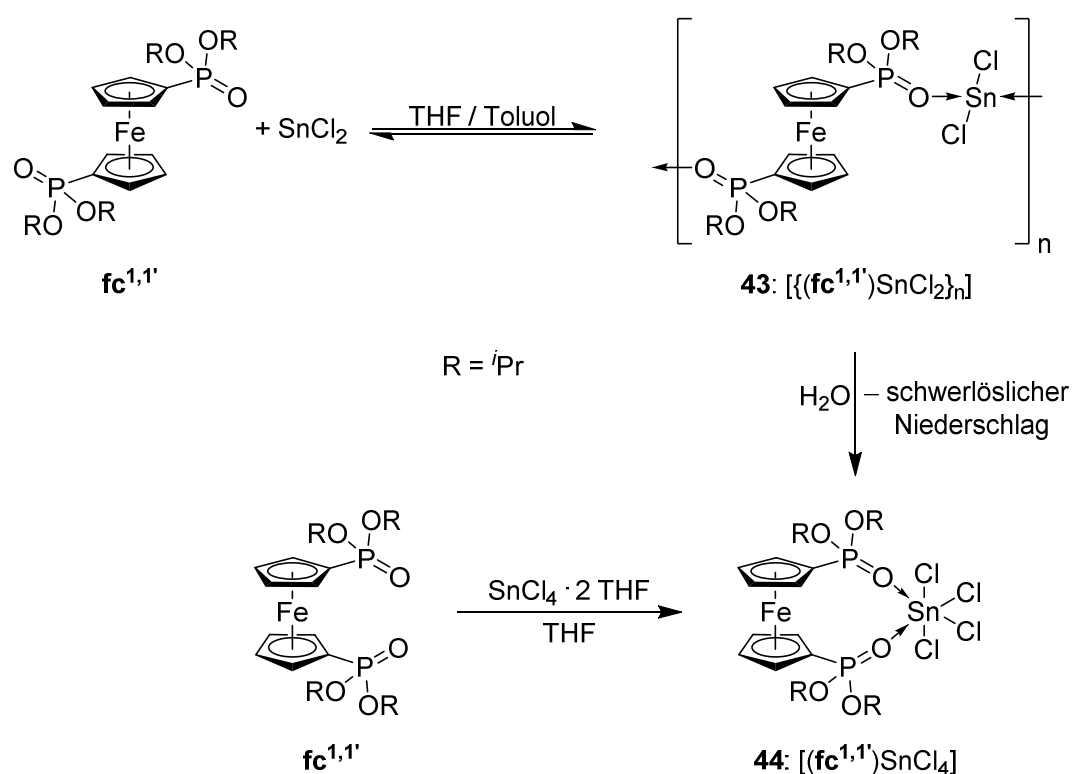
Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung **42** weist eine chemische Resonanz bei δ 19.3 ppm auf. Für den Sn(IV)-Komplex lassen sich <sup>117/119</sup>Sn-Satelliten mit Kopplungskonstanten von <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P–<sup>119/117</sup>Sn) = 169.3 / 178.2 Hz beobachten. Ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum zeigt dementsprechend ein Triplett bei δ –693 ppm (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 178 Hz). Ähnliche <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanzen werden für hexakoordinierte Zinn(IV)tetrachlorid-Verbindungen gefunden, wie z.B. [SnCl<sub>4</sub>{(O)PPh<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] [δ –710 ppm (t, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 198 Hz)]<sup>[50]</sup>, [SnCl<sub>4</sub>{(O)PMe<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] [δ –695 ppm (t, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 140 Hz)]<sup>[51]</sup> und [SnCl<sub>4</sub>{(O)P(OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] [δ –514 ppm (t, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 157 Hz)].<sup>[52]</sup>

Wegen der starken P=O→SnCl<sub>4</sub> Koordination werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier Dubletts für die CH<sub>3</sub> Protonen der *Isopropoxy*gruppe bei δ 1.25 ppm (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 4.2 Hz), 1.40 (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 4.87 Hz), 1.55 (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 4.87 Hz) und 1.61 ppm (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 4.2 Hz) beobachtet. Die Cp-*H* als auch die OCHCH<sub>3</sub> Protonen überlagern sich und bilden ein breites Singulet bei δ 4.83 (s, 2H, *v*<sub>1/2</sub> = 30 Hz), 4.98 ppm (s, 3H, OCHCH<sub>3</sub>, Cp-*H*, *v*<sub>1/2</sub> = 28 Hz) und 5.17 ppm (s, 2H, OCHCH<sub>3</sub>, *v*<sub>1/2</sub> = 25 Hz). Die Zuordnung erfolgte mithilfe von <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC-NMR-Experimenten. Diese NMR-Spektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass der Komplex [(**fc**<sup>1,2</sup>)SnCl<sub>4</sub>] auf der NMR-Zeitskala kinetisch inert ist und kein hemilabiles Verhalten aufweist. Somit ist die P=O→Sn Koordination sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil.

Das ESI-Massenspektrum im positive Modus zeigt lediglich mehrere Massencluster für den Liganden **fc**<sup>1,2</sup> bei *m/z* 515 [**fc**<sup>1,2</sup>+H]<sup>+</sup> (100%), *m/z* 537 [**fc**<sup>1,2</sup>+Na]<sup>+</sup> (38%), *m/z* 553 [**fc**<sup>1,2</sup>+K]<sup>+</sup> (50%) und *m/z* 1051 [2 · **fc**<sup>1,2</sup>+Na]<sup>+</sup> (20%).

4.4.4 Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{SnCl}_2$ 

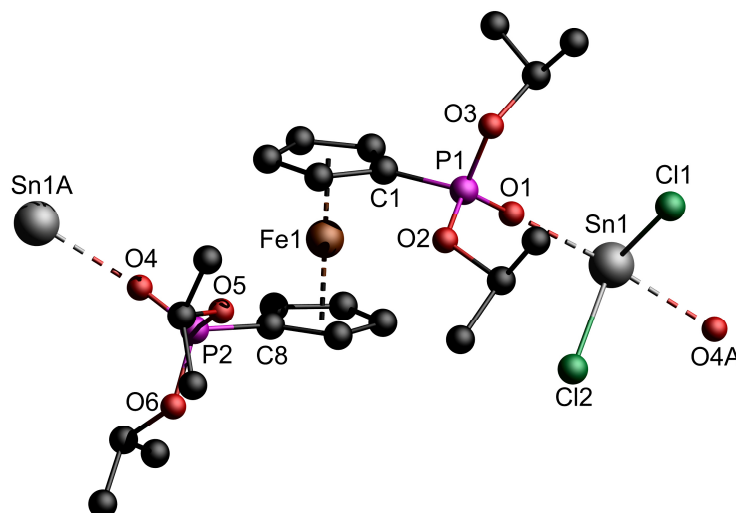
Es wurden die Komplexierungseigenschaften des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  gegenüber  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  untersucht. Weil die Liganden  $\text{fc}^{1,2}$  und  $\text{fc}^{1,1'}$  1 : 1 Komplexe für die 3d-Metallsalze bildeten, besteht die Annahme, dass ähnliche Produkte bei der Umsetzung der Zinnchloride gebildet werden, zumal auch die Bildung einer kationischen Spezies für die Lanthoid-Komplexe beobachtet wurde. Erstaunlicher Weise verläuft die Reaktion von  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{SnCl}_2$  in einem Gemisch aus THF und Toluol nicht unter Autoionisation. Stattdessen wurde ausschließlich das Koordinationspolymer **43** im Festkörper gebildet (Schema 8).



**Schema 8:** Darstellung der Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe **43** und **44** durch Umsetzung mit  $\text{fc}^{1,1'}$ .

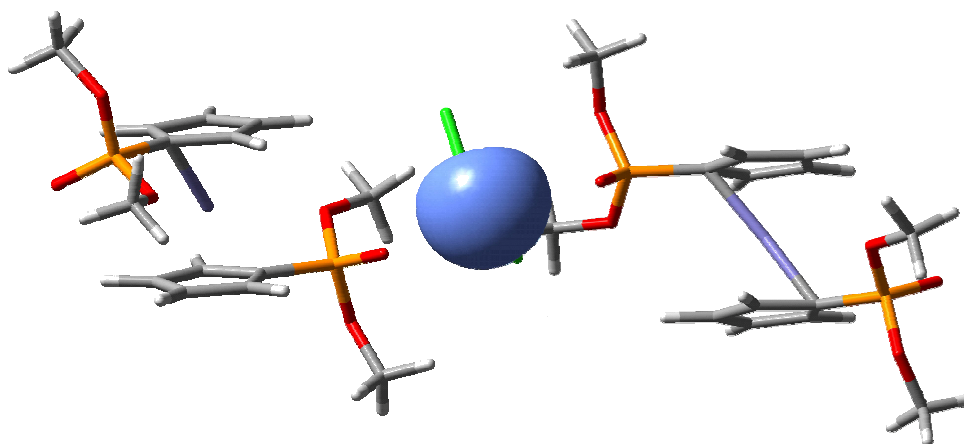
Der Komplex **43**,  $[\{(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$ , wurde als orangefarbenes kristallines Material erhalten. Er ist löslich in unpolaren als auch polaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer THF/Toluol-Lösung der Reaktionslösung in der Kälte erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper der

Verbindung  $[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$  ist in Abbildung 14 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **43**,  $[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$ . Symmetrie A: x, y+1, z.

Das Zinnatom Sn(1) ist [2+2]-koordiniert und besitzt eine  $\psi$ -trigonal- bipyramidale Anordnung. Die axialen Positionen werden von den Sauerstoffatomen O(1) und O(4) eingenommen. Die äquatorialen Positionen werden von den Chloratomen Cl(1), Cl(2) und dem freien Elektronenpaar am Zinnatom besetzt. Durch das freie Elektronenpaar werden alle Substituenten am Phosphoratom zur gleichen Seite ausgerichtet, weil es einen hohen sterischen Anspruch aufweist. Dies wird durch die vereinfachte NBO Rechnung in Abbildung 15 veranschaulicht, in der das freie Elektronenpaar am Zinnatom einen hohen s-Charakter besitzt.



**Abbildung 15:** NBO-Rechnungen zum freien Elektronen Paar am Zinnatom Sn(1) der Verbindung **43**.

Der axiale O(1)–Sn(1)–O(4)-Winkel beträgt  $161.66(10)^\circ$ . Der Cl(1)–Sn(1)–Cl(2)-Winkel beträgt  $100.88(4)^\circ$  und ist deutlich gestaucht im Vergleich zum idealen Winkel für eine trigonale Ebene mit  $120^\circ$ . Die Zinn-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von  $2.415(3) \text{ \AA}$  für Sn(1)–O(1) und  $2.399(3) \text{ \AA}$  für Sn(1)–O(4). Sie sind vergleichbar mit den Sn–O-Abständen, welche im Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  gefunden wurden. Durch die Polymerstruktur sind beide Cp-Ringe *ekliptisch* zueinander angeordnet und der Torsionswinkel C(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–C(8) beträgt  $120.24^\circ$ .

Ein  $^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des kristallinen Materials der Verbindung **43** zeigt zwei Resonanzen bei  $\delta_{iso}$  19.0 und 19.6 ppm. Dies ist im Einklang mit der Kristallstruktur, die zwei kristallografisch unabhängige Phosphoratome zeigt. Zusätzlich zeigt das  $^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum zwei Resonanzen geringer Intensität, die auf mögliche Hydrolyse der Verbindung **43** zurückzuführen sind. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **43** zeigt eine isotropische Verschiebung bei  $\delta_{iso}$  –384 ppm. Ein IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande bei  $1201 \text{ cm}^{-1}$ .

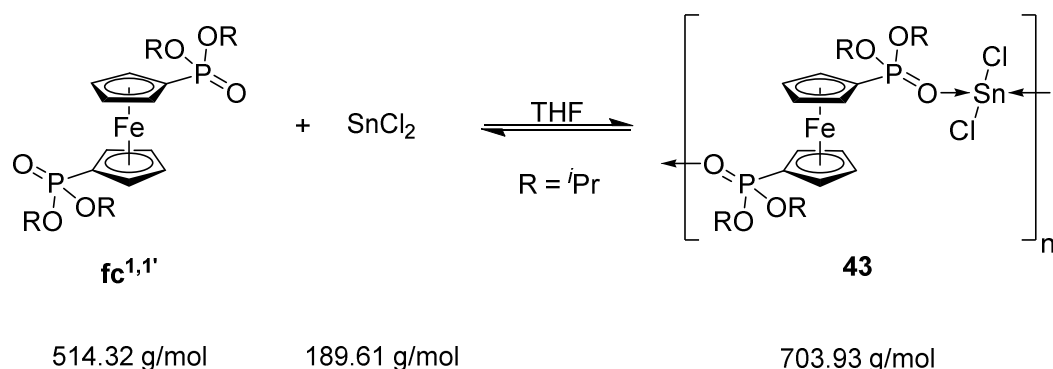
Von der Verbindung **43** wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen um die Homogenität des kristallinen Materials nachzuweisen. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm entspricht dem simulierten Pulverdiffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse erstellt wurde (siehe Kap. 4.11, Anhang 2).

In Lösung besitzt das Koordinationspolymer **43** ein anderes Verhalten. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **43** in  $\text{C}_7\text{D}_8$  zeigt ein breites Signal bei  $\delta$  20.9 ppm ( $\nu_{1/2} = 3500 \text{ Hz}$ ). Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ebenfalls ein breites Signal bei  $\delta$  –253 ppm ( $\nu_{1/2} = 2000 \text{ Hz}$ ). Bei  $-70^\circ\text{C}$  wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung zu tieferen Feld beobachtet, hin zu  $\delta$  22.7 ppm. Das Signal wird schärfer mit einer Halbwertsbreite von  $\nu_{1/2} = 200 \text{ Hz}$ . Bei dieser Temperatur lässt sich kein Signal im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum beobachten. Unabhängig von der Temperatur werden in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren keine  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet.

Zusätzlich zeigt die Molmassenbestimmung der Verbindung **43** mit Hilfe der Dampfdruckosmetrie in THF bei  $45^\circ\text{C}$  (6.6 mg in 903 mg THF), dass die molare Masse im Bereich von  $550 \text{ g/mol}$  liegt. Dies impliziert, dass wiederum ein

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Gleichgewicht in Lösung besteht zwischen den Edukten und dem Koordinationspolymer **43**, welches auf der Seite der Edukte liegt (Abbildung 16).

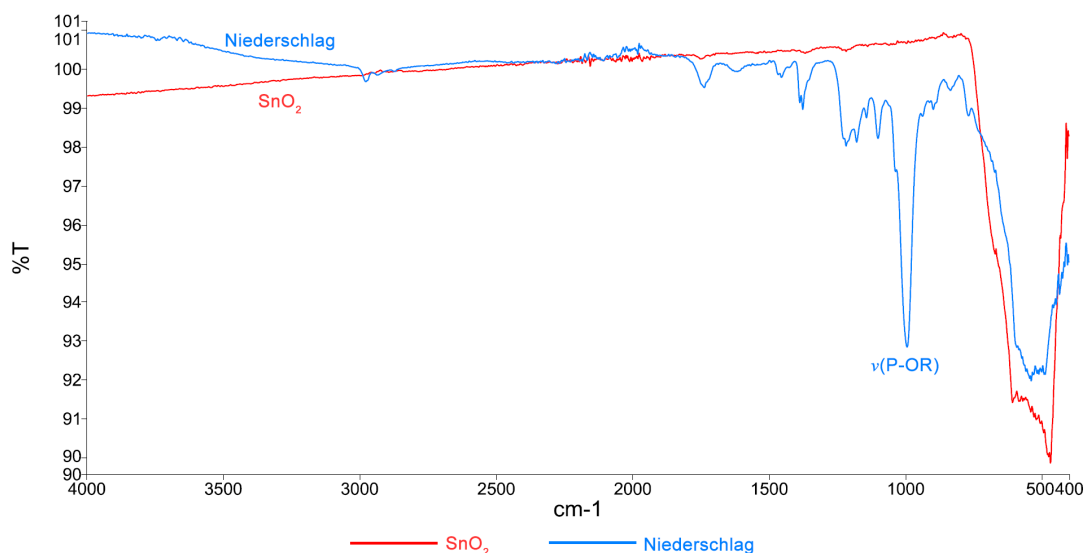


**Abbildung 16:** Gleichgewicht des Koordinationspolymers **43** in THF bei 45 °C.

Die NMR-Spektren und die Molmassenbestimmung des Komplexes zeigen, dass die Verbindung  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  in Lösung kinetisch labil ist und ein hemilabiles Verhalten aufweist.

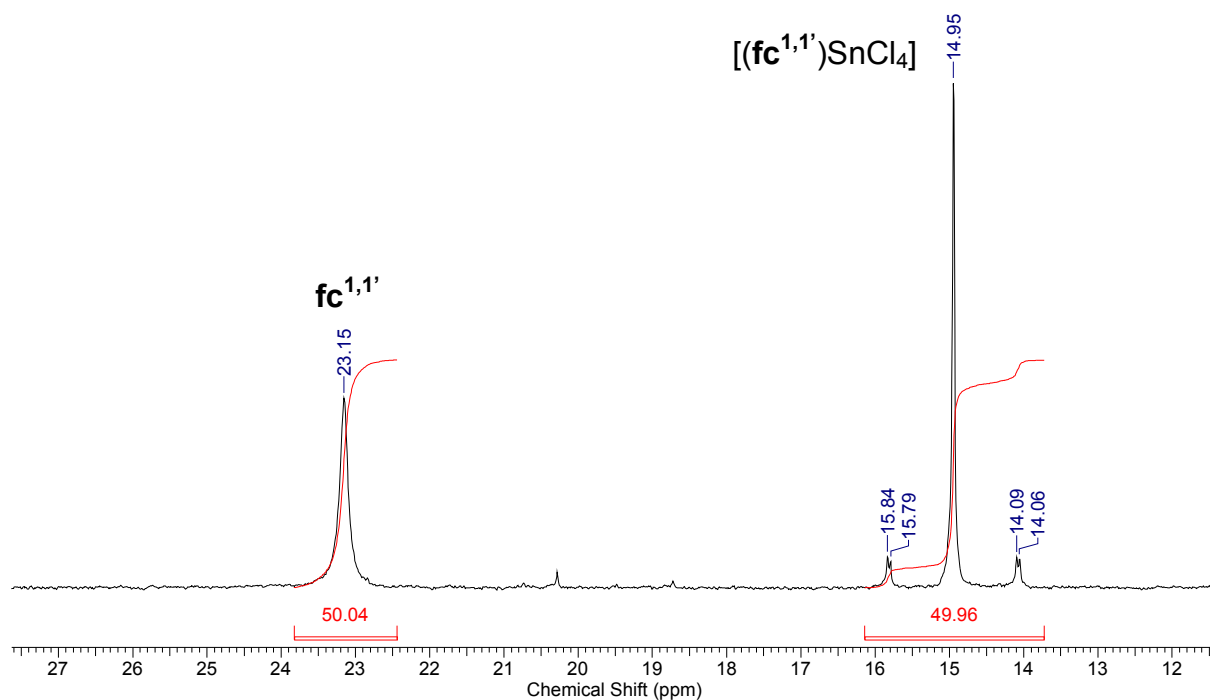
Um die generelle Stabilität des Komplexes **43** in Lösung zu kontrollieren, wurde die Verbindung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und unter inerten Bedingungen eingeschmolzen. Nach Monaten zeigt die Probe im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum die gleichen Signale. Ferner ist die Verbindung  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  empfindlich gegenüber Hydrolyse. Durch geringste Spuren von Feuchtigkeit zerfällt dieser Komplex. Dabei reagiert das Zinn(II)chlorid mit Wasser zu Zinn(IV)chlorid und einem schwer löslichen Zinn-haltigen Niederschlag. Das dabei gebildete Zinn(IV)chlorid wird vom frei werdenden Liganden  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  koordiniert und es wird der Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  gebildet. Der schwer lösliche Niederschlag wurde mittels Elementaranalyse untersucht und enthält 12.5% Kohlenstoff. Ein IR-Spektrum des schwer löslichen Niederschlags wurde mit  $\text{SnO}_2$  verglichen und zeigt eine ähnlich breite Bande bei  $400 \text{ cm}^{-1}$  im Fingerprint Bereich. Zusätzlich lässt sich eine Bande bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  beobachten, die der asymmetrischen Valenzschwingung der Phosphorester  $\nu_a(\text{P-OR})$  zugeordnet wurde, welche bestätigt das ein Teil des Liganden  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  ausfällt (Abbildung 17). Die genaue Zusammensetzung des schwer löslichen Niederschlags konnte jedoch nicht weiter aufgeklärt werden.

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe



**Abbildung 17:** IR-Spektrum des schwerlöslichen Niederschlags.

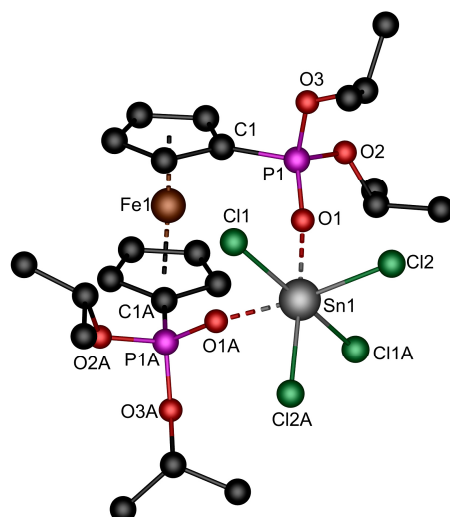
Weitere NMR-Experimente wurden durchgeführt, um die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zu überprüfen. Durch Zugabe von geringsten Spuren von Wasser zu einer Probe der Verbindung **43** in  $C_6D_6$  zeigt das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale. Es wird das Signal für das Polymer **43** beobachtet, mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  23.5 ppm ( $\nu_{1/2} = 460$  Hz) und die Bildung des Komplexes  $[(fc^{1,1'})SnCl_4]$  bei  $\delta$  15.1 ppm ( $J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 206 / 216$  Hz). Nach 10 Tagen wird nur noch das Signal für den  $SnCl_4$ -Komplex **44** beobachtet und die Bildung des schwer löslichen Niederschlags. In einem weiteren Kontroll-Experiment wurde der Ligand  $fc^{1,1'}$  und  $SnCl_2$  in THF gelöst und unter nicht inerten Bedingungen das Lösungsmittel langsam verdampft. Nach einem Zeitraum von fünf Tagen bildeten sich orangefarbene Kristalle aus der Reaktionslösung und ein schwer löslicher Niederschlag, dessen Elementaranalyse mit der zuvor gemessenen übereinstimmt. Ein  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Reaktionslösung (Abbildung 18) zeigt zwei Signale. Das Signal bei  $\delta$  23.15 ppm wird dem Liganden  $fc^{1,1'}$  zugeordnet und das Signal bei  $\delta$  14.95 ppm mit  $^{117/119}Sn$ -Satelliten ( $J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 206 / 217$  Hz) wird dem Komplex  $[(fc^{1,1'})SnCl_4]$  zugeordnet.



**Abbildung 18:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung entsprechend Schema 8 unter nicht inerten Bedingungen.

#### 4.4.5 Umsetzung des Liganden $\text{fc}^{1,1'}$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$

Unabhängig durch die Hydrolyse des Komplexes  $[\{(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$  wurde die Verbindung  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  durch die stöchiometrische Reaktion des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  in THF erhalten (Schema 8). Organefarbene Kristalle wurden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung. Die Verbindung **44** besitzt eine geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol. Sie ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder THF. Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  ist in Abbildung 19 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 19:** Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **44**,  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ .  
Symmetrie A:  $-x+1, y, -z+1/2$ .

Die Verbindung  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C_2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Zinnatom Sn(1) ist hexa-koordiniert und besitzt eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Abweichung von der idealen Geometrie werden durch die *trans*-Bindungswinkel ausgedrückt. Sie betragen  $170.35(3)^\circ$  für Cl(1)–Sn(1)–Cl(1A),  $173.75(5)^\circ$  für Cl(2)–Sn(1)–O(1A) und  $173.75(5)^\circ$  für O(1)–Sn(1)–Cl(2A). Der Bisswinkel O(1)–Sn(1)–O(1A) ist gestaucht und beträgt  $85.01(9)^\circ$ . Der Bisswinkel ist größer als für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$  [ $81.88(14)^\circ$ ] und fast identisch im Vergleich für den Komplex  $[(\text{dppfO})\text{SnCl}_4]$  [ $85.31(8)^\circ$ ].<sup>[53]</sup>

Die Cp-Ringe sind *gauche* zueinander angeordnet und der Torsionswinkel C(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–C(1A) beträgt  $67.34^\circ$ . Die literaturbekannte Verbindung  $[(\text{dppfO})\text{SnCl}_4]$  zeigt hierbei einen wesentlich größeren Torsionswinkel von  $72^\circ$ . Die Sn–O-Abstände sind nah an der Summe der kovalenten Radien von Zinn (1.39 Å) und Sauerstoff (0.66 Å) mit Sn(1)–O(1) 2.1068(16) Å für die Verbindung  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ . Sie ähneln dem Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ . Die Abstände liegen im selben Bereich wie es für die Verbindung  $[(\text{dppfO})\text{SnCl}_4]$  [Sn–O 2.111(2) / 2.127(2) Å]<sup>[53]</sup> und  $[\{\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3\}_2\text{SnCl}_4]$  [Sn–O 2.30(4) / 2.25(5) Å]<sup>[54]</sup> beobachtet wird. Die Sn–Cl-Abstände betragen 2.3722(6) Å für Sn(1)–Cl(2) und 2.3766(6) Å für Sn(1)–Cl(1). Es wird keine Streckung der Sn–Cl-Bindung durch die *trans*-ständigen Sauerstoffatome beobachtet. Diese Beobachtung machten YAMIN *et al.* für dem Komplex  $[(\text{dppfO})\text{SnCl}_4]$ .<sup>[53]</sup> In dem Komplex  $[(\text{dppfO})\text{SnCl}_4]$

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

---

sind die *trans*-ständigen Sn–Cl-Bindungen zum Sauerstoff im Gegensatz zu den axialen Sn–Cl-Bindungen gestreckt. In dem Komplex betragen die *trans*-ständigen Sn–Cl-Abstände 2.3818(10) und 2.3894(9) Å wohingegen die axialen Chloratome einen kürzeren Sn–Cl-Abstand von 2.3710(11) Å und 2.3779(10) Å aufweisen.

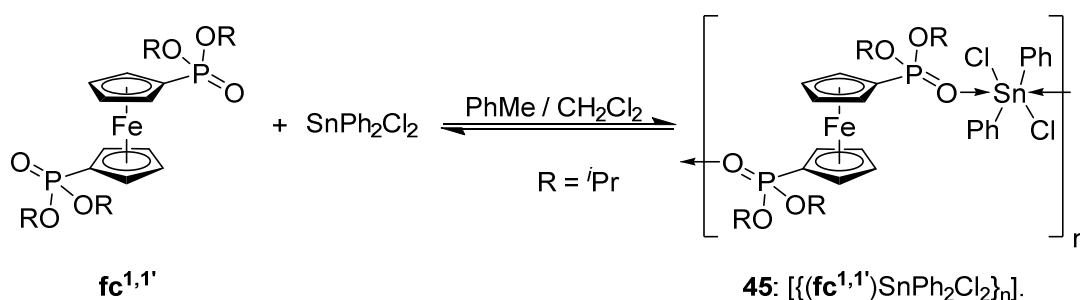
Ein IR-Spektrum der Verbindung **44** zeigt jeweils eine scharfe P=O-Bande bei 1208 cm<sup>-1</sup>. Ein <sup>31</sup>P-CP-MAS-NMR-Spektrum des kristallinen Materials lässt sich eine Resonanz bei  $\delta_{iso}$  14.9 ppm beobachten. Dies ist im Einklang mit der Kristallstruktur, die ein kristallografisch unabhängiges Phosphoratom zeigt. Ein <sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **44** zeigt ein Signal bei  $\delta_{iso}$  -719 ppm. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in Lösung der Verbindung **44** zeigt ein scharfes Signal mit <sup>117/119</sup>Sn-Satelliten bei  $\delta$  15.0 ppm ( ${}^2J({}^{31}\text{P}-{}^{117/119}\text{Sn}) = 207.2 / 216.1$  Hz). Somit ergibt sich eine deutliche Verschiebung ins Hochfeld im Vergleich zu dem freien Liganden **fc**<sup>1,1'</sup> ( $\delta({}^{31}\text{P})$  23.2 ppm). Ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum der Verbindung **44** zeigt ein Triplet bei  $\delta$  -693 ppm mit einer Kopplungskonstante von  ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{31}\text{P}) = 215$  Hz. Die NMR-Daten in Lösung korrelieren mit den NMR-Daten im Festkörper.

Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei  $\delta$  1.39 und 1.46 ppm mit Kopplungskonstanten von  ${}^3J(1\text{H}-1\text{H}) = 6.12$  Hz für die CH<sub>3</sub> Protonen der Isopropoxygruppen. Die Cp-H Protonen bilden ein Singulett bei  $\delta$  4.62 und 4.89 ppm. Die CHO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Protonen zeigen ein Multiplett bei  $\delta$  5.22 ppm. Der [(**fc**<sup>1,1'</sup>)SnCl<sub>4</sub>] Komplex ist auf der NMR-Zeitskala kinetisch inert und es wird kein hemilabiles Verhalten beobachtet. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung [(**fc**<sup>1,1'</sup>)SnCl<sub>4</sub>] zeigt hingegen einen Massencluster bei m/z 534, welcher [**fc**<sup>1,1'</sup>+H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>(100%) entspricht und einen Massencluster geringer Intensität bei m/z 739, welcher dem Komplex [M–Cl]<sup>+</sup> zugeordnet wird.

Von der Verbindung **44** wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, um die Homogenität der Kristalle nachzuweisen. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm entspricht dem simulierten Pulverdiffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse erstellt wurde (siehe Kap. 4.11, Anhang 3).

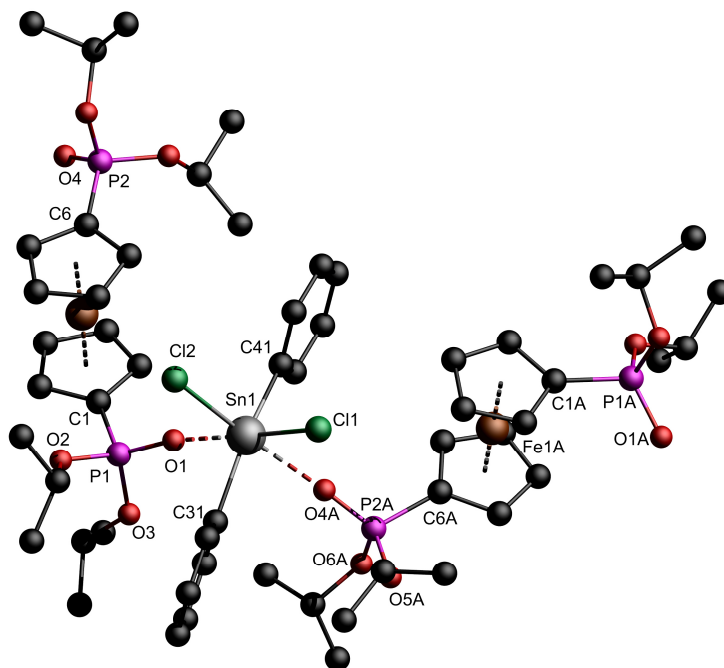
4.4.6 Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ 

Durch die Umsetzung von  $\text{fc}^{1,1'}$  mit äquimolaren Mengen  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung das Koordinationspolymere **45**,  $[\{(\text{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$  gebildet (Schema 9).



**Schema 9:** Darstellung des Komplexes **45**,  $[\{(\text{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$ .

Die Verbindung **45** wurde als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten und zeigt gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung  $[\{(\text{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$  ist in Abbildung 20 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.



#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Das Zinnatom Sn(1) ist [4+2]-koordiniert und besitzt eine verzerrte oktaedrische Anordnung. Die Phenylgruppen stehen *trans* zueinander wohingegen die Chloratome und die Sauerstoffatome *cis* angeordnet sind. Die größten Abweichungen von der idealen geometrischen Anordnung werden durch die Bindungswinkel C(31)–Sn(1)–C(41), O(1)–Sn(1)–Cl(1), und O(4)–Sn(1)–Cl(2) ausgedrückt. Diese *trans*-Winkel betragen 158.31(13)°, 177.94(6)° und 176.07(5)°. Die Cp-Ringe sind *ekliptisch* zueinander angeordnet und der Torsionswinkel C(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–C(6) beträgt 155.09°. Dieser Wert ist 35° größer wie es für das Koordinationspolymer von SnCl<sub>2</sub> beobachtet wird. Die Sauerstoff-Zinn-Abstände betragen 2.387(2) Å für Sn(1)–O(1) und 2.493(2) Å für Sn(1)–O(4). Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie es für das Polymer [(**fc**<sup>1,1'</sup>)SnCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>] beobachtet wurde. Ferner ist der Sn–O-Abstand vergleichbar mit den Komplexen [(Me(EtO)P(O))<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [Sn–O 2.349(12) / 2.417(10) Å]<sup>[55]</sup> und [(Me(<sup>i</sup>PrO)P(O))<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)SnEt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [Sn–O 2.417(7) / 2.497(7) Å].<sup>[56]</sup>

Ein <sup>31</sup>P-CP-MAS-NMR-Spektrum des kristallinen Materials lässt sich eine Resonanz bei  $\delta_{iso}$  17.0 und 20.3 ppm beobachten, welche auf zwei kristallografisch unabhängige Phosphoratome schließen lässt. Ein <sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **45** zeigt ein Signal bei  $\delta_{iso}$  –369 ppm. Zusätzlich lassen sich sowohl im <sup>31</sup>P- als auch <sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum weitere Resonanzen geringer Intensität (ca. 20%) beobachten mit  $\delta_{iso}$ (<sup>31</sup>P) 17.7, 22.2 ppm und  $\delta_{iso}$ (<sup>119</sup>Sn) –455 ppm. Dies ist ein Anzeichen für eine Verunreinigung des kristallinen Materials. Ein IR-Spektrum zeigt jedoch keine  $\nu$ (OH)-Schwingungsbande, welche ein Indiz für die partielle Hydrolyse des Komplexes **45** wäre und zu Ph<sub>2</sub>Sn(OH)Cl führen würde. Die P=O-Bande wird bei  $\nu$ (P=O) 1213 cm<sup>-1</sup> beobachtet. In Lösung zeigt ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Sn(IV)-Koordinationspolymers **45** ein breites Singulett bei  $\delta$  22.3 ppm ( $\nu_{1/2}$  = 200 Hz). Es werden keine <sup>117/119</sup>Sn-Satelliten beobachtet. Ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum zeigt eine breite chemische Verschiebung bei  $\delta$  –162 ppm ( $\nu_{1/2}$  = 900 Hz). Für reines Diphenylzinnchlorid, SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wird eine chemische Verschiebung von  $\delta$ (<sup>119</sup>Sn) –26 ppm beobachtet.<sup>[57]</sup> Zusätzlich zeigt die Molmassenbestimmung mit Hilfe der Dampfdruckosmetrie der Verbindung **45** in Toluol bei 60 °C (8.45 mg in 847 mg Toluol und 18.93 mg in 783.37 mg Toluol) Werte von 465 g/mol bzw. 502 g/mol. Dies ist ein Indiz dafür, dass in

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

---

unpolaren Lösungsmitteln das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte liegt. Somit zeigt das Koordinationspolymer  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]_n$  in Lösung ein hemilabiles Verhalten, ist kinetisch labil und besitzt ein schnelles Gleichgewicht auf der NMR-Zeit-Skala. Ein ESI Massenspektrum der Verbindung **45** zeigt lediglich einen Massencuster bei  $m/z$  537  $[\mathbf{fc}^{1,1'} + \text{Na}]^+$  (100%) und einen Massencuster geringer Intensität bei  $m/z$  534  $[\mathbf{fc}^{1,1'} + \text{H}_3\text{O}]^+$  (70%). Wiederum wird kein Massencuster beobachtet, welcher ein Zinnisotopenmuster aufweist.

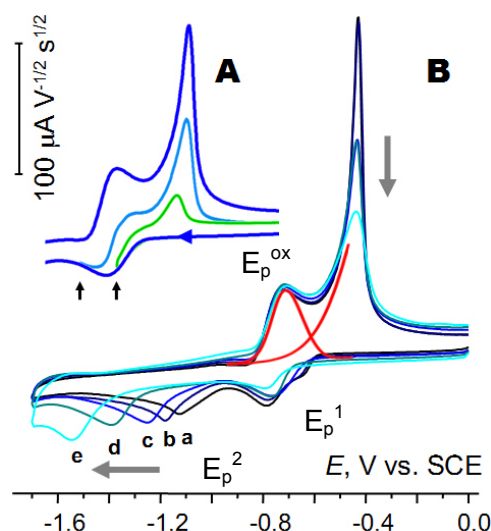
**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe  $[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$ ,  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  und  $[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$ .

	$[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2\}_n]$	$[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$	$[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$
	Y(1)=O(4A)		Y(1)=O(4A), X(1)=C(31), X(2)=C(41)
Sn(1)–Cl(1)	2.4599(12)	2.3766(6)	2.4559(8)
Sn(1)–Cl(2)	2.4649(11)	2.3722(6)	2.4444(9)
Sn(1)–O(1)	2.415(3)	2.1067(16)	2.387(2)
Sn(1)–Y(1)	2.399(3)		2.493(2)
Sn(1)–X(1)			2.129(3)
Sn(1)–X(2)			2.119(3)
P(1)–O(1)	1.477(3)	1.4784(16)	1.478(2)
P(2)–O(4)	1.486(3)		1.474(2)
Cl(1)–Sn(1)–Cl(2)	100.88(4)	94.08(2)	89.78(3)
Cl(1)–Sn(1)–Cl(2A)		92.36(2)	
Cl(1)–Sn(1)–O(1)	83.29(8)	84.50(5)	177.94(6)
Cl(1)–Sn(1)–O(1A)		88.38(5)	
Cl(1)–Sn(1)–Y(1)	86.03(8)		86.39(5)
Cl(1)–Sn(1)–Cl(1A)		170.35(3)	
Cl(1)–Sn(1)–X(1)			96.28(9)
Cl(1)–Sn(1)–X(2)			96.81(9)
Cl(2)–Sn(1)–O(1)	84.72(8)	89.51(5)	88.17(6)
Cl(2)–Sn(1)–O(1A)		173.74(5)	
Cl(2)–Sn(1)–Y(1)	82.70(7)		176.07(5)
Cl(2)–Sn(1)–Cl(2A)		96.13(3)	
Cl(2)–Sn(1)–O(1)		89.50(5)	
Cl(2)–Sn(1)–X(1)			98.32(9)
Cl(2)–Sn(1)–X(2)			98.94(9)
X(1)–Sn(1)–X(2)			158.31(13)
X(1)–Sn(1)–O(1)			83.79(10)
X(1)–Sn(1)–Y(1)			83.02(10)
X(2)–Sn(1)–O(1)			83.74(10)
X(2)–Sn(1)–Y(1)			80.63(10)
O(1)–Sn(1)–O(1A)		85.00(9)	
O(1)–Sn(1)–Y(1)	161.66(10)		95.66(7)

### 4.5 Cyclovoltammetrische Messungen der Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe

Um die Unterschiede der Liganden und ihre Auswirkung auf die Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe besser zu verstehen wurden zusätzlich cyclovoltammetrische Messungen und DFT Berechnungen durch PROF. DR. V. JOUIKOV (Université de Rennes, Frankreich) durchgeführt.

Das Ferrocenrückgrat in den Komplexen besitzt Elektronen mit der niedrigsten Energie, so dass die Oxidation der Verbindungen **fc**<sup>1,2</sup>, **fc**<sup>1,1'</sup>, [(**fc**<sup>1,2</sup>)<sub>2</sub>SnCl][SnCl<sub>3</sub>], [(**fc**<sup>1,1'</sup>)SnCl<sub>4</sub>] und [(**fc**<sup>1,2</sup>)SnCl<sub>4</sub>] auf der reversiblen (Quotient der Spitzenströme  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  mit  $\Delta E_p^{a-c} = 60$  mV bei  $v = 0.5$  V s<sup>-1</sup>) diffusionskontrollierten ( $i_p^a/v^{1/2} = \text{konstant}$ ) Oxidation der Ferroceneinheiten beruht. Der freie Ligand **fc**<sup>1,2</sup> besitzt ein Standardpotential von  $E^0 = 0.811$  V. Der freie Ligand **fc**<sup>1,1'</sup> ist um 43 mV schwieriger zu oxidieren und besitzt ein Standardpotential von  $E^0 = 0.854$  V, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode (GKE). Der kationische Sn<sup>+</sup>-Komplex [(**fc**<sup>1,2</sup>)<sub>2</sub>SnCl][SnCl<sub>3</sub>] besitzt ein um 68 mV ( $E^0 = 0.879$  V) höheres Standardpotential als der Ligand **fc**<sup>1,2</sup> aufgrund der Koordination der P=O-Donorgruppen an das SnCl<sup>+</sup>-Kation. Im Gegensatz dazu ist der 1 : 1-Komplex [(**fc**<sup>1,2</sup>)SnCl<sub>4</sub>] ( $E^0 = 0.803$  V) leichter zu oxidieren als der freie Ligand und um 54 mV leichter zu oxidieren als der 1 : 1-Komplex [(**fc**<sup>1,1'</sup>)SnCl<sub>4</sub>] ( $E^0 = 0.857$  V).



**Abbildung 21:** Normalisiertes Cyclovoltammogramm der Reduktion von  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  an einer Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode in DMF/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . (A) Als erstes Reduktionspeak und sein anodischer Gegenpeak bei unterschiedlichen vertex Potentialen (markiert mit Pfeilen)  $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ . (B) Scanrate,  $\nu$  (a-e): 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 und  $1 \text{ V s}^{-1}$ . Dekonvolution des anodischen Peaks (rot).  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Beide Liganden lassen sich nicht bis  $-1,8 \text{ V}$  gegenüber der GKE reduzieren. Der Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  besitzt zwei kathodische Peaks, welche auf der Reduktion von Sn(II) beruhen (Abbildung 21). Der erste Peak bei  $E_p^1 = -0.765 \text{ V}$  beruht auf dem langsamen Gleichgewicht, welches für die Reduktion des  $\text{SnCl}_3^-$  Anions beschrieben wird. Eine elektrochemische Abscheidung von elementarem Zinn ausgehend von  $\text{SnCl}_3^-$  wurde bereits zuvor *in situ* in Gemischen von  $\text{SnCl}_2/n$ Butyl-pyridiniumchlorid (1:3)<sup>[58]</sup> oder in  $\text{SnCl}_2\text{-KCl}$  (1:3)<sup>[59]</sup> bei ca.  $-1 \text{ V}$  gegen GKE beobachtet. Desweiteren beschrieben ROGERS *et al.*<sup>[60]</sup> die Reduktion von  $\text{SnCl}_3^-$ , welches durch  $\text{SnCl}_2$  und einem Überschuss an  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  gebildet wird, in Acetonitril an einer Platinelektrode bei  $E_p = -0.86 \text{ V}$  gegen GKE. Dabei wird zur Bildung des  $\text{SnCl}_3^-$  Anions ein Überschuss an freien Chlorid Anionen benötigt. In dem Komplex wird das  $\text{SnCl}_3^-$  durch das Gegenion  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}]^+$  stabilisiert, welches somit zur Erniedrigung des Potentials führt.

Beim ersten kathodischen Peak ( $E_p^1 = -0.765 \text{ V}$ , Reduktion von  $\text{SnCl}_3^-$  (Abbildung 21, A) lagert sich elementares Zinn an der Elektrode ab, welches zu einem scharfen Peak durch den Oxidationsstrom führt von Sn(0) bei  $E \cong -0.45 \text{ V}$ ,

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

---

nachdem sich die Ablagerung gelöst hat. Durch die Scans mit unterschiedlichen vertex Potentialen (besonders bei  $|E_{\text{vert}}| < |E_p^1|$ ) wird ersichtlich, dass die Oxidation bei  $E_p^{\text{ox}} = -0.717 \text{ V}$  nicht in Abhängigkeit mit der ersten Reduktion steht ( $i_a:i_c \cong 2:1$ ;  $E_p^a - E_p^1 = 45 \text{ mV}$ , i.e.  $< 60 \text{ mV}$ ), sondern korrespondiert mit der Bildung von Sn(II) durch Oxidation der von ca. 300 mV stabilisierten Sn(0)-Spezies ausgehend vom zweiten Reduktionsschritt bei  $E_p^2$ . Des Weiteren lässt sich feststellen, dass für alle gemessenen Zinn(II)- und Zinn(IV)-chlorid-Komplexe im kathodischen Strom jeweils zwei Oxidationen beobachtet werden, die einen ähnlichen Verlauf besitzen, basierend auf der Oxidation der Sn(0)-Spezies. Der zweite kathodische Peak ist zurück zu führen auf die Reduktion von dem  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}]^+$ -Kation. Der Peak  $E_p^2$  zeigt eine starke Verschiebung hin zu negativem Potential mit  $v$  ( $\Delta E_p^2/\Delta \log(v) = 285 \text{ mV}$ ) während das normale  $i_p$  fast unveränderlich bleibt.

Ein solches Verhalten stammt von der substantiell strukturellen Reorganisation begleitet durch die Elektronenaufnahme. Die Abhängigkeit des Transferkoeffizienten  $\alpha$  (gefunden durch  $(1.85 \cdot RT)/(E_p - E_0)F$ )<sup>[61]</sup> am Potential ( $E_p^2$  bei unterschiedlichen Scanraten, Abbildung 21 B) ermöglicht die Energetik des Prozesses durch die Aktivierungskraft.<sup>[62]</sup>

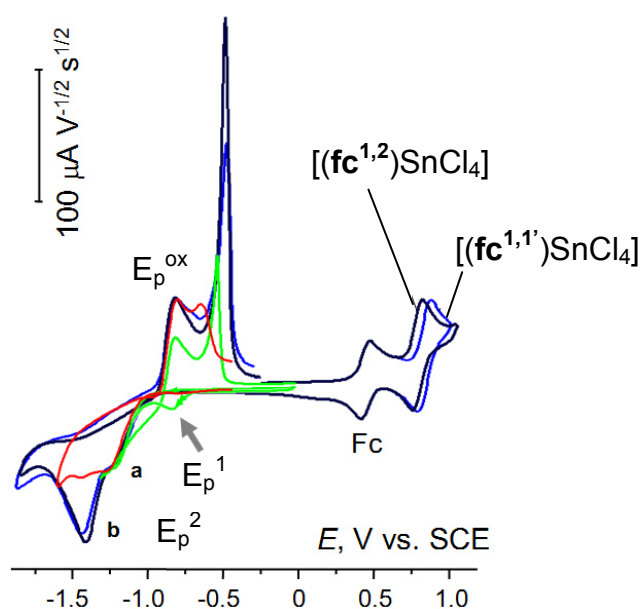
$$(1) \quad \alpha = 0.5 + \Delta G^0/2(D_b + \lambda_0)$$

( $\Delta G^0$  = Antriebskraft,  $D_b$  = interne Reorganisationsenergie beruhend auf den Bindungsänderungen des Zinnatoms in  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}]^+$ ,  $\lambda_0$  = Lösungsmittel-Reorganisationsenergie).

Vernachlässigt man die elektrochemische Doppelschicht, so kann  $\Delta G^0$  als  $E_p - E_0$  angesehen werden. Die Lösungsmittel-Reorganisationsenergie  $\lambda_0$ <sup>[63]</sup> läuft hinaus auf 0.279 eV, was zu einer internen Reorganisationsenergie von  $D_b = 0.6 \text{ eV}$  (13.84 kcal mol<sup>-1</sup>) führt. Dies wiederum erlaubt ein Standardpotential von  $E^0 \cong -1.71 \text{ V}$  für  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}]^+$  festzulegen. Im Vergleich dazu wurde die irreversible Reduktion von  $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$  bei  $E_p = -1.8 \text{ V}$  beobachtet.<sup>[64]</sup>

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Erstaunlicherweise lässt sich für die cyclovoltammetrische Untersuchung des Komplexes  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  kein Reduktionspeak für nicht koordiniertes  $\text{SnCl}_2$  zu elementarem Zinn beobachten, wie es in vorherigen Arbeiten gefunden wurde ( $E \approx -0.3 \text{ V}$ ,<sup>[60]</sup>  $-0.386 \text{ V}$ <sup>[65]</sup>). Dies ist ein Indiz dafür, dass im polaren DMF das Gleichgewicht in Schema 6 auf der Seite der Produkte liegt und somit das Autoionisationsprodukt begünstigt wird. Der erste Reduktionspeak ( $E_p = -1.226 \text{ V}$ ) und der erste Reoxidationspeak ( $E_p = -0.800 \text{ V}$ ) der Komplexe  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$  und  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  erscheint genauso mit dem Oxidationspeak (ein Elektron) der jeweiligen Ferroceneinheit mit zunehmender Scanrate  $\nu$  (Abbildung 22).

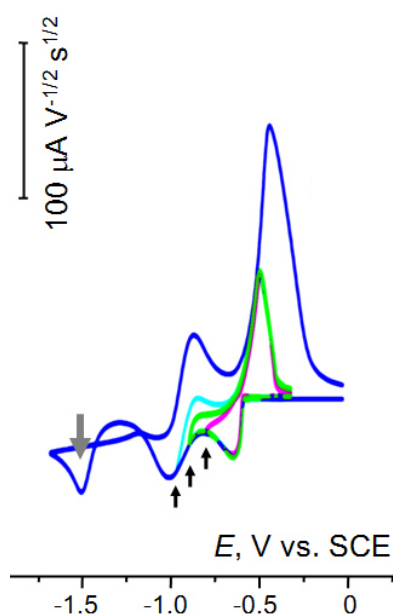


**Abbildung 22:** Cyclovoltammogramm von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  und  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$  an einer Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode in DMF/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  mit  $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ . Grün: Erster Schritt (a) Reduktion von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ ; erster und zweiter kathodischer Verlauf. Die Pfeile markieren den Peak für  $[\text{SnCl}_3]^-$ , welches beim zweiten Scan erscheint. Rot: Reduktion von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  mit  $\nu = 2 \text{ V s}^{-1}$ . Ferrocen (Fc) wurde zugegeben als interner Standard.

Bei höheren Scanraten ( $\nu > 2 \text{ V s}^{-1}$ ) verschwinden der zweite Reduktionspeak ( $E_p^2 = -1.395 \text{ V}$ ) und der dazugehörige Reoxidationspeak. Dies ist ein Zeichen für die kinetische Abhängigkeit zu ihrem jeweiligen ersten Peak. Für den Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  erfolgt zuerst die Zwei-Elektronen-Reduktion von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  bei

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

$E_p^1 = -1.226$  V mit der Reduktion von  $(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4$  zu  $(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2$  (Abbildung 22). Der zweite Peak  $E_p^2$  beruht ebenfalls auf einer Zwei-Elektronen-Reduktion unter Bildung von Sn(0), welches durch den Liganden stabilisiert wird. Die Reoxidation dieser Spezies zu Sn(II) ist mehr kathodisch und durchläuft zwei Peaks im reversiblen Scan. Ein nahezu identisches cyclovoltammetrisches Verhalten zeigt der Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ . Wiederrum wird die Ablagerung von elementarem Zinn beobachtet und die Oxidation von Sn(0) zu Sn(II) ( $E_p \cong -0.5$  V). Durch einen Überschuss an Chlorid-Ionen wird die Bildung von  $[\text{SnCl}_3]^-$  beobachtet, wie es bereits zuvor für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  beschrieben wurde. Dieser Peak wird nicht beobachtet bei Scanraten von  $\nu > 2$  V s<sup>-1</sup>, aber er erscheint und nimmt stufenweise zu mit den Scans bei kleineren Scanraten.



**Abbildung 23:** Cyclovoltammogramm von  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  an einer Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode in DMF/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $\nu = 0.2$  V s<sup>-1</sup>. Unterschiedliche vertex Potentiale sind markiert durch die Pfeile.

Für das Koordinationspolymer  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  wird für die Reduktion von Sn(II) zu Sn(0) am wenigsten Energie aufgewandt ( $E_p = -0.597$  V), weil das Sn(II) im Vergleich zu den anderen Komplexen am wenigsten durch die P=O-Donoren stabilisiert wird. Der zweite und dritte Reduktionsschritt ist vergleichbar mit andern Sn(II)-Spezies einhergehend mit  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  (Abbildung 23). Der stärkste kathodische Peak (grauer Pfeil) ist vergleichbar von der Form mit dem aufgenommen im zweiten Schritt für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ . Der zweite

kathodische Peak lässt sich vermutlich zu der Reduktion von  $[\text{SnCl}_3]^-$  zuordnen, so dass in Lösung möglicherweise zwei Zinn-Spezies vorliegen.

#### 4.6 DFT Berechnungen der Sn(II)- und Sn(IV)-Komplexe

Das Standardpotential von unsubstituierten Sn(II) und Sn(IV) beträgt  $E^0_{\text{Sn(II)/Sn(0)}} = -0.386 \text{ V}$  und  $E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(0)}} = -0.239 \text{ V}$  gegen GKE<sup>[65]</sup>, so dass die freie Energie von Sn(II)-Verbindungen im Frost-Ebsworth Diagramm<sup>[66]</sup> unterhalb des Sn(IV)/Sn(0) Systems liegt. Die Disproportion von  $2 \text{ Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)} + \text{Sn(0)}$  ist mit  $13.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  endergonisch und ungünstig unter Standardbedingungen. Um diesen Prozess zu begünstigen, muss Sn(IV) um diesen Energiebetrag stabilisiert werden oder  $E^0_{\text{Sn(IV)/Sn(0)}}$  muss mindestens um  $0.57 \text{ V}$  reduziert werden. Auf der anderen Seite würde die Destabilisierung von Sn(II) durch einen Energieaufwand von  $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  den gleichen Effekt zur Folge haben. Dieser Energieunterschied erklärt die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der Liganden **fc**<sup>1,2</sup> und **fc**<sup>1,1'</sup> gegenüber  $\text{SnCl}_2$ . Wichtig hierbei zu nennen ist das unterschiedliche Redoxverhalten der Komplexe **41**,  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}_2][\text{SnCl}_3]$ , **43**,  $[(\text{fc}^{1,1'})_n\text{SnCl}_2]$ , und **44**,  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ , und die unterschiedliche Stabilisierung durch Lösungsmittel des jeweiligen Komplexes.

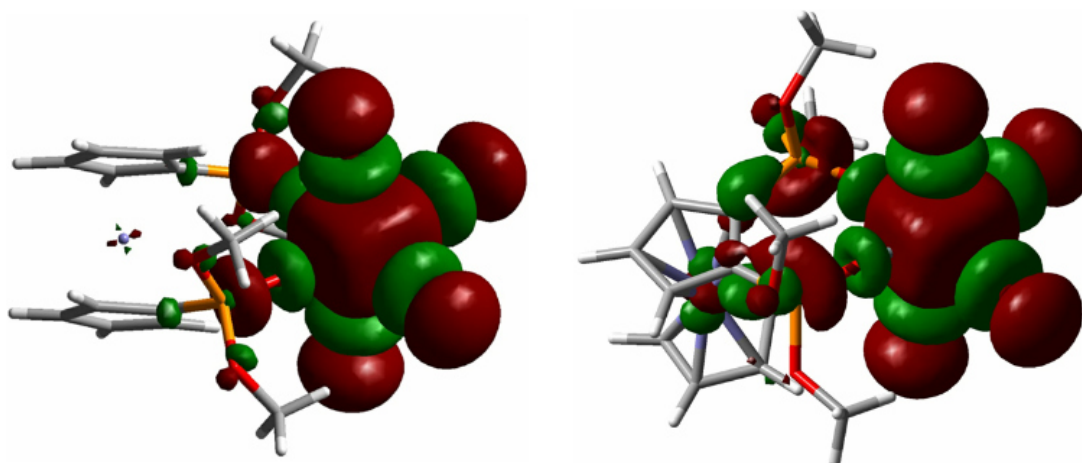
Demzufolge wurden die Komplexe mittels DFT harmonischer Frequenz-Analyse optimiert und mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz DGDZVP berechnet. Zur Vereinfachung der DFT Berechnung wurden die *iso*-Propylgruppen gegen Methylgruppen ersetzt und mit dem Index „a“ versehen (**fc**<sup>1,2</sup>**a**, **fc**<sup>1,1'</sup>**a** usw.).

Beide Liganden besitzen ansatzweise die gleiche Enthalpie und freie Energie. Der Ligand **fc**<sup>1,2</sup>**a** ist lediglich  $0.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als der Ligand **fc**<sup>1,1'</sup>**a**. Jedoch besitzen ihre Komplexe mit Sn(II) bzw. Sn(IV) deutlich unterschiedliche Stabilitäten. Der Komplex **44a**,  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\text{a}$ , ist um  $\Delta\Delta G^{3a-5a} = -6.77 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als der Komplex **42**,  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\text{a}$ . Die Komplexierung von  $\text{SnCl}_4$  durch den Liganden **fc**<sup>1,1'</sup>**a** ( $\Delta H = -25.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist ebenfalls  $-5 \text{ kcal mol}^{-1}$  mehr exothermischer Natur als durch den Liganden **fc**<sup>1,2</sup>**a**. Somit beträgt der Unterschied der freien Energie  $-7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  in Hinblick auf den Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\text{a}$ .

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

Die *Coulomb*-Wechselwirkungen der natürlichen Bindungsorbital Ladungen (NBO) am Zinnatom und an den Sauerstoffatomen der beiden P=O-Donorgruppen in den Komplexen  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  sind annähernd gleich mit  $-21.61 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $-22.54 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Zustandskorrektur zweiter Ordnung zeigt, dass jedes Sauerstoffatom ca.  $18.97 \text{ kcal mol}^{-1}$  zur Stabilisierung der Lewis-Säure-Base Wechselwirkung beiträgt. Dies entspricht ca. einem Viertel der Sn–Cl-Bindungsenergie in  $\text{SnCl}_4$  ( $73 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[67]</sup>

Weitere Delokalisierung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff in das  $\sigma^*$  Orbital der *trans* Sn–Cl-Bindung liefern  $23.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , welche zur Verkürzung des Sn–O-Abstandes beitragen. Dementsprechend ist der *Wiberg Bindungsindex* (WBI) der O→Sn Koordination für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  0.193 (0.633 für Sn–Cl<sub>eq.</sub> und 0.580 für Sn–Cl<sub>ax.</sub>). Für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  betragen die entsprechenden WBIs 0.187, 0.589 (0.598) und 0.638 (0.649) für O→Sn, Sn–Cl<sub>ax.</sub> und Sn–Cl<sub>eq.</sub>. Sie zeigen somit eine asymmetrische Koordination. Dies impliziert, dass die Sauerstoff-Zinn-Wechselwirkungen in beiden Komplexen einen kovalenten Anteil besitzen und zusammen mit den Sn–Cl-Bindungen zur Stabilität dieser Komplexe beitragen (Abbildung 24). Diese kinetische Inertheit korreliert mit den NMR Resultanten in Lösung.

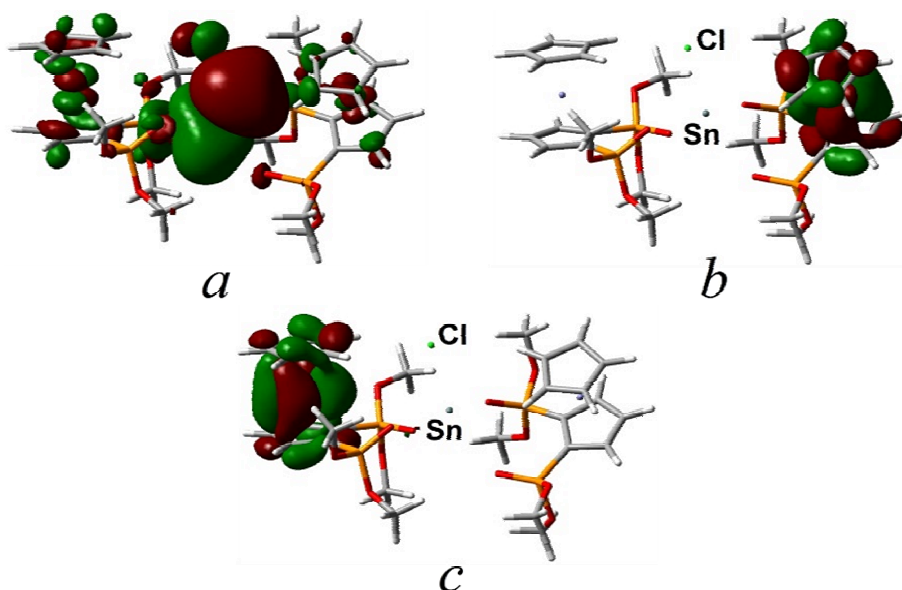


**Abbildung 24:** Optimierte Geometrie und das LUMO von  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  (links) und  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  (rechts). Zwei P=O-Gruppen und zwei Sn–Cl<sub>eq.</sub>-Bindungen liegen in der equatorialen Ebene des Zinnatoms.

Die von BADER entwickelte Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM)<sup>[68]</sup> und die damit verbundene topologische Analyse zur Untersuchung der

Elektronendichten für  $\rho(\mathbf{r})$  in den Komplexen  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  zeigt, dass bindungskritische Punkte (BCP) des Typs (3, -1) zwischen dem Sauerstoffatomen und Zinnatom vorliegen. Der Durchschnittswert des Laplacians (Laplacian, zweite Ableitung der Ladungsdichte in  $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ ) (Ladungsdichte in Ladung pro Fläche  $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) bei BCP(SnO(1)) und BCP(SnO(1A)) beträgt  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.237 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$ , für  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $0.215 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$  für  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$ . Für die BCP(Sn-Cl<sub>ax.</sub>) und BCP(Sn-Cl<sub>eq.</sub>) ist der ionische Bindungscharakter stärker. Die Werte betragen  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  0.129 und  $0.141 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$  in  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $0.131$  und  $0.143 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-5}$  in  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$ . Der Elektronendelokalisierungsindex (EDI) entlang des Sauerstoffatoms zum Zinnatom im Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$ , ist 0.26 (0.58 für Sn-Cl<sub>ax</sub> und 0.65 für Sn-Cl<sub>eq.</sub>) und steht im Einklang mit dem WBI. Die Beiträge der Sn-O- und Sn-Cl-Bindungen in Bezug auf die Atom-Nettoladung in diesem Komplex zeigen, dass die Sn-Cl-Bindung einen höheren ionischen Charakter aufweist als die Sn-O-Bindung:  $q(\text{Sn}|\text{O}) = +0.063$  (für  $q(\text{Sn}|\text{Cl}_{ax.}) = +0.475$  und  $q(\text{Sn}|\text{Cl}_{eq.}) = +0.554$ ).

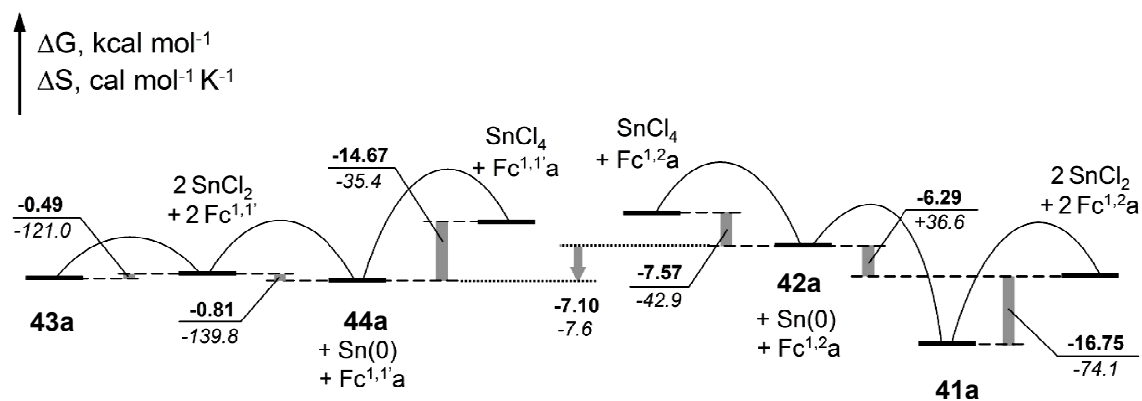
Für den Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}_2][\text{SnCl}_3]\mathbf{a}$  betragen die WBI für die vier Sauerstoff-Zinn-Wechselwirkungen 0.16, 0.123, 0.104 und 0.052. Der kleinste Index wird dem Sauerstoffatom mit der längsten Sn-O-Wechselwirkung zugeordnet, welches die Tendenz besitzt in axialer Stellung zum Chloratom angeordnet zu sein und eine unvollständig verzerrte tetragonale Bipyramide zu formen (Abbildung 25).



**Abbildung 25:** LUMO, HOMO and HOMO-1 von  $[(\mathbf{fc}^{1,2}\mathbf{a})_2\text{SnCl}]^+$  ( $\epsilon_{\text{HOMO-1}} - \epsilon_{\text{HOMO}} = -0.017$  eV). Das HOMO ist lokalisiert am  $\mathbf{fc}^{1,2}\mathbf{a}$  Fragment mit der P=O-Gruppe, welche den längsten Sn–O-Abstand besitzt (Sn(1)-O(1)) (Abbildung 10, schwächste O→Sn-Delokalisierung).

Der salzähnliche Komplex  $[(\mathbf{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\mathbf{a}$  ist das stabilste Produkt unabhängig davon, ob es durch Sn(II)- oder Sn(IV)chlorid gebildet wird. Die freie Enthalpie der Bildung des  $\text{Sn}^+$ -Kations ausgehend von  $\mathbf{fc}^{1,2}\mathbf{a}$  und  $\text{SnCl}^+$  ( $\Delta G = -20.11$  kcal mol<sup>-1</sup>) entspricht der formalen Dissoziationskonstante der Ordnung mit  $K_D = \exp\{\Delta G/RT\} = 5.5 \cdot 10^{-9}$  bei 293 K, wodurch der Komplex **41a** als stabil bezeichnet werden kann. Die thermodynamische Stabilität korreliert mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Messung des Komplexes und der Massenspektroskopie, aber steht im Gegensatz zum den NMR-Experimenten in Lösung.

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe



**Abbildung 26:** Schematisches Energiediagramm der Zinn-Transformierung in den Komplexen **41a** - **44a**. **Fettgedruckte Zahlen:** freie Energie, *kursive Zahlen:* Entropie.

In Abbildung 26 wird erkenntlich, dass  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\text{a}$  **42a** energetisch mittig zwischen  $\{\text{fc}^{1,2}\text{a} + \text{SnCl}_4\}$  und  $2\{\text{fc}^{1,2}\text{a} + \text{SnCl}_2\}$  liegt. Es kann vom energetisch übergeordneten System gebildet werden wohingegen die Disproportionierung von dem letzteren energetisch verboten ist. Im Gegensatz dazu ist  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\text{a}$  **44a** ein wenig energetisch niedriger angesiedelt als  $2\{\text{fc}^{1,1'}\text{a} + \text{SnCl}_2\}$  und die Triebkraft der Disproportionierung ist sehr gering ( $-0.81 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Dies wird ausgeglichen durch den hohen Entropieterm und den erhöhten exothermen Verlauf. Die Autoionisation von  $2\{\text{fc}^{1,2}\text{a} + \text{SnCl}_2\}$  führt zu  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\text{a}$  **41a**, welches die größte Triebkraft besitzt mit  $\Delta G = -16.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Desweiteren durchläuft  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\text{a}$  **41a** keine Disproportionierung, welche zu  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\text{a}$  **42a** führen kann, weil dieser Verlauf mit  $23.04 \text{ kcal mol}^{-1}$  endothermisch ist und mit einem Gewinn an Entropie von  $37.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  verbunden ist. Somit ergibt sich für die Stabilität der Komplexe folgende Reihenfolge:  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\text{a} \gg [(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\text{a} \cong [(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\text{a} > [(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\text{a}$ .

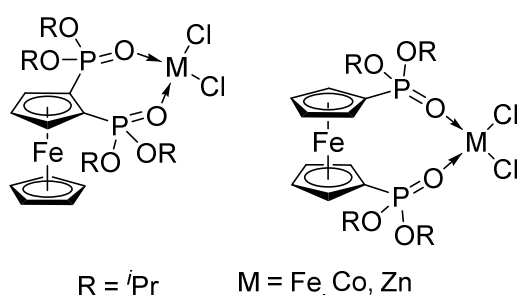
Die durch die DFT Berechnungen ermittelte freie Energie der Disproportionierung von  $\text{SnCl}_2$  ( $13.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist nah an dem durch elektrochemische Messungen experimentellen Befund mit  $\Delta G = 13.57 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[65]</sup> Dies führt dazu, dass zusammen mit der bevorzugten Stabilisierung von Sn(IV) in  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\text{a}$ , welche die nötige Energie aufbringt um die Komproportionierung zu unterbinden und die Bildung von dem thermodynamischen Produkt  $\{\text{fc}^{1,1'}\text{a} + \text{SnCl}_2\}$  kontrolliert, die Destabilisierung von Sn(II) in  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\text{a}$  (kinetisches

Produkt) kinetisch labil ist. Bei nahezu gleichen  $\Delta G$ , bevorzugt  $\{[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\mathbf{a}$  die direkte Bildung von  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  (thermodynamisches Produkt) ausgehend von  $\{\mathbf{fc}^{1,1'}\mathbf{a} + \text{SnCl}_2\}$ , weil die interne Reorganisation von Zinn wenn es von Sn(II) zu Sn(IV) und Sn(O) umgewandelt wird, eine hohe Aktivierungsbarriere zufolge hat, wohingegen in  $\{[(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\mathbf{a}$  diese Energie nicht berücksichtigt wird und somit durch kinetische Gründe schnell gebildet wird.

Ausgehend von der thermochemischen Betrachtung sind die beiden Liganden sehr ähnlich, jedoch beruht der Unterschied ihrer Reaktion gegenüber  $\text{SnCl}_2$  in der unterschiedlichen räumlichen Orientierung der freien Elektronenpaare der koordinierenden Sauerstoffatome, welche dadurch eine unterschiedliche Wechselwirkung mit den Akzeptor-Orbitalen des Zinnatoms eingehen.

#### 4.7 Zusammenfassung

Die 1,2 bzw. 1,1'-disubstituierten P=O-Donor Ferrocenliganden  $\mathbf{fc}^{1,2}$  und  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  zeigen, dass die P=O-Donorgruppe nicht nur als *ortho*-dirigierende Gruppe fungiert, sondern auch zur Komplexierung unterschiedlichster Metallverbindungen eingesetzt werden kann. Mit den Chloridsalzen der 3d-Metalle von Eisen, Kobalt und Zink wurden 1 : 1 Komplex gebildet. Dabei koordinieren die Sauerstoffatome an das zentrale Metallatom. Die M–O-Abstände liegen im Bereich der kovalenten Radien. Aufgrund der starren Anordnung der P=O-Donorgruppen in 1,2-Position wurde für die Komplexe  $[(\mathbf{fc}^{1,2})\text{MCl}_2]$  ein gestauchter O–M–O-Bisswinkel beobachtet (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** 1 : 1 Komplexe der 3d-Metalle **33** - **38**.

Bei der Komplexierung von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HoCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  durch den Liganden  $\mathbf{fc}^{1,1'}$  wurde unerwartet ein dimerer Autoionisationskomplex des Typs  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2][\text{HoCl}_4]$  und  $[(\mathbf{fc}^{1,1'})_2\text{CeCl}_2][\text{X}]$  gebildet. Leider war es im Rahmen

dieser Arbeit nicht möglich das Gegenion  $[X]^-$  für den Cer-Komplex durch weitere Analysen eindeutig zu bestimmen.

Bei der Komplexierung von Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-Derivaten zeigen beide Liganden unterschiedliche Eigenschaften. Für die Komplexierung von  $\text{Sn(IV)Cl}_4$  wurde für beide Liganden die Bildung eines 1 : 1 Komplex beobachtet. Diese Komplexe sind kinetisch inert und weisen eine starke Sauerstoff-Zinn-Wechselwirkung auf mit nahezu kovalenten Bindungsanteilen. Die Koordination der P=O-Sauerstoffatome hat keine Auswirkung auf die *trans*-ständige Sn–Cl-Bindung. Es findet keine Aufweitung der Bindung Sn–Cl-Bindung statt.

Für die Komplexierung von  $\text{Sn(II)Cl}_2$  werden zwei unterschiedliche Komplexe beobachtet. Bei der Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{fc}^{1,2}$  erfolgt die Bildung eines  $\text{Sn}^+$ -Kations durch Autoionisation. Dabei wird das zentrale Zinnatom von zwei Liganden koordiniert und  $\text{SnCl}_3^-$  liegt als Gegenion vor. Bei der Umsetzung des Liganden  $\text{fc}^{1,1'}$  mit  $\text{SnCl}_2$  wird ein Koordinationspolymer gebildet, wie es auch für die Komplexierung von  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  beobachtet wurde. Der Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})_n\text{SnCl}_2]_n$  ist empfindlich gegenüber Hydrolyse und zerfällt dabei zu einem schwer löslichen Niederschlag und dem Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ . Die Sn(II)- und  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ -Komplexe sind auf der NMR-Zeitskala kinetisch nicht inert und das Gleichgewicht in Lösung liegt dabei auf der Seite der Edukte, was mittels NMR-Experimenten und Molmassenbestimmung mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie nachgewiesen wurde.

Des Weiteren wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen und DFT-Berechnungen zum besseren Verständnis der Liganden und ihrer Zinn-Komplexe durch PROF. DR. V. JOUKOV (Université de Rennes, Frankreich) durchgeführt. Dies sind die ersten literaturbekannten cyclovoltammetrischen Untersuchungen eines  $\text{SnCl}^+$ -Kations, welches durch Autoionisation von  $\text{SnCl}_2$  erhalten wurde. Beide Liganden zeigen ein unterschiedliches Standortpotential mit  $E^0 = 0.811 \text{ V}$  für  $\text{fc}^{1,2}$  und  $E^0 = 0.854 \text{ V}$  gemessen für  $\text{fc}^{1,1'}$ . In Bezug auf ihre Zinn-Komplexe besitzt die Verbindung  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$  das niedrigste Standortpotential mit  $E^0 = 0.803 \text{ V}$  und der Autoionisationskomplex  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  lässt sich am schwierigsten oxidieren mit einem Standardpotential von  $E^0 = 0.879 \text{ V}$ . Im kathodischen Strom werden für alle gemessenen Komplexe zwei Oxidationen beobachtet basierend auf der Oxidation der Sn(0)-Spezies. Für den Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  wird der erste kathodische Peak bei  $E_{p1} = -0.765 \text{ V}$

beobachtet, für die Reduktion von  $\text{SnCl}_2$  zu elementarem  $\text{Sn}(0)$ , welches sich an der Elektrode anlagert. Im weiteren Verlauf, bei der anodischen Oxidation, löst sich das elementare Zinn bei ca.  $E = -0.45 \text{ V}$  auf, dies führt zu einem scharfen Peak. Die beiden  $\text{SnCl}_4$ -Komplexe zeigen ein ähnliches Redoxverhalten mit ebenfalls zwei Reduktionspeaks, wobei der Zweite bei höheren Scanraten verschwindet. Für den Koordinationskomplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  wird für die Reduktion von  $\text{Sn}(\text{II})$  zu  $\text{Sn}(0)$  am wenigsten Energie aufgewandt ( $E_p^1 = -0.597 \text{ V}$ ), aufgrund der geringen P=O-Donorstabilisierung.

Die DFT Berechnungen der Komplexe wurden mittels harmonischer Frequenz-Analyse optimiert und mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz DGDZVP berechnet mit einer Vereinfachung, dabei wurden die *Isopropoxygruppen* gegen Methylgruppen ersetzt (Index **a**). Beide Liganden besitzen ansatzweise die gleiche Enthalpie und die freie Energie. Der Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  ist um  $\Delta\Delta G^{3a-5a} = -6.77 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als der Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$ . Die *Coulomb-Wechselwirkungen* der natürlichen Bindungorbital Ladungen (NBO) am Zinnatom und an den Sauerstoffatomen der beiden P=O-Donorgruppen in den Komplexen  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  sind annähernd gleich. Der *Wiberg Bindungsindex* (WBI) der O→Sn-Koordination für die Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  und  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  impliziert, dass die Sauerstoff-Zinn-Wechselwirkungen in beiden komplexen einen kovalenten Anteil besitzt. Der Salz ähnliche Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\mathbf{a}$  ist das stabilste Produkt, unabhängig davon ob es durch  $\text{Sn}(\text{II})$ - oder  $\text{Sn}(\text{IV})$ -chlorid gebildet wird. Die thermodynamische Stabilität korreliert mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Messung steht aber im Gegensatz zum den NMR-Experimenten in Lösung. Somit ergibt sich für die Stabilität der Komplexe laut DFT-Berechnung folgende Reihenfolge:  $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]\mathbf{a}$  (**41a**)  $\gg$   $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  (**44a**)  $\cong$   $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n\mathbf{a}$  (**43a**)  $>$   $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]\mathbf{a}$  (**42a**).

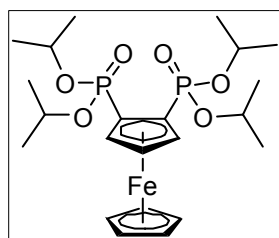
## 4.8 Experimentelles

### 4.8.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[69]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer

Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300*, *DRX-400*, *DPX-500*, *Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC- und gegebenenfalls durch gHMBC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/mL}$ ) als mobile Phase. Die ESI-MS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem *Perkin Elmer Two* (ATR) gemessen.

#### 4.8.2 Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2\text{-1,2}$ (**31**, **fc**<sup>1,2</sup>)



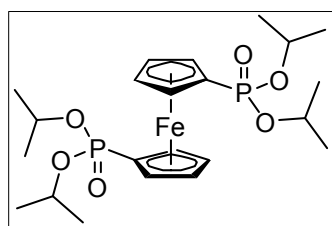
*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (2.3 g, 20.0 mmol) und  $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$  (**15**) (5.4 g, 15.4 mmol) wurden in THF (80 mL) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt.  $n\text{BuLi}$  (9.5 mL, 2.5 M in Pentan, 20.0 mmol) wurde unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung wurde für 1 h gerührt.

Danach wurde  $\text{ClP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$  (4.0 g, 20.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur innerhalb von 18 h erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (40 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel ( $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{THF} = 1:2$ ) aufgereinigt. Die Verbindung  $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2\text{-1,2}$  (**31**, **fc**<sup>1,2</sup>) (5.3 g, 10.3 mmol, 67%) resultierte als braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.36 (d, 24H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$ ), 4.43 (s, 5H, Cp'-H), 4.50 (s, 1H, Cp-H), 4.85 – 4.75 (komplexes Aufspaltungsmuster,

6H, Cp-H, OCHCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23.9 (s, OCHCH<sub>3</sub>), 70.4 – 70.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 71.1 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 217.7 Hz), 71.4 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 218.4 Hz), 71.6 (s, Cp'-C), 71.9 (d, Cp-C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 13.1 Hz), 77.7 (t, Cp-C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 13.8 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (s); **ESI-MS**, positiver Modus: m/z 1051 [2 · fc<sup>1,2</sup>+Na]<sup>+</sup>, 537.1 [fc<sup>1,2</sup>+Na]<sup>+</sup>, 515.1 [fc<sup>1,2</sup>+H]<sup>+</sup>. **IR**: ν(P=O) 1231 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8.3 Darstellung von Fe[η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (32, fc<sup>1,1'</sup>)



Ferrocen (5.0 g, 26.8 mmol) wurde in Hexan (100 mL) bei Raumtemperatur gelöst und <sup>n</sup>BuLi (25.8 mL, 2.5 M in Pentan, 64.5 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (7.5 g, 64.5 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 24 h gerührt.

Nach 24 h wurde die Mischung auf –78 °C gekühlt und ClP(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (12.9 g, 64.5 mmol) wurde tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde die Lösung langsam über einen Zeitraum von 17 h auf RT erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 mL Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF = 4:1) aufgereinigt. Die Verbindung Fe[η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P(O)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (fc<sup>1,1'</sup>) (11.3 g, 21.9 mmol, 82%) wurde als braunes Öl erhalten.

**Elementaranalyse** für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>CFeO<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (514.31): Berechnet: C 51.38%; H 7.06%. Gefunden: C 50.9%; H 7.2%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.29, 1.31 (dd, 24H, OCHCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 4.03 Hz), 4.54 (s, 4H, Cp-H), 4.56 (s, 4H, Cp-H), 4.69 (m, 4H, OCHCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 24 (s, OCHCH<sub>3</sub>), 69.8 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 215 Hz), 70.1 (d, OCHCH<sub>3</sub>, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 5.8 Hz), 72.6 (d, Cp-C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 15.4 Hz), 73.8 (d, Cp-C, J(<sup>13</sup>C–<sup>31</sup>P) = 13.9 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23.2 (s); **ESI-MS**, positiver Modus: m/z = 1051 [2 · fc<sup>1,1'</sup>+Na]<sup>+</sup>, 515 [fc<sup>1,1'</sup>+H]<sup>+</sup>; **IR**: ν(P=O) 1244 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8.4 Umsetzung von Ligand ( $\text{fc}^{1,2}$ oder $\text{fc}^{1,1'}$ ) mit $\text{MCl}_2$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ )

##### 4.8.4.1 Generelle Arbeitsanweisung

Der jeweilige Ligand ( $\text{fc}^{1,2}$  bzw.  $\text{fc}^{1,1'}$ ) und eine stöchiometrische Menge an  $\text{MCl}_2$  wurde unter Rühren bei Raumtemperatur (soweit nicht anders beschrieben) im Lösungsmittel gelöst. Aus der klaren Reaktionslösung wurden Kristalle des Komplexes isoliert.

##### 4.8.4.2 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{FeCl}_2]$ (33)

$\text{fc}^{1,2}$  (635 mg, 1.23 mmol),  $\text{FeCl}_2$  (156 mg, 1.23 mmol), Toluol (3 mL) und THF (2 mL), Reaktionsgemisch bei 50 °C gelöst, durch Erkalten der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle isoliert (634 mg, 0.99 mmol, 80%).

**Schmp.:** 175 – 177 °C; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (641.06): Berechnet: C 41.22%; H 5.66%. Gefunden: C 40.9%; H 5.8%; **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051  $[2 \cdot \text{fc}^{1,2} + \text{Na}]^+$ , 515.1  $[\text{fc}^{1,2} + \text{H}]^+$ ; **IR:**  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1227  $\text{cm}^{-1}$ .

##### 4.8.4.3 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{CoCl}_2]$ (34)

$\text{fc}^{1,2}$  (370 mg, 0.71 mmol),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (170 mg, 0.71 mmol), THF (2 mL), durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung grüne Kristalle erhalten (415 mg, 0.64 mmol, 91%).

**Schmp.:** 210 °C; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CoFe}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (644.15): Berechnet: C 41.02%; H 5.63%. Gefunden: C 41.4%; H 5.4%; **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051  $[2 \cdot \text{fc}^{1,2} + \text{Na}]^+$ , 515.1  $[\text{fc}^{1,2} + \text{H}]^+$ ; **IR:**  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1225  $\text{cm}^{-1}$ .

##### 4.8.4.4 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{ZnCl}_2]$ (35)

$\text{fc}^{1,2}$  (560 mg, 1.08 mmol),  $\text{ZnCl}_2$  (148 mg), Ethylacetat (4 mL), durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle erhalten (646 mg, 0.99 mmol, 92%).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$  (650.60): Berechnet: C 40.62%; H 5.58%. Gefunden: C 40.6%; H 5.5%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (499.79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.24 (d, 6H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz), 1.30 (d, 6H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz), 1.48 (d, 6H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz), 1.54 (d, 6H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz), 4.61 (s, 5H, Cp'-H), 4.71 (m, 2H, Cp-H), 4.75 (m, 1H, Cp-H), 4.80 (m, 2H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 5.05 (m, 2H,  $\text{OCHCH}_3$ );  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.3 – 23.7 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{OCHCH}_3$ ), 68.4 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) =$

224.1 Hz), 68.6 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 223.1$  Hz), 72.5 (s, Cp'-C), 73.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 76.9 (t, Cp-C,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.0$  Hz), 74.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 76.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-C);  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  24.8 (s); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051 [2 · fc<sup>1,2</sup>+Na]<sup>+</sup>, 515.1 [fc<sup>1,2</sup>+H]<sup>+</sup>; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1230$  cm<sup>-1</sup>.

##### 4.8.4.5 Darstellung von [(fc<sup>1,1'</sup>)FeCl<sub>2</sub>] (36)

fc<sup>1,1'</sup> (445 mg, 0.88 mmol), FeCl<sub>2</sub> (109 mg, 0.88 mmol), Toluol (2 mL) und THF (1 mL), Reaktionsgemisch bei 50°C gelöst, durch Erkalten der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle isoliert (410 mg, 0.64 mmol, 73%).

**Schmp.**: 110 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (641.06): Berechnet: C 41.22%; H 5.66%. Gefunden: C 41.2%; H 5.7%; **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051 [2 · fc<sup>1,1'</sup>+Na]<sup>+</sup>, 515.1 [fc<sup>1,1'</sup>+H]<sup>+</sup>; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O}) 1217$  cm<sup>-1</sup>.

##### 4.8.4.6 Darstellung von [(fc<sup>1,1'</sup>)CoCl<sub>2</sub>] (37)

fc<sup>1,1'</sup> (710 mg, 1.38 mmol), CoCl<sub>2</sub> (180 mg, 1.38 mmol), Toluol (3 mL), THF (2 mL), durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung amorpher grüner Feststoff isoliert (854 mg, 1.32 mmol, 96%).

**Schmp.**: 114 – 116 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>FeO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Co (644.15): Berechnet: C 41.02%, H 5.63%; Gefunden: C 44.9%, H 5.0%; **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051 [2 · fc<sup>1,1'</sup>+Na]<sup>+</sup>, 537.1 [fc<sup>1,1'</sup>+Na]<sup>+</sup>, 515.1 [fc<sup>1,1'</sup>+H]<sup>+</sup>; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O}) 1225$  cm<sup>-1</sup>.

##### 4.8.4.7 Darstellung von [(fc<sup>1,1'</sup>)ZnCl<sub>2</sub>] (38)

fc<sup>1,1'</sup> (600 mg, 1.16 mmol), ZnCl<sub>2</sub> (160 mg, 1.16 mmol), Ethylacetat (4 mL), durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle erhalten (700 mg, 1.07 mmol, 93%).

**Schmp.**: 118 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Zn (650.60): Berechnet: C 40.62%; H 5.58%. Gefunden: C 40.5%; H 5.5%;  **$^1\text{H}$ -NMR** (499.97 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.34 (d, 12H, OCHCH<sub>3</sub>,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.21$  Hz), 1.39 (d, 12H, OCHCH<sub>3</sub>,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.04$  Hz), 4.55 (m, 4H, Cp-H), 4.72 (m, 4H, Cp-H), 4.94 (m, 4H, Cp-H, OCHCH<sub>3</sub>);  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  23.9 (t, OCHCH<sub>3</sub>,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.6$  Hz), 67.1 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 222.7$  Hz), 72.9

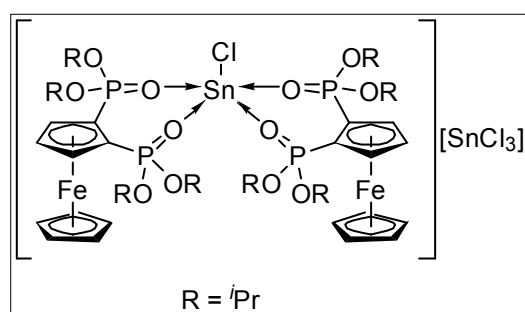
(d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.9 \text{ Hz}$ ), 73.4 (d, OCHCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.2 \text{ Hz}$ ), 74.1 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.3 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22.2 (s); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051 [ $2 \cdot \text{fc}^{1,2} + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>, 515.1 [ $\text{fc}^{1,1'} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1218 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8.4.8 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2][\text{HoCl}_4]$ (39)

$\text{fc}^{1,1'}$  (360 mg, 0.69 mmol), HoCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (160 mg, 0.70 mmol), EtOH (5 mL), durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Lösung der Verbindung braune Kristalle isoliert (ausbeute nicht bestimmt).

**Elementaranalyse** für C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub> (1601.26): Berechnet: C 33.64%; H 4.62%. Gefunden: C 34.6%; H 5.0%; **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1263.3  $[(\text{fc}^{1,1'})_2\text{HoCl}_2]^+$ , 1185.2  $[\text{M}-\text{Pr}-\text{Cl}]^+$ ; negativer Modus:  $m/z$  307.0  $[\text{HoCl}_4]^-$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1204 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8.5 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$ (41)



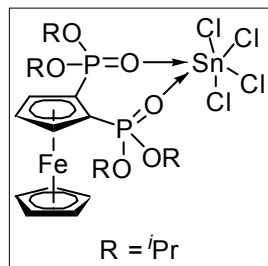
$\text{fc}^{1,2}$  (830 mg, 1.61 mmol) wurde in Toluol (2 mL) und THF (2 mL) bei Raumtemperatur gelöst und SnCl<sub>2</sub> (306 mg, 1.61 mmol) wurde unter Rühren zugeben und 30 min gerührt bis das SnCl<sub>2</sub> gelöst. Nach 24 h wurde der Komplex

$[(\text{fc}^{1,2})_2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  aus der Reaktionslösung als orangefarbenes kristallines Material isoliert (872 mg, 1.23 mmol, 77%).

**Schmp.**: 155 – 156 °C; **Elementaranalyse** für C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>FeO<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> (1407.85): Berechnet: C 37.5%; H 5.15%. Gefunden: C 37.4%; H 5.1%;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.27, 1.49 (dd, 24H, OCHCH<sub>3</sub>,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.22 \text{ Hz}$ ), 4.53 (s, 5H, Cp'-H), 4.73 (komplexes Aufspaltungsmuster, 10H, Cp-H, OCHCH<sub>3</sub>), 5.07 (m, 4H, Cp-H, OCHCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  24.1 – 23.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 69.04 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 222.1 \text{ Hz}$ ), 69.31 (d, Cp-C<sub>ipso</sub>,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 222.1 \text{ Hz}$ ), 72.16 (s, Cp'-C), 72.53 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 73.38 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH<sub>3</sub>), 73.85 (t, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.9 \text{ Hz}$ ), 77.21 (t, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.62 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22.3 (s,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 226.2 / 218.3 \text{ Hz}$ );  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  -264 (s, breit); **ESI-MS**,

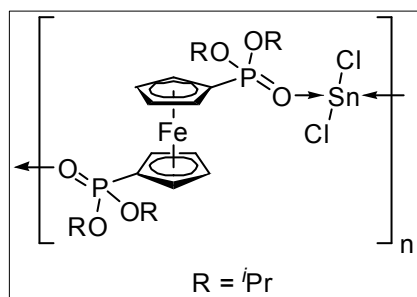
positiver Modus:  $m/z$  1051  $[2 \cdot \text{fc}^{1,2} + \text{Na}]^+$ , 515  $[\text{fc}^{1,2} + \text{H}]^+$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1208 / 1179 / 1169 / 1151  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.8.6 Darstellung von $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$ (42)



$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  (670 mg, 1.65 mmol) wurde zu einer Lösung aus  $\text{fc}^{1,2}$  (850 mg, 1.65 mmol) in THF (5 mL) bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 30 min gerührt. Die Mischung wurde für 5 min auf 60 °C erwärmt bis das  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$  gelöst war. Die Lösung wurde langsam abgekühlt und nach 24 h wurde der Komplex  $[(\text{fc}^{1,2})\text{SnCl}_4]$  aus der Reaktionslösung in Form orangefarbener Kristalle isoliert (1.06 g, 1.36 mmol, 83%).

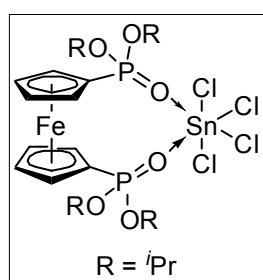
**Schmp.:** Zersetzung bei 250 °C; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$  (774.83): Berechnet: C 34.10%; H 4.68%. Gefunden: C 34.0%; H 4.8%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.25, 1.40 (dd, 12H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.2 \text{ Hz} / 4.87 \text{ Hz}$ ), 1.55, 1.61 (dd, 12H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.87 / 5.04 \text{ Hz}$ ), 4.58 (s, 5H,  $\text{Cp}'\text{-H}$ ), 4.83 (s, 2H,  $\text{Cp-H}$ , breit,  $\nu_{1/2} = 30 \text{ Hz}$ ), 4.98 (s, 3H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $\text{Cp-H}$ , breit,  $\nu_{1/2} = 28 \text{ Hz}$ ), 5.17 (s, 2H,  $\text{OCHCH}_3$ , breit,  $\nu_{1/2} = 25 \text{ Hz}$ ).;  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.0 – 23.4 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{OCHCH}_3$ ), 68.2 (d,  $\text{Cp-C}_{\text{ipso}}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 226.4 \text{ Hz}$ ), 68.4 (d,  $\text{Cp-C}_{\text{ipso}}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 225.5 \text{ Hz}$ ), 73.1 (s,  $\text{Cp}'\text{-C}$ ), 73.8 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{OCHCH}_3$ ), 75.5 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{OCHCH}_3$ ), 76.9 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{Cp-C}$ ), 77.1 (komplexes Aufspaltungsmuster,  $\text{Cp-C}$ );  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.3 (s,  $^1J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 178.2 / 169.3 \text{ Hz}$ );  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -694 (t,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 176 \text{ Hz}$ ); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  1051.2  $[2 \cdot \text{fc}^{1,2} + \text{Na}]^+$ , 553.1  $[\text{fc}^{1,2} + \text{K}]^+$ , 537  $[\text{fc}^{1,2} + \text{Na}]^+$ , 515.1  $[\text{fc}^{1,2} + \text{H}]^+$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1206  $\text{cm}^{-1}$ .

4.8.7 Darstellung von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  (43)

$\text{fc}^{1,1'}$  (749 mg, 1.45 mmol) wurde in Toluol (1.5 mL) bei Raumtemperatur gelöst,  $\text{SnCl}_2$  (276 mg, 1.45 mmol) wurde unter Rühren zugeben und das Reaktionsgemisch wurde 15 min gerührt bis das  $\text{SnCl}_2$  gelöst war. Nach 48 h Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurden orangefarbene Kristalle des

Komplexes  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_2]_n$  aus der Reaktionslösung isoliert (326 mg, 0.46 mmol, 32%).

**Schmp.:** 110 – 114  $^\circ\text{C}$ ; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$  (703.92): Berechnet: C 37.54%; H 5.15%. Gefunden: C 37.3%; H 5.2%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.15, 1.18 (dd, 24H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.59 / 6.95$  Hz), 4.56 (s, 4H, Cp-H), 4.81 (s, 4H, Cp-H), 4.91 (m, 4H, Cp-H,  $\text{OCHCH}_3$ );  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 24.31 / 24.37 (s,  $\text{OCHCH}_3$ ), 73.5 (s,  $\text{OCHCH}_3$ ), 74.5 (komplexes Aufspaltungsmuster), 75.1 (komplexes Aufspaltungsmuster);  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.6 (s, breit);  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (112 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  – 243 (s, breit); **ESI-MS**, positive Modus:  $m/z$  1051  $[2 \cdot \text{fc}^{1,1'} + \text{Na}]^+$ , 739  $[\text{M} + \text{Cl}]^+$ , 669  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 534  $[\text{fc}^{1,1'} + \text{H}_3\text{O}]^+$ , 514  $[\text{fc}^{1,1'} + \text{H}]^+$ ; **IR:**  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1201\text{ cm}^{-1}$ .

4.8.8 Darstellung von  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  (44)

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ THF}$   $\text{SnCl}_2$  (240 mg, 0.59 mmol) wurde zu einer Lösung aus  $\text{fc}^{1,1'}$  (300 mg, 0.58 mmol) in THF (2 mL) und Toluol (0.5 mL) bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 1 h gerührt bis das  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ THF}$  gelöst war. Nach 24 h wurde der Komplex  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$  in Form orangefarbener Kristalle aus der

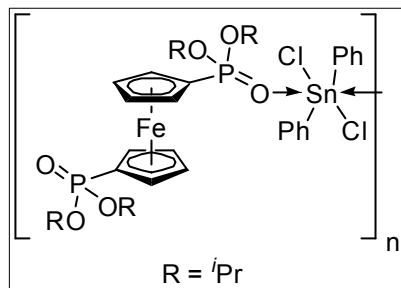
Reaktionslösung isoliert (386 mg, 0.49 mmol, 86%).

**Schmp.:** Zersetzung bei 230  $^\circ\text{C}$ ; **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$  (774.83): Berechnet: C 34.10%; H 4.68%. Gefunden: C 34.3%; H 4.6%;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.39, 1.45 (dd, 24H,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.12$  Hz), 4.62 (s, 4H, Cp-H), 4.89 (s, 4H, Cp-H), 5.22 (m, 4H, Cp-H,  $\text{OCHCH}_3$ );  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.7 (t,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.8$  Hz), 66.2 (d, Cp- $\text{C}_{ipso}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 230$  Hz), 73.3 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.4$  Hz), 74.3 (d, Cp-C,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.2$  Hz), 75.2 (d,  $\text{OCHCH}_3$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.7$  Hz);  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

(121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.0 (s,  $^1J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 216 / 207$  Hz);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -707 (t,  $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 215$  Hz); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  739  $[\mathbf{3}-\text{Cl}]^+$ , 534  $[\mathbf{fc}^{1,1'}+\text{H}_3\text{O}]^+$ , 514  $[\mathbf{fc}^{1,1'}+\text{H}]^+$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1208  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.8.9 Darstellung von $[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$ (45)



$\mathbf{fc}^{1,1'}$  (445 mg, 0.86 mmol) wurde in Toluol (2 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) bei Raumtemperatur gelöst,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (297 mg, 0.86 mmol) wurde unter Rühren zugeben und das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt bis das  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  gelöst war. Nach 24 h wurden orangefarbene Kristalle des Komplexes

$[\{(\mathbf{fc}^{1,1'})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2\}_n]$  aus der Reaktionslösung isoliert (680 mg, 0.79 mmol, 92%).

**Schmp.:** 140 – 142 °C. **Elementaranalyse** für  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$  (858.13): Berechnet: C 47.59%; H 5.40%. Gefunden: C 47.3%; H 5.3%;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.27 (s, 24H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 4.62 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, Cp-H), 4.65 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H,  $\text{OCHCH}_3$ ), 7.47 (m, 6H,  $H_m\text{-Ph}$ ,  $H_p\text{-Ph}$ ), 7.88 (m,  $H_o\text{-Ph}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 97.7 / 85.6$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.7 (s,  $\text{OCHCH}_3$ ), 71.0 (s,  $\text{OCHCH}_3$ ), 72.7 (s, Cp-C), 73.9 (s, Cp-C), 128.5 (s,  $C_m\text{-Ph}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 94.1$  Hz), 130.0 (s,  $C_p\text{-Ph}$ ,  $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18.0$  Hz), 134.9 (s,  $C_o\text{-Ph}$ ,  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 64.3$  Hz), 143.3 (s,  $C_r\text{-Ph}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.3 (s, breit);  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -162 (s, breit); **ESI-MS**, positiver Modus:  $m/z$  537  $[\mathbf{fc}^{1,1'}+\text{Na}]^+$ , 534  $[\mathbf{fc}^{1,1'}+\text{H}_3\text{O}]^+$ ; **IR**:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1213  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

### 4.9 Daten der Kristallstrukturanalyse

**Tabelle 4:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen **33** – **35**.

Verbindung	33	34	35
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> CoFeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Zn
Molekulargewicht [g/mol]	641.05	644.13	650.57
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.13 x 0.07	0.26 x 0.20 x 0.16	0.20 x 0.18 x 0.03
a [Å]	10.0127(4)	9.9519(4)	9.9475(5)
b [Å]	20.9600(10)	20.7297(8)	20.7260(10)
c [Å]	13.7492(6)	13.6884(5)	13.7085(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.184(4)	91.731(4)	91.723(5)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2883.4(2)	2822.63(19)	2825.0(3)
Z	4	4	4
ρ <sub>ber.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1.477	1.516	1.530
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.335	1.438	1.699
F(000)	1328	1332	
θ Intervall [°]	2.26 bis 25.50	2.27 bis 25.50	2.27 bis 25.50
Index Intervall	-12 ≤ h ≤ 12 -25 ≤ k ≤ 25 -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 12 -25 ≤ k ≤ 24 -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 11 -23 ≤ k ≤ 25 -14 ≤ l ≤ 16
Anzahl gesammelter Reflexe	43658	16850	13099
Vollständigkeit von θ <sub>max</sub> [%]	100	100.0	100.0
Unabhängige Reflexe / R <sub>int.</sub>	5358 / 0.0614	5250 / 0.0388	5252 / 0.0459
Anzahl der verfeinerten Parameter	335	335	315
GooF(F <sup>2</sup> )	1.019	0.848	0.750
R <sub>1</sub> (F) [I > 2σ(I)]	0.0309	0.0277	0.0300
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0687	0.0528	0.0472
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.376 und -0.282	0.348 und -0.315	0.388 und -0.339

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

**Tabelle 5:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen **36**, **38** und **41**.

Verbindung	36	38	41
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>5</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Zn	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	641.05	769.94	901.69
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.46 x 0.05	0.50 x 0.37 x 0.12	0.60 x 0.50 x 0.14
<i>a</i> [Å]	10.5559(6)	9.5318(4)	9.5270(7)
<i>b</i> [Å]	11.4239(7)	10.0594(4)	12.0733(9)
<i>c</i> [Å]	13.4675(7)	18.4707(6)	14.1557(10)
$\alpha$ [°]	78.270(5)	98.126(3)	82.518(2)
$\beta$ [°]	89.347(4)	94.035(3)	84.006(2)
$\gamma$ [°]	64.100(6)	108.056(4)	74.778(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1424.87(16)	1654.61(11)	1553.5(2)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{ber.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.494	1.545	1.928
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.351	1.697	3.503
F(000)	664	788	860
$\theta$ Intervall [°]	2.153 bis 29.251	2.16 bis 25.50	2.22 bis 25.50
Index Intervall	-13<= <i>h</i> <=14 -15<= <i>k</i> <=15 -17<= <i>l</i> <=18	-11<= <i>h</i> <=11 -12<= <i>k</i> <=12 -22<= <i>l</i> <=22	-16<= <i>h</i> <=16 -24<= <i>k</i> <=24 -25<= <i>l</i> <=25
Anzahl gesammelter Reflexe	24816	22195	64591
Vollständigkeit von $\theta_{max}$ [%]	100	100.0	99.2
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>Int.</sub>	6873 / 0.0458	6159 / 0.0322	10579 / 0.0453
Anzahl der verfeinerten Parameter	315	343	625
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.098	0.977	0.820
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0414	0.0257	0.0289
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1225	0.0598	0.0955
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.500 und -0.752	0.502 und -0.449	0.455 und -0.467

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

**Tabelle 6:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von den Verbindungen **42** – **44**.

Verbindung	42	43	44
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sn	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sn	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht [g/mol]	774.79	703.89	774.79
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	C2/c
Kristallgröße [mm]	0.12 x 0.09 x 0.05	0.25 x 0.12 x 0.07	0.60 x 0.50 x 0.14
<i>a</i> [Å]	11.0196(14)	9.9339(4)	16.0702(8)
<i>b</i> [Å]	14.4958(15)	11.3880(5)	11.6468(6)
<i>c</i> [Å]	20.709(2)	13.2500 (6)	16.7087(8)
$\alpha$ [°]	90	77.149(4)	90
$\beta$ [°]	102.509(12)	86.563(4)	105.937(5)
$\gamma$ [°]	90	80.332(4)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3229.5(6)	1440.24(11)	3007.1(3)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.593	1.623	1.711
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.685	1.701	1.809
F(000)	1560	712	1560
$\theta$ Intervall [°]	2.33 bis 25.50	2.16 bis 25.50	2.19 bis 25.49
Index Intervall	-13<= <i>h</i> <=12 -17<= <i>k</i> <=17 -24<= <i>l</i> <=25	-12<= <i>h</i> <=12 -13<= <i>k</i> <=13 -16<= <i>l</i> <=16	-19<= <i>h</i> <=19 -13<= <i>k</i> <=14 -19<= <i>l</i> <=20
Anzahl gesammelter Reflexe	22078	21959	9408
Vollständigkeit von $\theta_{\text{max}}$ [%]	100	99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	6006 / 0.1152	5352/ 0.0412	2794 / 0.0343
Anzahl der verfeinerten Parameter	333	345	164
GooF(F <sup>2</sup> )	0.917	1.450	0.921
<i>R</i> <sub>1</sub> (F) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0546	0.0432	0.0215
<i>wR</i> <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0820	0.1122	0.0430
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.763 und -0.712	2.912 und -0.646	0.424 und -0.353

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe

**Tabelle 7:** Kristalldaten und Daten der Strukturbestimmung von der Verbindung **45**.

Verbindung	45
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht [g/mol]	858.09
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.18 x 0.17
<i>a</i> [Å]	9.7280(5)
<i>b</i> [Å]	19.0496(7)
<i>c</i> [Å]	20.8007(9)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	99.877(4)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3797.5(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{ber.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.501
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.305
F(000)	1752
$\theta$ Intervall [°]	2.14 bis 25.50
Index Intervall	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Anzahl gesammelter Reflexe	22173
Vollständigkeit von $\theta_{max}$ [%]	100
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	7059 / 0.0398
Anzahl der verfeinerten Parameter	423
GooF( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.818
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0325
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1024
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å <sup>3</sup> ]	0.554 und -0.362

##### 4.10 Literaturverzeichnis

- [1] a) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH Weinheim, Detuschland **1995**. b) Long, N. J. *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford, **1998**. c) Štepnička, P. *Ferrocene Ligands, Materials and Biomolecules*, Wiley, Chichester **2008**. d) Dai, L.-X.; Hou, X.-L. *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**. e) Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101–3118. f) Guiry, P. J.; Saunders, C. P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497–537. g) Arrayas, R. G.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715. h) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313–328.
- [2] a) Butt, N. A.; Liu, D.; Zhang, W. *Synlett* **2014**, *25*, 615–630. b) Toma, S.; Csizmadiova, J.; Meciarova, M.; Sebesta, R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16557–16579.
- [3] a) Hayashi, T.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4405–4408. b) Hayashi, T.; Tamao, K.; Katsuro, Y.; Nakae, I.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1871–1874. c) Hayashi, T.; Tajika, M.; Tamao K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3718–3719.
- [4] Togni, A.; Breutel, C.; Schnyder, A.; Spindler, F.; Landert, H.; Tijani, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066.
- [5] a) Magerlein, W.; Indolese, A. F.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2856–2859. b) Magerlein, W.; Indolese, A. F.; Beller, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 30–40.
- [6] Abbenhuis, H. C. L.; Burckhardt, U.; Gramlich, V.; Koellner, C.; Pregosin, P. S.; Salzmann, R.; Togni, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 759–766.
- [7] Roy, A. H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8704–8705.
- [8] Richards, C. J.; Damalidis, T.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B. *Synlett* **1995**, 74–76.
- [9] a) Sammakia, T.; Latham, H. A.; Schaad, D. R. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10–11. b) Sammakia, T.; Stangeland, E. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6104–6105.

- [10] a) Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Synlett* **1995**, 79–81. b) Nishibayashi, Y.; Takei, I.; Uemura, S.; Hidai, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2291–2293.
- [11] Richards, C. J.; Hibbs D. E.; Hursthouse, M. B. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3745–3748.
- [12] Lu, S.-M.; Han, X.-W.; Zhou, Y.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 909–912.
- [13] Bishop, J. J.; Davison, A.; Katcher, M. L.; Lichtenberg, D. W.; Merrill, R. E.; Smart, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241–249.
- [14] a) Chien S. W.; Hor, T. S. A. *The Coordination and Homogeneous Catalytic Chemistry of 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene and its Chalcogenide Derivatives*, in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, England, **2008**, 3–116. b) Gan, K. S.; Hor, T. S. A. *1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocene-Coordination Chemistry, Organic Synthesis and Catalysis*, in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. Togni, A.; Hayashi, T. VCH, Weinheim, Deutschland, **1995**, 3–104. c) Bandoli G.; Dolmella, A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 161–196.
- [15] Fihri, A.; Meunier, P.; Hierso, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017–2055.
- [16] Swartz, B. D.; Nataro, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 2447–2451.
- [17] Henderson, W.; Alley, S. R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 181–190.
- [18] Alley, S. R.; Henderson, W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 216–229.
- [19] Jung, L. Y.; Tsai, S. H.; Hong, F. E. *Organometallics* **2009**, *28*, 6044–6053.
- [20] Nienhaus, R. *Dissertation* **2016**, Technische Universität Dortmund.
- [21] Oms, O.; Maurel, F.; Carre, F.; Le Bideau, J.; Vioux, A.; Leclercq, D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2654–2661.
- [22] Rao, S.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. *Dalton Trans* **2013**, *42*, 11695–11708.
- [23] Cotton, F. Albert; Luck, Rudy L.; Son, Kyung-Ae *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *184*, 177–184.
- [24] Menu, M.-J; Simard, M.; Beauchamp, A. L.; König, H.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Klein, H.-F. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1697–1699.

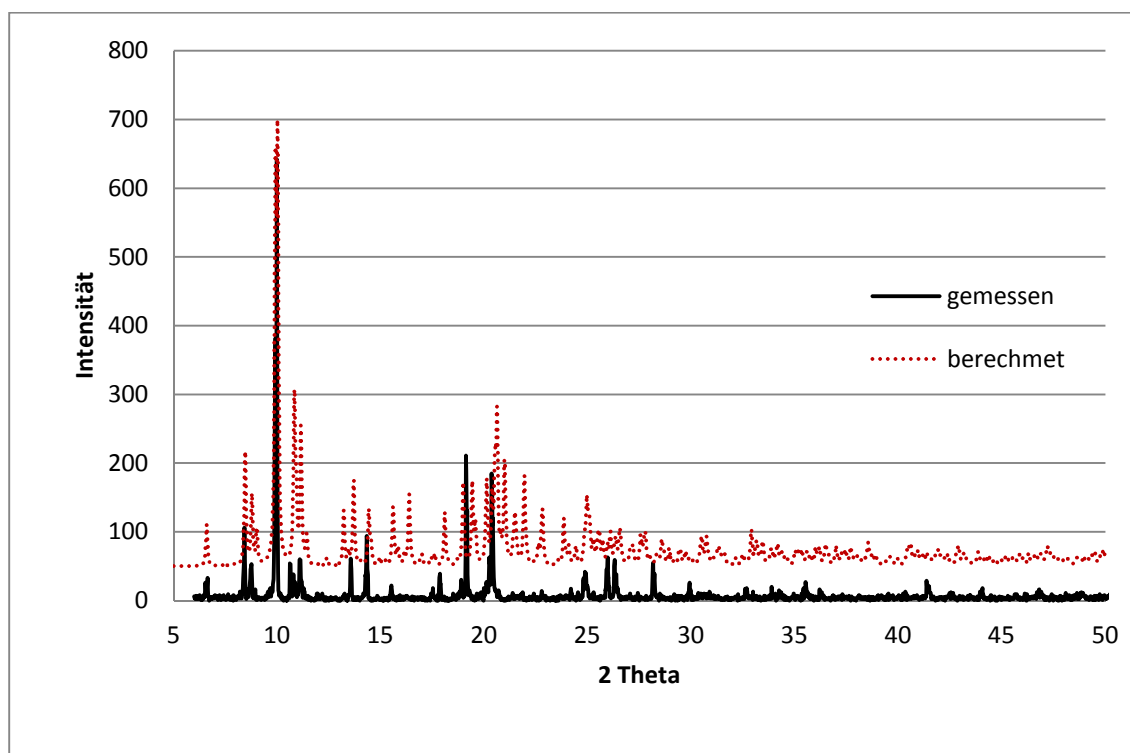
- [25] Cotton, S. A.; Fawcett, J.; Franckevicius, V. *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 38–41.
- [26] Kosky, C. A.; Gayda, J. P.; Gibson, J. F.; Jones, S. F.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3173–3179.
- [27] Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reves, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832–2838.
- [28] Li, C.; Pattacini, R.; Braunstein, P. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4337–4345.
- [29] Bou-Moreno, R.; Cotton, S. A.; Hunter, V.; Leonard, K.; Platt, A. W. G.; Raithby, P. R.; Schiffers, S. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2832 – 2836.
- [30] Poat, J. C.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1036–1038.
- [31] Zhang, W.; Andy, H. T. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10725–10730.
- [32] Buckley-Dhoot, E.; Fawcett, J.; Kresinski, R. A.; Platt, A. W. G. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1497–1503.
- [33] Spichal, Z.; Hegrova, B.; Moravec, Z.; Pinkas, J.; Necas, M. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1620–1627.
- [34] a) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016–6041. b) Nava, M.; Reed, C. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800. c) Müller, T. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215. d) West, R.; Moser, D. F.; Guzei, I. A.; Lee, G.-H.; Naka, A.; Li, W.; Zabula, A.; Bukalov, S.; Leites, L. *Organometallics* **2006**, *25*, 2709–2711. e) Jutzi, P.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990. f) Krummenacher, I.; Oswald, C.; Rügger, H.; Breher, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2354–2361.
- [35] a) Willey, G. R.; Somasundaram, U.; Aris, D. R.; Errington, W. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 191–195. b) Adley, A. D.; Bird, P. H.; Fraser, A. R.; Onyszchuk, M. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1402–1409. c) Ejfler, J.; Szafert, S.; Jiao, H.; Sobota, P. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 803–805. d) Cheng, F.; Davis, M. F.; Hector, A. L.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M.; Zhang, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2488–2495. e) Cheng, F.; Davis, M. F.; Hector,

- A. L.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M.; Zhang, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4897–4905.
- [36] Schäfer, A.; Saak, W.; Haase, D.; Müller, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3945–3950.
- [37] a) Macdonald, C. L.; Bandyopadhyay, R.; Cooper, B. F. T.; Friedl, W. W.; Rossini, A. J.; Schurko, R. W.; Eichhorn, S. H.; Herber, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4332–4345. b) Schäfer, A.; Winter, F.; Saak, W.; Haase, D.; Pöttgen, R.; Müller, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10979–10984. c) Ayers, A. E.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3259–3268. d) Khan, S.; Gopakumar, G.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5755–5758. e) Akkari, A.; Byrne, J. C.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190–198. f) Weicker, S. A.; Dube, J. W.; Ragogna, P. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 6681–6689. g) Power, P. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372. h) Dias, H. V. R.; Wang, Z.; Jin, W. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 67–86. i) Braunschweig, H.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1156–1158. j) Saur, I.; Garcia Alonso, S.; Barrau, J. *J. Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 414–428. k) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399. l) Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767.
- [38] a) Willey, G. R.; Somasundaram, U.; Aris, D. R.; Errington, W. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 191–195. b) Ejfler, J.; Szafert, S.; Jiao, H.; Sobota, P. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 803–805. c) Cheng, F.; Davis, M. F.; Hector, A. L.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M.; Zhang, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2488–2495. d) Swamy, V. S. V. S. N.; Pal, S.; Khan, S.; Sen, S. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12903–12923.
- [39] Objartel, I.; Ott, H.; Stalke, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2373–2379.
- [40] Singh, S. P.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Stalke, D.; Demers, J. P.; Lange, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998–5003.
- [41] Bouška, M.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 1995–1999.

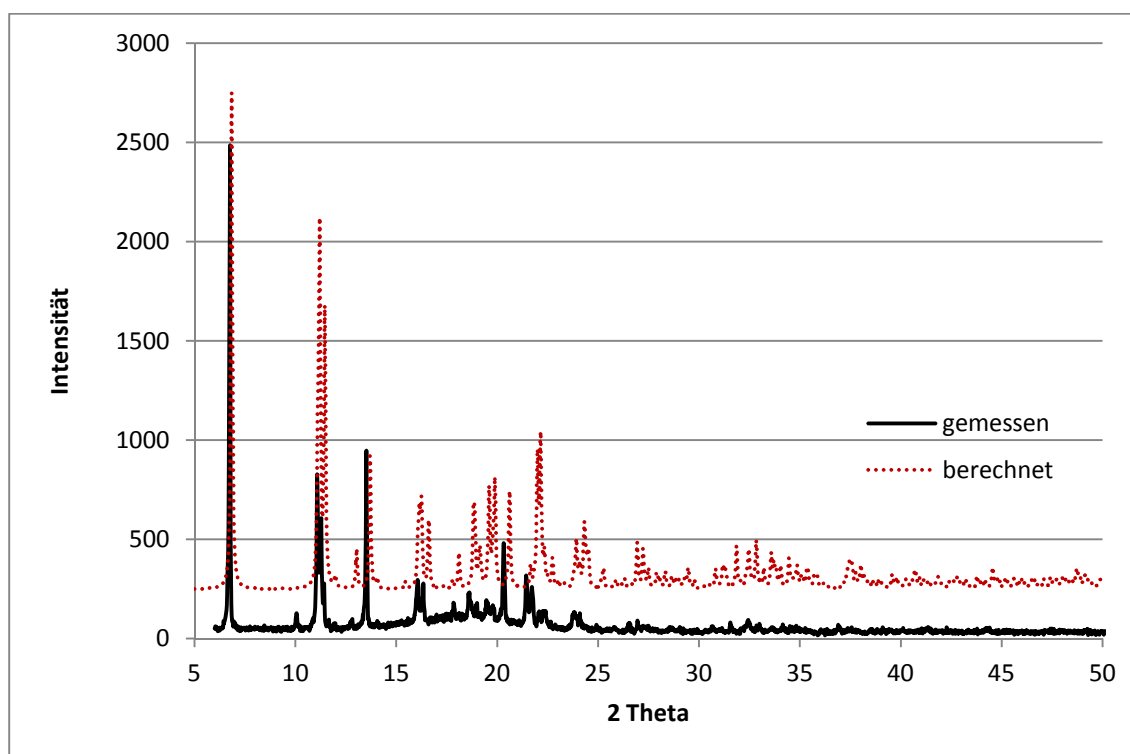
- [42] Gurnani, C.; Hector, A. L.; Jager, E.; Levason, W.; Pugh, D.; Reid, G. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8364–8374.
- [43] Drew, M. G. B.; Nicholson, D. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1543–1550.
- [44] Bandyopadhyay, R.; Cooper, B. F. T.; Rossini, A. J.; Schurko, R. W.; Macdonald, C. L. B. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1012–1018.
- [45] Avery, J. C.; Hanson, M. A.; Herber, R. H.; Bladek, K. J.; Rupar, P. A.; Nowik, I.; Huang, Y.; Baines, K. M. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7306–7316.
- [46] Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Fish, B. M. *Organometallics* **2006**, 25, 4170–4178.
- [47] Fugami, K.; Hirunuma, Y.; Nishikata, T.; Koyama, D.; Kameyama, M.; Kosugi, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 567–569.
- [48] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [49] Sanhoury, M. A. M. K.; Ben Dhia, M. T.; Essalah, K.; Guesmi, A.; Khaddar, M. R. *Polyhedron* **2008**, 27, 1754–1760.
- [50] Davis, M. F.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M. *Polyhedron* **2006**, 25, 930–936.
- [51] Davis, M. F.; Levason, W.; Reid, G.; Webster, M. *Polyhedron* **2006**, 25, 930–936.
- [52] Sanhoury, M. A. K.; Dhia, M. T. B.; Khaddar, M. R. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 3763–3768.
- [53] Yamin, B. M.; bin Shawkataly, O.; Fun, H.-K.; Sivakumar, K. *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1966–1968.
- [54] Branden, C. I.; *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 759–168.
- [55] Grigoriev, E. V.; Yashina, N. S.; Prischenko, A. A.; Livantsov, M. V.; Petrosyan, V. S.; Massa, W.; Harms, K.; Wocadlo, S.; Pellerito, L. *Appl. Organometal. Chem.* **1995**, 9, 11–22.
- [56] Lorberth, J.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Yashina, N. S.; Grigor'ev, E. V.; Petrosyan, W. S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 163–166.
- [57] Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Barros, F. J.; Garcia, A.; Sanchez, Gonzalez, A. S.; Sordo, J.; Zukerman-Schpector, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 209–216.

- [58] Ling, G.; Koura, N. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1997**, *65*, 149–153.
- [59] Kolotii, A.; Delimarskii, Y. K. *Zhurn. Neorg. Khim.* **1963**, *8*, 163–166.
- [60] Pool, D.; Youngs, L. K.; Williams, R. J.; Rogers, J. W. *Anal. Chim. Acta* **1977**, *92*, 361–368.
- [61] Saveant, J. M. *Adv. Phys. Org. Chem.* **2000**, *35*, 117–192.
- [62] Saveant, J. M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2006**.
- [63] Amatore, C. *Organic Electrochemistry*, H. Lund, O. Hammerich (Eds.), 4th Ed., Marcel Dekker, NY, **2001**, 49.
- [64] Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572.
- [65] *Lange's Handbook of Chemistry*, Ed. Dean, J.A. 15th Ed, McGraw-Hill, Inc. New York, **1999**, 8.136.
- [66] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic chemistry* 2nd ed. Freeman, W.H. **1994**, 818.
- [67] Luo, Y. R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRC Press, **2007**, 473.
- [68] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, **1994**.
- [69] Amarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.

### 4.11 Anhang

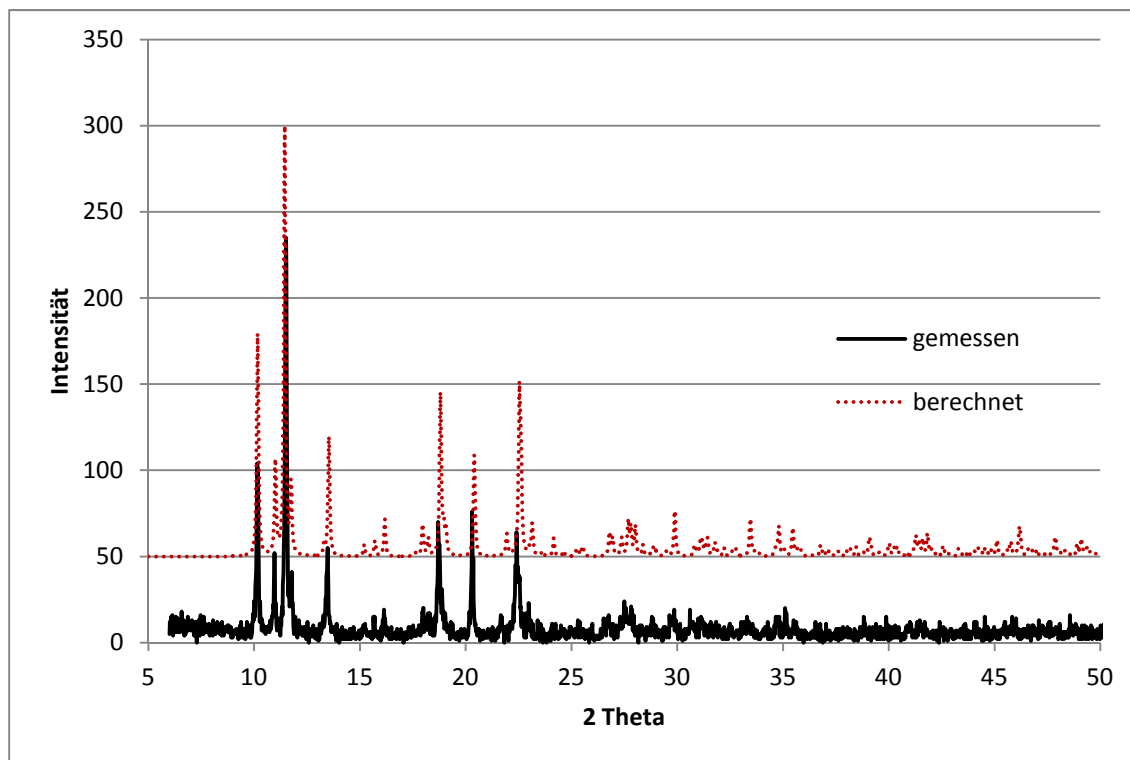


Anhang 1: Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[(fc^{1,2})_2SnCl][SnCl_3]$ , 41.



Anhang 2: Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[(fc^{1,1'})_nSnCl_2]_n$ , 43.

#### 4. Zweifach Phosphor(V)-substituierte Ferrocenliganden und ihre Komplexe



Anhang 3: Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[(\text{fc}^{1,1'})\text{SnCl}_4]$ , 44.

## Lebenslauf

Dipl.-Chem. Matthias Gawron

Geboren am 11. November 1983 in Piekar, Oberschlesien

Ledig

### Beruf

---

08.2016 – dato      **Wall Chemie GmbH**, Kempen – Chemiker  
- Forschung und Entwicklung im Bereich Tenside und Emulgatoren

### Weiterbildung

---

**LVQ Weiterbildung gGmbH**, Mülheim an der Ruhr

02.2016      Qualitätsbeauftragter (TÜV)

03.2016      Qualitätsmanager (TÜV),  
Arbeitsschutz für Führungskräfte (LVQ)

04.2016      Qualitätsauditor (TÜV)

05.2016      Umweltbetriebsprüfer (LVQ)

### Promotion

---

11.2010 – 12.2015      **Technische Universität Dortmund** –  
wissenschaftlicher Angestellter

Forschung am Lehrstuhl Anorganische Chemie II  
(Prof. Dr. Klaus Jurkschat) zum Themengebiet:  
*„Neue Phosphor-Substituierte Ferrocene als Liganden in der  
Organoelement- und Komplexchemie“*

### Studium

---

10.2004 – 09.2010      **Technische Universität Dortmund** – Diplom-Chemiker  
(12 Semester, Abschlussnote: 1.3 ; Gesamtnote: 2,0)

Thema der Diplomarbeit: *„Phosphor-Substituierte Ferrocene als  
Liganden in der Organoelementchemie der 4. Hauptgruppe“*

### Studienbezogene Praxiserfahrung

---

06.2009 – 07.2010      Studentische Hilfskraft an der **Fakultät Bio- und  
Chemieingenieurwesen** der Technischen Universität Dortmund,  
Lehrstuhl Technische Chemie A (Prof. Dr. Arno Behr)

## **Engagement & Nebentätigkeit**

---

2001 – 2007      Übungsgruppenleiter und Kampfrichter bei der Sport-UNION-  
Annen in Witten, Abt. Leichtathletik

## **Schule & Zivildienst**

---

07.2003 – 04.2004      Zivildienst beim Arbeiter-Samariter-Bund Kreisverband Witten e.V.

08.1994 – 06.2003      Albert-Martmöller-Gymnasium, Witten  
**Allgemeine Hochschulreife** (Note: 2,8)

## **Kenntnisse & Fähigkeiten**

---

**Sprachen:**              Englisch: fließend  
                                 Polnisch: gut  
                                 Spanisch: Grundkenntinisse

**EDV:**                    Sehr gute Kenntnisse in Word, Excel und Powerpoint  
                                 Sehr gute Kenntnisse in der Literatur-/ Internetrecherche  
                                 Umgang mit Microsoft Dynamics NAV und ELOoffice 9.0

## **Persönliche Interessen**

---

Klettern, Film & Fotografie (Architektur & Natur), Ultimate  
Frisbee, Naturwissenschaften (Pflanzenwelt & Biologie), Spanien

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Matthias Gawron