

**NEUE METALLOORGANISCHE DERIVATE
FUNKTIONALISierter FERROCENE
UND
RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZU VERZWILLINGUNG UND PSEUDOSYMMETRIE**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von
M. Sc. Christina Dietz

Tag der mündlichen Prüfung 28.11.2014

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Iris M. Oppel

Drittgutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2009 bis September 2014 im Arbeitskreis von Herrn **PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT** am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Mein Dank gilt ganz besonders Herrn **PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT** für die interessante Themenstellung, seine Betreuung und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Zudem möchte ich ihm für zahlreiche Möglichkeiten des wissenschaftlichen Austausches auf Fachtagungen und Workshops danken.

Frau **PROF. DR. IRIS M. OPPEL** und Herrn **PROF. DR. CHRISTIAN NÄTHER** möchte ich herzlich für die Übernahme des Koreferates danken.

Beim Gelingen dieser Arbeit haben mich viele Menschen auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt und bestärkt.

Als erstes möchte ich mich bei PROF. DR. VIATCHESLAV JOUIKOV für die DFT-Rechnungen und seine Diskussionsbereitschaft über die Ergebnisse bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen (BENJAMIN KISSEL, SYLVIA MARZIAN, MARKUS HÜFFNER) für die Aufnahme der NMR-Spektren, der ESI-MS-Spektren und der CHN-Elementaranalysen.

Nicht versäumen will ich, mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Anorganische Chemie II für die herzliche Aufnahme und die stets hilfreichen Diskussionen zu bedanken. Bei den Auszubildenden HANNAH KOPPETZ und DENNIS KONANOW möchte ich mich für die Unterstützung im Labor bedanken.

Den Kollegen DR. THOMAS ZÖLLER und MICHAEL LUTTER gilt mein Dank für die Verstärkung im Bewältigen der Auftragscheine für die Röntgenstrukturanalyse.

Ein spezieller Dank geht an DR. STEFAN KRABBE, ANNA M. WERNER und DR. RÜDIGER W. SEIDEL für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Partner DR. STEFAN KRABBE, der mich motiviert und wenn nötig abgelenkt hat. Er hat es stets geschafft mir ein Lächeln in mein Gesicht zurück zu zaubern.

Meiner Familie, besonders meinen Eltern BEATE-MARIA und HANS-ULRICH DIETZ, möchte ich für ihre Unterstützung und Ermutigung während des Studiums und der Promotion ganz herzlich danken.

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.“

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

I	Neue metallorganische Derivate funktionalisierter Ferrocene	1
1	Einleitung	3
2	Chirale, Ferrocen-basierte P(O)-Liganden, ihre Metallierung und Funktionalisierung	7
2.1	Darstellung und Charakterisierung von (<i>R,R</i>)- 1 und (<i>S,S</i>)- 1 des P(O)(<i>DMCDA</i>)-Liganden	7
2.2	(<i>R,R</i>)- 1 als Ligand in der Koordinationschemie	10
2.3	Metallierung von (<i>R,R</i>)- 1 und (<i>S,S</i>)- 1	12
2.4	DFT-Rechnungen zur Selektivität der Metallierung von (<i>R,R</i>)- 1	17
2.5	Nebenprodukt der Metallierung von (<i>R,R</i>)- 1 mit Triphenylzinnchlorid und weitere Funktionalisierung	21
2.6	P(O)(<i>DMCDA</i>)-basierte Organozinn(IV)halogenido-Derivate	25
2.7	P(O)(<i>DMCDA</i>)-basierte kationische Organozinn(IV)-Derivate	31
3	Ein achiraler, Ferrocen-basierter P(O)-Ligand, seine Metallierung und Funktionalisierung	39
3.1	Darstellung und Charakterisierung des P(O)(NMe ₂) ₂ -Liganden 14	39
3.2	Metallierung von 14	40
3.3	P(O)(NMe ₂) ₂ -basierte Organozinn(IV)iodido-Derivate	42
3.4	P(O)(NMe ₂) ₂ -basiertes Organozinn(IV)triflat-Derivat	45
4	Zusammenfassung und Ausblick	49
5	Experimentelles	53
5.1	Allgemeines	53
5.1.1	Anmerkungen	54
5.2	FcP(O)(<i>DMCDA</i>)	54
5.2.1	Darstellung von (<i>R,R</i>)-FcP(O)(<i>DMCDA</i>) [(<i>R,R</i>)- 1]	54
5.2.2	Darstellung von (<i>R,R,R_p</i>)-FcP(O)(<i>DMCDA</i>)·SnPh ₃ Cl [(<i>R,R</i>)- 2]	55
5.2.3	Darstellung von (<i>R,R,R_p</i>)-FcP(O)(<i>DMCDA</i>)SnPh ₃ [(<i>R,R,R_p</i>)- 3]	56
5.2.4	Darstellung von (<i>R,R,R_p</i>)-FcP(O)(<i>DMCDA</i>)SnMe ₃ [(<i>R,R,R_p</i>)- 4]	57

5.2.5	Darstellung von (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh ₂ I-2-P(O)(DMCDA)-1'-SnPh ₃ [(R,R,R _p)-5]	58
5.2.6	Darstellung von (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh ₂ I-2-P(O)(DMCDA)-1'-SnPh ₃ [(R,R,R _p)-6]	59
5.2.7	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh ₂ I [(R,R,R _p)-7]	60
5.2.8	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPhI ₂ [(R,R,R _p)-8]	61
5.2.9	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnI ₃ [(R,R,R _p)-9]	62
5.2.10	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnMe ₂ I [(R,R,R _p)-10]	62
5.2.11	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh ₂ F [(R,R,R _p)-11]	63
5.2.12	Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh ₂ OTf [(R,R,R _p)-12]	64
5.2.13	Reaktion von Verbindung (R,R,R_p) -12 mit DMAP (NMR-Experiment)	66
5.2.14	Darstellung von [(R,R,R _p)-FcP(O)(DMCDA)SnPh ₂ OPH ₃][OTf] [(R,R,R _p)-13]	66
5.3	FcP(O)(NMe ₂) ₂	67
5.3.1	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ [14]	67
5.3.2	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ SnPh ₃ [15]	68
5.3.3	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ SnPh ₂ I [16]	69
5.3.4	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ SnPhI ₂ [17]	69
5.3.5	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ SnI ₃ [18]	70
5.3.6	Darstellung von FcP(O)(NMe ₂) ₂ SnPh ₂ OTf [19]	71
5.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen 1 bis 19	72
5.5	DFT-Rechnungen	73

Literaturverzeichnis I	74
-------------------------------	-----------

II Röntgenkristallographische Untersuchungen zu Verzwilligung und Pseudosymmetrie **83**

6 Verzwilligung und Pseudosymmetrie	85
6.1 Verzwilligung	85
6.1.1 Inversionszwilling von Ferrocenylphenylphosphinsäureisopropylester [20]	86
6.1.2 Nicht-meroedrischer Zwilling von 1,5-Di(<i>N</i> -dimethylaminopropyl)-1,5-diphenyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,6-dioxa-3,7-disila-1,5-distannacycloctan [21]	87
6.2 Pseudosymmetrie	90
6.2.1 Nicht-kristallographisches Inversionszentrum von 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5- <i>tert</i> butyl-2-ethylbenzol [22]	90
6.2.2 Ist eine Gleitspiegelebene entlang der <i>c</i> -Achse vorhanden?	91

6.2.3	Ist ein Inversionszentrum vorhanden?	94
6.3	Experimentelles zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung 20 bis 24	96
Literaturverzeichnis II		97
A	DFT-berechnete Parameter	99
B	Daten der Kristallstrukturanalyse	101
B.1	Kristallographische Daten aus Teil I	101
B.2	Kristallographische Daten aus Teil II	114
C	Verzeichnis der neuen Verbindungen	119

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R</i>)- 1 und (<i>S,S</i>)- 1	8
2.2	¹ H-NMR-Spektrum von (<i>R,R</i>)- 1 in CDCl ₃	9
2.3	NMR-Experimente der Verdünnungsreihe von (<i>R,R</i>)- 2	10
2.4	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R</i>)- 2 ·CH ₂ Cl ₂ und Überlagerung der pseudo-Polymorphe von (<i>R,R</i>)- 2	11
2.5	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 3a und (<i>S,S,S_p</i>)- 3a	16
2.6	Überlagerung von (<i>S,S,S_p</i>)- 3a und Molekül B von (<i>S,S,S_p</i>)- 3b ·0.5C ₄ H ₁₀ O	16
2.7	Schematisches Energie-Diagramm der pro- <i>R</i> - und pro- <i>S</i> -Konfiguration von (<i>R,R</i>)- 1 , sowie der Reaktionsweg der Metallierung über zwei diastereomere lithiierte Intermediate	19
2.8	Strukturen von (<i>R,R,S_p</i>)- 3' (links) und (<i>R,R,R_p</i>)- 3' (rechts) optimiert mit DFT B3LYP/DGDZPV//B3LYP/3-21G Berechnungen	20
2.9	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 5	23
2.10	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 6 ·C ₄ H ₁₀ O	24
2.11	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 7 und (<i>R,R,R_p</i>)- 8	26
2.12	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 9 ·0.5C ₃ H ₆ O und (<i>R,R,R_p</i>)- 10	27
2.13	Vergleich des intensivsten Massencusters in dem ESI-MS-Spektrum von (<i>R,R,R_p</i>)- 9 mit dem simulierten Massencuster des Zinnoxoclusters M	29
2.14	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (<i>R,R,R_p</i>)- 11 ·C ₃ H ₆ O	30
2.15	Ellipsoidenbild (30 %) von Molekül A und eine Überlagerung der beiden unabhängigen Moleküle A und B von (<i>R,R,R_p</i>)- 12 ·0.5CH ₃ CN	32
2.16	Eingeschlossene Torsionswinkel $\alpha(C_{(Cp)}-C_{(Cp)}-P-O)$ und eingeschlossener Winkel $\beta(Sn-C_{(Cp)}-C_{(Cp)})$	33
2.17	Ellipsoidenbild (30 %) von (<i>R,R,R_p</i>)- 13	34
2.18	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrums von (<i>R,R,R_p</i>)- 13 in CD ₂ Cl ₂ und CD ₃ CN	36
2.19	Ausschnitt des ³¹ P{ ¹ H}- und ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}-NMR-Spektrums von (<i>R,R,R_p</i>)- 12 und (<i>R,R,R_p</i>)- 12 ·DMAP in CD ₂ Cl ₂	37
3.1	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung 15	41
3.2	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung 16 und 18	43

3.3	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung 17	44
3.4	Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung 19	46
6.1	Polarisationsmikroskopisches Bild eines Kontaktzwillings (A), Penetrationszwillings (B) und eines optischen Einkristalls (C)	85
6.2	Schematische Darstellung und Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 20 von M. Gawron	87
6.3	Abbildung des reziproken Raumes mit den überlagerten Gittern der beiden Zwillingskomponenten von 21	88
6.4	Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 21 von S. Baba Haj	89
6.5	Schematische Darstellung und Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 22 von M. Wagner	90
6.6	Nicht-kristallographisches Inversionszentrum zwischen zwei symmetrie-äquivalenten Molekülen von Verbindung 22	91
6.7	Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 23 von A. Siakam Wendji	92
6.8	Superposition der beiden Ionenpaare aus 23	93
6.9	Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 24 von V. Abeyawarathan	94
6.10	Resultat der Überführung von $P1$ in $P\bar{1}$ von 24	95

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R) -2·CH ₂ Cl ₂ und (R,R) -2·2CHCl ₃	12
2.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 3a und (R,R,R_p) - 3b	15
2.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (S,S,S_p) - 3a und (S,S,S_p) - 3b ·0.5C ₄ H ₁₀ O	15
2.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der optimierten Strukturen (R,R,S_p) - 3' und (R,R,R_p) - 3' , sowie der Verbindung (R,R,R_p) - 3a	20
2.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 5 und (R,R,R_p) - 6 ·C ₄ H ₁₀ O	22
2.6	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 7 und (R,R,R_p) - 8	26
2.7	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 8 ·CH ₂ Cl ₂ und (R,R,R_p) - 8 ·CHCl ₃	27
2.8	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 9 ·0.5C ₃ H ₆ O, (R,R,R_p) - 10 und (R,R,R_p) - 11 ·C ₃ H ₆ O	28
2.9	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R,R_p) - 12 ·0.5CH ₃ CN und (R,R,R_p) - 13	33
3.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 15	41
3.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 16 , 17 und 18	44
3.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 19	46
6.1	Zuordnung der Reflexe zu den Zwillingsdomänen 1 und 2 von Verbindung 21	88
6.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Zwillingskomponenten von 21	89
6.3	Auslöschbedingungen von Verbindung 23	92
6.4	Vergleich der Gütefaktor in P_{21} und P_{21}/c von 23	93
A.1	Ausgewählte thermochemische Daten (bei 25 °C) der optimierten Strukturen (R,R,S_p) - 3' und (R,R,R_p) - 3'	99
A.2	NBO Ladungen der optimierten Strukturen (R,R,S_p) - 3' und (R,R,R_p) - 3'	99

B.1	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R</i>)- 1 und (<i>S,S</i>)- 1	102
B.2	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R</i>)- 2 ·CH ₂ Cl ₂ und (<i>R,R</i>)- 2 ·2CHCl ₃	103
B.3	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 3a und (<i>R,R,R_p</i>)- 3b . . .	104
B.4	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>S,S,S_p</i>)- 3a und (<i>S,S,S_p</i>)- 3b ·0.5C ₄ H ₁₀ O	105
B.5	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 5 und (<i>R,R,R_p</i>)- 6 ·C ₄ H ₁₀ O	106
B.6	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 7 und (<i>R,R,R_p</i>)- 8	107
B.7	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 8 ·CH ₂ Cl ₂ und (<i>R,R,R_p</i>)- 8 ·CHCl ₃	108
B.8	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 9 ·0.5C ₃ H ₆ O und (<i>R,R,R_p</i>)- 10	109
B.9	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 11 ·C ₃ H ₆ O und (<i>R,R,R_p</i>)- 12 ·0.5C ₂ H ₃ N	110
B.10	Kristall- und Verfeinerungsdaten von (<i>R,R,R_p</i>)- 13 und 15	111
B.11	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 16 und 17	112
B.12	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 18 und 19	113
B.13	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 20 und 22	115
B.14	Kristall- und Verfeinerungsdaten der Zwillingskomponenten 1 und 2 von 21	116
B.15	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 23 und 24	117

Abkürzungsverzeichnis

äq	Äquivalent
B3LYP	Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
C_V	Wärmekapazität
ΔG_f	Freie Gibbs Energie
ΔH_f	Freie Enthalpie
ΔS_f	Freie Entropie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGDZVP	DGauss double-zeta valence potential
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMCDA	(1,2)- N^1, N^2 -Dimethylcyclohexane-1,2-diamin
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
I	Intensität
<i>i</i>-Pr	<i>iso</i> -Propyl
nJ	Kopplungskonstante in Hz über n-Bindungen
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2-double-zeta
Me	Methyl
Mes	Mesithyl
μ	Absorptionskoeffizient
NBO	Natural bond orbital
NPA	Natural population analysis
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
OTf	Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
py	Pyridin

ROESY	Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy
RT	Raumtemperatur
σ	Standardabweichung
<i>t</i>-BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
ZK	Zwillingskomponente
ZPE	Zero-point energy

Teil I

Neue metallorganische Derivate funktionalisierter Ferrocene

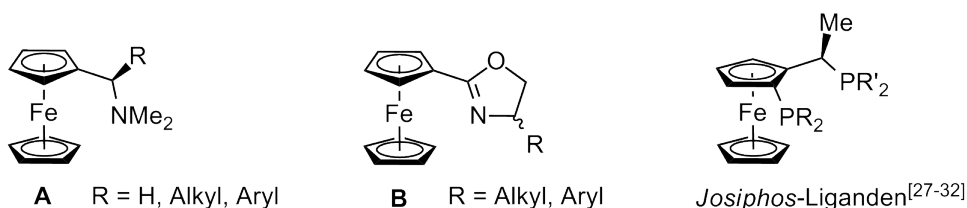
Kapitel 1

Einleitung

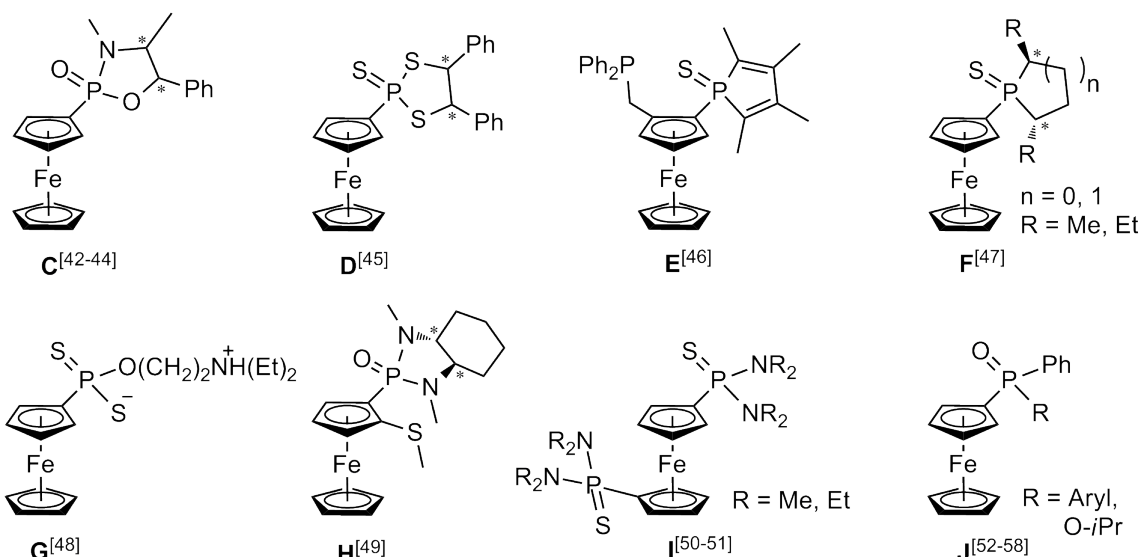
Ferrocen ist eine der spektakulärsten organometallischen Verbindungen seit seiner Entdeckung im Jahre 1951 von KEALY, PAUSON und MILLER [1, 2]. Es hat das Verständnis der chemischen Bindung und Struktur revolutioniert [3], sowie ein neues Feld der organometallischen Chemie aufgetan, welches sich von akademischen Grundlagen bis zu praktischen Anwendungen erstreckt [4, 5].

Eine wichtige Eigenschaft substituierter Ferrocene ist ihre planare Chiralität, welche diese Verbindungen zu attraktiven Kandidaten für maßgeschneiderte Katalysatoren in enantio- und diastereoselektiven Reaktionen macht [6–8]. Prominente Vertreter dieser Klasse sind die 1,2-disubstituierten Derivate, deren Darstellung üblicherweise ausgehend von monosubstituierten Ferrocen-Verbindungen über eine dirigierte *ortho*-Lithiierung verläuft [9–11].

Der wohl bekannteste Vertreter ist das 1970 von UGI beschriebene (*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin (Schema 1, Verbindung A, R = Methyl), welches in einer *ortho*-Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ein Diastereomerenverhältnis der Produkte von 96:4 erzielt [12–14]. Auch das achirale *N,N*-Dimethylferrocenylmethylamin (Schema 1, Verbindung A, R = H) kann unter Zugabe von *i*-Propyllithium und einem chiralen Hilfsreagenz mit einem Enantiomerenverhältnis >99:1 in *ortho*-Position deprotoniert werden [15]. Ausgehend von dieser stereoselektiven Lithiierung wurden von Verbindung A zahlreiche chirale Ferrocenylphosphane und Metallkomplexe dargestellt [16–26]. Dazu gehören auch die sogenannten *Josiphos*-Liganden, welche eine große Bedeutung in der asymmetrischen



Schema 1: *N,N*-Dimethylferrocenylmethylamin-Derivate **A**, Fc-Oxazolin-Derivate **B** und die *Josiphos*-Liganden.



Schema 2: Beispiele für Phosphor(V)-haltige Ferrocen-Verbindungen [42–58].

Katalyse haben [27–30]. Der Ir-*Josiphos*-Komplex mit R = Phenyl und R' = 3,5-Xylyl (vgl. Schema 1) wird industriell in der asymmetrischen Hydrierung bei der Darstellung des Herbizids (S)-Metolachlor genutzt [31, 32].

Maßgebend für die Selektivität der Lithiierung des UGI-Amins (Schema 1, Verbindung **A**, R = Methyl) ist die Präorganisation des Lithierungsreagenzes über N···Li-Kontakte und anschließende Koordination in *ortho*-Position [33]. Dieses Prinzip wird bei einer weiteren Verbindungsklasse ausgenutzt, den Fc-Oxazolinen (vgl. Verbindung **B** in Schema 1), für welche eine große Anzahl *ortho*-substituierter Organoelement-Derivate bekannt ist [34–41]. Beispielsweise gelingt die *ortho*-Deprotonierung mit *n*-Buthyllithium des *tert*-Butyl-Derivates von Verbindung **B** unter Zugabe von TMEDA zur Stabilisierung der lithiierten Spezies und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in einem Diastereomerenverhältnis >99:1 [41].

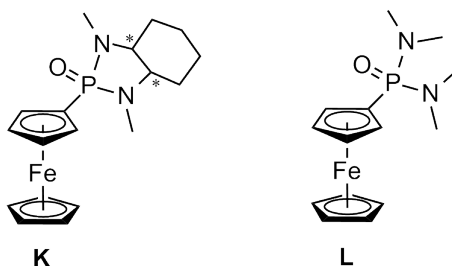
Eine weitere Klasse dieser *ortho*-dirigierenden Gruppen enthält Phosphoratome in der Form FcP(E)R₂ mit E = O, S, Se oder NR' und einer Vielzahl verschiedener Substituenten R. Eine Suche in der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA BASE (Version 5.35, November 2013) nach Fc-P-Verbindungen ergibt die beeindruckende Anzahl von 2111 Treffern, wobei einen Großteil davon die zuvor erwähnten Ferrocenylphosphan-Liganden darstellen. Neben diesen P(III)-Verbindungen gibt es P(V)-Verbindungen die eine P=O-Funktion (107 Treffer), eine P=S-Funktion (109 Treffer) und eine P=Se-Funktion (25 Treffer) enthalten.

Repräsentative Beispiele **C-J** [42–58] für P(V)-haltige Ferrocen-Verbindungen, in denen das Phosphoratom direkt an der Ferrocen-Einheit gebunden ist, sind in Schema 2 abgebildet. Speziell die Phosphor-Substituenten in den Verbindungen **C** und **J** haben sich als *ortho*-dirigierende Gruppen bewährt. XIAO zeigte, dass die Verbindung **C** ohne die Zugabe von chiralen Hilfsreagenzien in einer Deprotonierung mit *t*-BuLi

und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ein Diastereomerenverhältnis >99:1 der Produkte liefert [42,44]. Im Falle der achiralen Verbindung **J** mit R = Phenyl (erstmalig strukturell charakterisiert von KIM und UHM [52]) ist der Zusatz von chiralen Hilfsreagenzien nötig, um eine stereoselective *ortho*-Deprotonierung zu erreichen. PRICE und SIMPKINS setzten für die Deprotonierung die chirale Base [R-(R*,R*)]-(+)-Bis(α -methylbenzyl)amidolithium ein und erreichten so, nach Umsetzung mit Trimethylchlorsilan, ein Enantiomerenverhältnis von 77:23 [54]. WIDHALM und VAN LEEUWEN haben die Verbindung **J** mit Bromomagnesiumdiisopropylamid und Iod umgesetzt, was im Falle von R = 1-Naphthyl ein Verhältnis der Diastereomere von 75:25, und im Falle von R = 2-Biphenyl von 97:3 ergab [57].

Motivation und Zielsetzung Die Arbeitsgruppe von JURKSCHAT beschäftigt sich mit inter- und intramolekular koordinierten Organozinn(II)- und -zinn(IV)-Verbindungen. Diese enthalten häufig P=O→Sn-Interaktionen [59–63], welche relativ stark sind und es so ermöglichen, ansonsten instabile Verbindungen zu isolieren. Beispielsweise wurde die Sn(I)-Verbindung RSnSnR [64] und das Übergangsmetall-gebundene Sn(II)-Kation [R{(CO)₅Cr}Sn(OPPh₃)]ClO₄ [65] (mit R = 4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*Oi*-Pr)₂}₂C₆H₂) erhalten, das sowohl über inter- als auch intramolekulare P=O→Sn-Koordinationen stabilisiert wird. Die, in den Zangenliganden bewährten, P(O)Ph₂- und P(O)(*Oi*-Pr)₂-Gruppen werden auch für Ferrocenyl-basierte Zinn-Verbindungen verwendet [56,66]. Neben den achiralen Ferrocenylphosphanoxid-Derivaten wird im Arbeitskreis JURKSCHAT auch das chirale FcP(O)(*Oi*-Pr)Ph in der *ortho*-dirigierten Metallierung eingesetzt [58]. Hier ist der Ligand bereits ein Racemat, weshalb das Produktgemisch der *ortho*-Metallierung aus vier Stereoisomeren besteht. Das (R,R_p)/(S,S_p)-Enantiomerenpaar wird gegenüber dem (R,S_p)/(S,R_p)-Enantiomerenpaar in einem Verhältnis von 3:1 bevorzugt gebildet [58].

In dieser Arbeit werden neue achirale und chirale Diamin-Derivate der Ferrocenylphosphanoxid-Liganden vorgestellt (siehe Schema 3). Diese wurden in der dirigierten *ortho*-Metallierung verwendet, mit besonderem Augenmerk auf die Diastereoselektivität der Lithiierung von Verbindung **K**. Die so dargestellten Organozinn-Derivate wurden funktionalisiert und weiter zu Donor-stabilisierten Organozinn-Kationen umgesetzt.



Schema 3: Neue Diamin-Derivate der Ferrocenylphosphanoxid-Liganden.

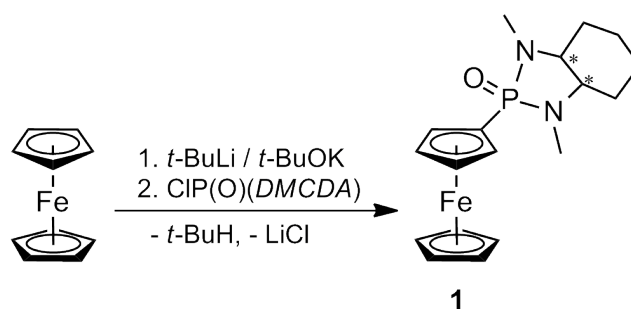
Kapitel 2

Chirale, Ferrocen-basierte P(O)-Liganden, ihre Metallierung und Funktionalisierung

Teile dieses Kapitels wurden bereits im Vorfeld veröffentlicht (C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* 2013, 32, 5906 [67]). Die Erlaubnis für das erneute Veröffentlichlichen in dieser Arbeit wurde eingeholt, Copyright 2013 American Chemical Society.

2.1 Darstellung und Charakterisierung von (*R,R*)-1 und (*S,S*)-1 des P(O)(DMCDA)-Liganden

Nach der Literaturvorschrift [68] wurde aus dem *cis-/trans*-Gemisch des 1,2-Diaminocyclohexans mit Hilfe der L-(+)-Weinsäure das (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamino-(+)-tartrat, bzw. mit der D-(-)-Weinsäure das (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamino-(-)-tartrat dargestellt. Diese Salze wurden anschließend nach der Literaturvorschrift [69–71] zu dem (3*aR*,7*aR*)- bzw. dem (3*aS*,7*aS*)-2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid umgesetzt. Gemäß Schema 4 wurden diese mit dem *in situ* dargestellten Li-



Schema 4: Synthese der Verbindungen **1**; für (*R,R*)-1 wird ClP(O)((*R,R*)-DMCDA) verwendet und für (*S,S*)-1 das entsprechende ClP(O)((*S,S*)-DMCDA).

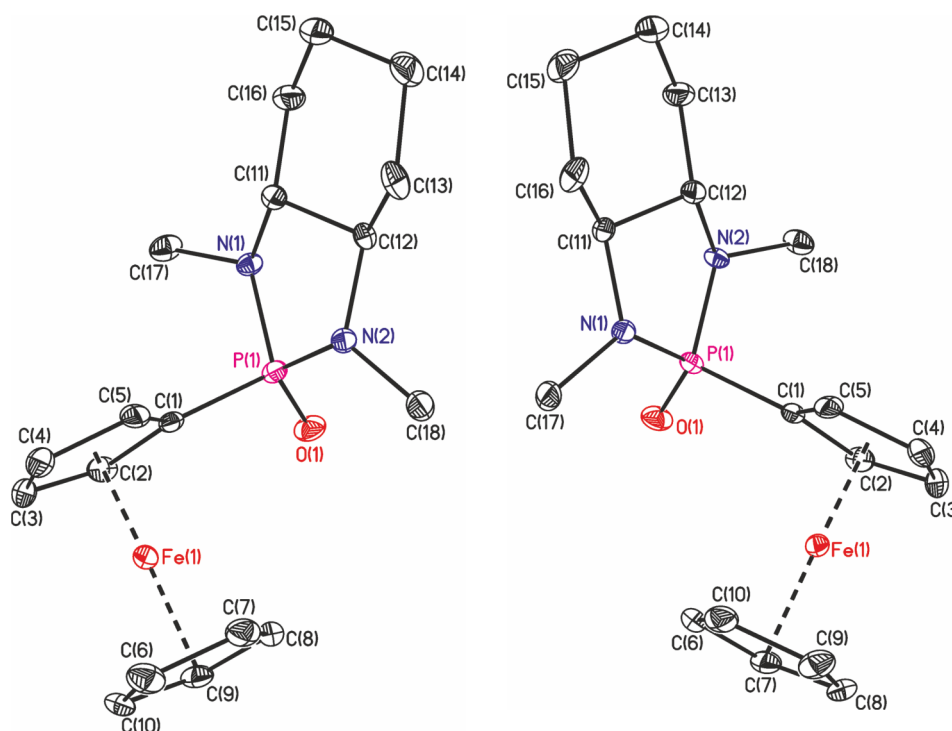


Abbildung 2.1: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (*R,R*)-**1** (links) und (*S,S*)-**1** (rechts) mit Blick entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

thioferrocen jeweils zu dem enantiomerenreinen (*3aR,7aR*)- bzw. dem (*3aS,7aS*)-Ferrocenyl-(*3a,4,5,6,7,7a*-octahydro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol)-2-oxid umgesetzt. Diese werden im Folgenden (*R,R*)- und (*S,S*)-FcP(O)(DMCDA) bzw. (*R,R*)-**1** und (*S,S*)-**1** genannt. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um feinkristalline, orangefarbene Feststoffe, die gut in Chloroform, Dichlormethan, Aceton und Tetrahydrofuran löslich sind.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden aus einer Dichlormethan-Lösung erhalten. Die Molekülstrukturen beider Enantiomere von **1** sind in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Verbindungen (*R,R*)-**1** und (*S,S*)-**1** kristallisieren in der SOHNCKE [72] Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$. Die relative Orientierung der P=O-Gruppe zu dem oberen Cp-Ring wird durch den Torsionswinkel C(2)-C(1)-P(1)-O(1) von $-37.1(3)^\circ$ (*R,R*)-**1** und $37.4(2)^\circ$ (*S,S*)-**1** gezeigt. Diese Winkel entsprechen im Betrag zuvor beschriebenen ($30.4(2)^\circ$ FcP(O)Oi-PrPh [58], $-38.0(2)^\circ$ FcP(O)Ph₂ [56]). Das Sauerstoffatom befindet sich jeweils unterhalb der von dem oberen Cp-Ring virtuell aufgespannten Ebene, wie es auch bei ähnlichen Ferrocenderivaten beobachtet wurde [44]. Die Cp-Ringe sind nahezu ekliptisch angeordnet, wie der Torsionswinkel C(1)-Zentroid(Cp1)-Zentroid(Cp2)-C(8) von $-2.6(2)^\circ$ für Verbindung (*R,R*)-**1** und C(1)-Zentroid(Cp1)-Zentroid(Cp2)-C(6) von $2.2(2)^\circ$ (*S,S*)-**1** zeigt [73].

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt ein Singulett bei δ 41.2, das mit der chemischen Verschiebung ähnlicher P(O)-Verbindungen aus der Literatur vergleichbar ist (FcP(O)(Ephedrin)-Derivat δ 40.8 [42], PhCH₂P(O)(DMCDA) δ 37.7 [71]). Das

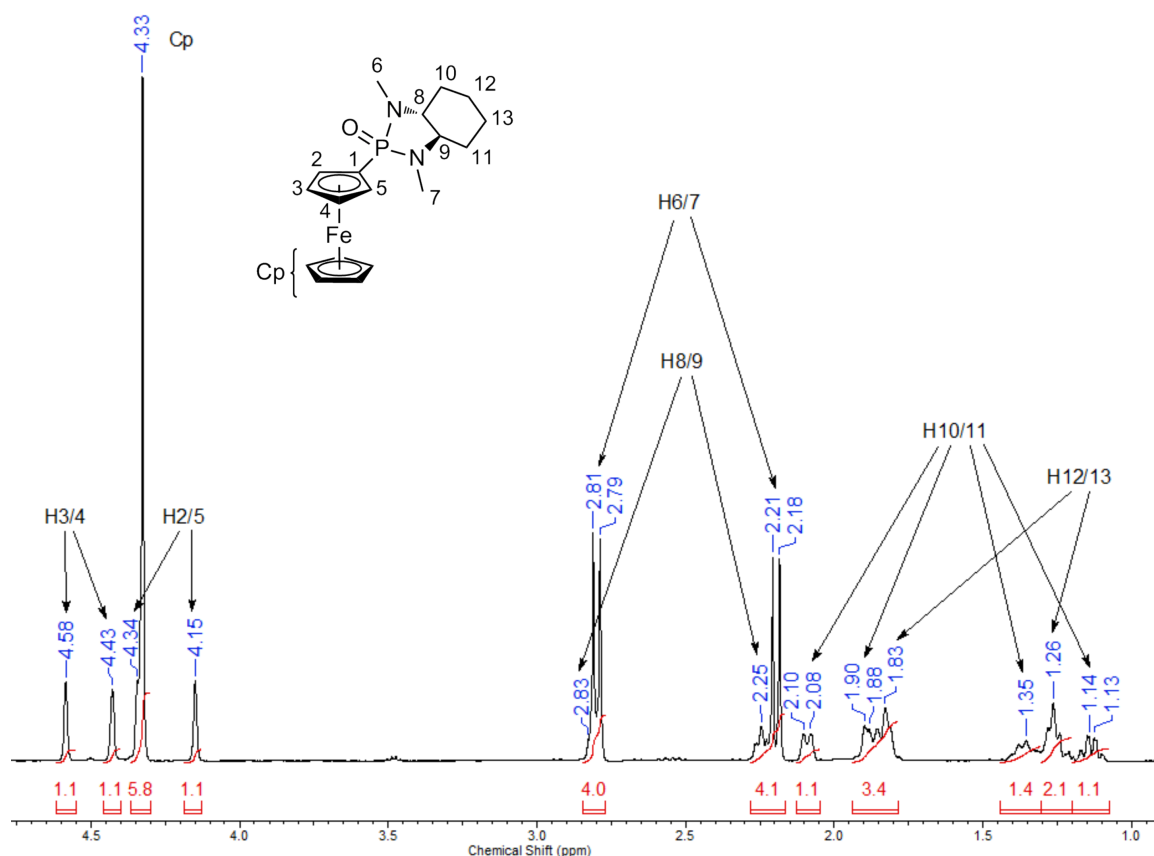


Abbildung 2.2: ¹H-NMR Spektrum von (R,R)-1 in CDCl₃.

¹H-NMR-Spektrum zeigt vier nicht aufgelöste Resonanzen (δ 4.58, 4.43, 4.34, 4.15) für die diastereotopen Protonen des substituierten Cp-Rings (siehe Abbildung 2.2). Eine anschließende *ortho*-Deprotonierung sollte demnach ein Diastereomerenpaar ergeben. Die fünf Protonen des unteren Cp-Rings sind chemisch und magnetisch äquivalent und ergeben ein Singulett bei δ 4.33. Die 16 Protonen des DMCDAL-Liganden zeigen durch die zwei Stereozentren an C8 und C9 ein komplexes Aufspaltungsmuster bestehend aus zehn Resonanzen, welche mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten zugeordnet werden konnten. Die Methyl-Protonen spalten durch die Kopplung zum Phosphor jeweils zu einem Dublett auf mit $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ von 11.3 Hz und 11.6 Hz. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist aufgrund der zwei Stereozentren an C8 und C9 und der Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung komplex. Es zeigt 13 Resonanzen, da lediglich die fünf Kohlenstoffatome des unteren Cp-Rings chemisch und magnetisch äquivalent sind und die Resonanzen von C12 und C13 zusammenfallen.

Das ESI-Massenspektrum von (R,R)-1 zeigt einen Massencluster bei 373.1 m/z im positiven Modus, der einem [M+H]⁺-Fragment zugeordnet wird.

2.2 (*R,R*)-1 als Ligand in der Koordinationschemie

Die stöchiometrische Umsetzung von P(O)(DMCDA) mit der Zinn(IV)-Verbindung Triphenylzinnchlorid in Dichlormethan führte zu der orangefarbenen Koordinationsverbindung (*R,R*)-2. Hier dient das P(O)(DMCDA) als einzähniger Ligand. In Lösung liegt ein Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht vor, welches über die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung verfolgt werden kann. In konzentrierter Lösung (ca. 200 mg (*R,R*)-2 in 0.6 ml CDCl_3) ist eine breite Resonanz bei $\delta -176$ zu beobachten, welche im Bereich von fünffach koordiniertem Zinn in $\text{Ph}_3\text{SnCl}\cdot\text{HMPT}$ ($\delta^{119}\text{Sn} = -238.9$ ppm [74]) liegt. Je weiter diese Lösung verdünnt wird, desto mehr verschiebt sich diese Resonanz ins tiefe Feld, hin zu der dissoziierten Form, dem vierfach koordinierten Zinn in Ph_3SnCl mit $\delta -44.7$ [74] (vgl. Abbildung 2.3). Dieser Trend ist ebenfalls, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt wie in der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung, in der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung zu beobachten. In der oben genannten konzentrierten Lösung ist eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von $\delta 42.4$ zu beobachten, welche sich in verdünnter Lösung der des freien (*R,R*)-1 mit $\delta 41.2$ annähert (vgl. Abbildung 2.3). Zinn-Phosphor-Kopplungen sind in den NMR-Spektren von (*R,R*)-2 nicht zu beobachten, da das Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht bei Raumtemperatur schnell auf

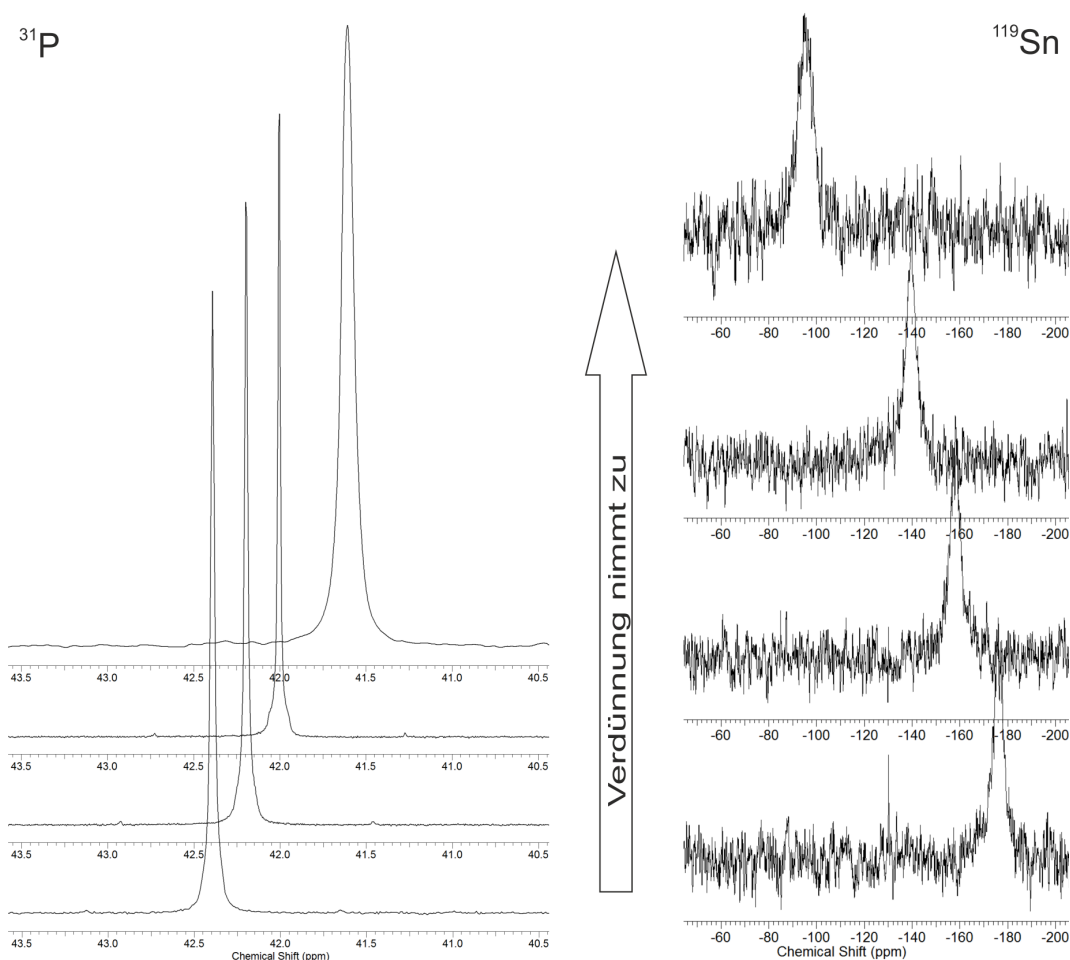


Abbildung 2.3: NMR-Experimente der Verdünnungsreihe von (*R,R*)-2 in CDCl_3 .

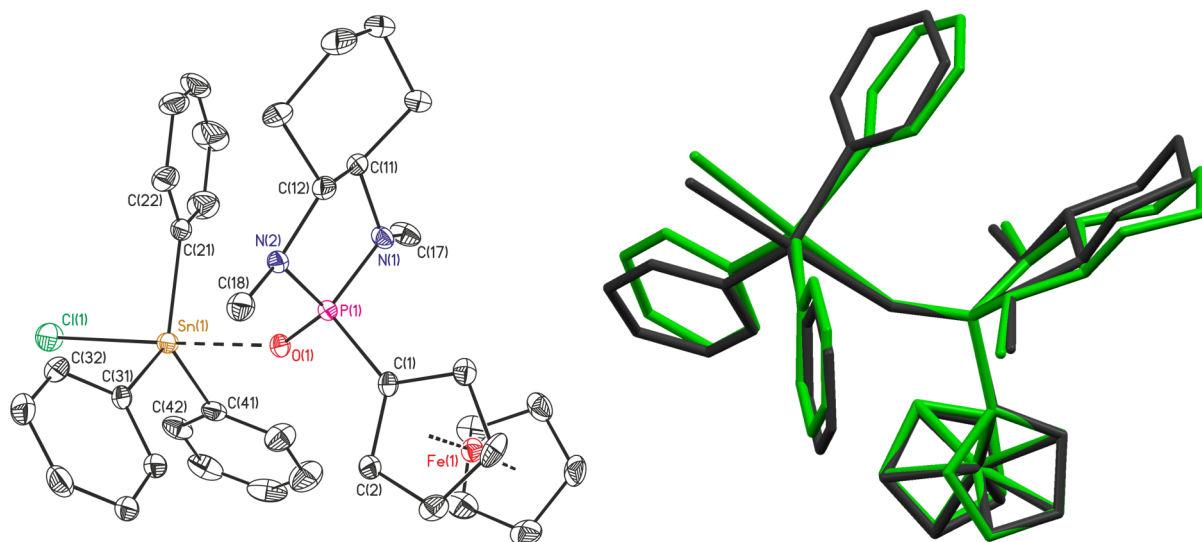


Abbildung 2.4: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (R,R) -2-CH₂Cl₂ (links) und Überlagerung (rechts) der Solvate (R,R) -2-CH₂Cl₂ (grau) und (R,R) -2-2CHCl₃ (grün). Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

der NMR-Zeitskala ist. Dies deckt sich mit Beobachtungen zu den Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_2\text{XSn})_2\text{R}\cdot\text{HMPT}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{CH}_2$ [75] und $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ [76]). Hier wird die Zinn-Phosphor-Kopplung erst in Tieftemperatur-NMR-Spektren sichtbar (-95°C [75] und -65°C [76]).

Eine Molmassenbestimmung mittels Dampfdruckosmometrie der Verbindung (R,R) -2 in Toluol ergibt mittlere Molmassen in der Größenordnung der dissoziierten Form (371 g/mol bei 7 mg/ml; 394 g/mol bei 14 mg/ml; 415 g/mol bei 22 mg/ml).

Die Verbindung (R,R) -2 kristallisiert aus einer Dichlormethan-Lösung in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_1$ als Dichlormethan-Solvat (R,R) -2-CH₂Cl₂ und aus einer Chloroform-Lösung in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_12_12_1$ als Chloroform-Solvat (R,R) -2-2CHCl₃. In Abbildung 2.4 ist ein Ellipsoidenbild von Verbindung (R,R) -2-CH₂Cl₂ und eine Überlagerung der Solvate dargestellt. In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung (R,R) -2-CH₂Cl₂ und (R,R) -2-2CHCl₃ aufgeführt, die eben genannte Reihenfolge der zwei Solvate wird auch in der folgenden Diskussion verwendet. Das Triphenylzinnchlorid wird in beiden Strukturen über die P=O-Funktion mit einem Sn(1)–O(1)-Abstand von 2.327(2) Å bzw. 2.3242(16) Å koordiniert. Diese sind im Rahmen der zweifachen Standardabweichung gleich und nur geringfügig kürzer als der Sn–O-Abstand in $\text{Ph}_3\text{SnCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ (2.391(4) Å [77], 2.374(6) Å [78]). Das Zinnatom besitzt in beiden Strukturen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung (geometrische Güte [79]: $\Delta\Sigma(\theta) = 79^\circ$ bzw. 78°) in der O(1) und Cl(1) in axialer und C(21), C(31) und C(41) der Phenylsubstituenten in äquatorialer Position sind. Die Sn–Cl-Bindung ist mit 2.489(1) Å bzw. 2.5107(7) Å gleich der in der intermolekular-koordinierten einzentrigen Verbindungen $\text{Ph}_3\text{SnCl}\cdot(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2)_2$ (2.489(3) Å [80]) beschriebenen und geringfügig länger als die Sn–Cl-Bindung in der zweizentrigen Ver-

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*R,R*)-2·CH₂Cl₂ und (*R,R*)-2·2CHCl₃.

	(<i>R,R</i>)-2·CH ₂ Cl ₂	(<i>R,R</i>)-2·2CHCl ₃
Sn(1)–Cl(1)	2.4894(10)	2.5107(7)
Sn(1)–O(1)	2.327(2)	2.3242(16)
Sn(1)–C(21)	2.121(3)	2.133(3)
Sn(1)–C(31)	2.113(3)	2.129(3)
Sn(1)–C(41)	2.128(4)	2.147(2)
C(1)–P(1)–O(1)	109.00(14)	108.65(11)
P(1)–O(1)–Sn(1)	144.47(14)	142.11(11)
O(1)–Sn(1)–Cl(1)	175.36(7)	177.62(5)
C(21)–Sn(1)–C(31)	123.44(16)	116.60(10)
C(21)–Sn(1)–C(41)	120.57(16)	123.99(10)
C(31)–Sn(1)–C(41)	115.00(13)	118.18(10)
Cl(1)–Sn(1)–C(21)	91.53(9)	91.04(7)
Cl(1)–Sn(1)–C(31)	92.30(9)	94.73(7)
Cl(1)–Sn(1)–C(41)	96.22(10)	95.35(8)
C(2)–C(1)–P(1)–O(1)	–29.6(3)	–33.2(3)

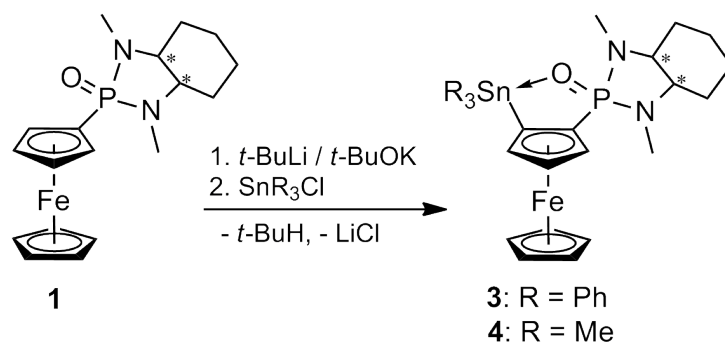
bindung 2Ph₃SnCl·(Ph₂P(O)CH₂)₂ (2.475(2) Å [81]). Als Folge der fehlenden P=O→Sn-Koordination ist die Sn–Cl-Bindung in Ph₃SnCl (2.32(2) Å [82]) kürzer als die zuvor genannten Bindungslängen. Der C(2)–C(1)–P(1)–O(1)-Torsionswinkel von –29.6(3)° bzw. –33.2(3)° zeigt, dass die P=O-Funktion leicht aus der Cp-Ebene herausgedreht ist. Der Winkel C(1)–P(1)–O(1) ist gegenüber dem des freien Liganden (110.85(12)° (*R,R*)-1) mit 109.00(14)° bzw. 108.65(11)° kleiner.

2.3 Metallierung von (*R,R*)-1 und (*S,S*)-1

Die Deprotonierung einfach substituierter Ferrocene mit einer koordinierenden funktionellen Gruppe verläuft in *ortho*-Position und führt nach der weiteren Umsetzung mit einem Elektrophil zu dem gewünschten 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivat. Hier ist zu beachten, dass es bei enantiomerenreinen Ausgangsverbindungen zu der Bildung von Diastereomeren kommt, da die planare Chiralität des Ferrocens ein *R_p* und ein *S_p* Produkt liefert [83–85]. Ziel ist es, die Bildung eines Diastereomers zu minimieren oder gar zu verhindern.

Die Ferrocen-Liganden (*R,R*)-1 und (*S,S*)-1 wurden im Folgenden mit einer Mischung aus *t*-BuLi und *t*-BuOK [86, 87] deprotoniert und anschließend mit verschiedenen Triorganozinn(IV)chloriden umgesetzt, wie in Schema 5 verdeutlicht.

Triphenylstannyl-Derivate Die Deprotonierung mit einer Mischung aus 1.1 äq. *t*-BuLi und 0.2 äq. *t*-BuOK der enantiomerenreinen Verbindung (*R,R*)-1 und anschließende Umsetzung der *in situ* generierten Organolithiumverbindung von (*R,R*)-1 mit

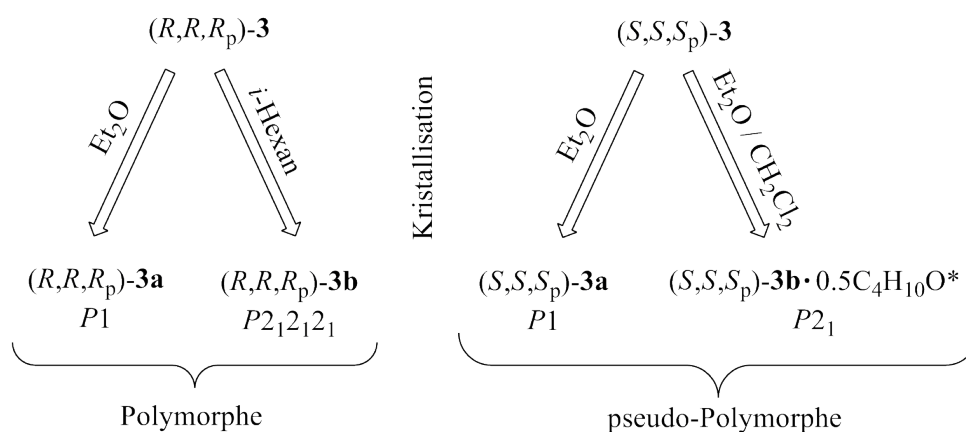


Schema 5: Allgemeines Syntheschema der Metallierung von (*R,R*)-**1** und (*S,S*)-**1**.

Triphenylzinnchlorid lieferte ein Produktgemisch, das nach wässriger Aufarbeitung weiter untersucht wurde. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigt vier Signale bei δ 42.5 [Signal *a*: Integral 60, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz, (*R,R,R_p*)-**3**], 41.4 [Signal *b*: Integral 21, (*R,R*)-**1**], 41.2 [Signal *c*: Integral 11], 39.4 [Signal *d*: Integral 8, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz, (*R,R,S_p*)-**3**]. Die Produkte, die den Signalen *c* und *d* zugeordnet werden, konnten nicht isoliert werden. Für die Synthese von Verbindung **3** (siehe Schema 5) wurden verschiedene Bedingungen getestet, indem das Lösungsmittel (Et_2O und THF), die Temperatur (zwischen 0 und -78°C) und die Basen Äquivalente (zwischen 1.0 und 2.05) variiert wurden. Das beste Resultat, in Bezug auf die Ausbeute, wurde in THF bei -78 bis -50°C und 1.1 äq. *t*-BuLi/0.2 äq. *t*-BuOK erzielt. Die gleichen Ergebnisse wurden für das Enantiomer (*S,S*)-**1** und seine Reaktion mit Triphenylzinnchlorid beobachtet. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen wurde ein Verhältnis der Diastereomere *R,R,R_p*:*R,R,S_p* von 88:12 gebildet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurden die Verbindungen (*R,R,R_p*)-**3** und (*S,S,S_p*)-**3** als orangefarbene Feststoffe isoliert. Aus Kristallisationsansätzen mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Kristalle der Verbindungen (*R,R,R_p*)-**3a**, (*R,R,R_p*)-**3b**, (*S,S,S_p*)-**3a** und (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, wie in Schema 6 verdeutlicht, erhalten.

Aus einer Diethylether-Lösung von (*R,R,R_p*)-**3** kristallisierte das Polymorph (*R,R,R_p*)-**3a**, während aus einer Isohexan-Lösung von (*R,R,R_p*)-**3** das Polymorph (*R,R,R_p*)-**3b** gebildet wurde. Durch langsames Eindampfen einer Diethylether-Lösung von (*S,S,S_p*)-**3** wurden analog zu (*R,R,R_p*)-**3a** die Kristalle (*S,S,S_p*)-**3a** erhalten. Einkristalle des Diethylether-Solvats (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ entstanden aus einer Lösung von (*S,S,S_p*)-**3** in Diethylether/Dichlormethan. Dieses Diethylether-Solvat wird auch als pseudo-Polymorph von (*S,S,S_p*)-**3a** bezeichnet [88].

Die Verbindungen (*R,R,R_p*)-**3a** und (*S,S,S_p*)-**3a** kristallisieren in der seltenen SOHNCKE Raumgruppe *P1* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, welche in Abbildung 2.5 exemplarisch für alle (pseudo-) Polymorphe dargestellt sind. Im Gegensatz dazu kristallisiert das Polymorph (*R,R,R_p*)-**3b** in der SOHNCKE Raumgruppe *P2₁2₁2₁* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das pseudo-Polymorph (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ kristallisiert in der SOHNCKE Raumgruppe *P2₁* mit zwei Molekülen A



*Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle A und B.

Schema 6: Fließschema zur Kristallisation der Verbindungen $(R,R,R_p)\text{-3}$ und $(S,S,S_p)\text{-3}$.

und B in der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aller vier Verbindungen sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 angegeben.

Das Zinnatom ist in allen vier Strukturen [4+1] koordiniert von einem Kohlenstoffatom des Cp-Rings, den drei verknüpfenden Kohlenstoffatomen der Phenyl-Gruppen und von dem Sauerstoffatom der P=O-Gruppe. Es besitzt so eine überkappte, verzerrt tetraedrische Umgebung (geometrische Güte: $(R,R,R_p)\text{-3a}$, $\Delta\Sigma(\theta) = 34^\circ$; $(R,R,R_p)\text{-3b}$, $\Delta\Sigma(\theta) = 32^\circ$; $(S,S,S_p)\text{-3a}$, $\Delta\Sigma(\theta) = 34^\circ$; $(S,S,S_p)\text{-3b} \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\Delta\Sigma(\theta) = 36^\circ$ (Molekül A)/ 25° (Molekül B)). Der O–Sn-Abstand variiert zwischen 2.748(3) Å ($(S,S,S_p)\text{-3a}$) und 3.279(2) Å (Molekül B von $(S,S,S_p)\text{-3b} \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) (vgl. Tabelle 2.2 und 2.3) und befindet sich in dem gleichen Bereich, der für andere P=O→Sn koordinierte Tetraorganozinn-Verbindungen wie $(\text{DMCDA})\text{P}(\text{O})\text{NMeCH}(\text{Ph})(\text{SnMe}_3)$ (Sn–O = 2.66 Å) [90] und 2,4-Bis(diethoxyphosphonyl)-1-triphenylstannylbenzen (Sn–O = 2.803(3) Å) [91] berichtet wurde.

Um das Zusammenspiel verschiedener Winkel und Längen zu verdeutlichen, wurden die Molekülstrukturen dieser beiden Extrema des O–Sn-Abstandes übereinander gelegt (siehe Abb. 2.6). Deutlich zu erkennen ist hier, dass die P=O-Gruppe als Folge der Koordination an das Zinnatom nun in die Cp-Ebene gedreht ist. Der $C_{(\text{Cp})}\text{-}C_{(\text{Cp})}\text{-P-O}$ Torsionswinkel verringert sich daher von $-37.4(3)^\circ$ ($(R,R)\text{-1}$) auf bis zu $-10.3(4)^\circ$ (für $(R,R,R_p)\text{-3b}$) und von $37.4(2)^\circ$ ($(S,S)\text{-1}$) auf bis zu $11.5(3)^\circ$ (für $(S,S,S_p)\text{-3a}$).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(R,R,R_p)\text{-3}$ in CDCl_3 zeigt ein Singulett bei δ 42.4 mit einer Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von 7 Hz. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ein Dublett bei δ -125 ($J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P}) = 7$ Hz). Die beobachtete Phosphor-Zinn-Kopplung lässt hier keinen eindeutigen Schluss über das Bestehen der P=O→Sn-Koordination in Lösung zu, da diese Kopplung auch über den Cp-Ring zustande kommen kann.

In dem ESI-MS (positiver Modus) von $(R,R,R_p)\text{-3}$ ist, neben dem weniger intensiven

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*R,R,R_p*)-**3a** und (*R,R,R_p*)-**3b**.

	(<i>R,R,R_p</i>)- 3a	(<i>R,R,R_p</i>)- 3b
Sn(1)–O(1)	2.757(5)	2.944(3)
Sn(1)–C(31)	2.196(3)	2.160(4)
Sn(1)–C(1)	2.105(7)	2.144(4)
Sn(1)–C(21)	2.142(3)	2.129(4)
Sn(1)–C(41)	2.161(3)	2.165(4)
Sn(1)–C(1)–C(2)	125.6(5)	127.4(3)
O(1)–Sn(1)–C(31)	175.84(17)	170.03(12)
C(1)–Sn(1)–C(21)	108.5(2)	110.44(16)
C(1)–Sn(1)–C(41)	117.7(2)	122.46(16)
C(21)–Sn(1)–C(41)	118.03(18)	110.86(17)
C(31)–Sn(1)–C(1)	103.0(2)	99.19(17)
C(31)–Sn(1)–C(21)	104.07(18)	108.73(16)
C(31)–Sn(1)–C(41)	103.32(16)	103.50(18)
C(1)–C(2)–P(1)–O(1)	–13.9(5)	–10.3(4)

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*S,S,S_p*)-**3a** und (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5C₄H₁₀O.

	(<i>S,S,S_p</i>)- 3a	(<i>S,S,S_p</i>)- 3b ·0.5C ₄ H ₁₀ O	
		Molekül A	Molekül B
X	1	1	2
Y	C(31)	C(21)	C(81)
Z	2	2	52
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), C(21), C(41)	C(1), C(31), C(41)	C(51), C(91), C(71)
Sn(X)–O(X)	2.748(3)	2.945(3)	3.279(2)
Sn(X)–Y	2.1931(18)	2.171(3)	2.159(3)
Sn(X)–Eq1	2.126(4)	2.132(4)	2.132(4)
Sn(X)–Eq2	2.1513(19)	2.146(4)	2.142(4)
Sn(X)–Eq3	2.1608(18)	2.149(4)	2.147(4)
Sn(X)–Eq1–C(Z)	124.3(3)	128.1(3)	130.0(2)
O(X)–Sn(X)–Y	176.63(10)	169.23(10)	170.81(11)
Eq1–Sn(X)–Eq2	108.45(12)	105.72(14)	110.15(13)
Eq1–Sn(X)–Eq3	117.53(11)	126.04(14)	120.27(14)
Eq2–Sn(X)–Eq3	118.12(10)	113.58(15)	110.15(13)
Y–Sn(X)–Eq1	103.49(12)	99.94(13)	103.80(14)
Y–Sn(X)–Eq2	104.09(10)	105.95(14)	109.85(14)
Y–Sn(X)–Eq3	102.96(10)	103.02(14)	101.75(13)
Eq1–C(Z)–P(X)–O(X)	11.5(3)	15.2(3)	28.3(4)

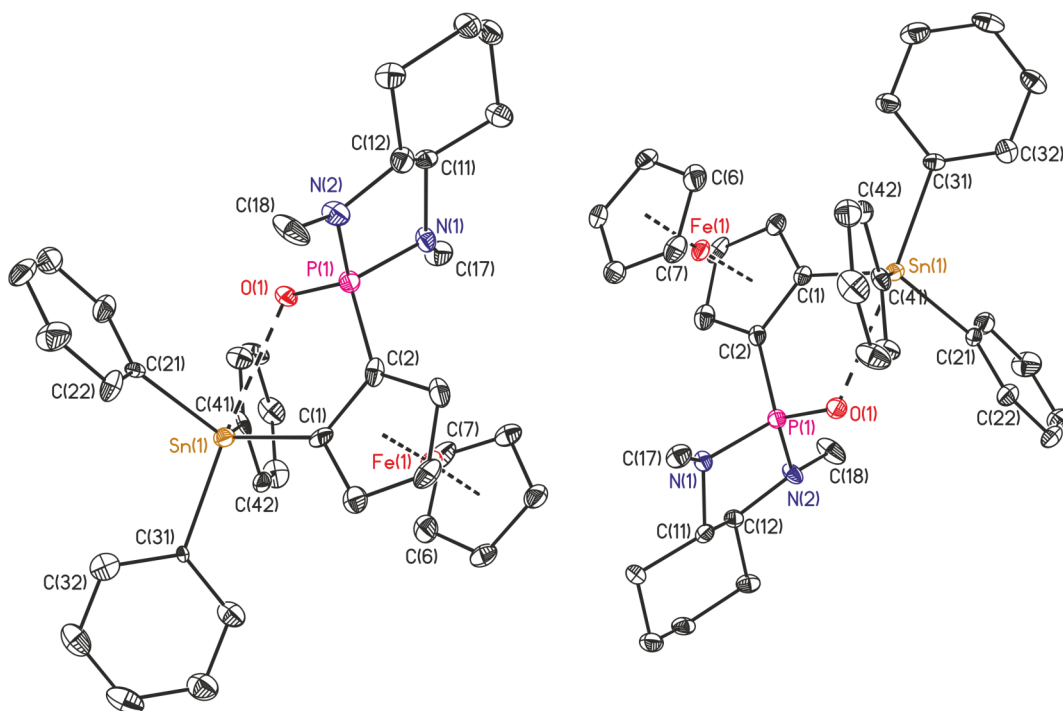


Abbildung 2.5: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (*R,R,R_p*)-**3a** (links) und (*S,S,S_p*)-**3a** (rechts) mit Blick entlang der b-Achse. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

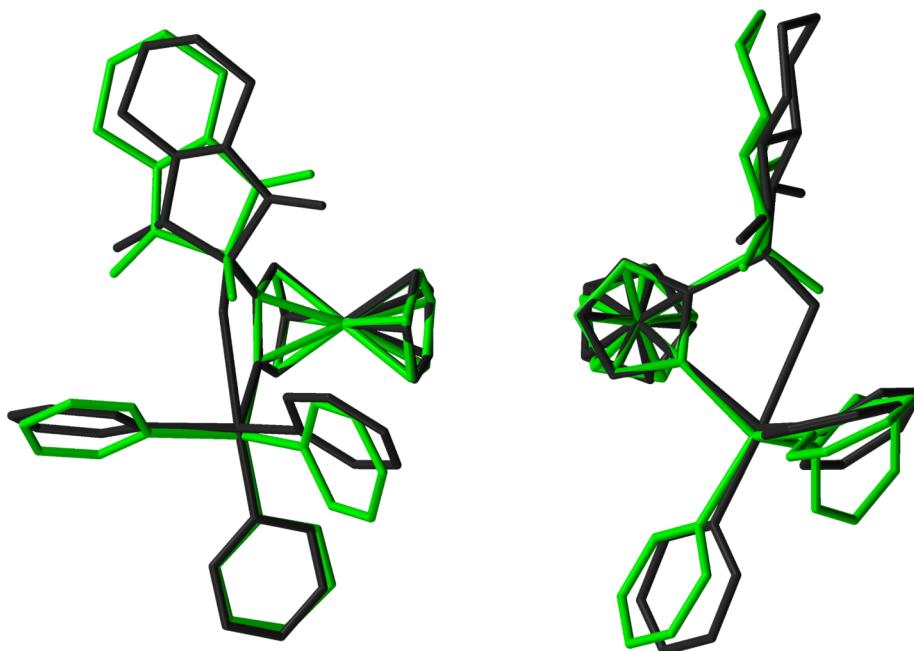


Abbildung 2.6: Überlagerung von (*S,S,S_p*)-**3a** (grau) und Molekül B von (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5C₄H₁₀O (grün). Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Das Bild wurde mit Mercury [89] erstellt.

Massencluster bei 722.1 m/z $[M+H]^+$, ein intensiver Massencluster bei 645.1 m/z zu sehen, der einem $[M-Ph]^+$ -Fragment zugeordnet wird. Dies weist darauf hin, dass die $P=O \rightarrow Sn$ -Koordination die $Sn-C_{Ph}$ -Bindung labilisiert, so dass letztere leicht auch mit schwachen Brønsted-Säuren gespalten werden kann.

Trimethylstannyl-Derivate Die Deprotonierung der Verbindung (R,R) -1 mit einer *t*-BuLi/*t*-BuOK-Mischung und anschließende Umsetzung der *in situ* generierten Organolithiumverbindung von (R,R) -1 mit Trimethylzinnchlorid (siehe Schema 5) lieferte ein Produktgemisch, das nach wässriger Aufarbeitung weiter untersucht wurde. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemischs zeigt vier breite Signale bei δ 44.0 [Signal *a*: Integral 51, (R,R,R_p) -4], 41.7 [Signal *b*: Integral 8, (R,R,S_p) -4], 41.5 [Signal *c*: Integral 10, (R,R) -1], 41.2 [Signal *d*: Integral 31]. Die Produkte, die den Signalen *b* und *d* zugeordnet werden, konnten nicht isoliert werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Tetraorganostannan (R,R,R_p) -4 in 49 % Ausbeute als rotes Öl isoliert. Dieses ist in Chloroform, Dichlormethan, Aceton und Tetrahydrofuran gut löslich.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (R,R,R_p) -4 in $CDCl_3$ zeigt ein Singulett bei δ 44.3 mit einer Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von 8 Hz. Ein $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ein Dublett bei δ -14 ($J(^{119}Sn-^{31}P) = 8$ Hz). Die beobachtete Phosphor-Zinn-Kopplung lässt hier keinen eindeutigen Schluss über das Bestehen der $P=O \rightarrow Sn$ -Koordination in Lösung zu, da diese auch über den Cp-Ring zustande kommen kann. In dem 1H -NMR-Spektrum der gleichen Probe ist die $^2J(^1H-^{117/119}Sn)$ -Kopplung von 54.9 Hz der Methyl-Protonen bei δ 0.25 erkennbar. Im Spektrum von Trimethylzinnchlorid ist diese Resonanz bei δ 0.65 ppm mit einer $^2J(^1H-^{117/119}Sn)$ -Kopplung von 57.3 Hz zu finden [92].

2.4 DFT-Rechnungen zur Selektivität der Metallierung von (R,R) -1

Um die Diastereoselektivität der Metallierung von (R,R) -1 zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen von V. JOUKOV ausgehend von der Kristallstruktur (R,R,R_p) -3a für beide möglichen Diastereomere durchgeführt. Das (R,R,S_p) -Diastereomer wurde zuvor nicht isoliert, sondern nur über $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR nachgewiesen. Die geometrieoptimierten Strukturen werden im Folgenden (R,R,R_p) -3' und (R,R,S_p) -3' genannt. Die Berechnungen haben gezeigt, dass die beiden Diastereomere (R,R,R_p) -3' und (R,R,S_p) -3' sowohl die gleiche Nullpunktsenergie haben (Δ ZPE 0.03 kcal/mol), als auch bei 25 °C die gleiche freie Enthalpie ($\Delta\Delta H_f$ 0.910 kcal/mol) und freie Gibbs-Energie ($\Delta\Delta G_f$ 0.410 kcal/mol) besitzen. Daraus folgt, dass die Diastereoselektivität der Metallierung, die (R,R,R_p) -3' als Produkt in einem Verhältnis von 88:12 bevorzugt,

ihren Ursprung in kinetischen Effekten der initialen Lithiierung hat. Das schematische Energie-Diagramm in Abbildung 2.7 veranschaulicht den Einfluss der Präorganisation von (R,R) -**1** und der intermediär gebildeten Lithium-Spezies auf die stereochemische Selektivität der Reaktion. Die Drehung der P(O)(DMCDA)-Einheit um die C–P-Bindung führt zu einer pro-*R*- und einer pro-*S*-Konfiguration von (R,R) -**1**, dessen globales Minimum im Energieprofil bei einem Torsionswinkel φ von -40.19° liegt, also auf Seiten der pro-*R*-Konfiguration. Eine Rotationsbarriere von 3.09 kcal/mol trennt die pro-*R*- von der pro-*S*-Konfiguration, die um 1.62 kcal/mol energetisch höher liegt. Diese Barriere ist für die pro-*S*-Form geringer (1.47 kcal/mol), wenn die Rotation der P=O-Funktion unterhalb des Cp-Rings verläuft (also über die O-Fe ekliptische Anordnung), und höher (6.42 kcal/mol), wenn die P=O-Funktion oberhalb des Cp-Rings rotiert.

Die Lithiierung kann nun über zwei Wege verlaufen, einmal über eine P=O \cdots Li-Koordination, oder über eine N \cdots Li-Interaktion. Die Präorganisation über das Sauerstoffatom führt zu der R,R,S_p -lithiierten Spezies und damit zu dem (R,R,R_p) -**3'** Produkt. Die N \cdots Li-Interaktion ist an beiden Stickstoffatomen möglich, wobei das freie Elektronenpaar an N(1) und N(2) durch die Stereochemie der benachbarten Kohlenstoffatome jeweils in unterschiedliche Richtungen zeigt. In Abbildung 2.7 ist N(1) rot und N(2) blau hinterlegt. Eine N(2) \cdots Li-Interaktion führt ebenfalls zu der bevorzugten R,R,S_p -lithiierten Spezies, eine N(1) \cdots Li-Interaktion hingegen führt zu der Bildung der weniger bevorzugten R,R,R_p -lithiierten Spezies und damit zu dem (R,R,S_p) -**3'** Produkt.

Abschießend lässt sich vermuten, dass die initiale Orientierung der P=O-Gruppe von (R,R) -**1** die Lithium-Komplexierung in der pro-*R*-Konfiguration begünstigt und damit die Diastereoselektivität maßgeblich beeinflusst.

Vergleich der Diastereomere (R,R,R_p) -3'** und (R,R,S_p) -**3'** untereinander und mit den Daten der Kristallstruktur (R,R,R_p) -**3a**** Der deutlichste Unterschied der beiden Diastereomere (R,R,S_p) -**3'** und (R,R,R_p) -**3'** ist die Orientierung der N-Methyl-Gruppen, da diese in Nachbarschaft zu den stereogenen Zentren liegen. In (R,R,S_p) -**3'** zeigt eine Methyl-Gruppe in Richtung der Ferrocen-Einheit, während diese in (R,R,R_p) -**3'** davon weg zeigt (mit roten Pfeilen markiert in Abb. 2.8). Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die berechneten Energien (ZPE, ΔH_f und ΔG_f) der beiden Diastereomere nicht bzw. kaum, eine Tabelle dieser Werte befindet sich im Anhang unter A.1. Die Bindungslängen und -winkel des Diastereomerenpaars im Vergleich zu der Kristallstruktur (R,R,R_p) -**3a** sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Die größten Unterschiede lassen sich hier in der Umgebung des Sauerstoffatoms feststellen. Beispielsweise variiert der Sn–O-Abstand zwischen 2.566 Å für (R,R,S_p) -**3'**, 2.669 Å für (R,R,R_p) -**3'** und 2.757(5) Å für (R,R,R_p) -**3a**. Der optimierte Sn–O–P-Winkel von 112.904° für (R,R,R_p) -**3'** entspricht dem in der Kristallstruktur von $112.6(3)^\circ$, wobei der Winkel des Diastereomers hier um 2.5° abweicht (115.476° für (R,R,S_p) -**3'**). Der größte Unterschied

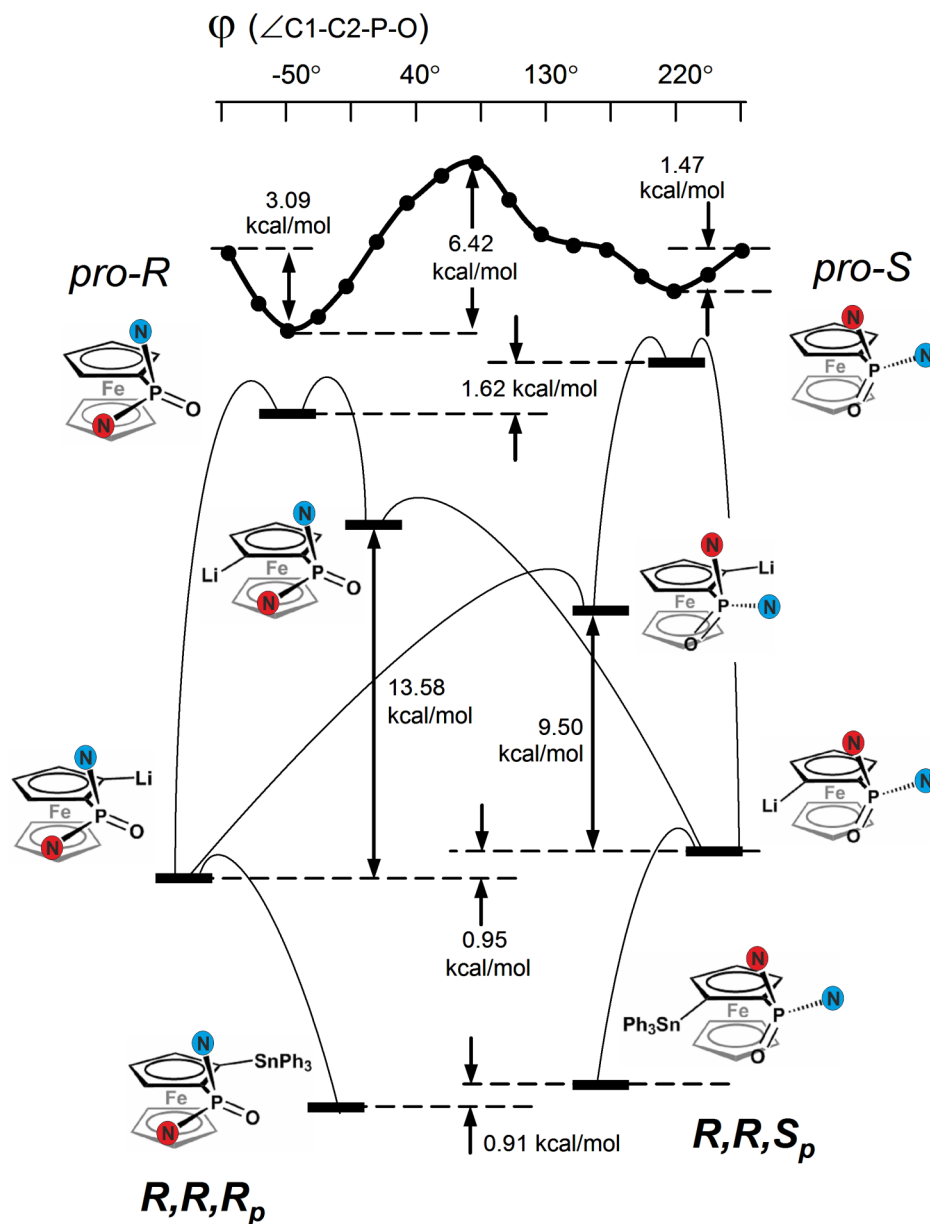


Abbildung 2.7: Schematisches Energie-Diagramm der *pro-R*- und *pro-S*-Konfiguration von (*R,R*)-**1**, sowie der Reaktionsweg der Metallierung über zwei diastereomere lithiierte Intermediate. Es wurden nur die N Atome der DMCCA-Einheit abgebildet, wobei N(1) rot und N(2) blau hinterlegt ist. Die Nummerierung der Atome ist entsprechend Verbindung (*R,R,R_p*)-**3a** vorgenommen.

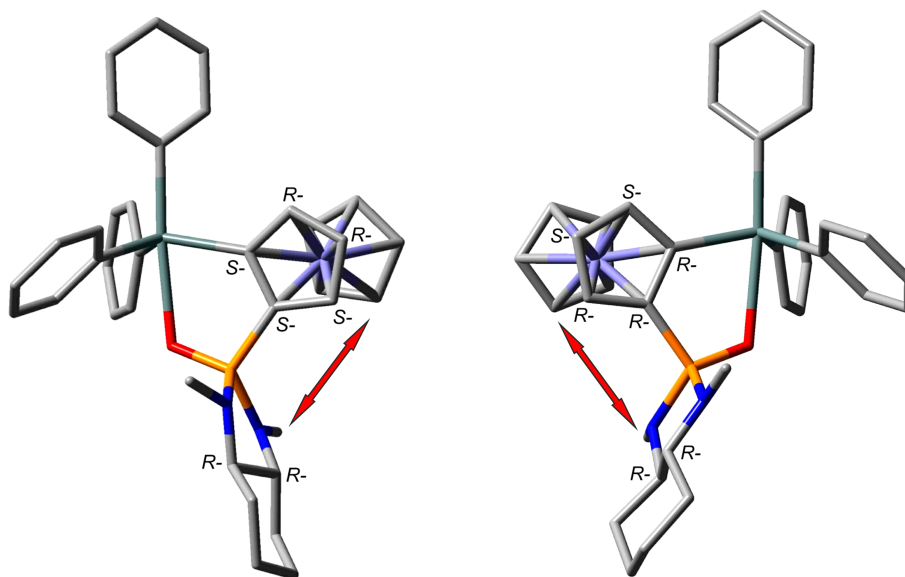


Abbildung 2.8: Strukturen von (R,R,S_p) -**3'** (links) und (R,R,R_p) -**3'** (rechts) optimiert mit DFT B3LYP/DGDZPV//B3LYP/3-21G Berechnungen.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der optimierten Strukturen (R,R,S_p) -**3'** und (R,R,R_p) -**3'**, sowie der Verbindung (R,R,R_p) -**3a**.

	(R,R,S_p) - 3'	(R,R,R_p) - 3'	(R,R,R_p) - 3a
Sn–O	2.566	2.669	2.757(5)
Sn–C _(Cp)	2.155	2.151	2.105(7)
P–C _(Cp)	1.819	1.817	1.784(7)
P–O	1.616	1.613	1.458(5)
Sn–O–P	115.476	112.904	112.6(3)
O–Sn–C _(Cp)	76.047	75.359	73.4(2)
N–P–N	92.242	92.514	94.7(3)
Sn–O–P–C _(Cp)	–11.711	14.804	11.2(3)
C _(Cp–Sn) –C _(Cp–P) –P–O	13.041	–15.983	–13.9(5)

mit 3.0° liegt in dem Sn–O–P–C_(Cp)-Torsionswinkel, hier stimmen die Winkel von (R,R,S_p)-**3'** und (R,R,R_p)-**3a** gut überein und der von (R,R,R_p)-**3'** weicht ab.

Allgemein lässt sich zusammenfassen, dass die Bindungslängen und -winkel des Diastereomerenpaares und der Kristallstruktur (R,R,R_p)-**3a** gut übereinstimmen, da die genannten Unterschiede relativ gering sind, vor allem im Vergleich zu den anderen Kristallstrukturen der Polymorphe und pseudo-Polymorphe von (R,R,R_p)-**3** und (S,S,S_p)-**3** (siehe Kapitel 2.3).

2.5 Nebenprodukt der Metallierung von (R,R)-**1** mit Triphenylzinnchlorid und weitere Funktionalisierung

Wird bei der Metallierung von (R,R)-**1** mehr als 1.1 äq. Base verwendet und dementsprechend mehr Triphenylzinnchlorid als Abfangreagenz eingesetzt, entsteht neben der einfach metallierten Spezies (R,R,R_p)-**3** auch eine zweifach metallierte Spezies (R,R,R_p)-**5**, welche neben der 1-Position noch an der 1'-Position des Cp-Rings metalliert ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, (R,R,R_p)-**5** ausschließlich als Produkt der Metallierung zu erhalten, sondern lediglich, es aus einem Gemisch mittels säulenchromatographischer Aufreinigung zu isolieren.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (R,R,R_p)-**5** in CDCl₃ sind trotz säulenchromatographischer Trennung noch Verunreinigungen durch die einfach metallierte Spezies von unter 5 % erkennbar. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 42.5 mit einer Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von 7 Hz. Es ist also von der einfach metallierten Spezies (R,R,R_p)-**3** im ³¹P{¹H}-NMR kaum unterscheidbar (δ 42.4 mit $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz). Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt zwei Resonanzen, ein Dublett bei δ -128 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz) für das koordinierte Zinnatom Sn(1) und ein Singulett bei δ -107 für das nicht-koordinierte Sn(2). Die Integration dieser beiden Resonanzen beträgt 1:1.1 Sn(2):Sn(1), was hier auf unterschiedliche Relaxationszeiten zurückgeführt wird, da die Verschiebung der einfach metallierten Spezies bei -125 ppm liegt und somit die Integration nicht stören sollte.

Aus einer Lösung von (R,R,R_p)-**5** in CH₂Cl₂/Hexan wurden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die 1,1'-metallierte Verbindung kristallisiert in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.9 gezeigt, dazugehörige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.5 aufgelistet. Der Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt 2.937(3) Å und reiht sich damit in die Mitte der für **3** beobachteten Abstände von 2.748(3) Å ((S,S,S_p)-**3a**) bis 3.279(2) Å (Molekül B von (S,S,S_p)-**3b**·0.5C₄H₁₀O) ein. Der C_(Cp)–C_(Cp)–P–O-Torsionswinkel der zweifach metallierten Spezies weicht mit $-24.9(5)^\circ$ ebenfalls nicht von dem der einfach metallierten Spezies ab (zwischen $-10.3(4)^\circ$ (R,R,R_p)-**3b** und $28.3(4)^\circ$ Molekül B von (S,S,S_p)-**3b**·0.5C₄H₁₀O).

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*R,R,R_p*)-**5** und (*R,R,R_p*)-**6**·C₄H₁₀O.

	(<i>R,R,R_p</i>)- 5	(<i>R,R,R_p</i>)- 6 ·C ₄ H ₁₀ O
X	C(41)	I(1)
Y	C(51)	C(51)
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), C(21), C(31)	C(1), C(21), C(31)
Eq4, Eq5, Eq6	C(8), C(61), C(71)	C(8), C(61), C(71)
Sn(1)–O(1)	2.937(3)	2.346(3)
Sn(1)–X	2.178(5)	2.8439(5)
Sn(2)–Y	2.131(5)	2.139(2)
Sn(1)–Eq1	2.129(4)	2.121(4)
Sn(1)–Eq2	2.131(6)	2.150(2)
Sn(1)–Eq3	2.137(5)	2.159(2)
Sn(2)–Eq4	2.115(5)	2.112(5)
Sn(2)–Eq5	2.126(5)	2.128(2)
Sn(2)–Eq6	2.147(6)	2.139(3)
Sn(1)–Eq1–C(2)	128.6(3)	118.8(3)
Sn(2)–Eq4–C(7)	127.4(4)	130.2(4)
O(1)–Sn(1)–X	168.12(14)	169.44(7)
Eq1–Sn(1)–Eq2	113.4(2)	117.36(14)
Eq1–Sn(1)–Eq3	121.7(2)	124.55(13)
Eq2–Sn(1)–Eq3	106.9(2)	114.67(13)
X–Sn(1)–Eq1	99.83(18)	92.24(11)
X–Sn(1)–Eq2	110.61(18)	99.05(9)
X–Sn(1)–Eq3	103.6(2)	97.50(10)
Eq4–Sn(2)–Eq5	110.2(2)	105.53(15)
Eq4–Sn(2)–Eq6	105.6(2)	111.93(16)
Eq5–Sn(2)–Eq6	107.5(2)	114.00(13)
Y–Sn(2)–Eq4	114.6(2)	107.74(16)
Y–Sn(2)–Eq5	110.5(2)	107.23(12)
Y–Sn(2)–Eq6	108.0(2)	110.08(12)
Eq1–C(2)–P(1)–O(1)	–24.9(5)	–13.5(4)

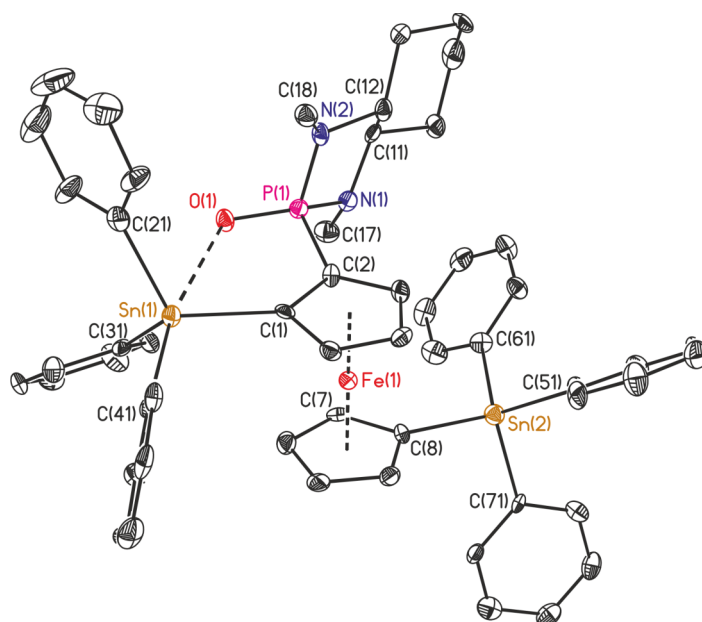
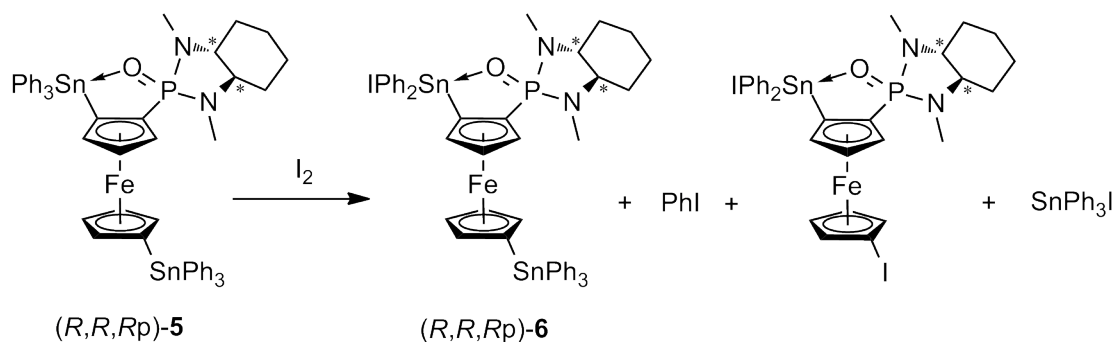


Abbildung 2.9: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (R,R,R_p) -5. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Phenyl-Substituenten an Sn(1) und Sn(2) sind sterisch anspruchsvoll, daher ist der Sn(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–Sn(2)-Torsionswinkel mit 157° nah an dem maximalen Wert von 180° [73]. Beide Zinnatome weisen eine tetraedrische Umgebung auf, wobei die geometrische Güte $\Delta\Sigma(\theta)$ von 28° für Sn(1) und 10° für Sn(2) zeigt, dass die Umgebung von Sn(1) durch die P=O→Sn-Koordination deutlich verzerrter ist als die von Sn(2).

Reaktion mit elementarem Iod Nach der Umsetzung von Verbindung (R,R,R_p) -5 mit einem Äquivalent I_2 wurde ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts gemessen. Dieses zeigt vier Resonanzen bei $\delta -83$ (Integral 8, vermutlich Ph_3SnOH), -109 (Integral 27, Sn(2) von (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-SnPh₃ [(R,R,R_p) -6]), -171 (Integral 56, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 55$ Hz, Sn(1) von (R,R,R_p) -6) und -172 (Integral 9, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53$ Hz, vermutlich (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-I). Hierbei ist Zweierlei auffällig. Zum einen beträgt die Integration der zwei Resonanzen der zweifach metallierten Triorganozinniodid-Spezies (R,R,R_p) -6 Sn(2) zu Sn(1) 1:2.1, was neben den unterschiedlichen Relaxationszeiten auf eine Verunreinigung durch das einfach metallierte Triorganozinniodid (R,R,R_p) -7 zurückzuführen ist. Zum anderen werden neben den zwei Resonanzen für das gewünschte Triorganozinniodid (R,R,R_p) -6 zwei weitere Resonanzen beobachtet, die auf die elektrophile aromatische Substitution am 1'-Cyclopentadienyl-Ring hinweisen (vgl. Schema 7). So entstehen vermutlich (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-I und Triphenylzinniodid als Nebenprodukte, letzteres reagiert anschließend zu Triphenylzinnhydroxid. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus einer Hexan/Diethylether-Lösung ließ sich der Großteil der Nebenprodukte (Ph_3SnOH und (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-I) entfernen.



Schema 7: Umsetzung von Verbindung $(R,R,R_p)\text{-5}$ mit elementarem Iod.

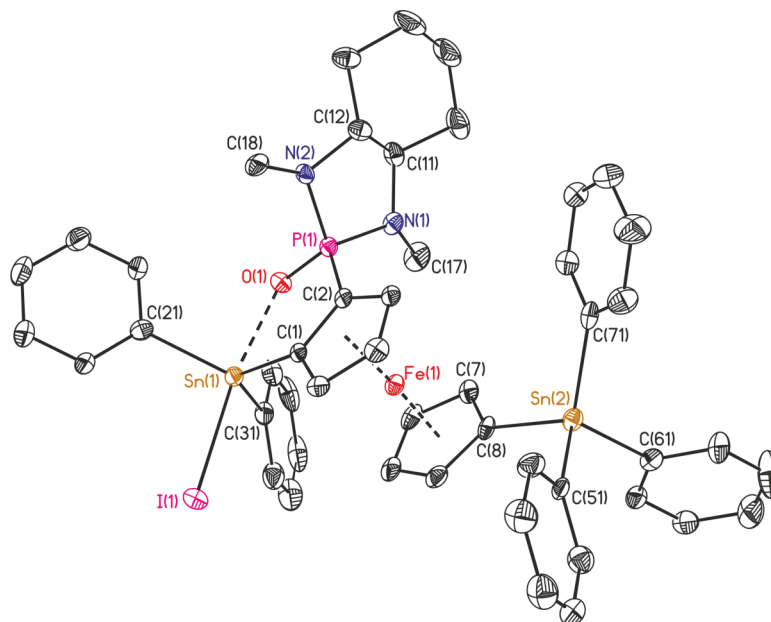


Abbildung 2.10: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung $(R,R,R_p)\text{-6}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

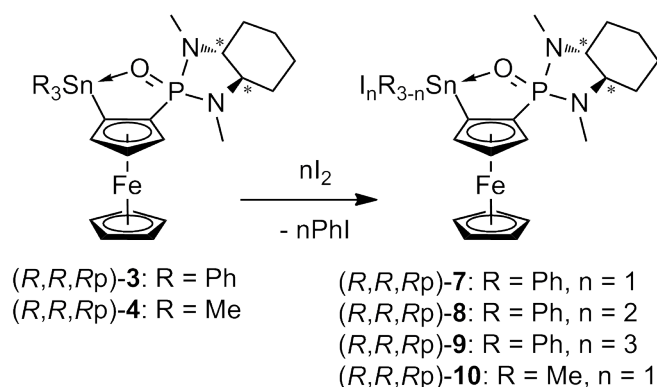
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(R,R,R_p)\text{-6}$ in CDCl_3 zeigt ein Singulett bei δ 49.7 mit einer größeren Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von 53 Hz im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ein Dublett für das koordinierte Zinnatom Sn(1), welches mit δ -171 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53$ Hz) deutlich zu höherem Feld verschoben ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung (δ -128), und ein Singulett bei δ -109 für das nicht-koordinierte Sn(2).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Triorganozinniodids $(R,R,R_p)\text{-6}$ wurden aus einer Hexan/Diethylether-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit als Diethylether-Solvat $(R,R,R_p)\text{-6}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.10 gezeigt, dazugehörige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.5 aufgelistet. Der Sn(1)–O(1)-Abstand beträgt 2.346(3) Å und ist somit deutlich kürzer als der entsprechende Abstand der Tetraorganozinn-Spezies $(R,R,R_p)\text{-5}$ mit 2.937(3) Å. Durch die stärkere P=O→Sn-Koordination wird der $\text{C}_{(\text{Cp})}\text{-C}_{(\text{Cp})}\text{-P}\text{-O}$ -Torsionswinkel von $-24.9(5)^\circ$ für $(R,R,R_p)\text{-5}$ auf $-13.5(4)^\circ$ für $(R,R,R_p)\text{-6}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ verklei-

ändert. Der sterische Einfluss der Substituenten an den Zinnatomen hat sich kaum verändert, daher ist der Sn(1)–Zentroid(Cp1)–Zentroid(Cp2)–Sn(2)-Torsionswinkel mit 177° ebenfalls nah an dem maximalen Wert von 180° [73]. Sn(2) besitzt weiterhin eine tetraedrische Umgebung (geometrische Güte $\Delta\Sigma(\theta)$ von 6°), wobei die Umgebung von Sn(1) durch die stärkere P=O→Sn-Koordination nun verzerrt trigonal-bipyramidal ist (geometrische Güte $\Delta\Sigma(\theta)$ von 68°).

2.6 P(O)(DMCDA)-basierte Organozinn(IV)halogenido-Derivate

Funktionalisierung mit elementarem Iod Die Reaktion des Tetraorganostannans (R,R,R_p)-**3** mit einem, zwei und drei Äquivalenten elementarem Iod ergab die entsprechenden Tri-, Di- und Monoorganozinniodide Fc-1-SnI_{Ph}₂-2-P(O)(DMCDA) (R,R,R_p)-**7**, Fc-1-SnI₂Ph-2-P(O)(DMCDA) (R,R,R_p)-**8** und Fc-1-SnI₃-2-P(O)(DMCDA) (R,R,R_p)-**9** (vgl. Schema 8). Die Reaktion des Tetraorganostannans (R,R,R_p)-**4** mit einem Äquivalent elementarem Iod führte analog dazu zu dem Triorganozinniodid (R,R,R_p)-**10**. Die Verbindungen (R,R,R_p)-**7** und (R,R,R_p)-**10** wurden als orangefarbene Feststoffe,



Schema 8: Synthese der Verbindungen (R,R,R_p)-**7**, (R,R,R_p)-**8**, (R,R,R_p)-**9** und (R,R,R_p)-**10**.

(R,R,R_p)-**8** als roter und (R,R,R_p)-**9** als dunkelroter Feststoff isoliert. Alle haben eine gute bis moderate Löslichkeit in Dichlormethan, Chloroform und Aceton.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Diethylether/Hexan ((R,R,R_p)-**7**) oder aus Aceton ((R,R,R_p)-**8**, bzw. (R,R,R_p)-**10** und (R,R,R_p)-**9** als Aceton-Solvat (R,R,R_p)-**9**·0.5C₃H₆O) erhalten (siehe Abbildung 2.11 und 2.12). Verbindung (R,R,R_p)-**8** kristallisierte außerdem als pseudo-Polymorph (R,R,R_p)-**8**·CH₂Cl₂ aus einer Dichlormethan-Lösung von (R,R,R_p)-**8** und als pseudo-Polymorph (R,R,R_p)-**8**·CHCl₃ aus einer Chloroform-Lösung; die Molekülstrukturen dieser pseudo-Polymorphe werden nicht abgebildet, da die strukturellen Unterschiede gering sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aller Tri-, Di- und Monoorganozinniodide sind in den Tabellen 2.6, 2.7 und 2.8 aufgeführt.

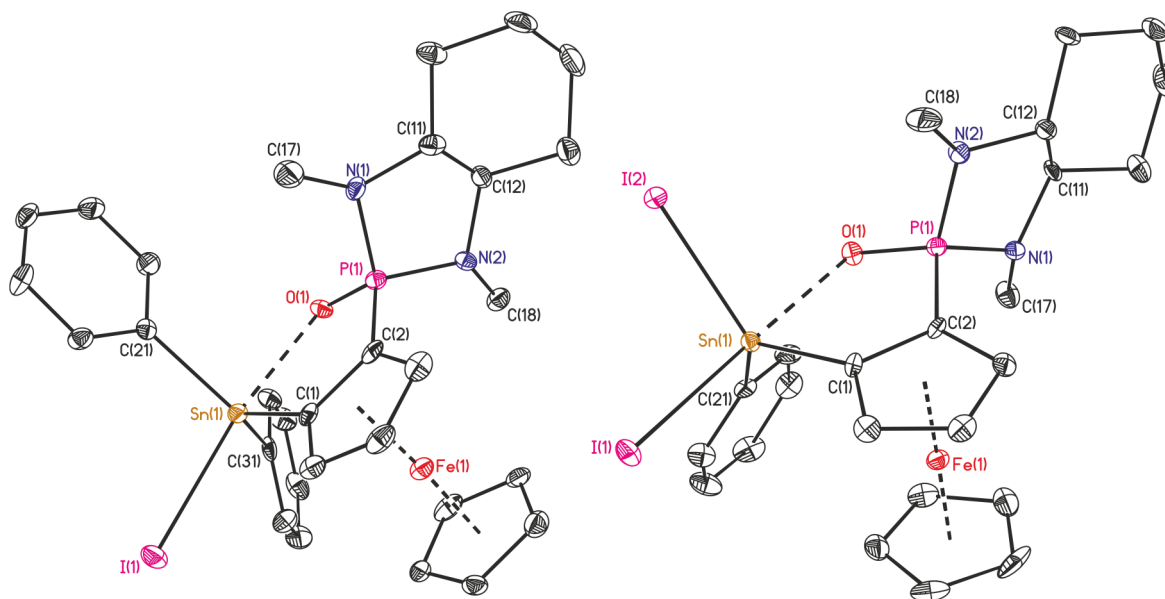


Abbildung 2.11: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (R,R,R_p) -7 (links) und Molekül A von (R,R,R_p) -8 (rechts). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (R,R,R_p) -7 und (R,R,R_p) -8.

	(R,R,R_p) -7	(R,R,R_p) -8	
		Molekül A	Molekül B
X	1	1	2
Y	I(1)	I(1)	I(3)
Z	2	2	32
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), C(21), C(31)	C(1), I(2), C(21)	C(31), I(4), C(51)
Sn(X)–O(X)	2.359(3)	2.320(3)	2.343(3)
Sn(X)–Y	2.8425(6)	2.8073(6)	2.8112(6)
Sn(X)–Eq1	2.120(6)	2.118(5)	2.096(6)
Sn(X)–Eq2	2.128(5)	2.7138(5)	2.7058(6)
Sn(X)–Eq3	2.152(6)	2.142(5)	2.120(5)
Sn(X)–Eq1–C(Z)	118.8(4)	118.4(4)	120.5(4)
O(X)–Sn(X)–Y	170.77(9)	171.30(10)	172.30(9)
Eq1–Sn(X)–Eq2	109.9(2)	117.07(15)	114.93(15)
Eq1–Sn(X)–Eq3	128.5(2)	125.4(2)	129.1(2)
Eq2–Sn(X)–Eq3	117.8(2)	113.56(15)	111.77(15)
Y–Sn(X)–Eq1	94.08(16)	94.13(15)	94.39(16)
Y–Sn(X)–Eq2	101.02(15)	94.348(17)	96.987(18)
Y–Sn(X)–Eq3	94.87(17)	101.16(16)	99.16(15)
Eq1–C(Z)–P(X)–O(X)	–10.5(5)	–15.8(5)	–6.1(5)

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*R,R,R_p*)-**8**·CH₂Cl₂ und (*R,R,R_p*)-**8**·CHCl₃.

	(<i>R,R,R_p</i>)- 8 ·CH ₂ Cl ₂	(<i>R,R,R_p</i>)- 8 ·CHCl ₃	
		Molekül A	Molekül B
X	1	1	2
Y	I(1)	I(2)	I(3)
Z	2	2	32
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), I(2), C(21)	C(1), I(1), C(21)	C(31), I(4), C(51)
Sn(X)–O(X)	2.328(8)	2.329(4)	2.321(4)
Sn(X)–Y	2.8517(11)	2.8394(6)	2.8447(6)
Sn(X)–Eq1	2.120(12)	2.105(5)	2.111(6)
Sn(X)–Eq2	2.7214(12)	2.7128(6)	2.7138(6)
Sn(X)–Eq3	2.164(12)	2.142(5)	2.134(5)
Sn(X)–Eq1–C(Z)	117.0(8)	118.9(4)	117.5(4)
O(X)–Sn(X)–Y	172.7(2)	173.10(9)	172.02(9)
Eq1–Sn(X)–Eq2	113.8(3)	115.78(14)	116.09(15)
Eq1–Sn(X)–Eq3	135.4(4)	131.2(2)	129.4(2)
Eq2–Sn(X)–Eq3	108.3(3)	109.87(15)	111.83(15)
Y–Sn(X)–Eq1	93.3(3)	94.64(15)	93.45(16)
Y–Sn(X)–Eq2	95.11(4)	95.261(17)	94.429(18)
Y–Sn(X)–Eq3	97.1(3)	97.69(15)	98.18(16)
Eq1–C(Z)–P(X)–O(X)	–15.8(10)	–16.2(5)	–17.6(5)

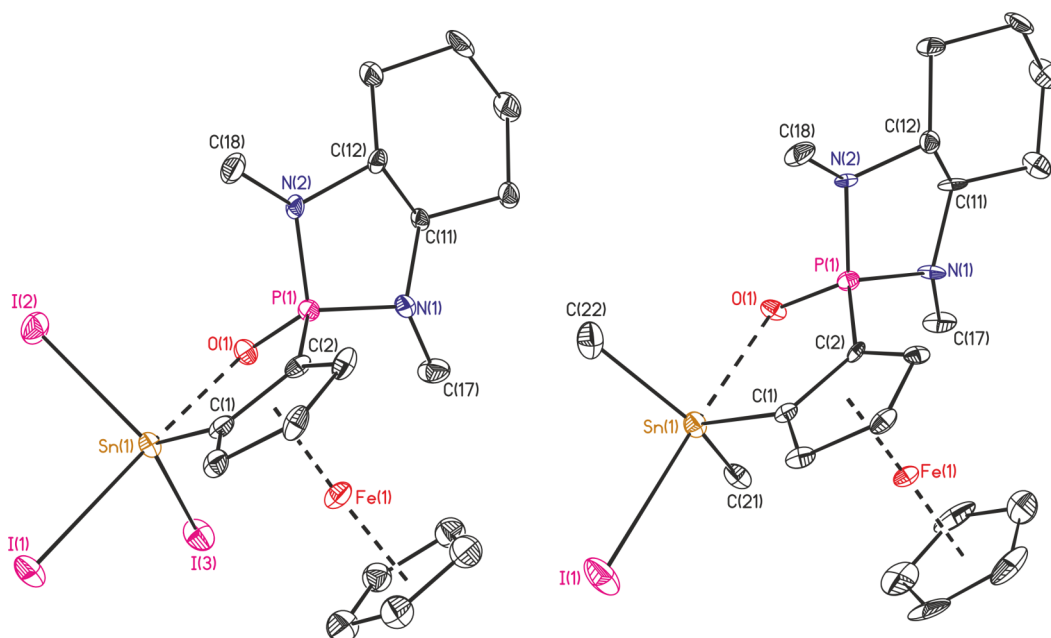


Abbildung 2.12: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (*R,R,R_p*)-**9**·0.5C₃H₆O (links) und (*R,R,R_p*)-**10** (rechts). Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$, (R,R,R_p) -**10** und (R,R,R_p) -**11**· C_3H_6O .

	(R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$	(R,R,R_p) - 10	(R,R,R_p) - 11 · C_3H_6O
Y	I(1)	I(1)	F(1)
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), I(2), I(3)	C(1), C(21), C(22)	C(1), C(31), C(21)
Sn(1)–O(1)	2.240(5)	2.355(4)	2.3623(19)
Sn(1)–Y	2.7927(7)	2.8576(8)	2.0145(18)
Sn(1)–Eq1	2.091(7)	2.123(6)	2.119(3)
Sn(1)–Eq2	2.6962(7)	2.132(7)	2.133(3)
Sn(1)–Eq3	2.6876(7)	2.131(7)	2.129(3)
Sn(1)–Eq1–C(2)	118.9(5)	119.2(4)	118.8(2)
O(1)–Sn(1)–Y	176.15(13)	176.99(11)	172.54(8)
Eq1–Sn(1)–Eq2	117.15(18)	117.6(2)	123.32(11)
Eq1–Sn(1)–Eq3	124.99(18)	114.8(3)	117.64(11)
Eq2–Sn(1)–Eq3	114.68(3)	123.5(3)	117.34(12)
Y–Sn(1)–Eq1	97.0(2)	98.77(17)	93.84(10)
Y–Sn(1)–Eq2	96.18(2)	95.77(19)	94.20(10)
Y–Sn(1)–Eq3	94.63(2)	96.1(2)	95.01(11)
Eq1–C(2)–P(1)–O(1)	–9.6(6)	–7.1(6)	–13.0(3)

Die Verbindungen (R,R,R_p) -**7** und (R,R,R_p) -**8**· $CHCl_3$ kristallisieren in der monoklinen SOHNCKE Raumgruppe $P2_1$, entweder mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit ((R,R,R_p) -**7**) oder zwei ((R,R,R_p) -**8**· $CHCl_3$). Die Verbindungen (R,R,R_p) -**8**, (R,R,R_p) -**8**· CH_2Cl_2 , (R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$ und (R,R,R_p) -**10** kristallisieren hingegen in der orthorhombischen SOHNCKE Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$, mit einem ((R,R,R_p) -**8**· CH_2Cl_2 , (R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$ und (R,R,R_p) -**10**) oder zwei Molekülen ((R,R,R_p) -**8**) in der asymmetrischen Einheit. Im Folgenden werden von den fünf Molekülen der Verbindung (R,R,R_p) -**8** und seiner pseudo-Polymorphe nur die zwei Extrema im Bezug auf die diskutierten Parameter genannt.

In allen vier Verbindungen zeigt das Zinnatom eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung (geometrische Güte: $\Delta\Sigma(\theta) = 66^\circ$ ((R,R,R_p) -**7**); $65 - 72^\circ$ ((R,R,R_p) -**8** und pseudo-Polymorphe); 69° ((R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$); 65° ((R,R,R_p) -**10**)), wobei die axialen Positionen von dem Sauerstoffatom und einem Iodatome besetzt sind und die äquatorialen Positionen von dem Kohlenstoffatom des Cyclopentadienyl-Rings und den Kohlenstoffatomen der Phenyl-Substituenten bzw. von Iodatomen.

Mit steigender Anzahl an Iod-Substituenten nimmt der Sn–O-Abstand in der Reihe (R,R,R_p) -**7** (2.359(3) Å), (R,R,R_p) -**10** (2.355(4) Å), (R,R,R_p) -**8** (2.320(3)–2.343(3) Å) bis (R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$ (2.240(5) Å) als Effekt der zunehmenden Lewis-Acidität ab. Die Sn–O-Abstände in den intramolekular koordinierten Triorganozinn-Verbindungen des Typs $PhXP(O)(CH_2)_nSnMe_2I$ betragen 2.373(4) Å (für $n = 2$, $X = Ph$) und 2.2437(14) Å (für $n = 3$, $X = t$ -Butyl) [93, 94]. Im Falle der Tetraorganostannane **3** beträgt dieser Abstand zwischen 2.748(3)–3.279(2) Å. Die Abstände Sn– I_{axial} sind mit 2.8425(6) Å ((R,R,R_p) -**7**), 2.8073(6)–2.8517(11) Å ((R,R,R_p) -**8**), 2.7927(7) Å ((R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$)

und 2.8576(8) Å ((*R,R,R_p*)-**10**) länger als die Summe der Kovalenzradien von Zinn und Iod (2.73 Å [95]) als Resultat der intramolekularen P=O→Sn-Koordination.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (*R,R,R_p*)-**7**, (*R,R,R_p*)-**10**, (*R,R,R_p*)-**8** und (*R,R,R_p*)-**9** in CDCl_3 zeigen jeweils ein Singulett bei δ 49.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 52$ Hz), 50.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 55/58$ Hz), 48.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz) und 48.6 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz). Deutlich zu erkennen ist, dass die Kopplungskonstante mit steigender Anzahl an Iod-Substituenten zunimmt. Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der gleichen Proben zeigen im Falle von (*R,R,R_p*)-**7** und (*R,R,R_p*)-**10** jeweils ein Dublett bei δ -171 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53$ Hz) und -84 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 60$ Hz), und für (*R,R,R_p*)-**8** eine breite Resonanz bei δ -404 ($\nu_{1/2} = 190$ Hz). Für (*R,R,R_p*)-**9** wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit keine Resonanz beobachtet. Die steigende Lewis-Acidität spiegelt sich in der sukzessiven Hochfeldverschiebung der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz wider.

Das ESI-MS (positiver Modus) des Triorganozinnmonoiodids (*R,R,R_p*)-**7** zeigt einen Massencuster bei 645.2 m/z, der $[\text{M}-\text{I}]^+$ zugeordnet wird. Das Spektrum des Diorganozinn-diiodides (*R,R,R_p*)-**8** ist komplexer. Es zeigt fünf Massencuster, die wie folgt zugeordnet werden: m/z 585.1 $[\text{M}-2\text{I}+\text{OH}]^+$, 627.1 $[\text{M}-2\text{I}+\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^+$, 1167.2 $[2\text{M}-4\text{I}+\text{O}+\text{OH}]^+$, 1209.3 $[2\text{M}-4\text{I}+\text{O}+\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^+$, 1749.8 $[3\text{M}-6\text{I}+2\text{O}+\text{OH}]^+$. Der intensivste Massencuster in dem Spektrum von (*R,R,R_p*)-**9** ist bei m/z 1533.4. Die vorläufige Zuordnung erfolgt hier zu dem dreikernigen Zinnoxocuster **M**, wie in Abbildung 2.13 dargestellt. Dieses Sauerstoff-verbrückte Trimer ist ein bekanntes Strukturmotiv in der Zinnchemie [96, 97].

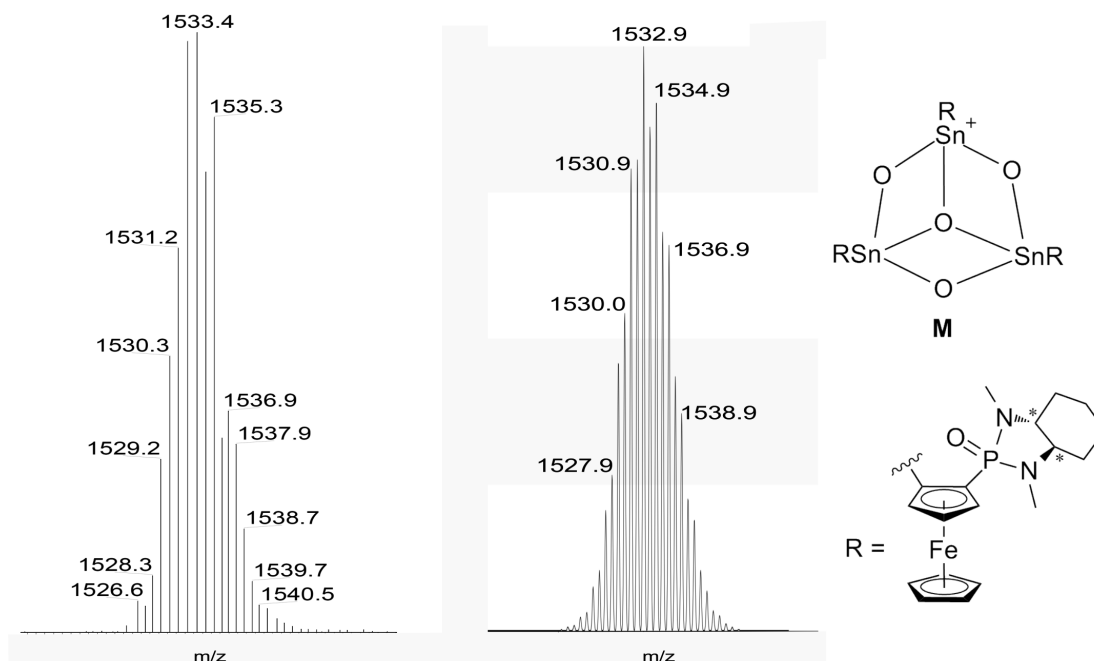
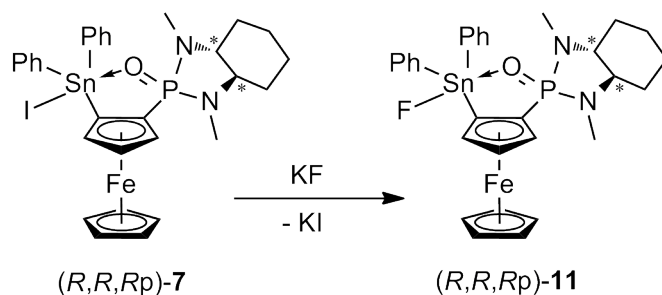


Abbildung 2.13: Vergleich des intensivsten Massencusters in dem ESI-MS-Spektrum von (*R,R,R_p*)-**9** (links) mit dem simulierten Massencuster des Zinnoxoclusters **M** (mitte rechts).

Funktionalisierung mit Fluorid Das Triorganozinniodid (R,R,R_p)-**7** ließ sich nach dem Prinzip der FINKELSTEIN-Reaktion mit Kaliumfluorid leicht in das entsprechende Triorganozinnfluorid (R,R,R_p)-**11** überführen (siehe Schema 9). Dieses ist ein orangefarbener Feststoff, der gut in Chloroform, Dichlormethan und Aceton löslich ist. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von (R,R,R_p)-**11** wurden aus einer Aceton-Lösung erhalten. Diese kristallisieren in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_12_12_1$ als Aceton-Solvat (R,R,R_p)-**11**· C_3H_6O mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (siehe Abbildung 2.14).



Schema 9: Synthese der Verbindungen (R,R,R_p)-**11**.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.8 aufgeführt. Die molekulare Struktur von (R,R,R_p)-**11**· C_3H_6O ist der von (R,R,R_p)-**7** sehr ähnlich. Dies spiegelt sich auch in der intramolekularen $P=O \rightarrow Sn$ -Koordination wider. Der $Sn-O$ -Abstand ist mit 2.3623(19) Å dem von (R,R,R_p)-**7** mit 2.359(3) Å sehr ähnlich und sogar kürzer als der in $Ph_2P(O)(CH_2)_2SnMe_2F$ (2.454(3) Å) gefundene [98]. Die $P=O$ -Bindung ist, wie vorher bereits beschrieben, durch die Koordination an das Zinnatom in die Cp-Ebene gedreht ($C(1)-C(2)-P(1)-O(1) -13.0(3)^\circ$). Das Zinnatom weist so eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf (geometrische Güte: $\Delta\Sigma(\theta) = 75^\circ$), in der $F(1)$ und $O(1)$ die axialen und $C(1)$, $C(21)$ und $C(31)$ die äquatorialen Positionen besetzen.

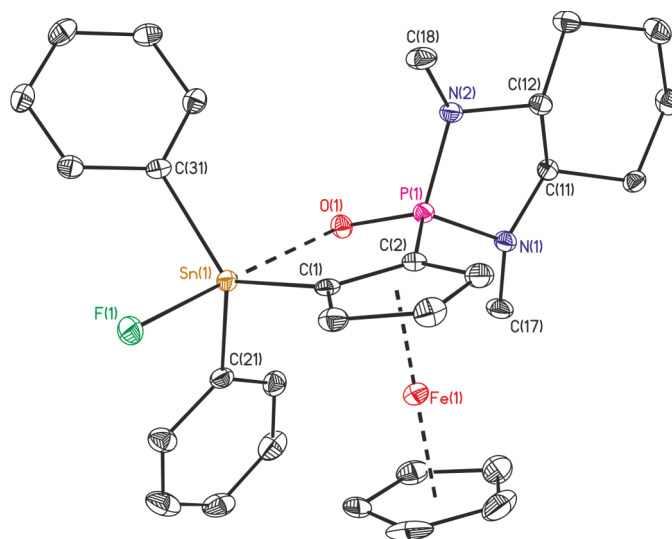


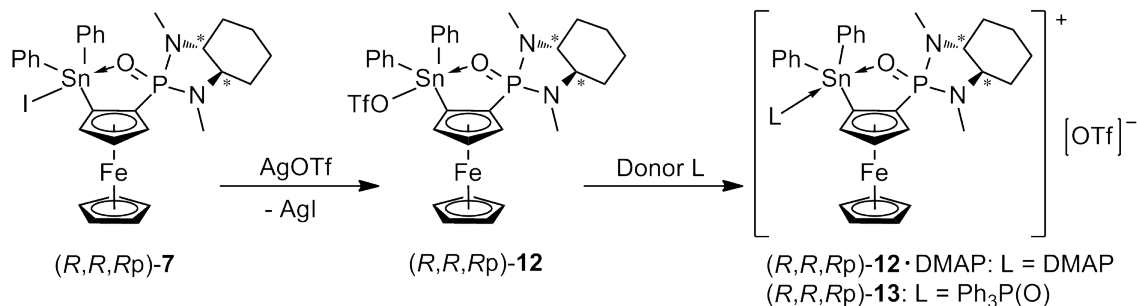
Abbildung 2.14: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung (R,R,R_p)-**11**· C_3H_6O . Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (R,R,R_p) -**11** in CDCl_3 zeigt ein Singulett bei $\delta -197.6$, flankiert von gut aufgelösten $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Satelliten mit 2059/2156 Hz. Letztere sind in einem typischen Bereich für Kopplungskonstanten von pentakoordinierten Triorganozinnmonofluoriden, $\text{fc}\{[\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2]_2\text{SnFPh}$ -[16]-Krone-5 $\}$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1893$ Hz [99]) und $\text{fc}\{[\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2]_2\text{SnFPh}$ -[13]-Krone-4 $\}$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2210$ Hz [100]). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt eine Resonanz bei $\delta 50.9$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz), während das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett vom Dublett bei $\delta -217$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2155$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz) zeigt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Sn–F-Bindung und die $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination auf der NMR-Zeitskala in Lösung kinetisch inert sind.

Das ESI-MS (positiver Modus) des Triorganozinnmonofluorids (R,R,R_p) -**11** zeigt zwei Massencuster; einen bei 645.1 m/z, der einem $[\text{M}-\text{F}]^+$ -Fragment zugeordnet wird und einen bei 1305.4 m/z, der einem Hydroxy-verbrückten Ion $[\text{M}-2\text{F}+\text{OH}]^+$ zugeordnet wird.

2.7 P(O)(DMCDA)-basierte kationische Organozinn(IV)-Derivate

Durch die Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Silbersalzen kann das Halogenid abstrahiert werden und es kommt zur Bildung von kationischen Organozinn(IV)-Verbindungen. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung eines schwer löslichen Silberhalogenids. Je nach Anion liegt das gebildete Organozinn-Derivat als Kontaktionenpaar vor, wie im Falle von Perchlorat oder Triflat [101–105], oder als salzartige Verbindung, wie im Falle von Tetraphenylborat [106]. Zur zusätzlichen Stabilisierung des Zinn-Kations werden beispielsweise P=O-Donoren wie Triphenylphosphanoxid oder N-Donoren wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingesetzt [65, 107, 108]. Im Folgenden wurden ausgehend von Verbindung (R,R,R_p) -**7** gemäß Schema 10 kationische Organozinn(IV)-Verbindungen dargestellt.



Schema 10: Synthese der Verbindungen (R,R,R_p) -**12**, (R,R,R_p) -**12**·DMAP und (R,R,R_p) -**13**.

Umsetzung mit einem Silbersalz Die Reaktion von Verbindung (*R,R,R_p*)-7 mit Silbertriflat, AgOTf, ergab das entsprechende Fc-1-SnPh₂(OTf)-2-P(O)(DMCDA) (Verbindung (*R,R,R_p*)-12) als orangefarbenen kristallinen Feststoff (siehe Schema 10).

Die Verbindung (*R,R,R_p*)-12 kristallisierte aus Acetonitril als Acetonitril-Solvat (*R,R,R_p*)-12·0.5CH₃CN in der SOHNCKE Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 2.15 ist ein Ellipsoidenbild von Molekül A und eine Überlagerung der beiden unabhängigen Moleküle A und B zu sehen. Der größte Unterschied der beiden Moleküle ist die Orientierung der Triflat-Gruppe. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Moleküle sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

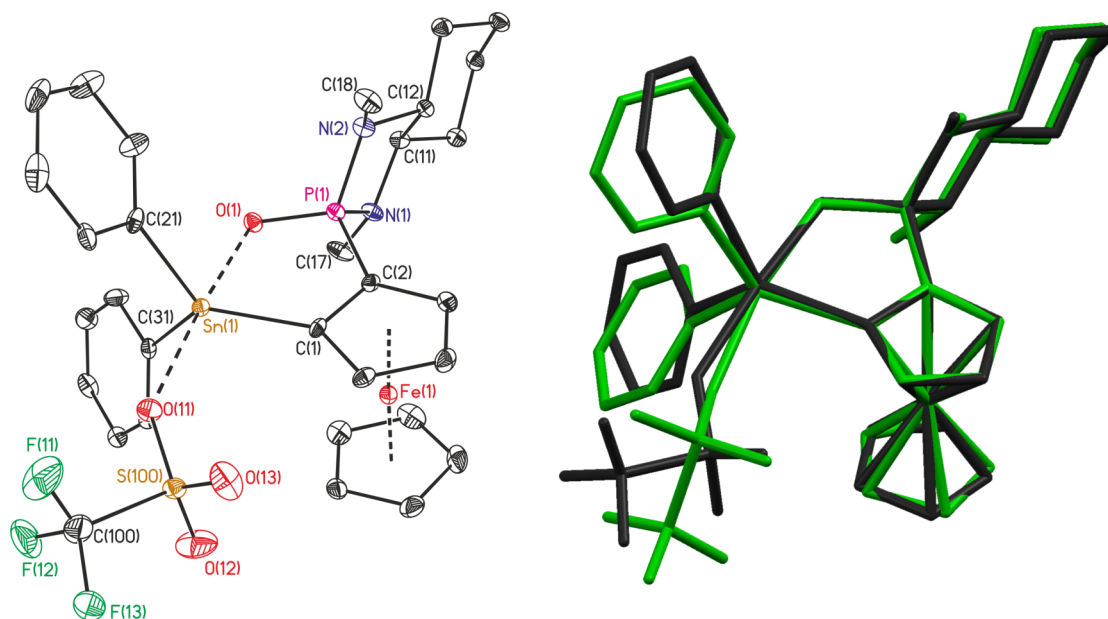


Abbildung 2.15: Ellipsoidenbild (30 %) von Molekül A (links) und eine Überlagerung der beiden unabhängigen Moleküle A (grau) und B (grün) von (*R,R,R_p*)-12·0.5CH₃CN (rechts). Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Zinnatom ist fünffach koordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf (geometrische Güte: $\Delta\Sigma(\theta) = 81/87^\circ$), mit O_{P=O} und O_{OTf} in den axialen sowie C_(Cp) und zwei C_{Phenyl} in den äquatorialen Positionen. Die intramolekulare P=O→Sn-Koordination ist mit einem Sn–O-Abstand von 2.204(3)/2.207(4) Å relativ stark und unter den kürzesten Abständen der hier diskutierten Reihe. Das Triflat-Anion koordiniert das Zinnatom mit einem Sn–O-Abstand von 2.305(4)/2.270(3) Å, vergleichbar mit anderen Ferrocenylstannyltriflaten, (*η*-C₅Me₄)Fe(*η*-C₅H₅)CH₂Sn(*t*-Bu)₂OTf (2.1392(15) Å [102]) und FcSnMes₂OTf·py (2.340(8) Å [109]).

Ein interessanter Aspekt der Strukturen der Verbindungen 3 - 12·0.5CH₃CN im Vergleich mit denen der Ligandenverbindungen 1 ist der eingeschlossene Torsionswinkel C_(Cp)–C_(Cp)–P–O (siehe Winkel α , Abbildung 2.16). Der Betrag dieses Winkels variiert zwischen 5.2(5)° (Molekül B von (*R,R,R_p*)-12·0.5CH₃CN) und 28.3(4)°

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung (*R,R,R_p*)-12·0.5CH₃CN und (*R,R,R_p*)-13.

	<i>(R,R,R_p)</i> -12·0.5CH ₃ CN		<i>(R,R,R_p)</i> -13
	Molekül A	Molekül B	
X	1	2	1
Y	O(11)	O(21)	O(2)
Z	2	42	2
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), C(21), C(31)	C(41), C(61), C(71)	C(1), C(21), C(31)
Sn(X)–O(X)	2.204(3)	2.207(4)	2.2491(19)
Sn(X)–Y	2.305(4)	2.270(3)	2.208(2)
Sn(X)–Eq1	2.119(5)	2.108(5)	2.115(3)
Sn(X)–Eq2	2.118(5)	2.138(5)	2.133(3)
Sn(X)–Eq3	2.116(5)	2.133(5)	2.136(3)
Sn(X)–Eq1–C(Z)	114.3(3)	115.8(4)	117.0(2)
O(X)–Sn(X)–Y	175.37(15)	170.04(14)	170.12(8)
Eq1–Sn(X)–Eq2	118.27(19)	119.63(18)	114.86(12)
Eq1–Sn(X)–Eq3	126.18(19)	126.3(2)	129.84(13)
Eq2–Sn(X)–Eq3	114.85(19)	114.02(19)	115.14(13)
Y–Sn(X)–Eq1	94.57(17)	89.92(18)	90.61(10)
Y–Sn(X)–Eq2	92.55(19)	93.70(17)	91.20(10)
Y–Sn(X)–Eq3	91.18(18)	89.68(16)	92.14(11)
Eq1–C(Z)–P(X)–O(X)	–9.3(5)	–5.2(5)	–7.3(3)

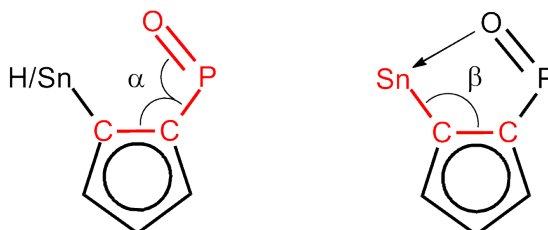


Abbildung 2.16: Eingeschlossene Torsionswinkel α (C_(Cp)–C_(Cp)–P–O) (links) und eingeschlossener Winkel β (Sn–C_(Cp)–C_(Cp)) (rechts).

(Molekül B von (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5C₄H₁₀O), während der entsprechende Torsionswinkel α der Ligandenstrukturen mit einem Betrag von 37.4(3)° ((*R,R*)-**1**) bzw. 37.4(2)° ((*S,S*)-**1**) deutlich größer ist. Dies ist ein Effekt der stärkeren P=O→Sn-Koordination, der sich auch in dem kleiner werdenden eingeschlossenen Sn–C_(Cp)–C_(Cp)-Winkel niederschlägt (siehe Winkel β , Abbildung 2.16). Dieser nimmt in der Reihe von (*S,S,S_p*)-**3b**·0.5C₄H₁₀O (130.0(2)° Molekül B; 128.1(3)° Molekül A) > (*R,R,R_p*)-**3b** (127.4(3)°) > (*R,R,R_p*)-**3a** (125.6(5)°) > (*S,S,S_p*)-**3a** (124.3(3)°) > (*R,R,R_p*)-**8** (120.5(3)° für Molekül B) > (*R,R,R_p*)-**9**·0.5C₃H₆O (118.9(5)°) > (*R,R,R_p*)-**7** (118.8(4)°) > (*R,R,R_p*)-**11**·C₃H₆O (118.8(2)°) > (*R,R,R_p*)-**8** (118.4(3)° für Molekül A) > (*R,R,R_p*)-**12**·0.5CH₃CN (115.8(4)° Molekül B; 114.3(3)° Molekül A) ab.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 des Triorganozinntriflats (R,R,R_p)-**12** zeigt eine scharfe Resonanz bei δ 55.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz). Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt ein scharfes Dublett bei δ -183 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 68$ Hz). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN hingegen zeigt breite Resonanzen (δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 56.0 ($\nu_{1/2} = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz); δ $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -178 ($\nu_{1/2} = 340$ Hz)), was auf ein dynamisches Verhalten von (R,R,R_p)-**12** in diesem Donor-Lösungsmittel hinweist.

Donor-Stabilisierung des Zinn-Kations mit Triphenylphosphanoxid Die Reaktion von Verbindung (R,R,R_p)-**12** mit Triphenylphosphanoxid, $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$, in CH_2Cl_2 führte zu dem entsprechenden Donor-stabilisierten Triorganozinn(IV)triflatsalz (R,R,R_p)-**13** als orangefarbenen kristallinen Feststoff (siehe Schema 10). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.17 zu sehen und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

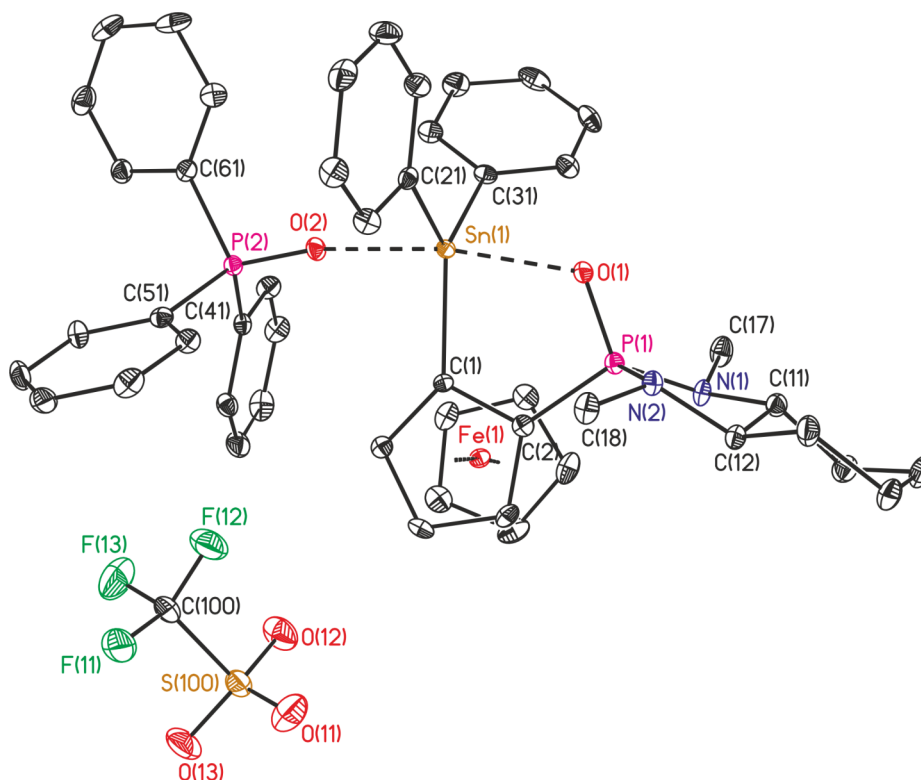


Abbildung 2.17: Ellipsoidenbild (30 %) von (R,R,R_p)-**13**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Verbindung (R,R,R_p)-**13** kristallisiert in der SOHNCKE Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Triorganozinn-Kation wird durch das $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ koordiniert, während das Triflat-Anion mit Abständen von 5.97 Å für $\text{Sn}(1)\text{-F}(12)$ und 7.19 Å für $\text{Sn}(1)\text{-O}(12)$ separiert ist. Das $\text{Sn}(1)$ -Atom ist fünffach koordiniert und besitzt eine nahezu perfekte trigonal-bipyramidale Umgebung (geometrische Güte: $\Delta\Sigma(\theta) = 86^\circ$), in der $\text{O}(1)$ und $\text{O}(2)$ die axialen Positionen und $\text{C}(1)$, $\text{C}(21)$

und C(31) die äquatorialen Positionen besetzen. Der O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel weicht mit 170.12(8)° nur leicht von 180° ab. Interessant ist außerdem, dass der Sn(1)–O(1)-Abstand mit 2.2491(19) Å länger ist als der Sn(1)–O(2)-Abstand mit 2.208(2) Å. Dies zeigt, dass die Donorkapazität der intermolekular koordinierten Ph₃P=O-Gruppe stärker ist als die der intramolekular koordinierten (DMCDA)P=O-Einheit. In dem Donorstabilisierten Übergangsmetall-Organostannylene-Komplex [4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*Oi*-Pr)₂}-C₆H₂-1-SnCr(CO)₅(Ph₃P(O))][ClO₄] ist die Ph₃P=O-Koordination mit einem Abstand Sn(1)–O(3) von 2.1038(19) Å noch stärker [65]. In Verbindung (*R,R,R_p*)-**13** sind die Abstände P(1)–O(1) mit 1.512(2) Å und P(2)–O(2) mit 1.510(2) Å nahezu identisch. Die Winkel P(1)–O(1)–Sn(1) (120.11(12)°) und P(2)–O(2)–Sn(1) (169.33(15)°) weichen allerdings deutlich voneinander ab, allein durch den starren SnCCP(O)-Fünfring. Der P(2)–O(2)–Sn(1)-Winkel ist mit 169.33(15)° größer als der entsprechende Winkel in dem vorher erwähnten Übergangsmetall-Komplex von 166.80(14)° [65]. In den einfachen Komplexen der Art R₃SnCl(Ph₃P(O)) variieren die Sn–O-Abstände zwischen 2.2798(14) Å (R = PhCH₂, [110]) und 2.391(4) Å (R = Ph, [77]), während die P–O–Sn-Winkel zwischen 164.27(10)° (R = PhCH₂, [110]) und 147.4(3)° (R = Me, [78]) liegen.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ von Verbindung (*R,R,R_p*)-**13** zeigt vier Resonanzen bei δ 55.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 67$ Hz, (*R,R,R_p*)-**12**), 54.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 66/69$ Hz, P(O)(DMCDA) von (*R,R,R_p*)-**13**), 41.9 ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 143/149$ Hz, Ph₃P(O) von (*R,R,R_p*)-**13**) und 28.8 (für nicht-koordiniertes Ph₃P(O)), was auf ein langsames Gleichgewicht zwischen (*R,R,R_p*)-**12** + Ph₃P(O) ⇌ (*R,R,R_p*)-**13** auf der ³¹P-NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur hinweist (vgl. Abbildung 2.18). In einer CD₃CN Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht komplett auf die rechte Seite und nur die zwei ³¹P{¹H} Resonanzen für (*R,R,R_p*)-**13** werden beobachtet (δ 54.3, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 67$ Hz; δ 41.5, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 145/150$ Hz). Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum in CD₃CN zeigt ein scharfes Dublett vom Dublett bei δ –197 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 69$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 151$ Hz). Diese kinetische Inertheit der Ph₃P(O)→Sn-Koordination bei Raumtemperatur ist besonders hervorzuheben, da diese für ähnliche Ph₃P(O)-stabilisierte Organozinn(IV)-Kationen als kinetisch labil beschrieben wurde [65, 108].

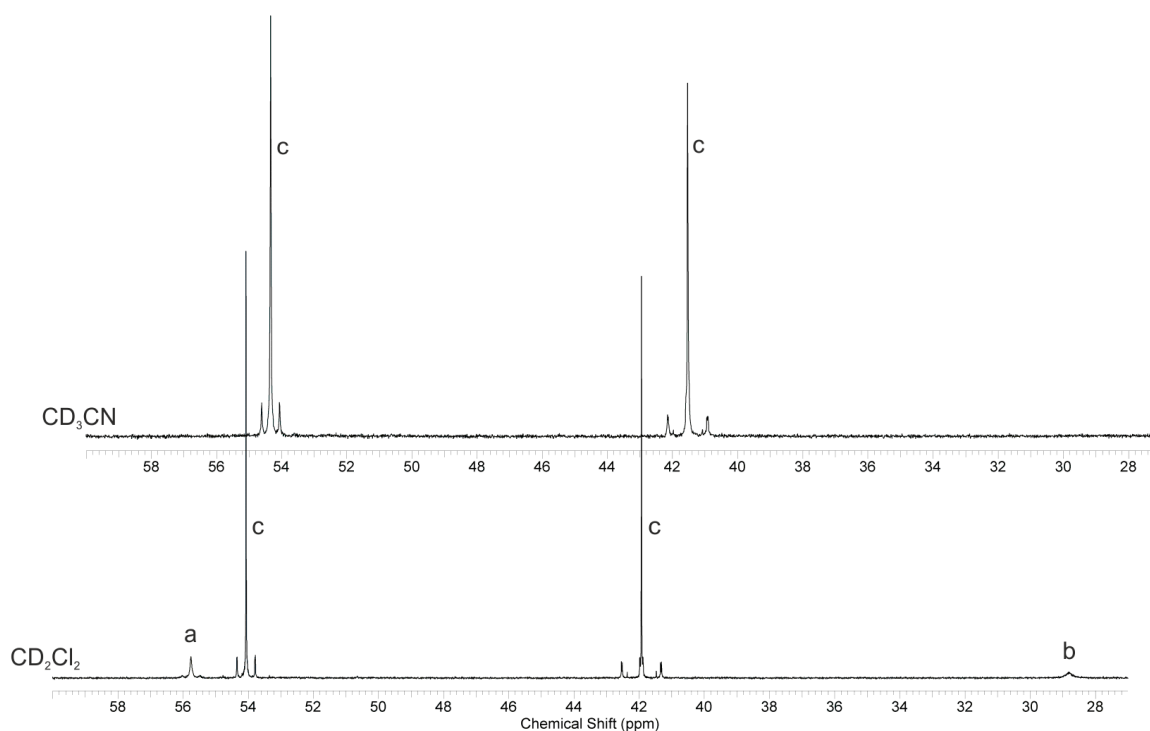


Abbildung 2.18: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von (R,R,R_p) -**13** in CD_2Cl_2 (unten) und CD_3CN (oben). Gleichgewicht zwischen (R,R,R_p) -**12** (a) + $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ (b) \rightleftharpoons (R,R,R_p) -**13** (c).

Donor-Stabilisierung des Zinn-Kations mit 4-Dimethylaminopyridin Die Umsetzung von Verbindung (R,R,R_p) -**12** mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) im NMR-Maßstab in CD_2Cl_2 führte zu dem entsprechenden Donor-stabilisierten Triorganozinn-triflatsalz (R,R,R_p) -**12**·DMAP (siehe Schema 10). Die Existenz der Verbindung konnte lediglich mittels NMR-spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt eine Resonanz bei δ 52.0 mit einer Phosphor-Zinn-Kopplung von 61 Hz. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ein Dublett bei δ -193 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz). Abbildung 2.19 verdeutlicht die Änderung der chemischen Verschiebung von (R,R,R_p) -**12** und (R,R,R_p) -**12**·DMAP, was auf die N-Donor-Stabilisierung des Triorganozinnkations hinweist. Wie bereits bei Verbindung (R,R,R_p) -**13** beobachtet wurde, werden auch hier die Resonanzen der Donor-stabilisierten Spezies im Gegensatz zu denen des Edukts ins Hochfeld verschoben. Die Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante wird um 5 Hz kleiner. Diese Tendenz wird auch bei anderen DMAP-stabilisierten Zinnkationen beschrieben, $[4-t\text{-Bu-2,6-}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{DMAP})\text{SnCr}(\text{CO})_5][\text{ClO}_4]$ [65].

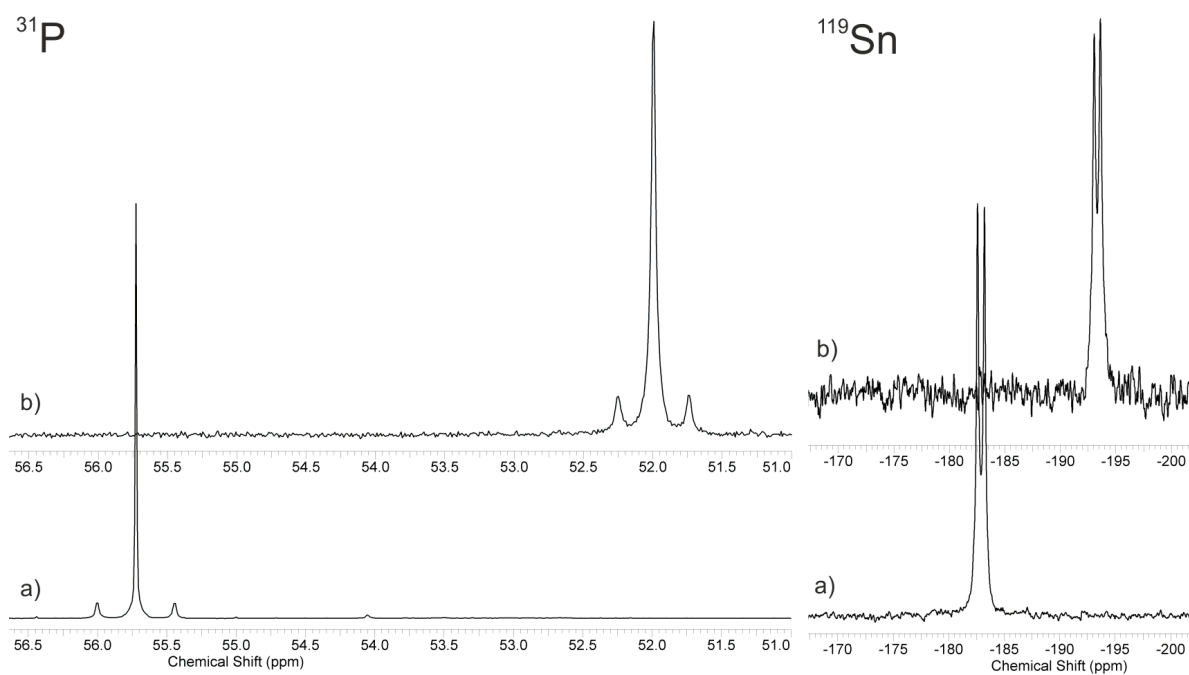


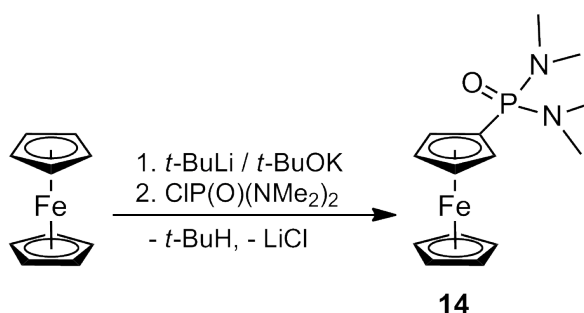
Abbildung 2.19: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von (R,R,R_p) -12 (a) und (R,R,R_p) -12·DMAP (b) in CD_2Cl_2 .

Kapitel 3

Ein achiraler, Ferrocen-basierter P(O)-Ligand, seine Metallierung und Funktionalisierung

3.1 Darstellung und Charakterisierung des P(O)(NMe₂)₂-Liganden 14

Bis(dimethylamino)phosphorochlorid, ClP(O)(NMe₂)₂ wurde mit dem *in situ* dargestellten Lithioferrocen zu dem Bis(dimethylamino)-1-ferrocenyl-phosphanoxid umgesetzt (siehe Schema 11). Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde Verbindung 14 als dunkelrotes Öl erhalten, welches in Chloroform, Dichlormethan und Aceton löslich ist.



Schema 11: Synthese der Verbindung 14.

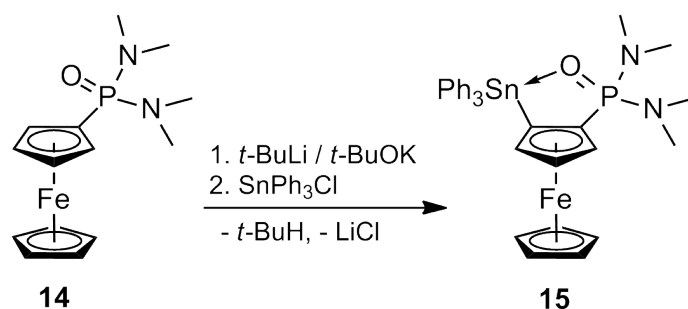
Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung 14 zeigt ein Singulett bei δ 34.1, welches im Vergleich zu der Resonanz des chiralen Liganden 1 um 7 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ von 14 zeigt eine breite Resonanz bei δ 4.40 (ν_{1/2} = 6.9 Hz) für alle vier Protonen des substituierten Cp-Rings, die ¹H-¹H- und ¹H-³¹P-Kopplungen sind hier nicht aufgelöst. Die fünf Protonen des unsubstituierten Cp-Rings sind chemisch und magnetisch äquivalent und ergeben ein Singulett

bei δ 4.33. Die zwölf Protonen der beiden NMe_2 -Gruppen spalten durch die Kopplung zum Phosphor zu einem Dublett auf mit $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ von 9.5 Hz. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt fünf Resonanzen für die insgesamt 14 Kohlenstoffatome des achiralen Liganden. Die Kohlenstoffatome der NMe_2 -Gruppen sind hier ebenfalls äquivalent und weisen eine $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 4.4 Hz auf. Die Phosphor-Kopplung zu dem Kohlenstoffatom des Cp-Rings beträgt 175.4 Hz und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die 1J -Kopplung des chiralen Liganden **1** (171.3 Hz).

Das ESI-Massenspektrum von **14** zeigt einen Massencluster bei 321.1 m/z im positiven Modus, der einem $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Fragment zugeordnet wird.

3.2 Metallierung von 14

Wie bereits zuvor beschrieben wurde (Kapitel 2.3), liefert die Deprotonierung einfach substituierter Ferrocen-Verbindungen mit einer koordinierenden funktionellen Gruppe nach weiterer Umsetzung mit einem Elektrophil das entsprechende 1,2-disubstituierte Ferrocen-Derivat. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **14** in THF wurde hier die Metallierung in Diethylether durchgeführt. Der höchste Umsatz (25 % laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) wurde bei 0 °C und einer Reaktionszeit von zwei Stunden erzielt (vgl. Schema 12). Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die Verbindung **15** als orangefarbener Feststoff erhalten. Sie besitzt eine gute Löslichkeit in Chloroform, Dichlormethan und Aceton.



Schema 12: Synthese der Verbindung **15**.

Durch langsames Abdampfen einer Chloroform-Lösung von **15** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Ein Ellipsoidenbild ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Das Zinnatom ist, wie in den Kristallstrukturen von **3**, [4+1] koordiniert von den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings, den der drei Phenyl-Gruppen und von dem Sauerstoffatom der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe. Es besitzt so eine überkappte, verzerrt tetraedrische Umgebung mit einer geometrischen Güte von $\Delta\Sigma(\theta)$ 37°, diese ist vergleichbar mit den

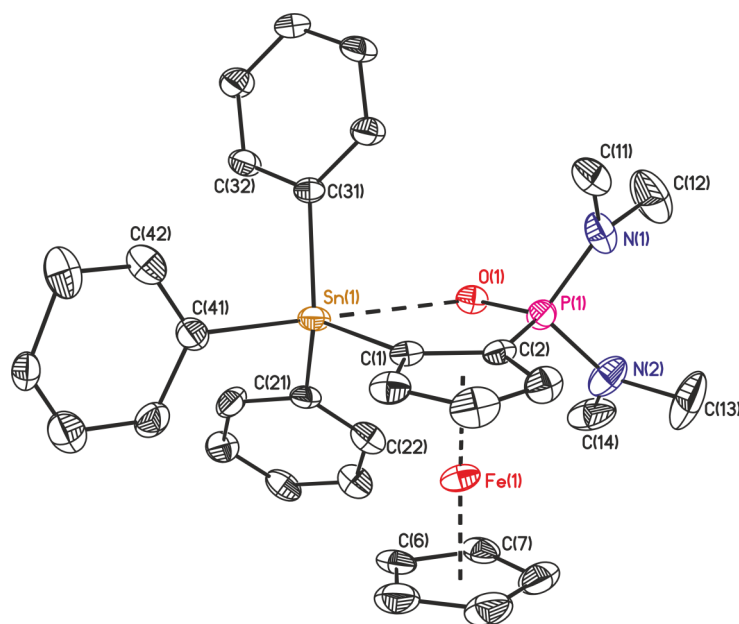


Abbildung 3.1: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung **15**. Wasserstoffatome sind zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Verbindung **15**.

Sn(1)–O(1)	2.844(2)	C(1)–Sn(1)–C(21)	117.33(16)
Sn(1)–C(1)	2.109(3)	C(1)–Sn(1)–C(31)	115.74(12)
Sn(1)–C(21)	2.226(5)	C(21)–Sn(1)–C(31)	112.37(16)
Sn(1)–C(31)	2.137(3)	C(41)–Sn(1)–C(1)	101.94(13)
Sn(1)–C(41)	2.166(4)	C(41)–Sn(1)–C(21)	105.89(19)
Sn(1)–C(1)–C(2)	128.2(2)	C(41)–Sn(1)–C(31)	100.90(14)
O(1)–Sn(1)–C(41)	173.57(11)	C(1)–C(2)–P(1)–O(1)	–6.4(3)

Werten von **3**, welche zwischen $\Delta\Sigma(\theta)$ 25° und 36° ((S,S,S_p) -**3b**· $0.5C_4H_{10}O$) variieren. Der Sn–O-Abstand ist mit $2.844(2)$ Å für Verbindung **15** ebenfalls innerhalb der von **3** abgesteckten Varianz [von $2.748(3)$ Å ((S,S,S_p) -**3a**) bis $3.279(2)$ Å (Molekül B von (S,S,S_p) -**3b**· $0.5C_4H_{10}O$)] und vergleichbar mit anderen P=O→Sn koordinierten Tetraorganozinn-Verbindungen, wie $Ph_2P(O)N(CH_2Ph)CH(Ph)SnMe_3$ (Sn–O = 2.93 Å) [111], $\{4-t-Bu-2,6-[P(O)(OEt)_2]_2C_6H_2\}-1-SnPh_2(CH_2SiMe_3)$ (Sn–O = $3.108(2)$ Å und $2.939(2)$ Å) [112] und $\{2,4-[P(O)(OEt)_2]_2C_6H_3\}-1-SnPh_3$ (Sn–O = $2.803(3)$ Å) [91]. Der C(1)–C(2)–P(1)–O(1)-Torsionswinkel der Verbindung **15** ist mit $-6.4(3)^\circ$ relativ gering, im Vergleich zu den Torsionswinkeln von **3**, welche im Betrag zwischen $10.3(4)^\circ$ ((R,R,R_p) -**3b**) und $28.3(4)^\circ$ (Molekül B von (S,S,S_p) -**3b**· $0.5C_4H_{10}O$) variieren. Ein Grund hierfür könnte die höhere Flexibilität der NMe₂-Gruppen im Vergleich zu der DMCD-Unit sein.

Die Metallierung lässt sich auch anhand der chemischen Verschiebung beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum ergeben die Protonen des substituierten Cp-Rings nun zwei Multipletts bei 4.61 ppm (1H) und 4.51 ppm (2H) statt einer Resonanz, wie im Spektrum des Edukts (4.40 ppm, 4H). Gleiches wird für die NMe₂-Gruppen beobachtet, während die 12 Protonen im Spektrum des Liganden noch ein Dublett ergeben (2.66 ppm, $^3J(^1H-^{31}P) = 9.5$ Hz), sind diese in der *ortho*-metallierten-Spezies zu zwei Dubletts aufgespalten (2.98 ppm, 6H, $^3J(^1H-^{31}P) = 8.8$ Hz; 2.17 ppm, 6H, $^3J(^1H-^{31}P) = 11.0$ Hz). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **15** zeigt ein Singulett bei δ 35.4 , was im Vergleich zu **14** ins Tieffeld verschoben ist, mit einer Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von 6 Hz. Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt ein Dublett bei δ -128 ($J(^{119}Sn-^{31}P) = 6$ Hz). Die ¹¹⁹Sn-Verschiebung liegt in dem Bereich von vierfach koordinierten Zinnverbindungen und ist vergleichbar mit der von Tetraphenylstannan (-128 ppm) [74]. Die beobachtete Zinn-Phosphor-Kopplung lässt hier keinen eindeutigen Schluss über das Bestehen der P=O→Sn-Koordination in Lösung zu, da diese auch über den Cp-Ring zustande kommen kann.

3.3 P(O)(NMe₂)₂-basierte Organozinn(IV)iodido-Derivate

Die Reaktion des Tetraorganostannans **15** mit einem, zwei und drei Äquivalenten elementarem Iod ergab die entsprechenden Tri-, Di- und Monoorganozinniodido-Derivate Fc-1-SnIPh₂-2-P(O)(NMe₂)₂ **16**, Fc-1-SnI₂Ph-2-P(O)(NMe₂)₂ **17** und Fc-1-SnI₃-2-P(O)(NMe₂)₂ **18** (vgl. Schema 13). Die Umsetzung mit einem Äquivalent Iod verlief quantitativ, da die Sn–C-Bindung, welche *trans*-ständig zu der P=O→Sn-Koordination ist, aktiviert ist. Die Umsetzung mit zwei und drei Äquivalenten Iod führte, neben der gewünschten elektrophilen aromatischen Substitution an den Phenyl-Gruppen, auch zu einer Substitution am Cp-Ring (Fc-1-I-2-P(O)(NMe₂)₂) und einer Abspaltung von

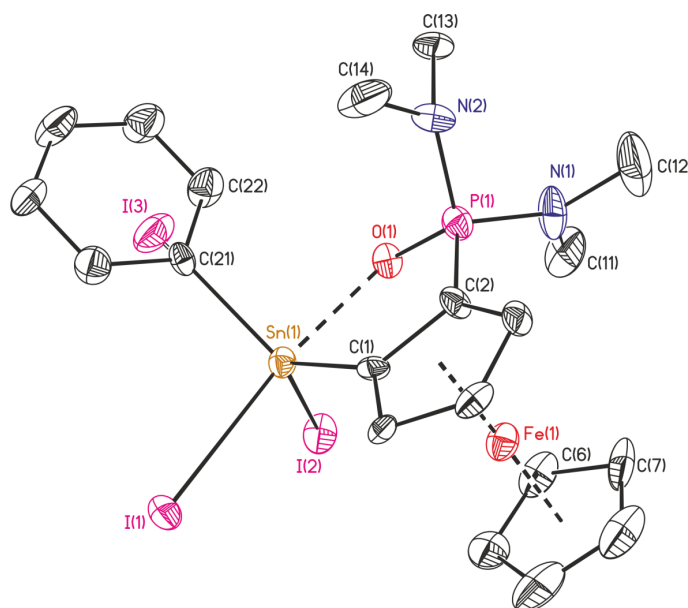


Abbildung 3.3: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung **17**. Der Kristall besteht zu $\frac{1}{8}$ aus der Monoorganozinn-Spezies. Daher besteht eine Fehlordnung zwischen dem Phenylring C(21)-C(26) (zu 87.5 % besetzt) und I(3) (zu 12.5 % besetzt).

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **16**, **17** und **18**.

	16	17	18
Y	I(1)	I(1)	I(1)
Eq1, Eq2, Eq3	C(1), C(21), C(31)	C(1), I(2), C(21)	C(1), I(2), I(3)
Sn(1)–O(1)	2.329(2)	2.271(6)	2.232(2)
Sn(1)–Y	2.8600(3)	2.8256(10)	2.7948(3)
Sn(1)–Eq1	2.115(3)	2.096(8)	2.103(3)
Sn(1)–Eq2	2.183(3)	2.7121(11)	2.6970(3)
Sn(1)–Eq3	2.175(4)	2.135(6)	2.6857(3)
Sn(1)–Eq1–C(2)	119.6(2)	118.6(6)	118.0(2)
O(1)–Sn(1)–Y	171.05(5)	172.19(14)	173.15(6)
Eq1–Sn(1)–Eq2	116.00(12)	124.0(2)	126.61(9)
Eq1–Sn(1)–Eq3	123.77(12)	122.2(4)	119.28(9)
Eq2–Sn(1)–Eq3	117.02(12)	110.2(3)	111.009(11)
Y–Sn(1)–Eq1	93.54(9)	94.4(2)	95.54(9)
Y–Sn(1)–Eq2	98.67(9)	95.02(3)	93.811(11)
Y–Sn(1)–Eq3	95.88(9)	99.5(2)	98.391(11)
Eq1–C(2)–P(1)–O(1)	–6.9(3)	–13.8(8)	–5.6(3)

von überkappt tetraedrisch für das Tetraorganostannan **15** zu verzerrt trigonal-bipyramidal für die Iodido-Derivate **16**, **17** und **18**. Der Sn–O-Abstand verkürzt sich von 2.844(2) Å (**15**) mit steigender Anzahl der Iod-Substituenten von 2.329(2) Å (**16**) über 2.271(6) Å (**17**) auf 2.232(2) Å (**18**). Als Resultat der intramolekularen P=O→Sn-Koordination sind die Abstände Sn–I_{axial} mit 2.8600(3) Å (**16**), 2.8256(10) Å (**17**) und 2.7948(3) Å (**18**) länger als die Summe der Kovalenzradien (2.73 Å) von Zinn und Iod [95]. Dieser Effekt wird auch für Ph₂P(O)(CH₂)₃SnMe₂I in der intra- und intermolekular P=O→Sn-koordinierten Form beschrieben, hier ist der Sn–I-Abstand 2.9399(7) Å und 2.9838(4) Å [93]. Der Abstand Sn–I_{axial} nimmt mit steigender Anzahl an Iod-Substituenten ab, vermutlich als Folge des zunehmenden ionogenen Charakters.

³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **16**, **17** und **18** in CDCl₃ zeigen jeweils ein Singulett bei δ 43.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 49$ Hz), 42.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 66$ Hz) und 42.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz). Während sich die chemische Verschiebung nur gering verändert, nimmt die Kopplungskonstante mit steigender Anzahl an Iod-Substituenten zu. In der P=O→Sn-koordinierten Verbindung Ph₂P(O)(CH₂)₃SnMe₂I beträgt die Zinn-Phosphor-Kopplung 41.3 Hz [93] und ist damit vergleichbar mit der zuvor erwähnten von **16**. Die ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren der gleichen Proben zeigen im Falle von **16** und **17** ein Dublett bei δ –181 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz), bzw. eine breite Resonanz bei –421 (mit $\nu_{1/2} = 330$ Hz). Für Verbindung **18** wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit keine Resonanz beobachtet. Die anfänglich bereits erwähnten Nebenprodukte (Fc-1-I-2-P(O)(NMe₂)₂, SnPh₂I₂) aus der konkurrierenden elektrophilen Substitution am Cp-Ring konnten nicht vollständig entfernt werden und sind daher in den NMR-Spektren von Verbindung **17** noch sichtbar. Für geringe Mengen von Verbindung **18** wurden diese durch Lösen der Verbindung in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen mit Hexan entfernt.

3.4 P(O)(NMe₂)₂-basiertes Organozinn(IV)triflat-Derivat

Die Umsetzung des Triorganozinniodids **16** mit Silbertriflat, AgOTf, ergab das entsprechende Triorganozinntriflat **19**. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des schwerlöslichen Silberiodids, welches mittels Filtration entfernt wird. Die Lösung wird bis zur Trockene eingengt und **19** verbleibt als orangefarbener Feststoff. Dieser ist gut in Acetonitril und Dichlormethan löslich. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer C₆D₆-Lösung von **19** erhalten. Die Verbindung **19** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Ein Ellipsoidenbild ist in Abbildung 3.4 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Das Zinn-

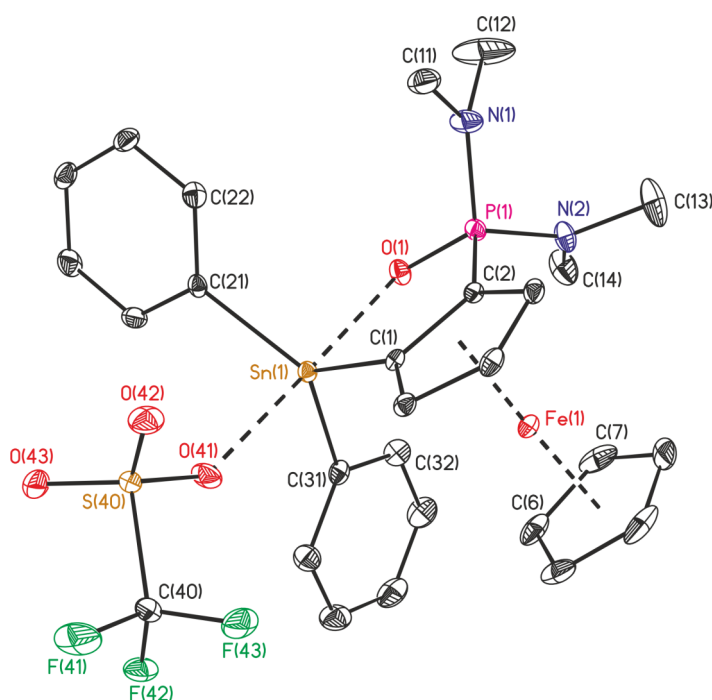


Abbildung 3.4: Ellipsoidenbild (30 %) von Verbindung 19.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 19.

Sn(1)–O(1)	2.1819(14)	C(1)–Sn(1)–C(21)	125.02(8)
Sn(1)–O(41)	2.2916(14)	C(1)–Sn(1)–C(31)	117.08(8)
Sn(1)–C(1)	2.104(2)	C(21)–Sn(1)–C(31)	117.88(8)
Sn(1)–C(21)	2.119(2)	O(41)–Sn(1)–C(1)	92.60(7)
Sn(1)–C(31)	2.124(2)	O(41)–Sn(1)–C(21)	90.30(7)
Sn(1)–C(1)–C(2)	116.30(14)	O(41)–Sn(1)–C(31)	88.30(7)
O(1)–Sn(1)–O(41)	174.04(6)	C(1)–C(2)–P(1)–O(1)	–6.99(18)

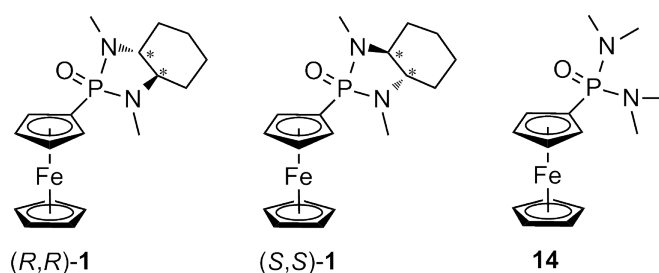
atom ist fünffach koordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf mit $O_{P=O}$ und O_{OTf} in axialer und $C_{(Cp)}$ bzw. zwei C_{Phenyl} in äquatorialer Position. Die geometrische Güte $\Delta\Sigma(\theta)$ ist mit 89° näher an den idealen 90° , als die von dem DMEDA-Derivat (R,R,R_p) -**12** mit $81^\circ/87^\circ$. Der Sn–O-Abstand beträgt $2.1819(14)$ Å und ist damit etwas kürzer als der für (R,R,R_p) -**12** gemessene Wert von $2.204(3)/2.207(4)$ Å. In Verbindung **19** koordiniert das Triflat-Anion das Zinnatom mit einem Sn–O-Abstand von $2.2916(14)$ Å, ähnlich den in der Literatur beschriebenen Ferrocenylstannyltriflaten, $(\eta-C_5Me_4)Fe(\eta-C_5H_5)CH_2Sn(t-Bu)_2OTf$ ($2.1392(15)$ Å [102]) und $FcSnMes_2OTf\cdot py$ ($2.340(8)$ Å [109]) von MANNERS, und der Verbindung (R,R,R_p) -**12** ($2.305(4)/2.270(3)$ Å). Der, durch die $P=O\rightarrow Sn$ -Koordination eingeschlossene, Torsionswinkel $\alpha(C_{(Cp)}-C_{(Cp)}-P-O)$ (vgl. Abbildung 2.16 auf Seite 33) beträgt $-6.99(18)^\circ$ und variiert ohne eindeutigen Trend in den $P(O)(NMe_2)_2$ -Derivaten zwischen $13.8(8)^\circ$ (**17**) und $-5.6(3)^\circ$ (**18**). Der eingeschlossene Sn(1)–C(1)–C(2)-Winkel (siehe Winkel β , Abbildung 2.16 auf Seite 33) nimmt in der Reihe $128.2(2)^\circ$ (**15**) > $119.6(2)^\circ$ (**16**) > $118.6(6)^\circ$ (**17**) > $118.0(2)^\circ$ (**18**) > $116.30(14)^\circ$ (**19**) mit stärkerer werdender $P=O\rightarrow Sn$ -Koordination ab.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 des Triorganozinntriflats **19** zeigt eine Resonanz bei δ 47.8 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 60$ Hz). Diese ist im Vergleich zu der des Edukts ins Tieffeld verschoben, während die Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante um 10 Hz zunimmt (**16**: δ 43.1 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 49$ Hz)). Ein $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe wurde, aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in C_6D_6 , nicht aufgenommen. Bei dem Versuch, möglichst viel Substanz in CD_2Cl_2 zu lösen, hat sich die zuvor orangefarbene Lösung grün gefärbt, was für eine Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) spricht.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

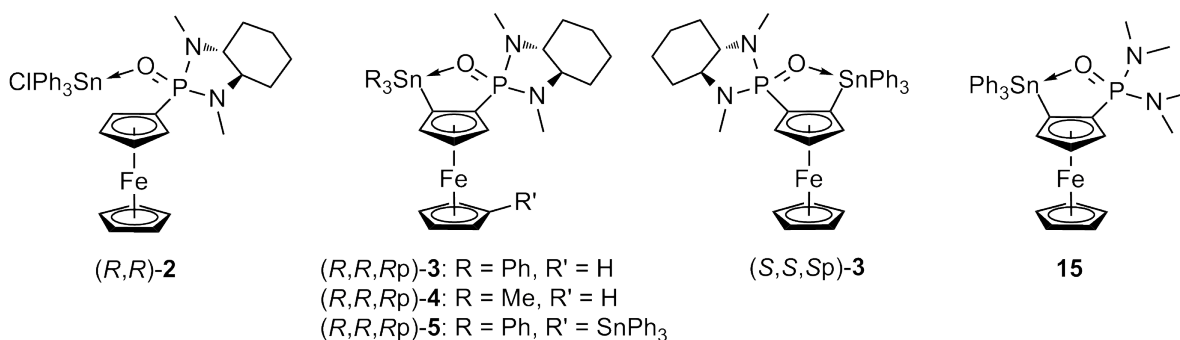
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die chiralen $\text{FcP(O)}(\text{DMCDA})$ -Verbindungen (R,R) -1 und (S,S) -1, sowie die achirale $\text{FcP(O)}(\text{NMe}_2)_2$ -Verbindung 14 dargestellt (siehe Schema 14). Diese Verbindungen eignen sich als P(O) -Donoren in der Koordinationschemie. Exemplarisch führt die Umsetzung von (R,R) -1 mit Triphenylzinnchlorid zu der Koordinationsverbindung (R,R) -2 (vgl. Schema 15), welche kristallographisch und spektroskopisch untersucht wurde.



Schema 14: Dargestellte Ferrocenylphosphanoxid-Liganden (R,R) -1, (S,S) -1 und 14.

Die P(O) -Funktion führt außerdem zu einer selektiven *ortho*-Metallierung, welche im Falle von (R,R) -1 und (S,S) -1 diastereoselektiv ist. So gelang die Darstellung der Tetraorganostannyl-Derivate (R,R,R_p) -3, (S,S,S_p) -3, (R,R,R_p) -4 und 15 (siehe Schema 15). Neben den experimentellen Befunden wurde die Selektivität der Metallierung von Verbindung (R,R) -1 mittels DFT-Rechnungen untersucht und eine kinetische Kontrolle der Lithiierung beobachtet. Die Kristallisation von Verbindung 3 aus verschiedenen Lösungsmitteln hat gezeigt, dass der Sn-O -Abstand stark variiert und somit nicht allein von der Donor-Stärke des P(O) -Liganden abhängt. Der Einsatz von *t*-BuLi und Triphenylzinnchlorid im Überschuss führt zu der 1,1'-metallierten Spezies (R,R,R_p) -5 (vgl. Schema 15).

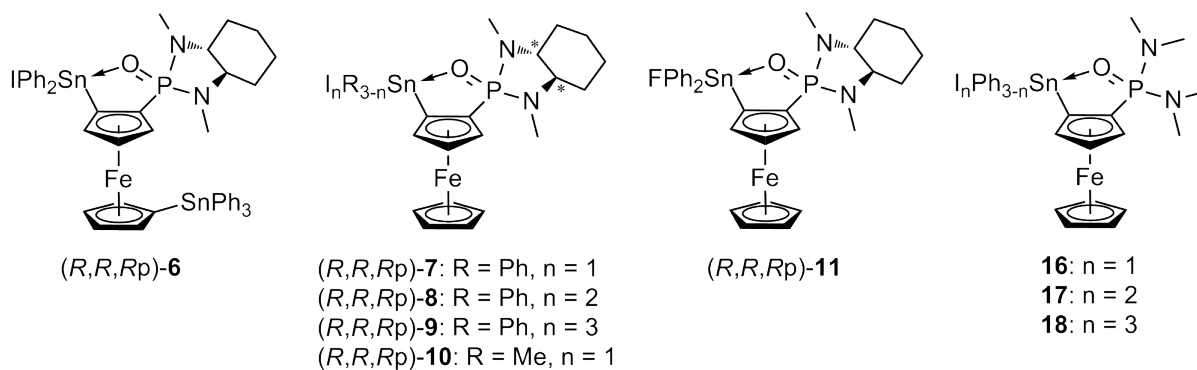
Die Umsetzung der Tetraorganozinnspezies mit einem, zwei oder drei Äquivalenten elementarem Iod führt zu den entsprechenden Tri-, Di- und Monoorganozinniodiden (R,R,R_p) -6, (R,R,R_p) -7, (R,R,R_p) -8, (R,R,R_p) -9, (R,R,R_p) -10, 16, 17 und 18. Mit steigender Anzahl an Iod-Substituenten nimmt der Sn-O -Abstand ab (siehe Schema 16). Als



Schema 15: Dargestellte Verbindungen (R,R) -2, (R,R,R_p) -3, (S,S,S_p) -3, (R,R,R_p) -4, (R,R,R_p) -5 und 15.

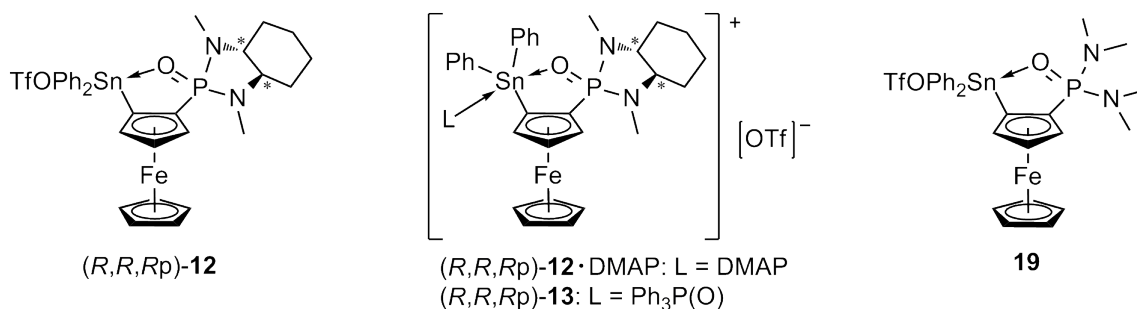
Folge verändert sich die zuvor verzerrt tetraedrische Umgebung des Zinnatoms in den Tetraorganostannanen (R,R,R_p) -3 und 15 in eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung des Zinnatoms in den entsprechenden Iodido-Derivaten.

Nach dem Prinzip der FINKELSTEIN-Reaktion wurde aus der Verbindung Fc-1-SnIPh₂-2-P(O)(DMCDA) (R,R,R_p) -7 mit Kaliumfluorid das entsprechende Triorganozinnfluorid (R,R,R_p) -11 dargestellt (siehe Schema 16). Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum zeigt sowohl Kopplungen zum Phosphor- als auch zum Fluor-Kern, was darauf hinweist, dass die Sn-F-Bindung und die P=O→Sn-Koordination auf der NMR-Zeitskala in Lösung kinetisch inert sind.



Schema 16: Dargestellte Tri-, Di- und Monoorganozinnhalogenide (R,R,R_p) -6, (R,R,R_p) -7, (R,R,R_p) -8, (R,R,R_p) -9, (R,R,R_p) -10, (R,R,R_p) -11, 16, 17 und 18.

Durch die Umsetzung der Triorganozinniodide (R,R,R_p) -7 und 16 mit Silbersalzen wird das Iodid abstrahiert und es kommt zur Bildung von kationischen Organozinn(IV)-Verbindungen. Im Falle der Triflat-Derivate (R,R,R_p) -12 und 19 liegen die Organozinn-Spezies als Kontaktionenpaare vor. Zur zusätzlichen Stabilisierung des Zinn-Kations in (R,R,R_p) -12 wurden 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (siehe Verbindung (R,R,R_p) -12-DMAP) und Triphenylphosphanoxid (siehe Verbindung (R,R,R_p) -13) als Donoren eingesetzt (siehe Schema 16).



Schema 17: Dargestellte kationischen Organozinn(IV)-Verbindungen (R,R,R_p) -12, (R,R,R_p) -12·DMAP, (R,R,R_p) -13 und 19.

Ausblick In zukünftigen Arbeiten könnte die Diastereoselektivität der Metallierung von (R,R) -1 durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs des *DMCDA*-Rückgrates verbessert werden. Hier könnten beispielsweise statt der Methyl-Gruppen *iso*-Propyl- oder *tert*-Butyl-Gruppen an den Stickstoffatomen eingesetzt werden, um so die Rotation um die P–C-Bindung weiter einzuschränken und eine stärkere Pörganisation zu erzwingen.

Der Ligand (R,R) -1 könnte durch eine zusätzliche Phosphor(III)-Gruppe diastereoselektiv in *ortho*-Position ergänzt werden und so als Katalysator in der asymmetrischen Synthese, beispielsweise in der Suzuki-Miyaura-Kupplung [43], getestet werden.

Ein weiteres Ziel für zukünftige Arbeiten wäre die Darstellung von 1,3-disubstituierten Ferrocenen, da diese als Zangenliganden genutzt werden könnten. Die wenigen bekannten Beispiele werden in einem Review von BUTLER beschrieben [113]. Für O,C,O- oder unsymmetrische O,C,N-Zangenliganden könnten auch die hier beschriebenen Diamine eingesetzt werden.

Kapitel 5

Experimentelles

5.1 Allgemeines

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen unter Argonatmosphäre (getrocknet über Sicapent[®]) mit Schlenktechnik durchgeführt. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und von dem Trocknungsmittel abdestilliert. Anschließende säulenchromatographische Reinigung der Produkte erfolgte an Kieselgel der Firma Acros (Kieselgel 60, Porengröße 0.035-0.06 mm).

Die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung erfolgte mit Hilfe der Spektrometer Bruker DRX 500, Bruker DRX 400, Bruker DPX 300 und Varian Mercury 200. Falls nicht anders angegeben, wurden die NMR-Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Für die Kalibrierung wurden TMS (¹H, ¹³C), CCl₄ (¹⁹F), H₃PO₄ (³¹P) und Tetramethylstannan (¹¹⁹Sn) benutzt.

Elementaranalysen wurden mittels Geräten des Typs LECO-CHNS-932 und Vario Micro Cube (elementar) gemessen. Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Büchi Melting Point M-560 bestimmt, die angegebene Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert. ESI-Massenspektren wurden an einem Thermoquest Finnigan Gerät aufgenommen, wobei Acetonitril oder Dichlormethan als mobile Phase benutzt wurde.

Die Molmassenbestimmung erfolgt mittels Dampfdruckosmometrie in Toluol bei 62 °C an dem Gerät des Typs K7000 der Firma Knauer. Pro Probenlösung wurden vier Messungen durchgeführt und der Mittelwert der Molmasse daraus bestimmt.

Die Darstellung von (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamino-(+)-tartrat erfolgte nach einer Literaturvorschrift [68] aus dem *cis*-/*trans*-Gemisch des 1,2-Diaminocyclohexans und L-(+)-Weinsäure, bzw. für die Darstellung von (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamino(-)-tartrat aus der D(-)-Weinsäure. Nach einer Literaturvorschrift [69–71] wurde aus dem (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamino-(+)-tartrat und Ethylchloroformiat das entsprechende Diethyl-(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diylldicarbamat hergestellt. Dieses Carbamat

wurde anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum (1*R*,2*R*)-*N*¹,*N*²-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin umgesetzt und weiter mit Phosphorylchlorid zu dem (3*aR*,7*aR*)-2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (das *S,S*-Enantiomer wurde analog dazu hergestellt) [69–71].

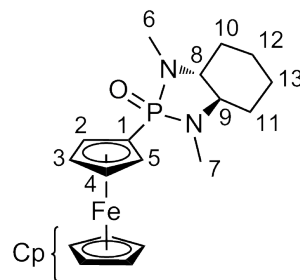
5.1.1 Anmerkungen

Bei der Beschreibung der NMR-Daten sind die Kohlenstoffatome gemäß der entsprechenden Abbildung benannt. Die Bezeichnung der Protonen richtet sich nach den Kohlenstoffatomen, mit denen sie kovalent verknüpft sind. Im Falle des chiralen Liganden $\text{FcP}(\text{O})(\text{DMCDA})$ sind die Protonen, die am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, gleich benannt, auch wenn sie diastereotop sind und unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die Phenyl-Substituenten am Zinnatom sind einmal benannt auch wenn diese unterschiedliche chemische Verschiebungen zeigen, wie beispielsweise bei (*R,R,R_p*)-7. Für eine genaue Zuordnung der Signale wurden in einigen Fällen 2D-NMR-Experimente, ¹H-¹H-COSY und ¹H-¹³C-Korrelationen (HSQC, HMBC) gemessen. Die Aufspaltungsmuster der Signale wurden mit folgenden Abkürzungen beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett eines Dubletts, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett.

5.2 $\text{FcP}(\text{O})(\text{DMCDA})$

5.2.1 Darstellung von (*R,R*)- $\text{FcP}(\text{O})(\text{DMCDA})$ [(*R,R*)-1]

Zu einer Lösung aus Ferrocen (6.85 g, 36.8 mmol) in THF (100 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (0.2 äq.) hinzugefügt. Nachdem die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wurde, wird *tert*-Buthyllithium (1.1 äq., 1.9 M in Pentan) hinzutropft und für 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Eine Suspension aus (3*aR*,7*aR*)-2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (8.20 g,



36.8 mmol) in THF (50 ml) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam mittels einer Kanüle mit der Ferrocenlithium-Suspension versetzt. Diese Suspension wird über Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ; THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$) erhält man 8.51 g (62 %) (*R,R*)-1 eines orangefarbenen Feststoffs mit dem Schmelzpunkt $138\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen ei-

ner Dichlormethan-Lösung erhalten.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{25}FeN_2OP$ (372.22 g/mol) berechnet (gefunden): 58.08 (57.8) %C, 6.77 (6.8) %H, 7.53 (7.4) %N.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 373.1 [1 + H]^+$, $745.2 [2 \cdot 1 + H]^+$.

1H -NMR (499.8 MHz, $CDCl_3$): δ 4.58 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4), 4.43 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4), 4.34 (nicht aufgelöst, 1H, H2/5), 4.33 (s, 5H, Cp), 4.15 (nicht aufgelöst, 1H, H2/5), 2.81 (m, 1H, H8/9), 2.80 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 11.3$ Hz), 2.25 (m, 1H, H8/9), 2.20 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 11.6$ Hz), 2.09 (m, 1H, H10/11), 1.89 (m, 1H, H10/11), 1.83 (m, 2H, H12/13), 1.36 (m, 1H, H10/11), 1.26 (m, 2H, H12/13), 1.14 (m, 1H, H10/11).

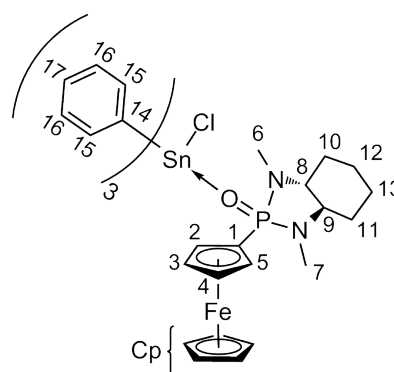
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): δ 72.2 (d, C3/4, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 14.4$ Hz), 71.5 (d, C3/4, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 12.0$ Hz), 70.5 (d, C2/5, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 9.1$ Hz), 70.5 (d, C1, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 171.3$ Hz), 70.4 (d, C2/5, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 10.1$ Hz), 69.3 (s, 5C, Cp), 64.7 (d, C8/9, $J(^{13}C-^{31}P) = 6.2$ Hz), 63.4 (d, C8/9, $J(^{13}C-^{31}P) = 7.7$ Hz), 30.1 (d, C6/7, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 2.4$ Hz), 29.1 (d, C6/7, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 6.3$ Hz), 29.0 (s, C10/11), 27.9 (d, C10/11, $J(^{13}C-^{31}P) = 9.1$ Hz), 24.3 (d, C12 + C13, $J(^{13}C-^{31}P) = 12.9$ Hz).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ 41.2.

5.2.2 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)·SnPh₃Cl [(R,R)-2]

(R,R) -1 und Triphenylzinnchlorid (1:1) wurden wahlweise in Dichlormethan bzw. Chloroform aufgelöst. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstanden aus einer Dichlormethan-Lösung ((R,R) -2·CH₂Cl₂) und aus einer Chloroform-Lösung ((R,R) -2·2CHCl₃).

Von Verbindung (R,R) -2 wurden $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektren von verschiedenen konzentrierten Lösungen aufgenommen. Angefangen mit einer Lösung aus 200 mg (R,R) -2 in 0.6 ml $CDCl_3$ wurden drei weitere Konzentrationen durch sukzessive Verdünnung erstellt.



$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.9 MHz, $CDCl_3$): hohe Konzentration: δ -176 ($\nu_{1/2} = 480$ Hz); Verdünnung 1: δ -158 ($\nu_{1/2} = 530$ Hz); Verdünnung 2: δ -139 ($\nu_{1/2} = 470$ Hz); Verdünnung 3: δ -96 ($\nu_{1/2} = 770$ Hz).

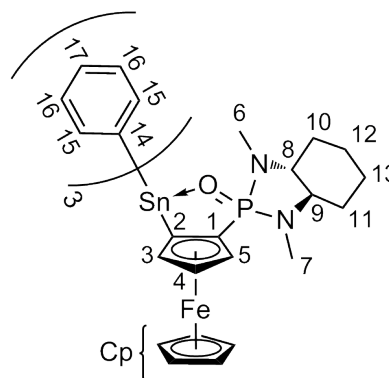
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): hohe Konzentration: δ 42.4; Verdünnung 1: δ 42.2; Verdünnung 2: δ 42.0; Verdünnung 3: δ 41.6.

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 7.86 (m, 6H, H15, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 63.1$ Hz), 7.45 (m, 9H, H16 + H17), 4.47 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4), 4.43 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4), 4.34 (nicht aufgelöst, 1H, H2/H5), 4.27 (s, 5H, Cp), 4.07 (nicht aufgelöst, 1H, H2/H5), 2.59 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz), 2.37 (m, 1H, H8/9), 2.14 (m, 1H, H8/9), 1.98 (m, 1H, H10/11), 1.91 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.7$ Hz), 1.78 (m, 3H, H10 + H11), 1.13 (m, 4H, H12 + H13).

Molmassenbestimmung mittels Dampfdruckosmometrie in Toluol ergibt mittlere Molmassen in der Größenordnung der dissoziierten Form (371 g/mol bei 7 mg/ml; 394 g/mol bei 14 mg/ml; 415 g/mol bei 22 mg/ml).

5.2.3 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh₃ [(R,R,R_p) -3]

Zu einer Lösung von (R,R) -1 (1.00 g, 2.7 mmol) in THF (120 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (0.2 äq.) hinzugefügt. Nachdem die Lösung auf -78 °C gekühlt wurde, wird *tert*-Buthyllithium (1.1 äq., 1.9 M in Pentan) hinzugetropft und für 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen -78 °C und -50 °C gerührt. Die Suspension wird erneut auf -78 °C gekühlt und mit 0.9 äq. Triphenylzinnchlorid (0.93 g, 2.4 mmol) versetzt. Diese Suspension wird über



Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ; THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$) erhält man 1.10 g (63 %) (R,R,R_p) -3 eines orangefarbenen Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 180 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Diethylether-Lösung (Polymorph (R,R,R_p) -3a), bzw. einer Isohexan-Lösung (Polymorph (R,R,R_p) -3b) erhalten.

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{FeN}_2\text{OPSn}$ (721.24 g/mol) berechnet (gefunden): 59.95 (59.8) %C, 5.45 (5.4) %H, 3.88 (3.9) %N.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 645.1$ [$3 - \text{Ph}$]⁺, 722.1 [$3 + \text{H}$]⁺, 1462.9 [$2 \cdot 3 + \text{H}_3\text{O}$]⁺.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ 7.88 (m, 6H, H15, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.0$ Hz), 7.38 (m, 9H, H16 + H17), 4.59 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4), 4.51 (nicht aufgelöst,

1H, H3/4), 4.32 (nicht aufgelöst, 1H, H5), 4.15 (s, 5H, Cp), 2.81 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz), 2.74 (m, 1H, H8/9), 2.30 (m, 1H, H8/9), 2.10 (m, 1H, H10/11), 1.83 (m, 3H, H10 + H11), 1.63 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz), 1.23 (m, 4H, H12 + H13).

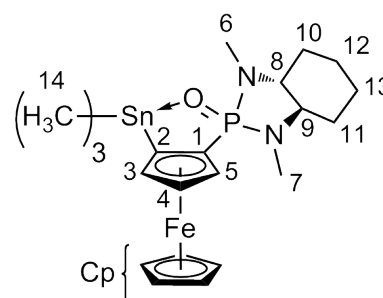
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ 141.1 (s, C14, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 539/564$ Hz), 137.7 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 128.2 (s, C17, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz), 127.9 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52$ Hz), 79.1 (d, C2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.6$ Hz), 75.8 (d, C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 174.2$ Hz), 75.0 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.4$ Hz), 74.4 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz), 71.5 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.1$ Hz), 69.4 (s, 5C, Cp), 65.1 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.1$ Hz), 63.4 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.7$ Hz), 30.6 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz), 29.3 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.0$ Hz), 28.0 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.4$ Hz), 27.8 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.6$ Hz), 24.3 (d, C12 + C13, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.1$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 42.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): δ -125 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz).

5.2.4 Darstellung von (*R,R,R_p*)-FcP(O)(DMCDA)SnMe₃ [(*R,R,R_p*)-4]

Zu einer Lösung von (*R,R*)-1 (1.00 g, 2.7 mmol) in THF (100 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (0.2 äq.) hinzugefügt. Nachdem die Lösung auf -78 °C gekühlt wurde, wird *tert*-Buthyllithium (1.1 äq., 1.6 M in Pentan) hinzugesetzt und für 7 Stunden bei einer Temperatur zwischen -78 °C und -50 °C gerührt. Die Suspension wird erneut auf -78 °C gekühlt und mit Trimethylzinnchlorid (0.54 g, 2.7 mmol) versetzt. Diese Suspension wird über Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ; THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$) erhält man 0.70 g (48 %) (*R,R,R_p*)-4 eines roten Öls mit folgenden NMR Daten:



^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ 4.45 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.28 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.16 (s, 6H, Cp + H3/4/5), 2.69 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz), 2.65 (m, 1H, H8/9), 2.20 (m, 1H, H8/9), 2.01 (m, 1H, H10/11), 1.93 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz), 1.77 (m, 4H, H10 + H11), 1.18 (m, 4H, H12 + H13), 0.25 (s, 9H, H14, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.9$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 44.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 8$ Hz).

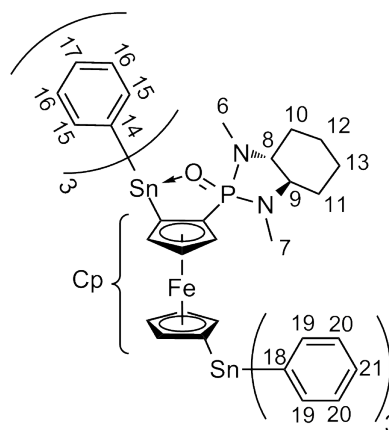
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): δ -14 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz).

5.2.5 Darstellung von (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-SnPh₃ [(R,R,R_p)-5]

Zu einer Lösung von (R,R) -1 (1.18 g, 3.2 mmol) in Et_2O (250 ml), die im Eisbad auf 0 °C gekühlt wurde, wird *tert*-Buthyllithium (1.5 äq., 1.9 M in Pentan) hinzugegeben und für 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die Suspension mit Triphenylzinnchlorid (1.83 g, 4.7 mmol) versetzt. Diese Suspension wird über Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Das ^{31}P -NMR des Rohprodukts zeigt neben dem Signal für (R,R,R_p) -3 (Integral 19%) ein weiteres Hauptsignal bei δ 42.5 mit Sn-Kopplung (Integral 54%, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz).

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ; CH_2Cl_2) und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan und Hexan 1:1 erhält man 0.33 g (R,R,R_p) -5 eines kristallinen Materials, was für die Röntgenstrukturanalyse geeignet ist.



^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ 7.85 (m, 6H, H15, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.0$ Hz), 7.62 (m, 6H, H19, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 46.8$ Hz), 7.40 (m, 9H, H16 + H17), 7.34 (m, 9H, H20 + H21), 4.39 (nicht aufgelöst, 2H, Cp), 4.28 (m, 3H, Cp), 4.16 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 3.94 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 2.73 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz), 2.68 (m, 1H, H8/9), 2.15 (m, 1H, H8/9), 2.03 (m, 1H, H10/11), 1.79 (m, 3H, H10 + H11), 1.56 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz), 1.28 (m, 2H, H12/13), 1.06 (m, 2H, H12/13).

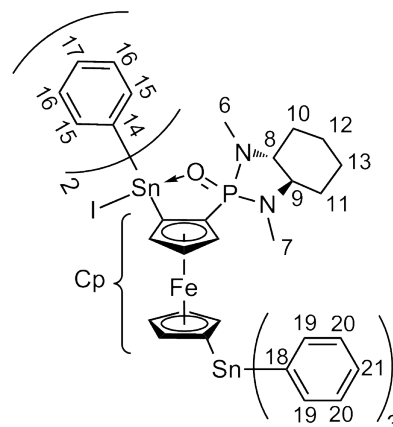
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 42.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): δ -107 (s, $\text{Sn}^{1'}$), -128 (d, Sn^1 , $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz).

5.2.6 Darstellung von (R,R,R_p) -Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-SnPh₃ [(R,R,R_p)-6]

Zu einer eisgekühlten Lösung von (R,R,R_p)-5 (0.20 g, 1.9 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.47 g, 1.9 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht erwärmt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt.

Ein NMR des verbleibenden Feststoffes zeigt folgende ³¹P- und ¹¹⁹Sn-Signale:



³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 49.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$, 85 %, **6**), 49.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$, 15 %, vermutlich (R,R,R_p)-Fc-2-P(O)(DMCDA)-1-SnPh₂I-1'-I).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ -83 (s, Ph₃SnOH [114], 8 %), -109 (s, Sn^{1'}, **6**, 27 %), -171 (d, Sn¹, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 55 \text{ Hz}$, **6**, 56 %), -172 (d, Sn¹, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53 \text{ Hz}$, vermutlich (R,R,R_p)-Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-I, 9 %).

Nach Kristallisation aus Hexan und Diethylether 6:1 erhält man orangefarbenes kristallines Material von (R,R,R_p)-6, was für die Röntgenstrukturanalyse geeignet ist, mit folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.46 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 72.0 \text{ Hz}$), 7.90 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 68.4 \text{ Hz}$), 7.66 (m, 6H, H19, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.0 \text{ Hz}$), 7.44 (m, 12H, H16 + H17 + 3·(H20 + H21)), 7.29 (m, 3H, H16 + H17), 5.02 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 4.52 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 4.47 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 4.26 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 4.20 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 4.10 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 3.99 (nicht aufgelöst, 1H, Cp), 2.79 (m, 1H, H8/9), 2.62 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.3 \text{ Hz}$), 2.30 (m, 1H, H8/9), 2.07 (m, 1H, H10/11), 1.89 (m, 3H, H10 + H11), 1.80 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.6 \text{ Hz}$), 1.45-1.03 (m, 4H, H12 + H13).*

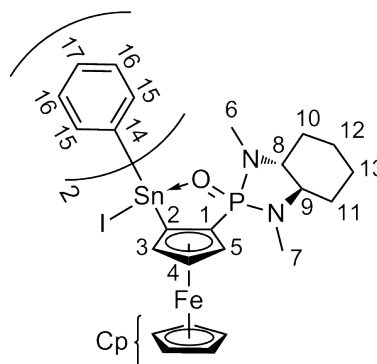
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 49.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$).*

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ -109 (s, Sn^{1'}), -171 (d, Sn¹, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 53 \text{ Hz}$).*

*Weitere Signale (< 3 %), vermutlich (R,R,R_p)-Fc-1-SnPh₂I-2-P(O)(DMCDA)-1'-I und Ph₃SnOH [114] Verunreinigungen.

5.2.7 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh₂I [(R,R,R_p)-7]

Zu einer eisgekühlten Lösung von (R,R,R_p)-3 (0.50 g, 0.7 mmol) in CH₂Cl₂ (20 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.18 g, 0.7 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht auf RT aufgetaut. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und man erhält 0.53 g (99%) (R,R,R_p)-7 eines orangefarbenen Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 230 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung aus Diethylether und Hexan erhalten.



Elementaranalyse für C₃₀H₃₄FeIN₂OPSn (771.04 g/mol) berechnet (gefunden): 46.73 (46.4) %C, 4.44 (4.5) %H, 3.63 (3.6) %N.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 645.2 [7 - I]^+$; negativer Modus: $m/z = 127.0 [I]^-$.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ 8.49 (d, 2H, H15, $J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz, $^3J(^1H-^{117/119}Sn) = 74$ Hz), 7.96 (d, 2H, H15, $J(^1H-^1H) = 7.7$ Hz, $^3J(^1H-^{117/119}Sn) = 69$ Hz), 7.20-7.57 (komplexes Muster, 6H, H16 + H17), 5.22 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.77 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.41 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.18 (s, 5H, Cp), 2.85 (m, 1H, H8/9), 2.69 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 12.1$ Hz), 2.47 (m, 1H, H8/9), 2.12 (m, 1H, H10/11), 1.89 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 12.1$ Hz), 1.79-1.97 (m, 3H, H10 + H11), 1.13-1.46 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

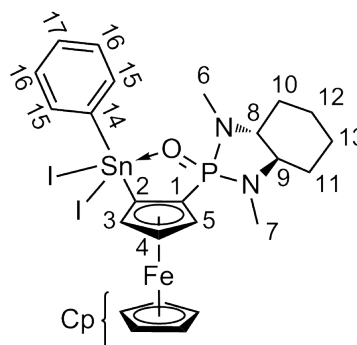
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 143.7 (d, C14, $J(^{13}C-^{31}P) = 1.9$ Hz), 140.5 (d, C14, $J(^{13}C-^{31}P) = 1.9$ Hz), 137.3 (s, C15, $J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 55.4$ Hz), 135.8 (s, C15, $J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 52.5$ Hz), 129.1 (s, C17, $^4J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 16.5$ Hz), 128.6 (s, C17, $^4J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 14.6$ Hz), 127.9 (s, C16, $J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 73.9$ Hz), 84.0 (d, C2, $J(^{13}C-^{31}P) = 18.5$ Hz), 79.1 (d, C4, $J(^{13}C-^{31}P) = 14.6$ Hz), 76.2 (d, C5, $J(^{13}C-^{31}P) = 12.6$ Hz), 71.4 (d, C1, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 173.9$ Hz), 70.0 (d, C3, $J(^{13}C-^{31}P) = 15.6$ Hz), 69.6 (s, 5C, Cp), 64.8 (d, C8/9, $J(^{13}C-^{31}P) = 5.8$ Hz), 63.7 (d, C8/9, $J(^{13}C-^{31}P) = 8.8$ Hz), 30.2 (d, C6/7, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 1.9$ Hz), 28.7 (d, C10/11, $J(^{13}C-^{31}P) = 10.7$ Hz), 28.2 (d, C6/7, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 4.9$ Hz), 27.8 (d, C10/11, $J(^{13}C-^{31}P) = 8.8$ Hz), 24.0 (d, C12 + C13, $J(^{13}C-^{31}P) = 19.4$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 49.8 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 52$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, CDCl₃): δ -171 (d, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 53$ Hz).

5.2.8 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPhI₂ [(R,R,R_p)-**8**]

Zu einer eisgekühlten Lösung von (R,R,R_p)-**3** (0.83 g, 1.2 mmol) in CH₂Cl₂ (30 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.61 g, 2.4 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht erwärmt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und man erhält 0.92 g (97%) (R,R,R_p)-**8** eines roten Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 220 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für C₂₄H₂₉FeI₂N₂OPSn (820.84 g/mol) berechnet (gefunden): 35.12 (35.4) %C, 3.56 (3.5) %H, 3.41 (3.4) %N.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 585.1$ [**8** - 2I + OH]⁺, 627.1 [**8** - 2I + OC(O)CH₃]⁺, 1167.2 [2·**8** - 4I + O + OH]⁺, 1209.3 [2·**8** - 4I + O + OC(O)CH₃]⁺, 1749.8 [3·**8** - 6I + 2O + OH]⁺, 1791.6 [3·**8** - 6I + 2O + OC(O)CH₃]⁺; negativer Modus: $m/z = 127.0$ [I]⁻.

¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ 8.22 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 98$ Hz), 7.45 (t, 2H, H16, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 7.37 (t, 1H, H17, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 5.08 (m, 1H, H3/4/5), 4.81 (m, 1H, H3/4/5), 4.47 (m, 1H, H3/4/5), 4.26 (s, 5H, Cp), 2.85 (m, 1H, H8/9), 2.72 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.2$ Hz), 2.50 (m, 1H, H8/9), 2.20 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.2$ Hz), 2.11 (m, 1H, H10/11), 1.97 (m, 1H, H10/11), 1.87 (m, 2H, H10/11), 1.10-1.47 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

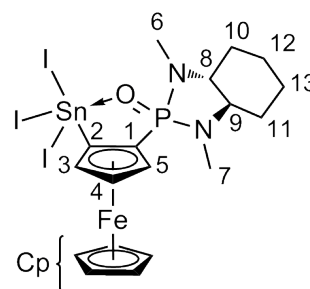
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 139.5 (d, C14, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz), 135.1 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.0$ Hz), 130.1 (s, C17, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20.4$ Hz), 128.2 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 98.6$ Hz), 83.0 (d, C2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.5$ Hz), 77.5 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.6$ Hz), 76.7 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.7$ Hz), 71.6 (d, C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 172.0$ Hz), 70.4 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.6$ Hz), 70.1 (s, 5C, Cp), 65.0 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz), 63.7 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 30.3 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 28.8 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$ Hz), 28.6 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.9$ Hz), 27.7 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.7$ Hz), 24.0 (d, C12 + C13, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.5$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ 48.9 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta -404$ ($\nu_{1/2} = 190$ Hz).

5.2.9 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnI₃ [(R,R,R_p)-9]

Zu einer Lösung von (R,R,R_p) -3 (0.54 g, 0.7 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird elementares Iod (0.53 g, 2.1 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird 72 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und man erhält 0.62 g (95 %) (R,R,R_p) -9 eines dunkel roten Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 276 °C (Zersetzung). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{FeI}_3\text{N}_2\text{OPSn}$ (870.64 g/mol) berechnet (gefunden): 24.83 (25.3) %C, 2.78 (2.8) %H, 3.22 (2.9) %N.

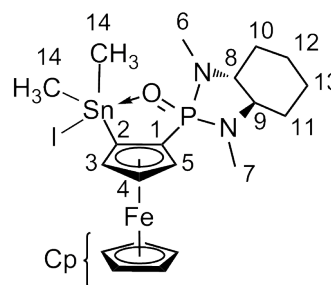
ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 1533.4$ [$3\cdot 9 - 9\text{I} + 4\text{O}$]⁺, 1595.9 (nicht zugeordnet); negativer Modus: $m/z = 127.0$ [I]⁻, 380.8 [I_3]⁻.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ 4.95 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.83 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.59 (s, 5H, Cp), 4.49 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 2.84 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.5$ Hz), 2.82 (m, 1H, H8/9), 2.52 (m, 1H, H8/9), 2.19 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14.0$ Hz), 2.17 (m, 2H, H10/11), 1.98 (m, 1H, H10/11), 1.89 (m, 2H, H10/11/12/13), 1.20-1.45 (komplexes Muster, 3H, H12 + H13).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ 48.6 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz).

5.2.10 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnMe₂I [(R,R,R_p)-10]

Zu einer eisgekühlten Lösung von (R,R,R_p) -4 (0.39 g, 0.7 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.18 g, 0.7 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht auf RT aufgetaut. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und man erhält 0.40 g (85 %) (R,R,R_p) -10 eines orangefarbenen Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 211 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für $C_{20}H_{30}FeIN_2OPSn$ (646.90 g/mol) berechnet (gefunden): 37.13 (37.4) %C, 4.67 (4.7) %H, 4.33 (4.1) %N.

1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ 5.02 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.71 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.36 (s, 5H, Cp), 4.35 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 2.78 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 12.2$ Hz), 2.76 (m, 1H, H8/9), 2.45 (m, 1H, H8/9), 2.12 (m, 1H, H10/11), 2.06 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1H-^{31}P) = 12.0$ Hz), 1.88 (m, 4H, H10 + H11), 1.30 (m, 4H, H12 + H13), 1.26 (s, 3H, H14, $^2J(^1H-^{31}P) = 72.8$ Hz), 0.97 (s, 3H, H14, $^2J(^1H-^{117/119}Sn) = 66.9$ Hz).*

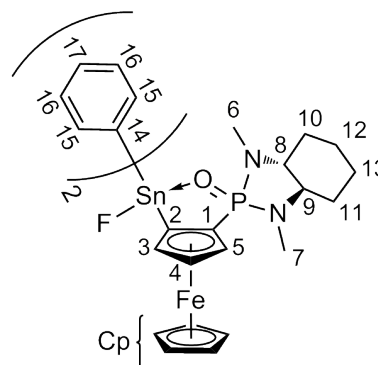
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ 50.8 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 55/58$ Hz).*

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.9 MHz, $CDCl_3$): δ -84 (d, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 60$ Hz).*

*Weitere Signale (ca. 2 %, ^{31}P : δ 50.7, ^{119}Sn : δ -36 (d, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 55$ Hz)), die nicht dem Edukt entsprechen.

5.2.11 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh₂F [(R,R,R_p)-11]

Zu einer Lösung von (R,R,R_p) -7 (0.20 g, 0.3 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird eine Lösung von Kaliumfluorid (KF_{ex}) in dest. Wasser (10 ml) gegeben. Das biphasische System wird für 1 Woche heftig gerührt. Die organische Phase wird separiert, drei mal mit 10 ml dest. Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und man erhält quantitativ Verbindung (R,R,R_p) -11 als orangefarbenen Feststoff mit dem Schmelzpunkt 219 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Aceton-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für $C_{30}H_{34}FFeN_2OPSn$ (663.13 g/mol) berechnet (gefunden): 54.34 (54.4) %C, 5.17 (5.3) %H, 4.22 (4.1) %N.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 645.1$ [$11 - F$]⁺, 1305.4 [$2 \cdot 11 - 2F + OH$]⁺.

1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ 8.28 (dd, 2H, H15, $J(^1H-^1H) = 7.8$ Hz, $J(^1H-^{117/119}Sn) = 1.7$ Hz), 7.94 (dd, 2H, H15, $J(^1H-^1H) = 7.8$ Hz, $J(^1H-^{117/119}Sn) = 1.7$ Hz), 7.20-7.59 (komplexes Muster, 6H, H16 + H17), 4.95 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.74 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.31 (nicht aufgelöst, 1H, H3/4/5), 4.10 (s, 5H, Cp), 2.92 (m, 1H, H8/9),

2.83 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.0$ Hz), 2.47 (m, 1H, H8/9), 2.17 (m, 1H, H10/11), 1.93 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.0$ Hz), 1.84-2.02 (m, 3H, H10 + H11), 1.13-1.55 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 143.4 (dd, C14, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 14.6$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 143.0 (dd, C14, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 15.0$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 136.4 (d, C15, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.9$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.0$ Hz), 136.0 (d, C15, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 2.4$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.1$ Hz), 129.1 (s, C17, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.6$ Hz), 128.8 (s, C17, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.6$ Hz), 128.1 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 73.9$ Hz), 128.0 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 70.3$ Hz), 82.9 (dd, C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31.6$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.5$ Hz), 77.1 (dd, C4, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.9$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.6$ Hz), 76.3 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz), 72.1 (dd, C1, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 173.5$ Hz), 69.6 (s, 5C, Cp), 68.9 (dd, C3, $J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 1.9$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.0$ Hz), 65.0 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3$ Hz), 63.9 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 30.3 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz), 28.9 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$ Hz), 28.6 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.4$ Hz), 28.0 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.3$ Hz), 24.1 (d, C12 + C13, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.0$ Hz).

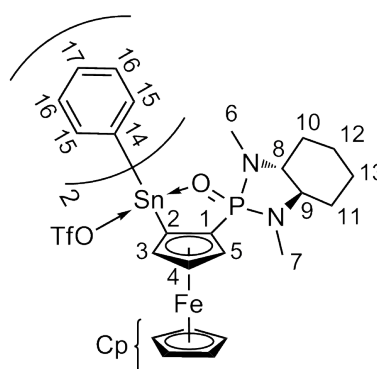
^{19}F -NMR (188.3 MHz, CDCl_3): δ -197.6 ($^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2059/2156$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl_3): δ 50.9 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): δ -217 (dd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2155$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz).

5.2.12 Darstellung von (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh₂OTf [(R,R,R_p)-12]

Zu einer Lösung von (R,R,R_p) -7 (0.42 g, 0.5 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird eine Lösung aus Silbertriflat (0.14 g, 0.5 mmol) in MeCN (20 ml) getropft und über Nacht unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene AgI wird filtriert und gewaschen (2 mal 10 ml MeCN). Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt und man erhält quantitativ Verbindung (R,R,R_p) -12 als orangefarbenen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Acetonitril-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{FeN}_2\text{O}_4\text{PSSn}$ (793.20 g/mol) berechnet (gefunden):
46.94 (46.6) %C, 4.32 (4.6) %H, 3.53 (3.6) %N.

^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.15 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 71$ Hz), 7.77 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 71$ Hz), 7.56 (komplexes Muster, 3H, H16 + H17), 7.41 (komplexes Muster, 3H, H16 + H17), 5.35 (nicht aufgelöst, 1H, H3), 4.94 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.54 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.29 (s, 5H, Cp), 2.87 (m, 1H, H8/9), 2.73 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.8$ Hz), 2.57 (m, 1H, H8/9), 2.15 (m, 1H, H10/11), 2.01 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.0$ Hz), 1.86 (m, 3H, H10 + H11), 1.12-1.50 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ 141.9 (d, C14, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 140.9 (nicht aufgelöst, C14), 136.6 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.5$ Hz), 135.9 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.5$ Hz), 130.6 (s, C17, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.6$ Hz), 130.3 (s, C17, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.6$ Hz), 129.4 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 77.8$ Hz), 129.1 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.9$ Hz), 81.8 (d, C2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.4$ Hz), 79.2 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz), 78.3 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.6$ Hz), 71.0 (d, C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 174.9$ Hz), 70.5 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.5$ Hz), 70.7 (s, 5C, Cp), 65.5 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz), 64.7 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 30.6 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 29.0 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$ Hz), 28.9 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.9$ Hz), 28.5 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 24.5 (d, C13 + C14, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21.4$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 55.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_2Cl_2): δ -183 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 68$ Hz).

^1H -NMR (300.1 MHz, CD_3CN): δ 8.05 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 70$ Hz), 7.58 (m, 5H, H15 + H16 + H17), 7.39 (m, 3H, H16 + H17), 5.03 (nicht aufgelöst, 1H, H3), 4.96 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.57 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.17 (s, 5H, Cp), 2.80 (m, 1H, H8/9), 2.74 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.4$ Hz), 2.60 (m, 1H, H8/9), 2.12 (m, 1H, H10/11), 1.88 (d, 3H, H8/9, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.4$ Hz), 1.79 (m, 3H, H10 + H11), 1.03-1.48 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): δ 137.0 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz), 136.2 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53$ Hz), 131.6 (s, C17), 131.3 (s, C17), 130.2 (s, C16), 130.0 (s, C16), 79.9 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$ Hz), 78.0 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz), 71.7 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.6$ Hz), 71.1 (s, 5C, Cp), 65.9 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.8$ Hz), 64.9 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 30.8 (s, C6/7), 29.3 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.7$ Hz), 29.0 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.9$ Hz), 28.8 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8$ Hz), 24.8 (d, C12 + C13, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.4$ Hz). Die ^{13}C -Resonanzen der Kohlenstoffatome C14 und die des OTf Kohlenstoffatoms wurden nicht beobachtet.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CD_3CN): δ -78.2.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_3CN): δ 56.0 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 68$ Hz).

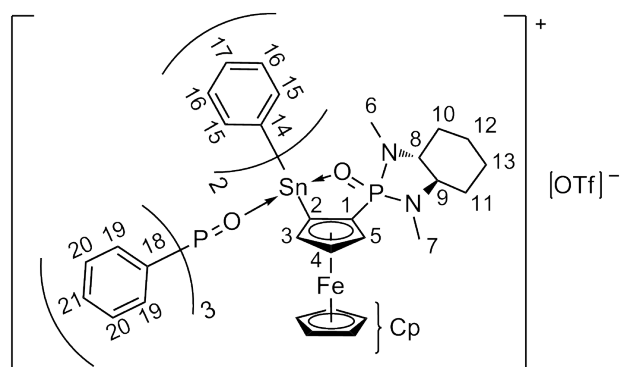
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_3CN): δ -178 (breit).

5.2.13 Reaktion von Verbindung (R,R,R_p) -12 mit DMAP (NMR-Experiment)

DMAP (8 mg) wird zu einer Lösung aus (R,R,R_p) -FcP(O)(DMCDA)SnPh₂OTf ((R,R,R_p) -12) (53 mg) in 0.6 ml CD_2Cl_2 gegeben. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 52.0 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 61$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_2Cl_2): δ -193 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz).

5.2.14 Darstellung von $[(R,R,R_p)\text{-FcP(O)(DMCDA)SnPh}_2\text{OPH}_3][\text{OTf}][(\text{R,R,R}_p)\text{-13}]$

Zu einer Lösung von (R,R,R_p) -12 (0.29 g, 0.4 mmol) in CH_2Cl_2 (15 ml) wird Triphenylphosphanoxid (0.10 g, 0.4 mmol) gegeben. Durch die Zugabe von Hexan wird (R,R,R_p) -13 ausgefällt, man erhält 0.33 g (84 %) eines orangefarbenen Feststoffs mit der Schmelztemperatur 193 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung erhalten.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung erhalten.

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 645.1$ [$\mathbf{13} - \text{OTf} - \text{OPPh}_3$]⁺, 923.2 [$\mathbf{13} - \text{OTf}$]⁺, 1305.4 [$2 \cdot \mathbf{13} - 2 \cdot \text{OTf} - 2 \cdot \text{OPPh}_3 + \text{OH}$]⁺; negativer Modus: $m/z = 149.1$ [OTf]⁻.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): δ 7.94 (d, 2H, H15, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 64/76$ Hz), 7.10-7.81 (komplexes Muster, 23H, H15-H17 + H18-H21), 4.90 (nicht aufgelöst, 1H, H3), 4.61 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.58 (nicht aufgelöst, 1H, H4/5), 4.12 (s, 5H, Cp), 2.77 (m, 1H, H8/9), 2.68 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.3$ Hz), 2.63 (m, 1H, H8/9), 2.13 (m, 1H, H10/11), 1.99 (d, 3H, H6/7, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz), 1.82 (m, 3H, H10 + H11), 1.12-1.43 (komplexes Muster, 4H, H12 + H13).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): δ 143.3 (d, C14, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9$ Hz), 140.1 (nicht aufgelöst, C14), 137.2 (s, C15, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.5$ Hz), 135.9 (s, C15,

$J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53.0 \text{ Hz}$), 135.0 (d, C21, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.9 \text{ Hz}$), 133.4 (d, C20, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.2 \text{ Hz}$), 131.3 (s, C17), 130.7 (s, C17), 130.4 (d, C19, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6 \text{ Hz}$), 129.9 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 76.8 \text{ Hz}$), 129.8 (s, C16, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 69.0 \text{ Hz}$), 128.4 (d, C18, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 108.4 \text{ Hz}$), 81.3 (d, C2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21.4 \text{ Hz}$), 79.6 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.2 \text{ Hz}$), 77.9 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.6 \text{ Hz}$), 72.7 (d, C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 173.0 \text{ Hz}$), 71.6 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.0 \text{ Hz}$), 71.0 (s, 5C, Cp), 66.0 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3 \text{ Hz}$), 64.8 (d, C8/9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.2 \text{ Hz}$), 31.0 (d, C6/7), 29.4 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.2 \text{ Hz}$), 29.2 (d, C6/7, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.9 \text{ Hz}$), 28.8 (d, C10/11, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.8 \text{ Hz}$), 24.8 (d, C12 + C13, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.4 \text{ Hz}$). Die ^{13}C -Resonanz des OTf Kohlenstoffatoms wurde nicht beobachtet.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, CD_3CN): $\delta -78.4$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_3CN): $\delta 54.3$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 67 \text{ Hz}$), 41.5 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 145/150 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_3CN): $\delta -197$ (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 69 \text{ Hz}$, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 151 \text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta 54.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 66/69 \text{ Hz}$), 41.9 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 143/149 \text{ Hz}$).*

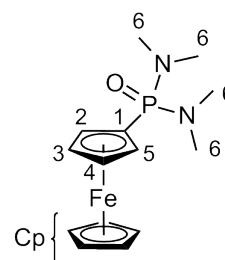
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta -197$ (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 69 \text{ Hz}$, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 150 \text{ Hz}$).

*Auf Grund des Gleichgewichts zwischen (*R,R,R_p*)-**13** und (*R,R,R_p*)-**12** + $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ in CD_2Cl_2 wurden zusätzliche Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR beobachtet [$\delta 55.7$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 67 \text{ Hz}$) für (*R,R,R_p*)-**12** (ca. 11 %) and 28.8 für $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ (ca. 7 %)].

5.3 $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$

5.3.1 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ [14]

Zu einer Lösung aus Ferrocen (2.00 g, 10.8 mmol) in THF (30 ml) wird Kalium-*tert*-butanolat (0.2 äq.) hinzugefügt. Nachdem die Lösung auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, wird *tert*-Buthyllithium (1 äq., 1.6 M in Pentan) hinzutropft und für 1 Stunde bei einer Temperatur zwischen $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Eine Suspension aus Bis(dimethylamino)phosphorochlorid (1.6 ml, 10.8 mmol) in THF (100 ml) wird auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mittels einer Kanüle mit der Ferrocenlithium Suspension versetzt. Diese Suspension wird über Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt.



Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂; THF/CH₂Cl₂ = 1:1) erhält man 2.87 g (83 %) **14** eines dunkelroten Öls.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₁FeN₂OP (320.15 g/mol) berechnet (gefunden): 52.52 (49.8) %C, 6.61 (6.8) %H, 8.75 (7.1) %N.

ESI-MS, positiver Modus: m/z = 321.1 [**14** + H]⁺.

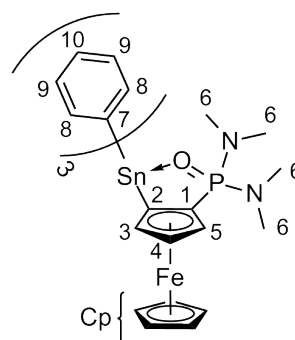
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ 4.40 (s, 4H, H2 - H5), 4.33 (s, 5H, Cp), 2.66 (d, 12H, H6, ³J(¹H-³¹P) = 9.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 72.8 (d, C1, ¹J(¹³C-³¹P) = 175.4 Hz), 71.6 (d, C2/5 bzw. C3/4, ¹J(¹³C-³¹P) = 13.1 Hz), 70.5 (d, C2/5 bzw. C3/4, ¹J(¹³C-³¹P) = 12.0 Hz), 69.4 (s, 5C, Cp), 36.6 (d, C6, ¹J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 34.1.

5.3.2 Darstellung von FcP(O)(NMe₂)₂SnPh₃ [**15**]

Zu einer eisgekühlten Lösung von **14** (0.72 g, 2.2 mmol) in Et₂O (40 ml) wird *tert*-Buthyllithium (1.5 äq., 1.5 M in Pentan) hinzugegeben und für 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Die Suspension wird mit Triphenylzinnchlorid (1.30 g, 3.4 mmol) versetzt und über Nacht unter Rühren langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 1 M NaOH (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂; Et₂O) erhält man 0.30 g (20 %) **15** eines orangefarbenen Feststoffs. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Chloroform-Lösung erhalten.



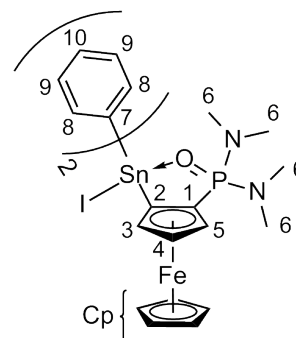
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ 7.93 (m, 6H, H8, ¹J(¹H-^{117/119}Sn) = 48.6 Hz), 7.43 (m, 9H, H9 + H10), 4.61 (nicht aufgelöst, 1H, H4), 4.51 (m, 2H, H3 + H5), 4.23 (s, 5H, Cp), 2.98 (d, 6H, H6, ³J(¹H-³¹P) = 8.8 Hz), 2.17 (d, 6H, H6, ³J(¹H-³¹P) = 11.0 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 35.4 (¹J(³¹P-^{117/119}Sn) = 6 Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta -128$ (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz).

5.3.3 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\text{SnPh}_2\text{I}$ [16]

Zu einer eisgekühlten Lösung von **15** (0.20 g, 0.3 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.08 g, 0.3 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht erwärmt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und man erhält quantitativ **16** als orangefarbenen Feststoff mit dem Schmelzpunkt 239°C . Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung erhalten.



Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{FeIN}_2\text{O}_2\text{PSn}$ (718.96 g/mol) berechnet (gefunden): 42.37 (42.0) %C, 4.38 (4.4) %H, 3.80 (3.4) %N.

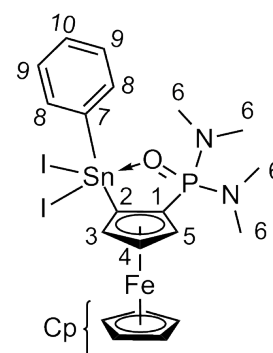
^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 8.41 (dd, 2H, H8, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1.3$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 73.4$ Hz), 7.98 (dd, 2H, H8, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.9$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.7$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 67.9$ Hz), 7.21-7.53 (komplexes Muster, 6H, H9 + H10), 5.21 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.70 (nicht aufgelöst, 1H, H4), 4.44 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.16 (s, 5H, Cp), 2.86 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz), 2.20 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 43.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 49$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): $\delta -181$ (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz).

5.3.4 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\text{SnPhI}_2$ [17]

Zu einer eisgekühlten Lösung von **15** (0.45 g, 0.7 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml) wird portionsweise elementares Iod (0.34 g, 1,3 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht erwärmt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene orangefarbene Feststoff weiter untersucht. Verunreinigungen durch Nebenreaktionen, elektrophile aromatische Substitution am Cp-Ring ($\text{Fc-1-I-2-P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2, \text{SnPh}_2\text{I}_2$), konnten durch Umkristallisation nicht entfernt werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Hexan-Lösung erhalten.



^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 8.14 (d, 2H, H8, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 98.4$ Hz), 7.45 (m, 3H, H9 + H10), 5.09 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.78 (nicht aufgelöst, 1H, H4), 4.58 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.32 (s, 5H, Cp), 2.89 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.1$ Hz), 2.46 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.7$ Hz).*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ 140.7 (d, C7, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.4$ Hz), 134.9 (s, C8, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 70.5$ Hz), 130.0 (s, C10, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.1$ Hz), 128.2 (s, C9, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 95.5$ Hz), 83.5 (d, C2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.8$ Hz), 76.7 (d, C4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.0$ Hz), 76.1 (d, C5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz), 74.0 (d, C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 175.6$ Hz), 71.6 (d, C3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.5$ Hz), 70.0 (s, 5C, Cp), 36.6 (d, C6, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.8$ Hz), 36.3 (d, C6, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8$ Hz).*

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 42.4 (Integral 8, Verunreinigung **18**), 42.3 (Integral 75, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 66$ Hz).**

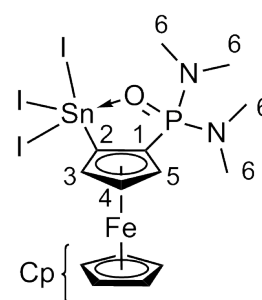
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CDCl_3): δ -243 (Integral 11, SnI_2Ph_2 [115]), -421 (Integral 89, $\nu_{1/2} = 330$ Hz).

*Weitere Signale durch Verunreinigungen mit Iodbenzol [116] und Diphenylzinn-diodid [115] sowie unbekannt organische Verunreinigungen.

**Weitere Signale mit einem Integral < 4% durch Verunreinigungen mit unbekannt Verbindungen.

5.3.5 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\text{SnI}_3$ [**18**]

Zu einer Lösung von **15** (0.27 g, 0.4 mmol) in CH_2Cl_2 (30 ml) werden 3 äq. elementares Iod (0.31 g, 1.2 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung 72 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene rote Feststoff weiter untersucht. Verunreinigungen durch Nebenreaktionen, elektrophile aromatische Substitution am Cp-Ring (SnI_2Ph_2 , Fc-1-I-2-P(O)(NMe₂)₂), konnten durch Umkristallisation aus Dichlormethan und Hexan entfernt werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung erhalten, diese weisen einen Schmelzpunkt von 255 °C auf und zeigen folgende NMR-Daten.



Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeI}_3\text{N}_2\text{OPSn}$ (818.56 g/mol) berechnet (gefunden): 20.54 (20.6) %C, 2.46 (2.5) %H, 3.42 (3.4) %N.

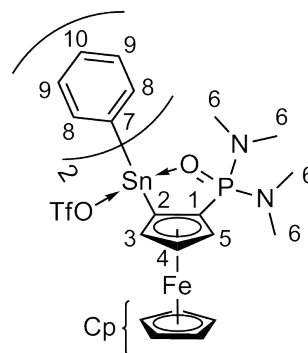
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ 4.96 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.78 (nicht aufgelöst, 1H, H4), 4.56 (nicht aufgelöst, 6H, H3/5 + Cp), 2.94 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.5$ Hz), 2.46 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.1$ Hz).*

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 42.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz).

*Weitere Signale durch Verunreinigungen mit Dichlormethan, Diethylether und Wasser. Die Verbindung **18** ist nur mäßig in Chloroform löslich, daher wurde kein ^{119}Sn -NMR-Signal erhalten.

5.3.6 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\text{SnPh}_2\text{OTf}$ [**19**]

Zu einer Lösung von **16** (0.07 g, 0.1 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird eine Lösung aus Silbertriflat (0.02 g, 0.1 mmol) in MeCN (10 ml) getropft und über Nacht unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene AgI wird filtriert und gewaschen (2 mal 5 ml MeCN). Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt und man erhält quantitativ Verbindung **19** als orangefarbenen Feststoff.* Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der C_6D_6 -NMR-Lösung erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ 8.36 (d, 2H, H8, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 70.9$ Hz), 8.02 (dd, 2H, H8, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 68.4$ Hz), 7.02-7.44 (komplexes Muster, 6H, H9 + H10), 5.85 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 4.41 (nicht aufgelöst, 1H, H4), 4.22 (s, 5H, Cp), 4.05 (nicht aufgelöst, 1H, H3/5), 2.19 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.5$ Hz), 1.79 (d, 6H, H6, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 11.5$ Hz).*

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): δ 47.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 60$ Hz).

*Weitere Signale durch Verunreinigungen mit Dichlormethan und unbekanntem Verbindungen. Verbindung **19** ist nur mäßig in C_6D_6 löslich, daher wurde kein ^{119}Sn -NMR-Signal erhalten.

5.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen 1 bis 19

Die Messungen der Intensitätsdaten wurden im ω -Scan-Modus an einem XcaliburS Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction unter Verwendung von graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung durchgeführt. Die Steuerung des Diffraktometers, die Bestimmung einer vorläufigen Elementarzelle und die Datenreduktion erfolgte mit der Software CrysAlisPro [117]. Die Daten wurden auf Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert. Die Absorptionskorrektur wurde semi-empirisch auf Basis äquivalenter Reflexe durchgeführt [118].

Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit SHELXS-97 [119]. Die anschließende Verfeinerung des Strukturmodells nach der Vollmatrix-Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 [119]. Für alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Falls nicht anders erwähnt wurden die Wasserstoffatome in geometrisch idealen Positionen berechnet und isotrop nach dem sogenannten Reitermodell verfeinert.

Die Fehlordnung des Lösungsmittels aus Verbindung (R,R) -2· CH_2Cl_2 , (R,R,R_p) -9·0.5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ und (R,R,R_p) -11· $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ konnte nicht zufriedenstellend modelliert werden, daher wurde der jeweilige Datensatz um den Beitrag der Streuung des Lösungsmittels mit dem Programm Platon/SQUEEZE [120] bereinigt.

Die hohe Restelektronendichte in (R,R,R_p) -8· CH_2Cl_2 ist an den Schweratomen Sn und I(1)/(2) lokalisiert und wahrscheinlich Absorptionseffekten zuzuschreiben, da der Kristall eine dünne Nadel war.

Der Cyclopentadienylring C(6) bis C(10) in Verbindung (R,R,R_p) -9·0.5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Atome der beiden Ringpositionen wurden zu einem idealen Fünfring fixiert (AFIX 59) und das Besetzungsverhältnis wurde frei verfeinert (FVAR 0.64585). Ausserdem wurden die betroffenen Atome mit nahezu isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

In Verbindung **15** ist der Cyclopentadienylring C(6) bis C(10), der Phenylring C(21) bis C(26), sowie der Phenylring C(41) bis C(46) über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Atome der jeweiligen Ringpositionen wurden mit AFIX 59, bzw. 66 zu idealen Geometrien fixiert. Die Besetzungsverhältnisse sind 55:45 für C(6) bis C(10), 60:40 für C(21) bis C(26) und 50:50 für C(41) bis C(46). Für die anisotrope Verfeinerung mussten die Atome der Fehlordnung mit EADP oder ISOR restraints belegt werden, zugunsten des Daten/Parameter-Verhältnisses.

Bei dem Kristall der Verbindung **17** handelt es sich um einen Mischkristall, der zu 7/8 aus der Diiodido- und zu 1/8 aus der Triiodido-Verbindung besteht. Da nicht genug Daten vorhanden waren, musste auch hier die Fehlordnung des Phenylringes C(21) bis C(26) mit nahezu isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden.

Die Kristall- und Verfeinerungsdaten von Verbindung **1** bis **19** sind im Anhang in Tabelle B.1 bis B.12 aufgelistet.

5.5 DFT-Rechnungen

Die Geometrieoptimierung der Strukturen von (R,R,R_p) -**3'** und (R,R,S_p) -**3'** wurden anfänglich mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz 3-21G berechnet, weiter Optimierungen auf dem LANL2DZ- und anschließend auf dem DGDZVP-Level verfeinert. Energieminima wurden über harmonische Frequenz-Analysen, die keine negativen Schwingungen aufweisen, bestätigt (split valence double- ζ Basissatz DGDZVP [121]). NBO Analysen wurden auf dem gleichen Level berechnet mit der Prozedur [122] implementiert in Gaussian 03 [123].

Literaturverzeichnis I

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [3] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.
- [4] Für einen Überblick siehe, *J. Organomet. Chem. Eur. J.* **2001**, 637-639, 1.
- [5] Für einen Überblick siehe, *Organometallics* **2013**, 32, 5623.
- [6] A. Togni, T. Hayashi, Herausgeber, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH Weinheim, Deutschland **1995**.
- [7] L.-X. Dai, X. L. Hou, Herausgeber, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland **2010**.
- [8] E. S. Philips, Herausgeber, *Ferrocenes: Compounds, Properties & Applications (Chemical Engineering Methods and Technology)*, Nova Science: New York, USA **2011**.
- [9] C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 187.
- [10] V. Mamane, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 1019.
- [11] R. Schuecker, A. Zirakzadeh, K. Mereiter, F. Spindler, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2011**, 30, 4711.
- [12] D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Heitzer, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1969.
- [13] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 371.
- [14] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5389.
- [15] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9836.

- [16] T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138.
- [17] K. Jurkschat, C. Krüger, J. Meunier-Piret, *Main Group Met. Chem.* **1992**, *15*, 61.
- [18] P. Barbaro, A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 3570.
- [19] K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 197.
- [20] R. Meijboom, P. Beagley, J. R. Moss, A. Roodt, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 916.
- [21] W. Chen, W. Mbafor, M. Stanley, S. M. Roberts, J. Whittall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3922.
- [22] W. Chen, P. J. McCormack, K. Mohammed, W. Mbafor, S. M. Roberts, J. Whittall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4141.
- [23] J. F. Bürgler, A. Togni, *Organometallics* **2011**, *30*, 4742.
- [24] A. Almássy, A. Škvorcová, B. Horváth, F. Bilčík, V. Bariak, E. Rakovský, R. Šebesta, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 111.
- [25] M. Madalska, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2013**, *32*, 2019.
- [26] D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668.
- [27] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- [28] H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3.
- [29] H.-U. Blaser, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 865.
- [30] E. Mejía, A. Togni, *Organometallics* **2011**, *30*, 4765.
- [31] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17.
- [32] R. Hofer, *Chimia* **2005**, *59*, 10.
- [33] A. Škvorcová, R. Šebesta, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 132.
- [34] S. A. Herbert, D. C. Castell, J. Clayden, G. E. Arnott, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3334.
- [35] Y. Nishibayashia, K. Segawaa, Y. Arikawaa, K. Ohea, M. Hidaib, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 381.

- [36] C. J. Richards, A. W. Mulvaney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 1419.
- [37] T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1629.
- [38] C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74.
- [39] Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79.
- [40] T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 10.
- [41] T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6002.
- [42] D. Vinci, N. Mateus, X. Wu, F. Hancock, A. Steiner, J. Xiao, *Org. Lett.* **2006**, 8, 215.
- [43] D. Vinci, N. Martins, O. Saidi, J. Bacsa, A. Birgas, J. Xiao, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 171.
- [44] N. Martins, N. Mateus, D. Vinci, O. Saidi, A. Birgas, J. Bacsa, J. Xiao, *J. Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 4036.
- [45] M. R. S. J. Foreman, M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1175.
- [46] J. G. L. Cortes, O. Ramon, S. Vincendeau, D. Serra, F. Lamy, J.-D. Dran, E. Manoury, M. Gouygou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 5148.
- [47] C. L. Mandell, S. S. Kleinbach, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, C. Nataro, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9718.
- [48] M. Karakus, Y. Aydogdu, O. Celik, V. Kuzucu, S. Ide, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 405.
- [49] B. F. Bonini, C. Femoni, M. Fochi, M. Gulea, S. Masson, A. Ricci, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3003.
- [50] I. E. Nifant'ev, A. A. Borichenko, L. F. Manzhukova, E. E. Nifant'ev, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 68, 99.
- [51] A. R. Seibert, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, C. Nataro, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 364, 30.
- [52] T.-J. Kim, J.-H. Lee, S.-C. Kwon, K.-H. Kwon, J.-K. Uhm, H. Lee, S.-I. Byun, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, 12, 116.
- [53] M. Sawamura, A. Yamaguchi, T. Takegawa, Y. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 875.

- [54] D. Price, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6135.
- [55] C. Baillie, L. Zhang, J. Xiao, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7779.
- [56] R. Nienhaus, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [57] U. Nettekoven, M. Widhalm, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Mereiter, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, 19, 2299.
- [58] M. Gawron, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund **2010**.
- [59] S. Hoppe, H. Weichmann, K. Jurkschat, C. Schneider-Koglin, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 63.
- [60] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, 25, 2886.
- [61] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1560.
- [62] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herres-Pawlisand B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 211.
- [63] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8839.
- [64] M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmam, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6851.
- [65] M. Wagner, M. Henn, C. Dietz, M. Schürmann, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 2406.
- [66] M. Gawron, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [67] C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 5906.
- [68] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1939.
- [69] S. Hanessian, D. Delorme, S. Beaudoin, Y. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5755.
- [70] A. Alexakis, S. Mutti, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1224.
- [71] Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13837.
- [72] H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 905.

- [73] K. Brandenburg, Diamond Version 3.2i Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (2012).
- [74] J. Holeček, M. Nádvorník and K. Handlíř, A. Lyčka, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 241, 177.
- [75] M. Gielen, K. Jurkschat, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, 93, 379.
- [76] K. Jurkschat, F. Hesselbarth, M. Dargatz, J. Lehmann, E. Kleinpeter, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 259.
- [77] S. W. Ng, V. G. Kumar Das, *Acta Crystallogr.* **1992**, C48, 1839.
- [78] H. J. Eppley, J. L. Ealy, C. H. Yoder, J. N. Spencer, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 133.
- [79] U. Kolb, M. Dräger, B. Jousseau, *Organometallics* **1991**, 10, 2737.
- [80] C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 451.
- [81] C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 411.
- [82] N. G. Bokii, G. N. Zakharova, Yu. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1970**, 11, 895.
- [83] J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 6, 26.
- [84] K. Schlögl, H. Falk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 512.
- [85] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385.
- [86] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.
- [87] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219.
- [88] A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2.
- [89] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453.
- [90] B. Spingler, J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 293.
- [91] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 17, 1227.
- [92] C. J. Levy, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 2108.
- [93] W. T. A. Harrison, R. A. Howie, C. M. Munro, J. L. Wardell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2593.

- [94] W. T. A. Harrison, R. A. Howie, M. Jaspars, S. M. S. V. Wardell, J. L. Wardell, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3277.
- [95] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 186.
- [96] H. Reuter, M. Kremser, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *615*, 137.
- [97] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, D. Müller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4887.
- [98] H. Preut, B. Godry, T. Mitchell, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1894.
- [99] A. Siakam Wendji, Dissertation, TU Dortmund **2013**.
- [100] A. Siakam Wendji, M. Lutter, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5720.
- [101] J. B. Lambert, B. Kuhlmann, C. L. Stern, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 887.
- [102] A. Bartole-Scott, R. Resenders, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116.
- [103] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, C. Mitchell, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 51.
- [104] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 1337.
- [105] A. C. Tagne Kuate, M. Schürmann, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8140.
- [106] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, A. V. Protchenko, P. G. H. Uiterweerd, *Dalton Trans.* **2009**, 4578.
- [107] I. Lange, J. Krahl, P. G. Jones, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 97.
- [108] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, C. Mitchell, *Dalton Transactions* **2003**, 3258.
- [109] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [110] K. M. Lo, S. W. Ng, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, m810.
- [111] P. Oña-Burgos, I. Fernández, L. Rocas, L. Torre-Fernández, S. García-Granda, F. López-Ortiz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3195.
- [112] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 887.

- [113] I. R. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4387.
- [114] A. Lyčka, D. Šnobl, K. Handlíř, J. Holeček, M. Nádvorník, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 1383.
- [115] R. A. Howie, J. L. Wardell, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 1424.
- [116] B. J. Albert, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2747.
- [117] CrysAlisPro Version 1.171.36.28 Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK (2012).
- [118] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [119] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [120] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, D65, 148.
- [121] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6630.
- [122] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO v.3.1, 2003.
- [123] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, 'Gaussian 03 Revision B.01', Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 2003.

Teil II

Röntgenkristallographische Untersuchungen zu Verzwillingung und Pseudosymmetrie

Kapitel 6

Verzwilligung und Pseudosymmetrie

6.1 Verzwilligung

Ein Zwilling besteht aus derselben Struktur, die in verschiedenen orientierten Domänen wohldefiniert verwachsen ist [124]. Das Zwillingselement beschreibt die Symmetrioperation, mit der die Domänen ineinander überführt werden können. Die verschiedenen Arten von Verzwilligung können auf unterschiedliche Weise klassifiziert werden. Eine Möglichkeit der Einteilung erfolgt nach dem makroskopischen Erscheinungsbild [124]. Einige Beispiele hierfür sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Bei einem Kontakt-

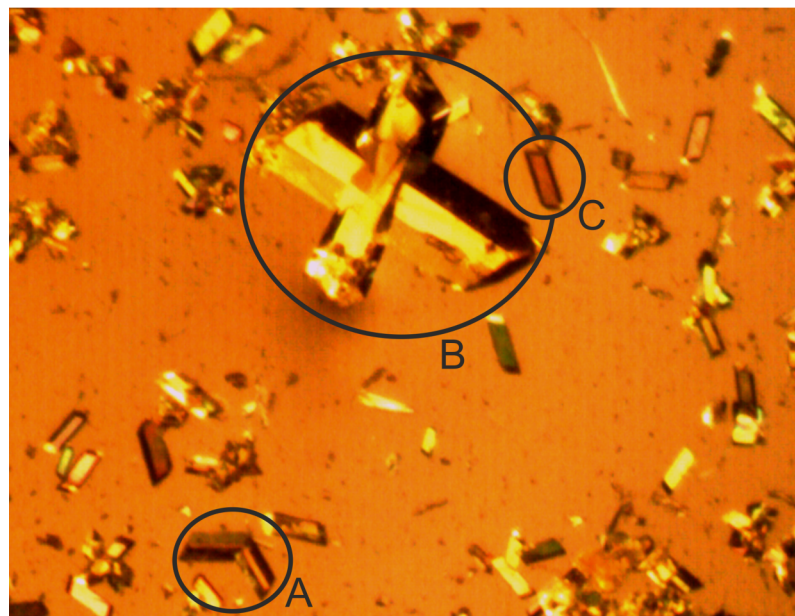


Abbildung 6.1: Polarisationsmikroskopisches Bild eines Kontaktzwillings (A), Penetrationszwillings (B) und eines optischen Einkristalls (C).

zwilling teilen sich beide Domänen eine Ursprungsfläche, bei einem Penetrationszwilling durchdringen sich die Domänen und bei einem optischen Einkristall spricht man, falls vorhanden, von einer mikroskopischen Verzwilligung.

Eine weitere Klassifizierung berücksichtigt das Verhältnis des Zwillingselements zur

Kristallsymmetrie [125]. Hier unterscheidet man zwischen meroedrigen, pseudo-, partiell- und nicht-meroedrigen Zwillingen.

Im Falle einer meroedrigen Verzwillingung ist „das Zwillingengesetz eine Symmetrieelementoperation des Kristallsystems des Kristalls“ [125], entweder zugehörig zur Lauegruppe aber nicht zur Punktgruppe (z.B. die racemische Verzwillingung) oder zugehörig zum Kristallsystem aber nicht zur Lauegruppe (nur für tetragonale, trigonale, hexagonale oder kubische Kristallsysteme möglich). Beispielsweise spricht man von einem Inversionszwilling, wenn die Domänen durch selbiges Symmetrieelement als Bild und Spiegelbild im Kristall vorliegen (siehe 6.1.1, 6.2.1 und 6.2.3).

Bei der pseudo-meroedrigen Verzwillingung gehört das Zwillingselement zu einer höheren Kristallklasse. Wenn beispielsweise in einem monoklinen Kristall der β Winkel annähernd 90° beträgt, unterscheidet sich die Metrik der Elementarzelle kaum von der orthorhombischen und es kommt zu einer Überlappung der reziproken Gitter, wie im meroedrigen Fall.

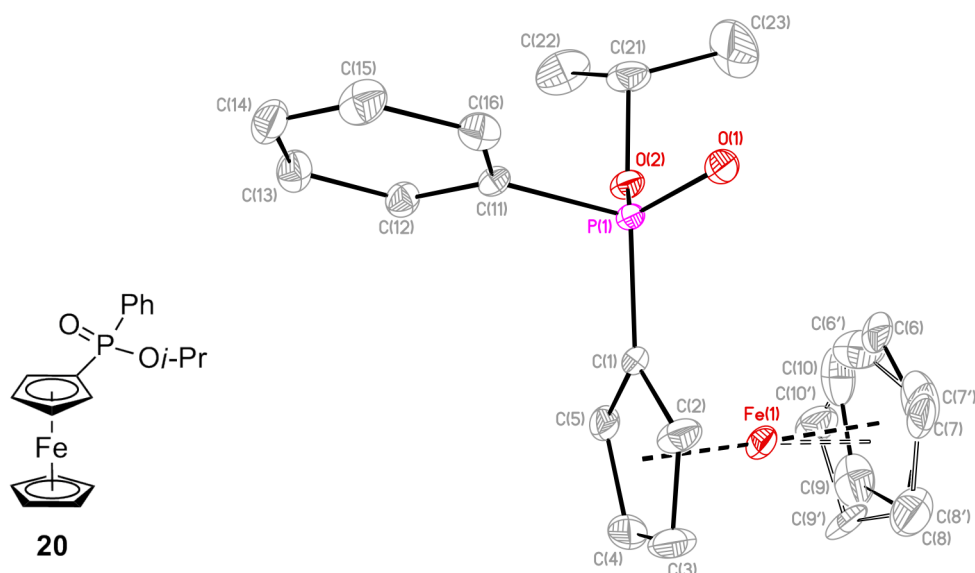
Bei der partiell-meroedrigen Verzwillingung sind die Komponenten so verwachsen, dass es teilweise zu einer exakten Überlappung der Beugungsreflexe kommt, während der andere Teil nicht beeinflusst ist.

Im Falle der nicht-meroedrigen Verzwillingung gehört das Zwillingselement weder zur Kristallklasse noch zum Kristallsystem. Wenn die Beugungsreflexe zu einem großen Anteil separiert vorliegen (siehe Beispiel in 6.1.2), kann hier eine Zuordnung der Reflexe zu der jeweiligen Zwillingskomponente stattfinden und eine getrennte Integration der Daten vorgenommen werden [125]. Im Folgenden werden einige Beispiele für Zwillingkristalle aufgeführt und deren Behandlung bei der Datensammlung und Strukturlösung erläutert.

6.1.1 Inversionszwilling von Ferrocenylphenylphosphinsäureisopropylester [20]

Die Verbindung Ferrocenylphenylphosphinsäureisopropylester [20] [58] besitzt zwar ein Stereozentrum, wurde allerdings nicht enantiomerenrein für die Kristallisation verwendet (vgl. Abbildung 6.2). Die Betrachtung der hkl-Datei mit XPREP [126] zeigt erfüllte Auslöschungen für ein monoklines C Gitter. Der $|E^2 - 1|$ -Test zeigt einen Wert von 0.664 an. Dieser ist niedriger als der Erwartungswert von 0.736 für nicht-zentrosymmetrische Strukturen. Der CFOM-Wert (combined figure of merit) ist mit 1.03 für Cc deutlich geringer als für $C2/c$ mit 9.60.

Die Strukturlösung in Cc zeigt ein Molekül in der asymmetrischen Einheit (vgl. Abb. 6.2), bei dem 22 % der Atome (sprich, der unsubstituierte Cp-Ring) über zwei Positionen fehlgeordnet sind. Das Phosphoratom P(1) ist ein Stereozentrum und in dem abgebildeten Fall R konfiguriert. Allerdings wird über die c -Gleitspiegelebene das andere Enantiomer zu gleichen Teilen erzeugt. Die Verfeinerung des Flack x Parameters



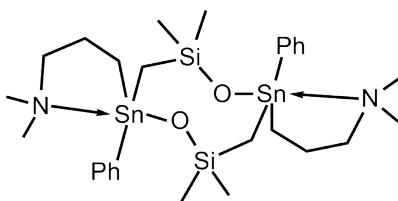
20

Abbildung 6.2: Schematische Darstellung (links) und Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung **20** von M. Gawron [58]. C(1) bis C(10) sind über zwei Positionen fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 60:40.

ergab einen Wert von 0.121(12). Da dieser nicht gleich null innerhalb der dreifachen Standardabweichung wird, wurde eine Inversionszwillingsverfeinerung mit der 3×3 Matrix $[-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, 0 \ 0 \ -1]$ durchgeführt. Die Verfeinerung mit TWIN liefert einen BASF-Wert von 0.128(12). Das bedeutet, dass die Zwillingsdomänen in einem Verhältnis von 87:13 in diesem Kristall vorliegen. Die abschließenden kristallographischen Daten sind in Tabelle B.13 zusammengefasst.

6.1.2 Nicht-meroedrischer Zwilling von 1,5-Di(*N*-dimethylaminopropyl)-1,5-diphenyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,6-dioxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan [21]

Die Kristalle der Verbindung 1,5-Di(*N*-dimethylaminopropyl)-1,5-diphenyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,6-dioxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan **21** [127] (vgl. Schema 18) zeigen bei der Aufnahme der Beugungsbilder vereinzelt partielle Überlappungen von Beugungsreflexen. Dies ist ein erstes Indiz für die nicht-meroedrische Verzwillingung der Kristalle. Die automatische Datenreduktion nach der Messung liefert einen R_{int}



21

Schema 18: Verbindung **21** von S. Baba Haj [127].

von 0.0536. Die anfängliche Strukturlösung und Verfeinerung verläuft zunächst problemlos. Allerdings sinkt der R_1 -Wert trotz vollständigem Modell und anisotroper Verfeinerung nicht unter 0.13 und der höchste Peak der Restelektronendichte hat einen Wert von 10.679 an einer chemisch nicht sinnvollen Position.

Nach einem erneuten 'Peak hunting' und anschließender Betrachtung des reziproken Raumes können zwei Elementarzellen indiziert werden, die insgesamt 56 bzw. 50 % der Reflexe mit einbeziehen, wobei die überlappenden 17 % zu beiden Domänen hinzugezählt werden (vgl. Tab. 6.1). Abbildung 6.3 zeigt die Gitter der beiden Zwillings-

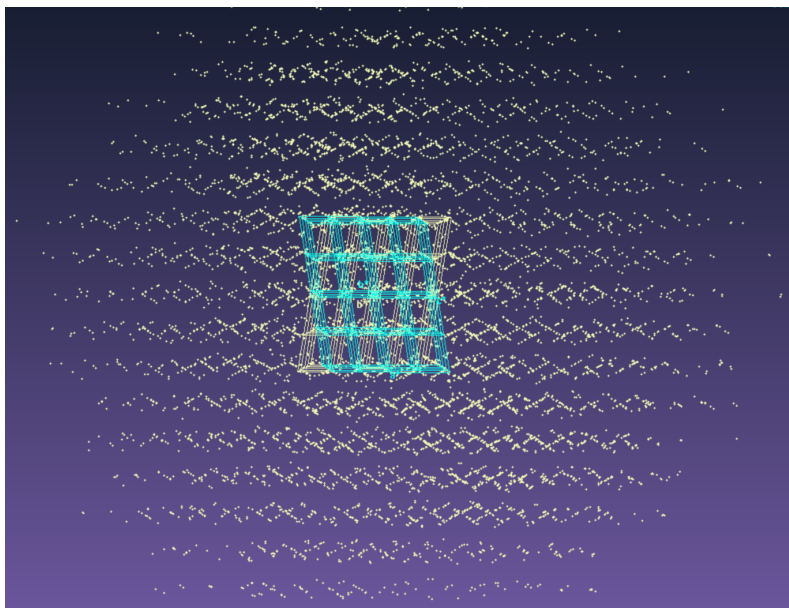


Abbildung 6.3: Abbildung des reziproken Raumes mit den überlagerten Gittern der beiden Zwillingskomponenten (1: türkis, 2: weiß) von **21** mit Blickrichtung entlang der b^* -Achse (a^* -Achse zeigt nach rechts und c^* -Achse zeigt nach oben). Das Bild wurde mit dem Ewald Explorer von CrysAlisPro [117] erstellt.

Zwillingsdomäne	Anzahl der Reflexe (%)		
	Gesamt	separiert	überlappend
1	5552(56.0)	3861(38.9)	1691(17.1)
2	5006(50.5)	3315(33.4)	1691(17.1)

Tabelle 6.1: Zuordnung der Reflexe zu den Zwillingsdomänen 1 und 2 von Verbindung **21**.

lingsdomänen, die um 180° in c^* -Richtung zueinander verdreht sind. Die anschließende Integration liefert für jede Zwillingskomponente (ZK) eine hklf4 Datei, die zur Strukturlösung und anfänglichen Verfeinerung genutzt wird und eine hklf5 Datei, die für die abschließende Verfeinerung benutzt wird. Der R_1 -Wert liegt nun bei 0.0356 (für ZK 1) bzw. 0.0327 (für ZK 2) und die vorher beobachtete Restelektronendichte ist durch die Zwillingsverfeinerung unter 1 gesunken. Der BASF-Wert zeigt in beiden Datensätzen das Verhältnis der beiden Zwillingskomponenten von 56:44 an. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle B.14 zusammengefasst.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Da das Zwillingsselement nicht Teil der Kristallklasse ist, handelt es sich hier um einen nicht-meroedrischen Zwilling. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des in Abbildung 6.4 gezeigten achtgliedrigen Ringes bestehend aus Sn, O, Si und CH_2 . Das Stickstoffatom des *N*-dimethylaminopropyl-Substituenten ko-

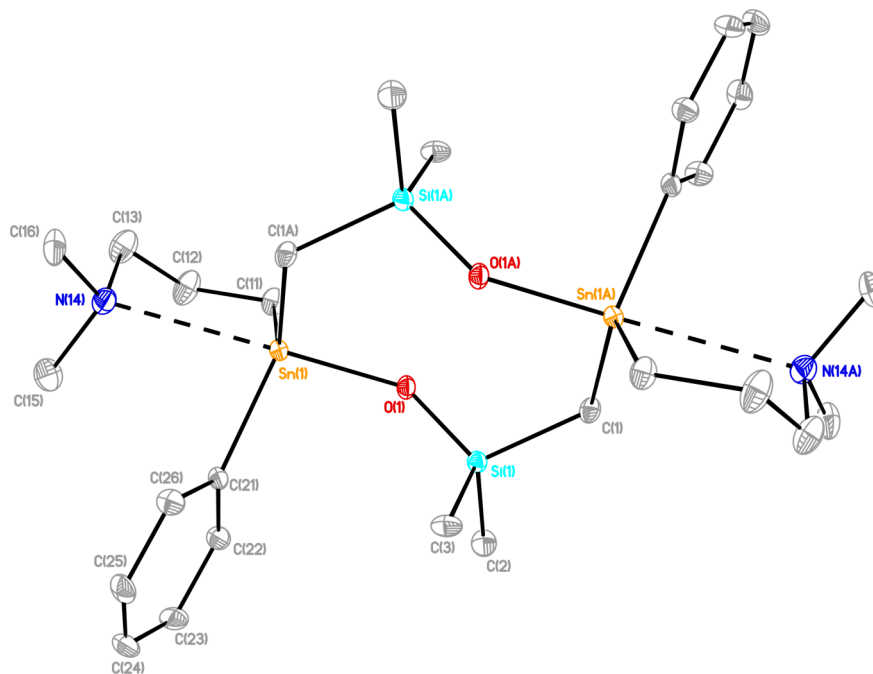


Abbildung 6.4: Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 21 von S. Baba Haj [127]. Symmetriecode A: $-x+1, -y+1, -z+1$.

ordiniert an das Zinnatom, welches dadurch eine trigonal bipyramidale Umgebung aufweist, in der das Stickstoff- und Sauerstoffatom die axialen Positionen belegen. Die Molekülstrukturen der beiden Zwillingskomponenten unterscheiden sich nicht, die Bindungslängen und -winkel sind im Rahmen der Standardabweichung gleich, wie ausgewählte Werte in Tabelle 6.2 zeigen.

Längen [Å]	ZK 1	ZK 2	Winkel [°]	ZK 1	ZK 2
Sn(1)–O(1)	2.023(4)	2.020(4)	C(1A)–Sn(1)–C(11)	119.1(2)	119.0(3)
Sn(1)–C(1A)	2.133(6)	2.135(6)	C(1A)–Sn(1)–C(21)	116.8(2)	116.8(2)
Sn(1)–O(11)	2.143(6)	2.141(6)	C(11)–Sn(1)–C(21)	118.0(3)	118.1(3)
Sn(1)–O(21)	2.135(6)	2.136(6)	O(1)–Sn(1)–C(1A)	101.84(19)	101.8(2)
Sn(1)–N(14)	2.764(5)	2.766(6)	O(1)–Sn(1)–C(11)	93.3(2)	93.2(2)
			O(1)–Sn(1)–C(21)	99.78(19)	99.8(2)

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Zwillingskomponenten (kurz ZK 1 und 2) von 21. Symmetriecode A: $-x+1, -y+1, -z+1$.

6.2 Pseudosymmetrie

In Kristallsystemen mit geringer Symmetrie, wie triklin oder monoklin, kommt es häufiger vor, dass mehr als ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Hier sollte sorgsam geprüft werden, ob sich diese Moleküle durch eine Symmetrieeoperation ineinander überführen lassen. Dies gilt auch für mehr als zwei Moleküle oder Bruchteile eines Moleküls. Im Falle der Pseudosymmetrie lassen sich nicht alle Atome exakt zur Deckung bringen. Man unterscheidet hier zwischen nicht-kristallographischer Symmetrie, wenn diese nur innerhalb der Elementarzelle angewendet werden kann, und globaler Pseudosymmetrie, wenn sich das Symmetrieelement auf einer speziellen Lage befindet und das Überführen in eine höhere Symmetrie möglich wäre [125]. Im Folgenden sind drei Beispiele für lokale bzw. globale Pseudosymmetrie vorgestellt.

6.2.1 Nicht-kristallographisches Inversionszentrum von 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butyl-2-ethylbenzol [22]

Die Verbindung 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butyl-2-ethylbenzol (22) [128] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der $|E^2 - 1|$ -Test in XPREP [126] zeigt einen Wert von 0.807, was weder dem Erwartungswert von 0.968 für zentrosymmetrische, noch dem von 0.736 für nicht-zentrosymmetrische Strukturen entspricht, allerdings werden die Auslöschbedingungen nur für die 2_1 -Schraubenachsen senkrecht zu den drei Achsen eindeutig erfüllt und somit fällt die Wahl auf diese nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe. Abbildung 6.5 zeigt den Zangenliganden, der an der C(1)-Position mit einer Ethylgruppe funktionalisiert wurde. Die Spiegelebene durch die Atome C(1), C(4) und C(7) wird

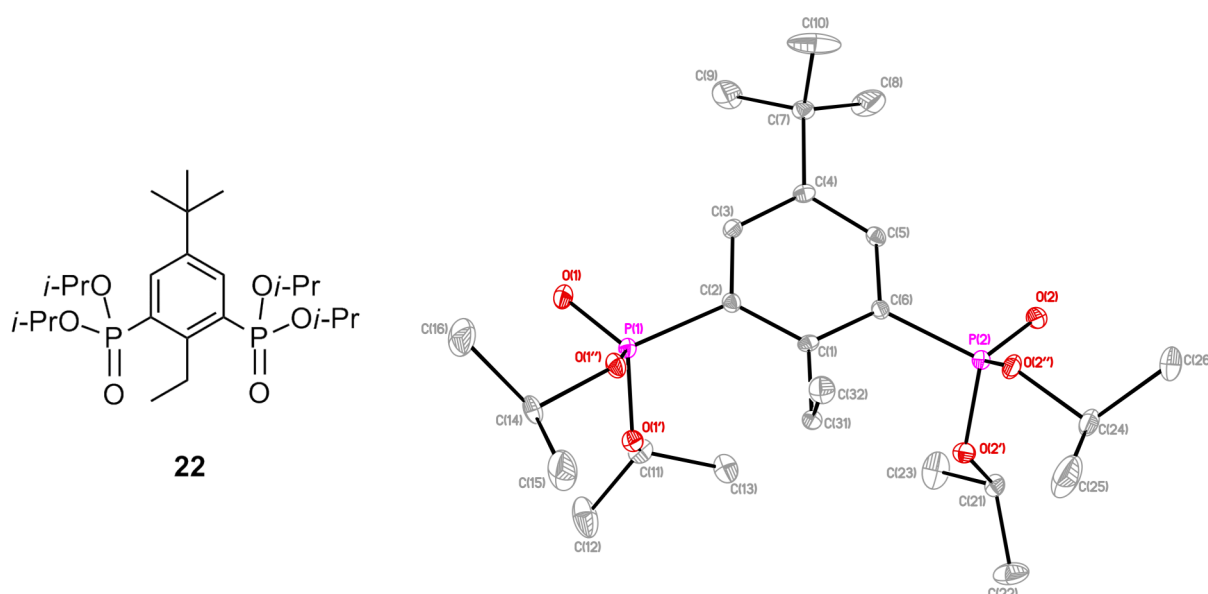


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung (links) und (rechts) Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 22 von M. Wagner [128].

lediglich von den *Isopropylgruppen* an den Atomen O(1') und O(2') nicht erfüllt. Platon/ADDSYM [120] detektiert ein nicht-kristallographisches Inversionszentrum nahe der speziellen Lage $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$ (genauer bei $a = 0.239, b = 0.497, c = 0.003$), welches in Abbildung 6.6 zwischen zwei symmetrieäquivalenten Molekülen veranschaulicht ist. Das nicht-kristallographische Inversionszentrum wird durch die nahezu erfüllte Spiegelsymmetrie erzeugt.

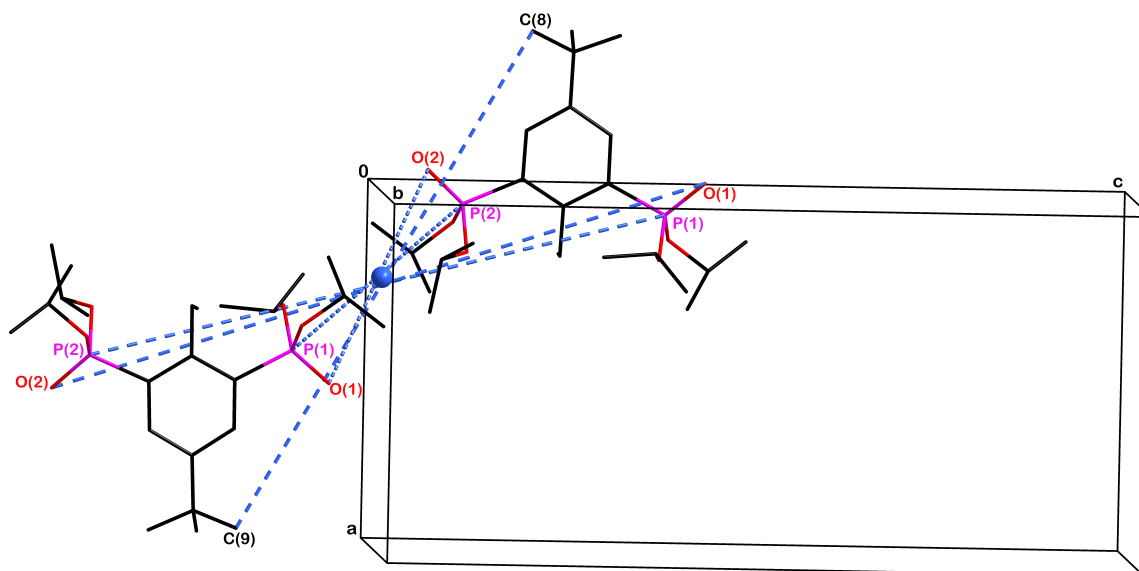
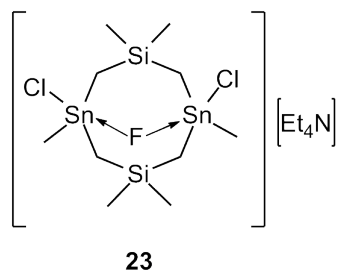


Abbildung 6.6: Nicht-kristallographisches Inversionszentrum (blauer Punkt) zwischen zwei symmetrieäquivalenten Molekülen bei $a = 0.239, b = 0.497, c = 0.003$ von Verbindung 22.

Das Molekül ist ohne intrinsische Chiralität und kristallisiert in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die Verfeinerung des Flack x Parameters ergab einen Wert von 0.52(7), was entweder auf eine falsche Wahl der Raumgruppe hinweist oder auf eine Inversionsverzwillingung. Da die asymmetrische Einheit kein intrinsisches Inversionszentrum besitzt, kann eine zentrosymmetrische Raumgruppe hier ausgeschlossen werden. Es wurde eine Zwillingsverfeinerung mit der 3×3 Matrix $[-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, 0 \ 0 \ -1]$ durchgeführt. Der BASF Wert hat sich nach mehreren Verfeinerungszyklen von dem initialen Wert von 0.5 auf 0.47(7) korrigiert. Das bedeutet, dass die Zwillingsdomänen in einem Verhältnis von 53:47 in diesem Kristall vorliegen. Für die abschließende Verfeinerung wurden keine *Restraints* oder *Constraints* benötigt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle B.13 zusammengefasst. Die abschließenden Gütefaktoren betragen 0.0293 für R_1 und 0.0737 für wR_2 (für alle Daten).

6.2.2 Ist eine Gleitspiegelebene entlang der c -Achse vorhanden?

Der Komplex der Verbindung 1,3,3,5,7,7-Hexamethyl-1,5-dichlorido-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan mit Tetraethylammoniumfluorid 23 [129] kristallisiert in dem monoklinen Kristallsystem mit primitivem Gitter P (vgl. Schema 19). Bei der Wahl der Raumgruppe anhand der Auslöschungsstatistik aus XPREP [126] fallen zwei Dinge



Schema 19: Verbindung 23 von A. Siakam Wendji [129].

auf. Der $|E^2 - 1|$ -Test zeigt einen Wert von 0.813, was weder dem Erwartungswert von 0.968 für zentrosymmetrische, noch dem von 0.736 für nicht-zentrosymmetrische Strukturen entspricht. Die Tabelle 6.3 zeigt, dass die Auslöschbedingungen für die 2_1 -Achse klar erfüllt sind, während die Reflexe für die c -Gleitspiegelebene zwar beobachtet werden, allerdings schwächer sind als die der übrigen Daten. Die Strukturlösung erfolgt zunächst in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ wegen eindeutiger Auslöschungen und Tendenz des $|E^2 - 1|$ -Tests.

	-21-	-a-	-c-	-n-
N	46	626	630	630
N I>3s	0	412	355	421
<I>	0.3	33.8	5.5	33.8
<I/s>	0.7	11.8	6.1	11.8

Tabelle 6.3: Auslöschbedingungen von Verbindung 23.

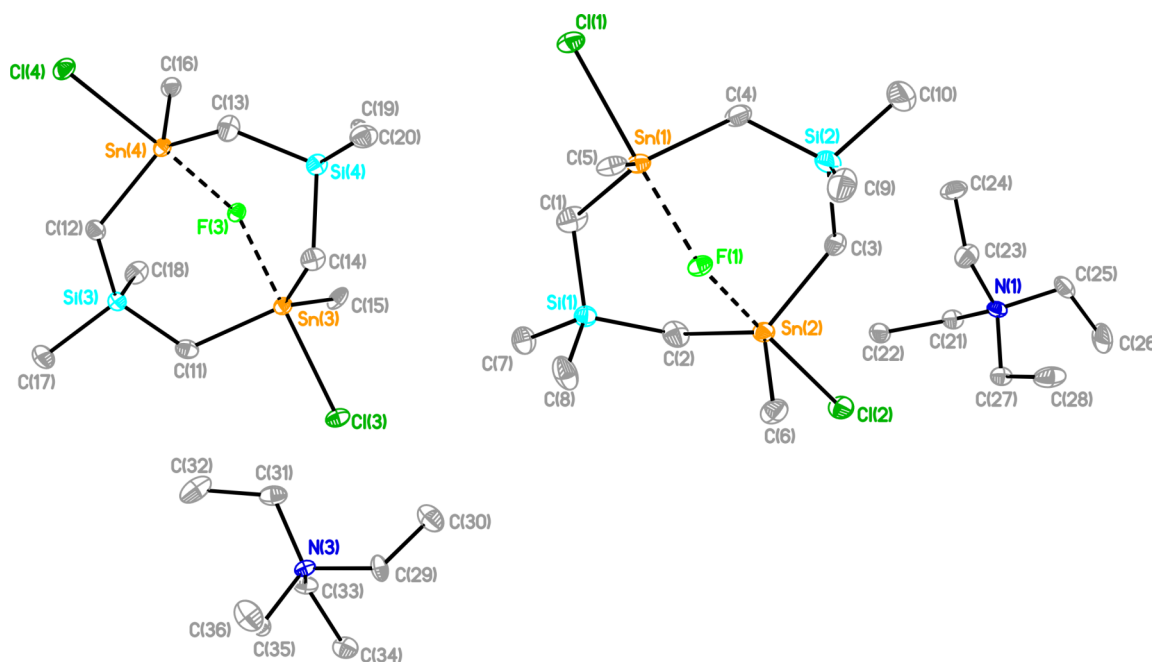


Abbildung 6.7: Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung 23 von A. Siakam Wendji [129]. Ionenpaar A enthält Sn(1) und N(1), Ionenpaar B enthält Sn(3) und N(3).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Ionenpaare (vgl. Abbildung 6.7),

im Folgenden Ionenpaar A und B genannt. Die anisotrope Verfeinerung verläuft problemlos und liefert einen R_1 -Wert kleiner fünf (ohne Wasserstoffatome). Das Vorhandensein von zusätzlicher Symmetrie wird mit Platon/ADDSYM [120] überprüft. Hier wird „missed/additional symmetry (ignore nonfit)“ detektiert und die Raumgruppe $P2_1/c$ vorgeschlagen. Demnach können die Atome von Ionenpaar A in die Atome von Ionenpaar B überführt werden durch eine Gleitspiegelung entlang der c -Achse mit wenigen Ausnahmen. Nach der Überführung der Raumgruppe enthält die asymmetrische Einheit lediglich ein Ionenpaar. Die anschließende Verfeinerung führt allerdings zu einem starken Anstieg der Gütefaktoren, welche in Tabelle 6.4 gegenübergestellt sind.

Gütefaktor	in $P2_1$	in $P2_1/c$
R_1 (für $I > 2\sigma I$)	0.0418	0.1105
w R_2 (für alle Daten)	0.1347	0.4052
Goof S	0.921	3.139

Tabelle 6.4: Vergleich der Gütefaktor in $P2_1$ und $P2_1/c$ von 23. Vollständiges Atommodell mit anisotroper Verfeinerung und ohne Wasserstoffatome.

Eine Superposition der beiden Ionenpaare A und B mit Hilfe von Mercury [89] zeigt, welche Atome nicht zur Deckung gebracht werden können (siehe Abb. 6.8). Hier ist deutlich erkennbar, dass der anionische Teil mit den enthaltenen Schweratomen gut ineinander überführt werden kann. Die Et_4N^+ -Gegenionen mit N(1) und N(3) können dagegen nicht zur Deckung gebracht werden. Somit handelt es sich hier bei der c -Gleitspiegelebene um Pseudosymmetrie. Der Flack x Parameter von $-0.038(16)$ bestätigt die Wahl der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die abschließenden kristallographischen Daten von 23 sind in Tabelle B.15 aufgeführt.

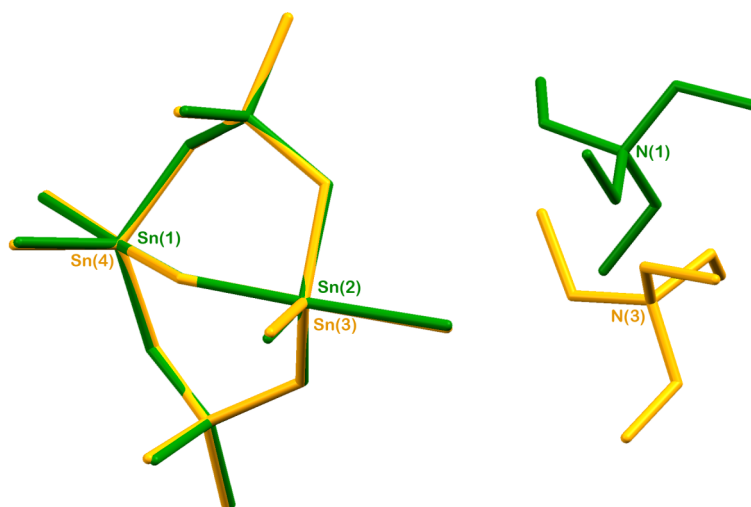
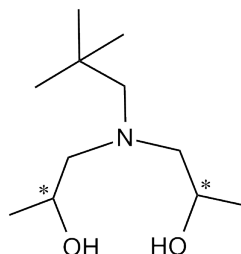


Abbildung 6.8: Superposition der beiden Ionenpaare aus 23, Ionenpaar A ist in Grün und Ionenpaar B in Gelb dargestellt. Das Bild wurde mit Mercury [89] erstellt.

6.2.3 Ist ein Inversionszentrum vorhanden?

Der Diethanolaminligand *N*-(Neopentylaza)bis(*isopropanol*) **24** [130] besitzt zwei Stereozentren, wurde allerdings nicht enantiomerenrein für die Kristallisation verwendet (vgl. Schema 20). Gewöhnlich kristallisieren racemische Gemische in zentrosymmetri-



24

Schema 20: Verbindung **24** von V. Abeyawarathan [130].

schen Raumgruppen. Trotzdem wurden bei der Messung der Kristalle die Friedelpaare unabhängig behandelt. Die Verbindung **24** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. In XPREP [126] zeigt der $|E^2 - 1|$ -Test einen Wert von 0.777, was dem Erwartungswert von 0.736 für nicht-zentrosymmetrische Strukturen entspricht. Der CFOM-Wert (combined figure of merit) ist für $P1$ mit 1.67 geringer als für $P\bar{1}$ mit 5.03. Daher wird für die Strukturlösung die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P1$ gewählt.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich vier Diethanolaminliganden, zwei in *R,R*- und zwei in *S,S*-Konfiguration (vgl. Abbildung 6.9). Diese bilden ein Muster aus

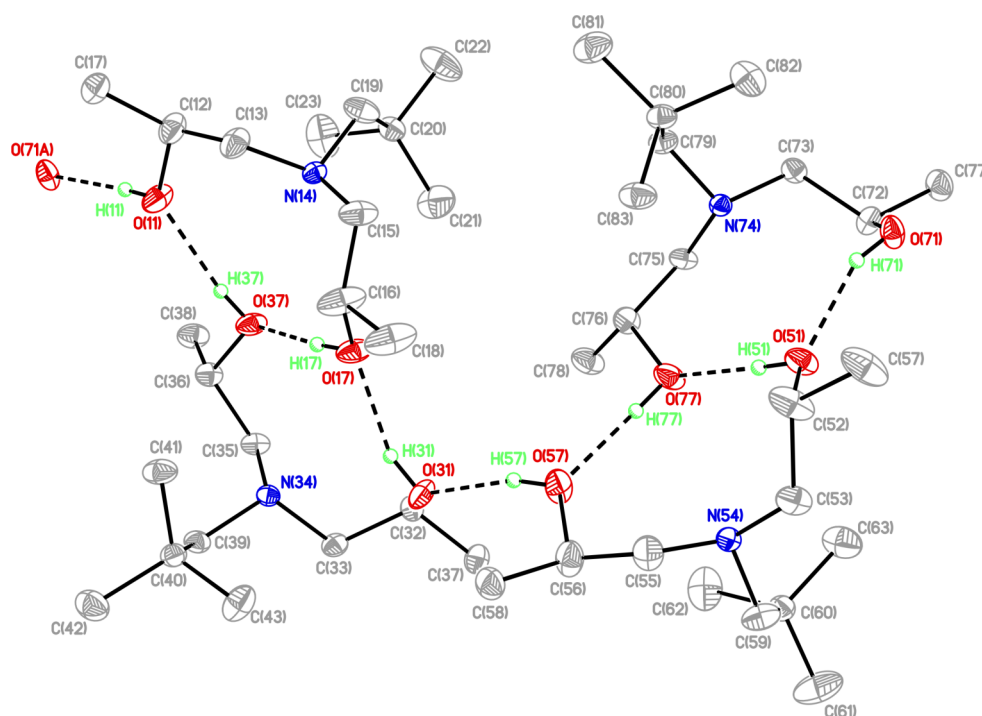


Abbildung 6.9: Ellipsoidenbild (30 %) der Verbindung **24** von V. Abeyawarathan [130]. Symmetriecode A: $x-1, y-1, z$.

Wasserstoffbrücken, welches nach der Graph Set Analyse [131] wie folgt beschrieben werden kann. Jeder Ligand bildet mit einer OH-Gruppe eines gegenüberliegenden Liganden einen Ring über zwei Akzeptor- und zwei Donor-Einheiten aus, in dem zehn Atome sind, also $R_2^2(10)$. Ausserdem bildet sich eine Kette aus, an der alle OH-Gruppen beteiligt sind, die mit $C_8^8(16)$ beschrieben werden kann. Das Wasserstoffbrückengerüst weist nicht auf ein zusätzliches Inversionszentrum hin, da alle Brücken in eine Richtung entlang der Kette zeigen.

Trotzdem wird das Vorhandensein von zusätzlicher Symmetrie mit Platon/ADDSYM [120] überprüft. Hier wird „missed/additional symmetry (ignore nonfit)“ detektiert und die Raumgruppe $P\bar{1}$ vorgeschlagen. Die Übereinstimmung beträgt allerdings nur 82 %, was eine Überführung in die zentrosymmetrische Raumgruppe zeigt (siehe Abbildung 6.10). Die in Grün dargestellten Atome sind diejenigen, die nicht mit dem in Gelb dargestellten Liganden zur Deckung gebracht werden können. Somit liegt ein Pseudo-Inversionszentrum vor. Der Flack x Parameter von 0.4(12) ist hier nicht aussagekräftig, da es sich um eine Struktur aus C, H, N und O handelt, die keine signifikante anomale Streuung bei der Messung mit Mo- K_α -Strahlung besitzt. Dies ist schon an dem hohen Wert der Standardabweichung für den Flack x Parameter zu erkennen. Es wurde der IUCr-Empfehlung [132] für racemische Gemische in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen gefolgt und die Verfeinerung mit TWIN und BASF ergänzt, wobei der BASF-Wert dem des Flack x Parameters zuvor entspricht. Die abschließenden kristallographischen Daten sind im Anhang in Tabelle B.15 aufgelistet.

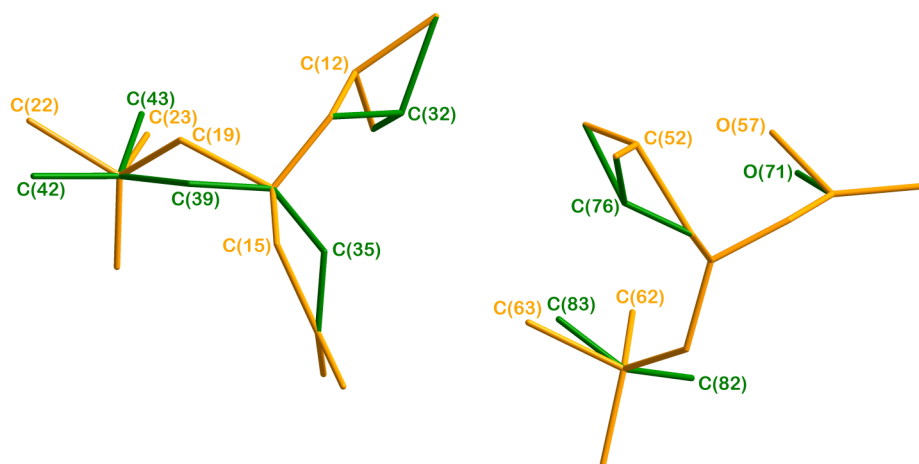


Abbildung 6.10: Resultat der Überführung von $P1$ nach $P\bar{1}$ von 24. Die in Grün dargestellten Atome sind diejenigen, die nicht mit dem in Gelb dargestellten Liganden an N(14) und an N(54) zur Deckung gebracht werden können. Das Bild wurde mit Diamond [73] erstellt.

6.3 Experimentelles zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung 20 bis 24

Die Messungen der Intensitätsdaten wurden im ω -Scan-Modus an einem XcaliburS Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction unter Verwendung von graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung durchgeführt. Die Steuerung des Diffraktometers, die Bestimmung einer vorläufigen Elementarzelle und die Datenreduktion erfolgte mit der Software CrysAlisPro [117]. Die Daten wurden auf Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert. Die Absorptionskorrektur wurde semi-empirisch auf Basis äquivalenter Reflexe durchgeführt [118].

Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit SHELXS-97 [119]. Die anschließende Verfeinerung des Strukturmodells nach der Vollmatrix-Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 erfolgte mit dem Programm SHELXL-2013 [133]. Für alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Falls nicht anders erwähnt, wurden die Wasserstoffatome in geometrisch idealen Positionen berechnet und isotrop nach dem sogenannten Reitermodell verfeinert.

Die Verbindungen **20** und **24** wurden als Inversionszwilling mit TWIN $[-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1]$ und BASF behandelt.

Der Cyclopentadienylring C(6) bis C(10) in Verbindung **20** ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Atome der beiden Ringpositionen wurden jeweils zu einem idealen Fünfring fixiert (AFIX 59) und das Besetzungsverhältnis wurde auf 60:40 verfeinert. Drei der betroffenen Atome (C(8), C(8') und C(9)) wurden mit nahezu isotropen Auslenkungsparametern belegt.

Der Kristall der Verbindung **21** ist ein nicht-meroedrischer Zwilling. Mit dem Programm CrysAlisPro [117] wurden im reziproken Raum die Elementarzellen der beiden Zwillingskomponenten ZK1 und ZK2 indiziert mit einem Reflexverhältnis von 56.0 % zu 50.6 % , von denen 17.1 % überlappend sind. Die Datenreduktion wurde für beide Komponenten durchgeführt, um jeweils eine hklf4 und eine hklf5 Datei zu erhalten. Die Strukturlösung erfolgte mit der hklf4 Datei. Nach der Zuordnung der ersten Atome wurde dann gegen die jeweilige hklf5 Datei verfeinert. Das Verhältnis der beiden Zwillingskomponenten konnte in beiden Datensätzen über den BASF-Wert mit 56:44 bestimmt werden.

In Verbindung **24** wurden alle O–H-Protonen in der Differenz-Elektronendichtekarte lokalisiert und ihre O–H-Abstände auf einen idealen Wert von 0.82(2) Å fixiert.

Die Kristall- und Verfeinerungsdaten von Verbindung **20** bis **24** sind im Anhang in Tabelle B.13 bis B.15 aufgelistet.

Literaturverzeichnis II

- [124] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner Verlag 2005.
- [125] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement: A crystallographer's guide to SHELXL*, IUCr/Oxford University Press 2006.
- [126] G. M. Sheldrick, XPREP, Version 5.1, Bruker AXS (1997).
- [127] S. Baba Haj, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [128] M. Wagner, Dissertation, Technische Universität Dortmund 2014.
- [129] A. Siakam Wendji, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [130] V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [131] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555.
- [132] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, e2.
- [133] G. M. Sheldrick, SHELXL2013, Universität Göttingen (2013).

Anhang A

DFT-berechnete Parameter

Tabelle A.1: Ausgewählte thermochemische Daten (bei 25 °C) der optimierten Strukturen (R,R,S_p)-3' und (R,R,R_p)-3'.

Parameter	(R,R,S _p)-3'	(R,R,R _p)-3'
Dipolmoment (<i>p</i>), Debye	7.403	6.948
ZPE, kcal mol ⁻¹	418.76	418.79
Δ <i>H_f</i> (thermische Korrektur), kcal mol ⁻¹	-1074527.19 (444.74)	-1074528.10 (444.74)
Δ <i>G_f</i> (thermische Korrektur), kcal mol ⁻¹	-1074601.19 (370.74)	-1074601.60 (371.24)
Δ <i>S_f</i> , cal mol ⁻¹ K ⁻¹	248.20	246.53
<i>C_V</i> , cal mol ⁻¹ K ⁻¹	156.50	156.49

Tabelle A.2: NBO Ladungen der optimierten Strukturen (R,R,S_p)-3' und (R,R,R_p)-3'.

Mulliken (NPA) Ladungen	(R,R,S _p)-3'	(R,R,R _p)-3'
Sn	1.240 (2.225)	1.229 (2.218)
O	-0.752 (-1.118)	-0.744 (-1.109)
P	1.193 (2.229)	1.177 (2.227)
N ₁	-0.571 (-0.850)	-0.572 (-0.850)
N ₂	-0.604 (-0.855)	-0.568 (-0.846)

Anhang B

Daten der Kristallstrukturanalyse

B.1 Kristallographische Daten aus Teil I

Tabelle B.1: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R)-1 und (S,S)-1.

Verbindung:	(R,R)-1	(S,S)-1
Formel	C ₁₈ H ₂₅ FeN ₂ OP	C ₁₈ H ₂₅ FeN ₂ OP
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	6.0771(4)	6.0784(2)
<i>b</i> [Å]	11.3578(5)	11.3791(4)
<i>c</i> [Å]	24.8096(10)	24.8126(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1712.42(15)	1716.21(10)
Z	4	4
F(000)	784	784
M [g/mol]	372.22	372.22
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.444	1.441
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.17 × 0.06	0.50 × 0.21 × 0.18
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	0.980	0.978
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.43 - 25.50	2.43 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-6, -13, -30) bis (7, 13, 30)	(-7, -13, -26) bis (7, 13, 30)
gemessene Reflexe	7845	13411
unabhängige Reflexe	3178	3208
R _{int}	0.0329	0.0336
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2475	2807
Parameterzahl	208	210
Absoluter Strukturparameter	0.020(16)	0.001(15)
R ₁	0.0289	0.0244
wR ₂ (für alle Daten)	0.0580	0.0580
Goof S	0.882	0.833
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.263 und -0.196	0.218 und -0.194

Tabelle B.2: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R) -2·CH₂Cl₂ und (R,R) -2·2CHCl₃.

Verbindung:	(R,R) -2·CH ₂ Cl ₂	(R,R) -2·2CHCl ₃
Formel	C ₃₇ H ₄₂ Cl ₃ FeN ₂ OPSn	C ₃₈ H ₄₂ Cl ₇ FeN ₂ OPSn
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1 2_1 2_1$
a [Å]	10.5321(3)	10.8194(3)
b [Å]	10.4193(3)	19.6858(6)
c [Å]	16.8682(5)	19.7648(6)
α [°]	90	90
β [°]	94.985(3)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1844.07(9)	4209.7(2)
Z	2	4
F(000)	856	2008
M [g/mol]	842.59	996.40
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.517	1.572
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.48 × 0.11	0.25 × 0.12 × 0.11
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.363	1.453
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.30 - 25.50	2.15 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-12, -12, -20) bis (12, 12, 20)	(-13, -23, -23) bis (13, 23, 23)
gemessene Reflexe	15197	64551
unabhängige Reflexe	6721	7820
R _{int}	0.0262	0.0491
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5968	7292
Parameterzahl	390	462
Absoluter Strukturparameter	0.004(13)	-0.028(10)
R ₁	0.0264	0.0225
wR ₂ (für alle Daten)	0.0578	0.0490
Goof S	0.908	1.007
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.346 und -0.304	0.357 und -0.273

Tabelle B.3: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) -**3a** und (R,R,R_p) -**3b**.

Verbindung:	(R,R,R_p) - 3a	(R,R,R_p) - 3b
Formel	$C_{36}H_{39}FeN_2OPSn$	$C_{36}H_{39}FeN_2OPSn$
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P1$	$P2_1 2_1 2_1$
a [Å]	8.7720(8)	10.3984(6)
b [Å]	10.0150(9)	14.8438(10)
c [Å]	10.8988(9)	21.1129(13)
α [°]	99.082(7)	90
β [°]	108.195(8)	90
γ [°]	111.410(9)	90
Volumen [Å ³]	805.84(12)	3258.8(4)
Z	1	4
F(000)	368	1472
M [g/mol]	721.20	721.20
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.486	1.470
Kristallgröße [mm]	$0.29 \times 0.23 \times 0.16$	$0.12 \times 0.11 \times 0.07$
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.305	1.291
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.30 - 25.49	2.18 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-9, -10, -13) bis (10, 12, 13)	(-12, -17, -25) bis (11, 17, 25)
gemessene Reflexe	5027	22759
unabhängige Reflexe	4010	6057
R_{int}	0.0316	0.0545
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3261	5141
Parameterzahl	381	381
Absoluter Strukturparameter	0.02(2)	-0.024(19)
R_1	0.0378	0.0355
wR_2 (für alle Daten)	0.0608	0.0711
Goof S	0.800	0.973
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.474 und -0.408	0.812 und -0.316

Tabelle B.4: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (S,S,S_p)-**3a** und (S,S,S_p)-**3b**·0.5C₄H₁₀O.

Verbindung:	(S,S,S _p)- 3a	(S,S,S _p)- 3b ·0.5C ₄ H ₁₀ O
Formel	C ₃₆ H ₃₉ FeN ₂ OPSn	C ₃₈ H ₄₄ FeN ₂ O _{1.5} PSn
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.7793(4)	8.5983(3)
<i>b</i> [Å]	10.0243(4)	18.1130(6)
<i>c</i> [Å]	10.8791(5)	22.3229(8)
α [°]	99.137(4)	90
β [°]	108.131(4)	91.524(3)
γ [°]	111.422(4)	90
Volumen [Å ³]	805.86(6)	3475.4(2)
Z	1	4
F(000)	368	1556
M [g/mol]	721.20	758.26
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.486	1.449
Kristallgröße [mm]	0.36 × 0.14 × 0.13	0.25 × 0.14 × 0.12
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.305	1.216
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.29 - 25.50	2.14 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-10, -12, -13) bis (10, 12, 13)	(-10, -21, -27) bis (10, 21, 27)
gemessene Reflexe	11859	82133
unabhängige Reflexe	5984	12943
R _{int}	0.0341	0.0581
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5377	11632
Parameterzahl	337	806
Absoluter Strukturparameter	-0.043(14)	-0.026(11)
R ₁	0.0313	0.0295
wR ₂ (für alle Daten)	0.0500	0.0650
Goof S	0.855	1.011
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.762 und -0.342	0.709 und -0.347

Tabelle B.5: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) -5 und (R,R,R_p) -6·C₄H₁₀O.

Verbindung:	(R,R,R_p) -5	(R,R,R_p) -6·C ₄ H ₁₀ O
Formel	C ₅₄ H ₅₃ FeN ₂ OPSn ₂	C ₅₂ H ₅₈ FeIN ₂ O ₂ PSn ₂
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a [Å]	11.0775(10)	12.6693(5)
b [Å]	18.1056(15)	14.9747(5)
c [Å]	23.068(2)	26.6666(10)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	4626.6(7)	5059.2(3)
Z	4	4
F(000)	2160	2376
M [g/mol]	1070.18	1194.10
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.536	1.568
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.16 × 0.10	0.50 × 0.23 × 0.05
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.456	1.944
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.16 - 25.50	2.24 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-13, -21, -27) bis (13, 21, 16)	(-13, -18, -32) bis (15, 18, 31)
gemessene Reflexe	21002	38760
unabhängige Reflexe	7339	9417
R _{int}	0.0569	0.0498
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5865	7261
Parameterzahl	550	494
Absoluter Strukturparameter	-0.052(15)	-0.034(16)
R ₁	0.0377	0.0307
wR ₂ (für alle Daten)	0.0474	0.0545
Goof S	0.809	0.849
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.288 und -0.719	0.733 und -0.696

Tabelle B.6: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) -7 und (R,R,R_p) -8.

Verbindung:	(R,R,R_p) -7	(R,R,R_p) -8
Formel	$C_{30}H_{34}FeIN_2OPSn$	$C_{24}H_{29}FeI_2N_2OPSn$
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$
a [Å]	11.4229(6)	10.3324(3)
b [Å]	8.4617(4)	14.6980(4)
c [Å]	15.3400(7)	35.9428(10)
α [°]	90	90
β [°]	91.483(4)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1482.22(12)	5458.5(3)
Z	2	8
F(000)	760	3136
M [g/mol]	771.00	820.80
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.728	1.998
Kristallgröße [mm]	$0.34 \times 0.13 \times 0.07$	$0.24 \times 0.23 \times 0.09$
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	2.453	3.787
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.20 - 25.50	2.19 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-13, -10, -18) bis (13, 10, 18)	(-11, -17, -43) bis (12, 17, 43)
gemessene Reflexe	10696	33001
unabhängige Reflexe	5520	10165
R_{int}	0.0411	0.0499
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4421	8548
Parameterzahl	334	581
Absoluter Strukturparameter	-0.04(2)	-0.014(17)
R_1	0.0334	0.0376
w R_2 (für alle Daten)	0.0558	0.0495
Goof S	0.847	0.935
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.972 und -0.531	1.356 und -0.986

Tabelle B.7: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) -**8**·CH₂Cl₂ und (R,R,R_p) -**8**·CHCl₃.

Verbindung:	(R,R,R_p) - 8 ·CH ₂ Cl ₂	(R,R,R_p) - 8 ·CHCl ₃
Formel	C ₂₅ H ₃₁ Cl ₂ FeI ₂ N ₂ OPSn	C ₂₄ H ₂₉ FeI ₂ N ₂ OPSn
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1$
a [Å]	8.3737(4)	11.8419(3)
b [Å]	14.8848(9)	13.9398(4)
c [Å]	23.7947(14)	19.6718(7)
α [°]	90	90
β [°]	90	106.384(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2965.8(3)	3115.43(16)
Z	4	4
F(000)	1736	1800
M [g/mol]	905.73	940.17
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	2.028	2.004
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.07 × 0.06	0.31 × 0.26 × 0.10
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	3.669	3.580
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.19 - 25.49	2.16 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-10, -17, -28) bis (10, 18, 28)	(-14, -16, -23) bis (14, 16, 23)
gemessene Reflexe	24668	26247
unabhängige Reflexe	5526	11590
R _{int}	0.0515	0.0367
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5083	8850
Parameterzahl	318	653
Absoluter Strukturparameter	-0.04(5)	-0.022(12)
R ₁	0.0542	0.0303
wR ₂ (für alle Daten)	0.1458	0.0497
Goof S	1.121	0.824
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.522 und -1.004	0.605 und -0.526

Tabelle B.8: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$ und (R,R,R_p) -**10**.

Verbindung:	(R,R,R_p) - $9 \cdot 0.5C_3H_6O$	(R,R,R_p) - 10
Formel	$C_{19.50}H_{27}FeI_3N_2O_{1.50}PSn$	$C_{20}H_{30}FeIN_2OPSn$
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a [Å]	8.3964(2)	8.1281(4)
b [Å]	15.6834(4)	16.0861(12)
c [Å]	21.3063(5)	18.3165(14)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2805.70(12)	2394.9(3)
Z	4	4
F(000)	1680	1264
M [g/mol]	899.64	646.87
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	2.130	1.794
Kristallgröße [mm]	$0.36 \times 0.35 \times 0.20$	$0.19 \times 0.17 \times 0.02$
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	4.780	3.017
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.31 - 25.50	2.22 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-10, -18, -25) bis (10, 18, 25)	(-9, -18, -20) bis (9, 19, 22)
gemessene Reflexe	27161	12181
unabhängige Reflexe	5205	4454
R_{int}	0.0462	0.0581
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4764	2632
Parameterzahl	276	248
Absoluter Strukturparameter	-0.09(4)	0.010(3)
R_1	0.0352	0.0330
w R_2 (für alle Daten)	0.1022	0.0682
Goof S	0.931	0.533
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.970 und -1.040	0.616 und -0.687

Tabelle B.9: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (R,R,R_p) - $11 \cdot C_3H_6O$ und (R,R,R_p) - $12 \cdot 0.5C_2H_3N$.

Verbindung:	(R,R,R_p) - $11 \cdot C_3H_6O$	(R,R,R_p) - $12 \cdot 0.5C_2H_3N$
Formel	$C_{33}H_{40}FFeN_2O_2PSn$	$C_{32}H_{35.50}F_3FeN_{2.50}O_4PSSn$
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1$
a [Å]	9.7724(2)	9.0709(3)
b [Å]	15.4943(4)	33.8535(9)
c [Å]	20.6467(6)	11.5733(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	109.561(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	3126.25(14)	3348.83(17)
Z	4	4
F(000)	1472	1644
M [g/mol]	721.18	813.70
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.532	1.614
Kristallgröße [mm]	$0.50 \times 0.35 \times 0.08$	$0.50 \times 0.42 \times 0.20$
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.352	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.31 - 25.50	2.22 - 25.49
(hkl)-Messbereich	(-11, -18, -24) bis (11, 18, 24)	(-10, -41, -14) bis (10, 41, 14)
gemessene Reflexe	21389	37861
unabhängige Reflexe	5822	12449
R_{int}	0.0371	0.0412
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5168	11514
Parameterzahl	334	825
Absoluter Strukturparameter	0.005(16)	0.012(14)
R_1	0.0246	0.0377
wR_2 (für alle Daten)	0.0532	0.0964
Goof S	0.812	0.827
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.344 und -0.289	0.779 und -0.885

Tabelle B.10: Kristall- und Verfeinerungsdaten von (*R,R,R_p*)-**13** und **15**.

Verbindung:	(<i>R,R,R_p</i>)- 13	15
Formel	C ₄₉ H ₄₉ F ₃ FeN ₂ O ₅ P ₂ SSn	C ₃₂ H ₃₅ FeN ₂ OPSn
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	9.3012(3)	10.8755(5)
<i>b</i> [Å]	15.1012(6)	16.0466(6)
<i>c</i> [Å]	32.8178(13)	17.3907(6)
α [°]	90	90
β [°]	90	104.110(4)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	4609.6(3)	2943.4(2)
Z	4	4
F(000)	2184	1360
M [g/mol]	1071.44	669.13
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.544	1.510
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.16 × 0.08	0.24 × 0.22 × 0.05
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.033	1.423
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ-Messbereich [°]	2.28 - 27.50	2.31 - 27.00
(hkl)-Messbereich	(-12, -19, -42) bis (11, 19, 42)	(-13, -20, -22) bis (13, 20, 21)
gemessene Reflexe	41707	24977
unabhängige Reflexe	10576	6408
R _{int}	0.0598	0.0399
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9191	3941
Parameterzahl	579	411
Absoluter Strukturparameter	-0.020(13)	nicht vorhanden
R ₁	0.0363	0.0345
wR ₂ (für alle Daten)	0.0712	0.0797
Goof S	0.987	0.834
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.423 und -0.381	0.719 und -0.748

Tabelle B.11: Kristall- und Verfeinerungsdaten von **16** und **17**.

Verbindung:	16	17
Formel	C ₂₆ H ₃₀ FeIN ₂ OPSn	C _{19.25} H _{24.38} FeI _{2.13} N ₂ OPSn
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15.5407(5)	9.1451(9)
<i>b</i> [Å]	10.4676(4)	14.1279(17)
<i>c</i> [Å]	16.8882(6)	19.435(2)
α [°]	90	90
β [°]	106.657(4)	103.306(10)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2631.99(16)	2443.6(5)
Z	4	4
F(000)	1408	1462
M [g/mol]	718.93	774.96
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.814	2.106
Kristallgröße [mm]	0.48 × 0.23 × 0.12	0.19 × 0.05 × 0.02
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	2.755	4.378
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.38 - 25.49	2.15 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-18, -9, -17) bis (18, 12, 20)	(-11, -17, -21) bis (11, 17, 23)
gemessene Reflexe	12964	16060
unabhängige Reflexe	4904	4499
R _{int}	0.0277	0.0993
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4029	1628
Parameterzahl	302	254
R ₁	0.0270	0.0360
wR ₂ (für alle Daten)	0.0586	0.0860
Goof S	0.973	0.499
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.221 und -0.776	1.327 und -0.433

Tabelle B.12: Kristall- und Verfeinerungsdaten von **18** und **19**.

Verbindung:	18	19
Formel	C ₁₄ H ₂₀ FeI ₃ N ₂ OPSn	C ₂₇ H ₃₀ F ₃ FeN ₂ O ₄ PSSn
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.1668(3)	10.6937(4)
b [Å]	10.5805(3)	11.4323(5)
c [Å]	12.8772(4)	12.9604(4)
α [°]	89.666(2)	87.166(3)
β [°]	75.719(3)	83.710(3)
γ [°]	64.706(3)	66.923(4)
Volumen [Å ³]	1087.23(6)	1448.85(9)
Z	2	2
F(000)	752	744
M [g/mol]	818.53	741.10
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	2.500	1.699
Kristallgröße [mm]	0.42 × 0.14 × 0.04	0.31 × 0.28 × 0.19
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	6.152	1.545
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.51 - 25.50	2.22 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-11, -12, -15) bis (11, 12, 15)	(-12, -13, -15) bis (12, 13, 15)
gemessene Reflexe	20908	16882
unabhängige Reflexe	4042	5391
R _{int}	0.0323	0.0279
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3443	4726
Parameterzahl	212	365
R ₁	0.0190	0.0215
wR ₂ (für alle Daten)	0.0455	0.0520
Goof S	0.962	0.974
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.824 und -0.534	0.368 und -0.387

B.2 Kristallographische Daten aus Teil II

Tabelle B.13: Kristall- und Verfeinerungsdaten von 20 und 22.

Verbindung:	20	22
Formel	C ₁₉ H ₂₁ FeO ₂ P	C ₂₄ H ₄₄ O ₆ P ₂
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	13.7095(6)	9.9930(2)
<i>b</i> [Å]	8.6403(5)	12.7945(3)
<i>c</i> [Å]	15.2342(7)	21.0976(5)
α [°]	90	90
β [°]	103.514(5)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1754.59(15)	2697.44(10)
Z	4	4
F(000)	768	1064
M [g/mol]	368.18	490.53
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.394	1.208
Kristallgröße [mm]	0.51 × 0.47 × 0.28	0.50 × 0.35 × 0.18
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	0.957	0.196
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.75 - 25.50	2.26 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-16, -10, -18) bis (16, 9, 18)	(-12, -15, -24) bis (12, 15, 25)
gemessene Reflexe	5010	31845
unabhängige Reflexe	2888	5019
R _{int}	0.0202	0.0365
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2716	4383
Parameterzahl	238	302
BASF-Wert	0.128(12)	0.53(7)
R ₁	0.0235	0.0293
wR ₂ (für alle Daten)	0.0593	0.0737
Goof S	0.995	0.986
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.360 und -0.203	0.234 und -0.278

Tabelle B.14: Kristall- und Verfeinerungsdaten der Zwillingskomponenten 1 und 2 von 21.

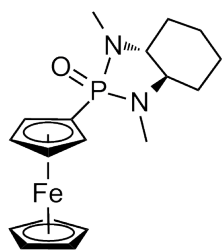
Verbindung:	21 (1)	21 (2)
Formel	$C_{28}H_{50}N_2O_2Si_2Sn_2$	$C_{28}H_{50}N_2O_2Si_2Sn_2$
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	8.5924(11)	8.5925(11)
b [Å]	9.0372(7)	9.0370(7)
c [Å]	11.0255(15)	11.0256(15)
α [°]	93.037(9)	93.036(9)
β [°]	97.894(11)	97.894(11)
γ [°]	102.579(9)	102.579(9)
Volumen [Å ³]	824.63(17)	824.63(17)
Z	1	1
F(000)	376	376
M [g/mol]	490.53	740.26
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.491	1.491
Kristallgröße [mm]	0.42 × 0.25 × 0.05	0.42 × 0.25 × 0.05
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.613	1.613
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.318 - 25.498	2.318 - 25.498
(hkl)-Messbereich	(-10, -10, -13) bis (10, 10, 13)	(-10, -10, -13) bis (10, 10, 13)
gemessene Reflexe	8292	4842
unabhängige Reflexe	8292	4842
R_{int}	0.051	0.039
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7521	4449
Parameterzahl	168	168
BASF-Wert	0.43811	0.55969
R_1	0.0356	0.0327
wR_2 (für alle Daten)	0.0950	0.0911
Goof S	1.076	1.111
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.867 und -1.374	0.955 und -1.394

Tabelle B.15: Kristall- und Verfeinerungsdaten von 23 und 24.

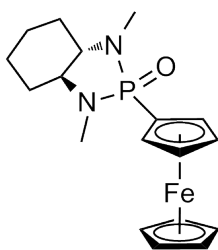
Verbindung:	23	24
Formel	$C_{18}H_{46}Cl_2FNSi_2Sn_2$	$C_{11}H_{25}NO_2$
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P1$
a [Å]	7.0344(2)	10.1460(7)
b [Å]	20.9306(9)	11.1082(8)
c [Å]	19.9434(7)	12.0539(9)
α [°]	90	104.329(6)
β [°]	95.600(3)	91.035(6)
γ [°]	90	91.615(6)
Volumen [Å ³]	2922.34(18)	1315.29(16)
Z	4	4
F(000)	1328	456
M [g/mol]	660.02	203.32
Dichte _{berechnet} [g/cm ³]	1.500	1.027
Kristallgröße [mm]	0.46 × 0.10 × 0.08	0.50 × 0.13 × 0.09
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
μ [mm ⁻¹]	1.985	0.069
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Scan-Methode	ω - und ψ -Scan	ω - und ψ -Scan
Θ -Messbereich [°]	2.27 - 25.50	2.63 - 25.50
(hkl)-Messbereich	(-8, -25, -24) bis (8, 25, 24)	(-12, -13, -14) bis (12, 13, 14)
gemessene Reflexe	29853	20278
unabhängige Reflexe	10874	9789
R_{int}	0.0340	0.0395
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9674	6830
Parameterzahl	488	533
Absoluter Strukturparameter	-0.038(16)	0.4(12)
R_1	0.0268	0.0678
w R_2 (für alle Daten)	0.0550	0.1752
Goof S	1.012	1.024
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.542 und -0.416	0.403 und -0.243

Anhang C

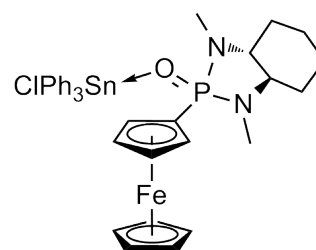
Verzeichnis der neuen Verbindungen



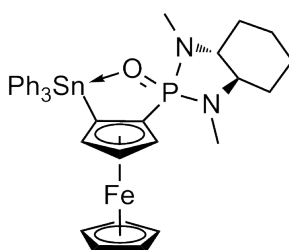
(*R,R*)-1



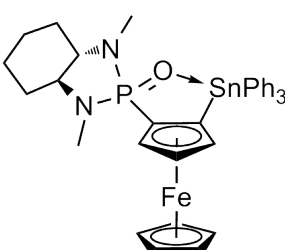
(*S,S*)-1



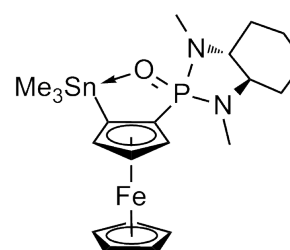
(*R,R*)-2



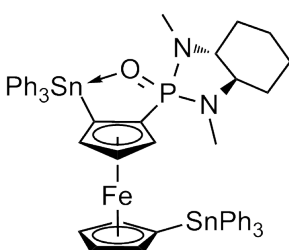
(*R,R,Rp*)-3



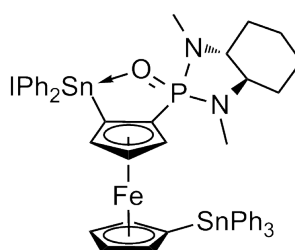
(*S,S,Sp*)-3



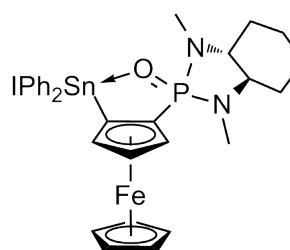
(*R,R,Rp*)-4



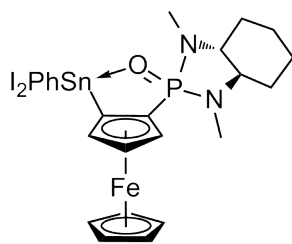
(*R,R,Rp*)-5



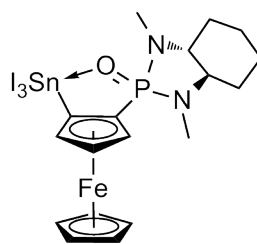
(*R,R,Rp*)-6



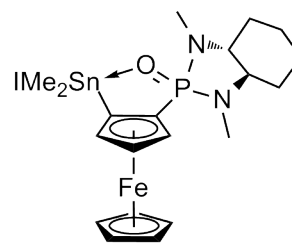
(*R,R,Rp*)-7



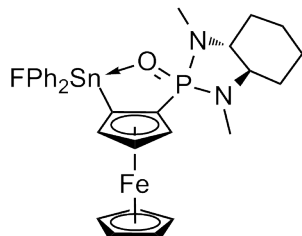
(R,R,Rp)-8



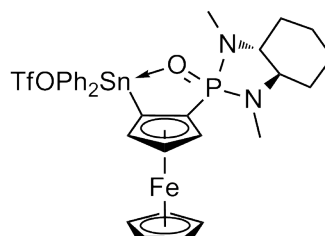
(R,R,Rp)-9



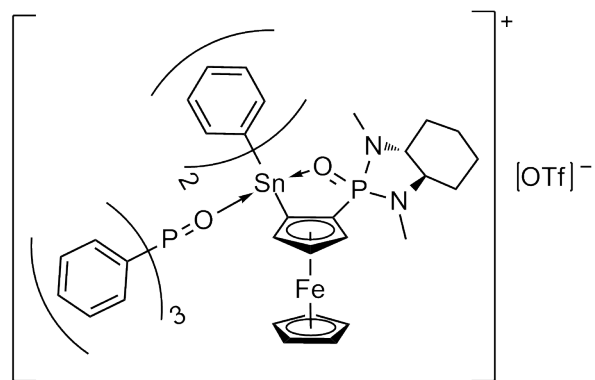
(R,R,Rp)-10



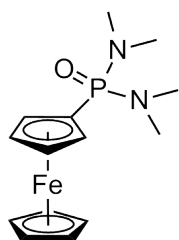
(R,R,Rp)-11



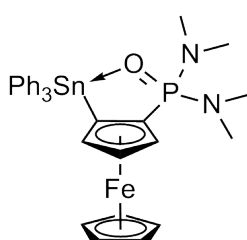
(R,R,Rp)-12



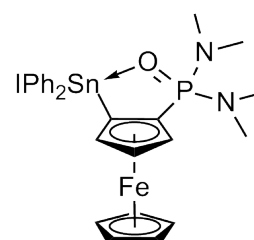
(R,R,Rp)-13



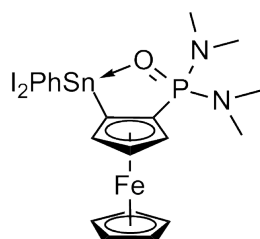
14



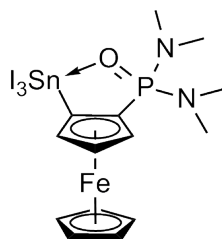
15



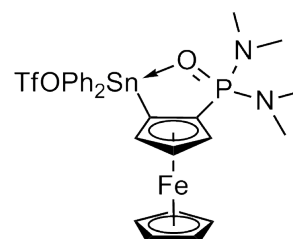
16



17



18



19

Im Zeitraum vom 15.01.2010 bis zum 11.09.2014 wurden von der Autorin dieser
Dissertationsschrift insgesamt 350 Kristallstrukturen für MitarbeiterInnen des
Arbeitskreises von Prof. Dr. K. Jurkschat durch Röntgenbeugung an
Einkristallen bestimmt.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name: Christina Dietz

Geboren am: 05.12.1982 in Essen

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Email: christina.dietz@tu-dortmund.de

Berufserfahrung

- | | |
|-------------------|---|
| seit 09/2009 | Wissenschaftliche Angestellte, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund; <i>Tätigkeit: Messung und Auswertung der Einkristallröntgenstrukturen der Arbeitsgruppe, Synthese und Charakterisierung, Praktikumsbetreuung</i> |
| 04/2009 - 06/2009 | Wissenschaftliche Angestellte, Lehrstuhl Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum; <i>Tätigkeit: Laborarbeiten</i> |
| 04/2007 - 08/2007 | Studentische Hilfskraft, Lehrstuhl Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum; <i>Tätigkeit: Praktikumsbetreuung</i> |

Ausbildung

- | | |
|-------------------|---|
| 09/2009 - 2014 | Promotion der Chemie bei Prof. Dr. Klaus Jurkschat, Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund; Thema der Promotion: „ <i>Neue metallorganische Derivate funktionalisierter Ferrocene und röntgenkristallographische Untersuchungen zu Verzwillingung und Pseudosymmetrie</i> “ |
| 04/2007 - 03/2009 | Masterstudium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum; Masterarbeit bei Prof. Dr. Iris M. Oppel, Lehrstuhl für Analytische Chemie |

10/2003 - 03/2007	Bachelorstudium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum; Bachelorarbeit bei Prof. Dr. Iris M. Oppel, Lehrstuhl für Analytische Chemie
1993 - 2003	Gymnasium Waldstrasse in Hattingen
	Zusatzqualifikationen
Tagungen	<p>11th Ferrocene Colloquium, 6.-8.02.2013, Leibniz Universität Hannover; Postertitel: „<i>Chiral Ferrocenylphosponic Diamides, their Diastereoselective ortho-Metalation and Organotin Derivatives</i>“, Posterpreis</p> <p>10th Ferrocene Colloquium, 15.-17.02.2012, TU Braunschweig; Vortragstitel: „<i>Novel Chiral and Achiral Phosphorus-Containing O,C-Coordinating Ferrocene Ligands and Their Organotin Derivatives</i>“</p> <p>9. Kieler Workshop, 24.-28.7.2011, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Titel: <i>Fehler, Fallen und Probleme in der Einkristallstrukturanalyse</i></p>
EDV-Kenntnisse	SHELX, PLATON, CheckCIF, MS-Office, LaTeX, Bildbearbeitungsprogramme (Corel Draw, Adobe Photoshop), ChemDraw, Diamond
Fremdsprachen	<p>Englisch: fließend</p> <p>Latein: Grundkenntnisse (Latinum)</p>
	Interessen
	Klettern (in der Halle und der Natur), Unternehmungen mit Freunden

Bochum, den 5. Januar 2015

Christina Dietz

Publikationsliste

1. C. Dietz, R. W. Seidel, I. M. Oppel, *Z. Kristallogr. NCS* **2009**, 224, 509.
2. L. Iovkova-Berends, C. Dietz, K. Jurkschat, *Acta Crystallogr.* **2010**, E66, o2281.
3. L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3632.
4. R. W. Seidel, C. Dietz, I. M. Oppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 94.
5. R. W. Seidel, C. Dietz, I. M. Oppel, *Structural Chem.* **2011**, 22, 1225.
6. T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8645.
7. T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2361.
8. M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2012**, 35, 41.
9. R. W. Seidel, C. Dietz, I. M. Oppel, *Z. Kristallogr. NCS* **2012**, 227, 305.
10. T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1041.
11. M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmann, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6851.
12. I. dos Santos Vieira, C. Dietz, F. Mohr, R. Beckert, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 99.
13. M. Wagner, M. Henn, C. Dietz, M. Schürmann, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 2406.
14. V. Arens, C. Dietz, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 2775.
15. R. W. Seidel, C. Dietz, R. Goddard, I. M. Oppel, *J. Chem. Crystallogr.* **2013**, 43, 229.
16. M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martincová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6695.
17. M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4262.

18. M. Wagner, C. Dietz, M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, R. Jambor, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 4973.
19. A. Siakam Wendji, M. Lutter, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5720.
20. C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906.
21. R. W. Seidel, C. Dietz, J. Breidung, R. Goddard, I. M. Oppel, *Acta Crystallogr.* **2013**, *C69*, 1112.
22. D. Mansfeld, C. Dietz, T. Ruffer, P. Ecorchard, C. Georgi, H. Lang, M. Schürmann, K. Jurkschat, M. Mehring, *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 193.
23. S. Krabbe, M. Wagner, C. Löw, C. Dietz, M. Schürmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Lutter, K. Jurkschat, *Organometallics* **2014**, *33*, 4433.
24. M. Novák, L. Dostál, Z. Padělková, K. Jurkschat, C. Dietz, K. Růžička, M. Fulem, A. Lyčka, R. Jambor, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772-773, 1.

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.

Christina Dietz