

**Neue hyperkoordinierte Organozinnverbindungen mit
Ferrocenyl-, Zangen- und Benzylphosphinoxid-
Substituenten**

DISSERTATION

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

eingereicht im
Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Roland Nienhaus
aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. K. Jurkschat

Korreferent: PD Dr. U. Zachwieja

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Okt. 2006 bis Feb. 2010 am Lehrstuhl
für Anorganische Chemie II an der TU Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. JURKSCHAT

durchgeführt,

dem ich an dieser Stelle herzlich für die interessante Aufgabenstellung, praktische
Anregungen und die Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit danke.

Herrn PD Dr. U.ZACHWIEJA

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin gilt mein Dank all jenen Angehörigen der Fakultät Chemie, die mir stets zur Seite standen. Sei es durch moralische Unterstützung, Durchführung von Messungen und Analysen oder auch Hilfe beim zu Recht finden im bürokratischen Alltag.

Natürlich geht ein ganz besonderer Dank an die Mitarbeiter des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. Jurkschat: für die immer offenen Türen. Egal ob es chemische Probleme zu erörtern gab oder geistige Ablenkung gesucht wurde. Hier möchte ich nochmal das beste Laborteam hervorheben: C2-07-305.

Außerdem gilt mein Dank:

Herrn Dr. M. Schürmann, Frau Dr. L. Iovkova-Behrends und Frau M. Sc. C. Dietz für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen;

Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis für die DFT-Rechnungen;

Frau C. Werner für das handwerkliche Geschick;

Herrn Dr. G. Bradtmöller für Tipps und Tricks und das unerschöpfliche Know-how.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken:

Danke!

Ohne jeden einzelnen von euch hätte ich das nicht zu Ende gebracht.

Für:

Mona M.

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	8
2. Ergebnisse und Diskussion	15
2.1 Neue O,C- und O,C,O- koordinierende Ferrocenliganden.....	15
2.1.1 Darstellung der Liganden: FcP(O)(O- <i>i</i> Pr) ₂ 1, FcP(O)Ph ₂ ^[7b] 2, FcPPh ₂ 3 und FcP(S)Ph ₂ ^[7c] 4	15
2.1.2 Darstellung und Eigenschaften von Organozinn(IV)verbindungen des Typs FcP(O)R ₂ SnPh ₃	19
2.1.3. Organozinn(IV)halogenide des Typs FcP(O)(O- <i>i</i> Pr) ₂ SnPh ₃ X.....	25
2.1.4 Organozinnhalogenide	35
2.1.5 Darstellung von FcP(O)(O- <i>i</i> Pr) ₂ SnI ₂ (CH ₂ SiMe ₃) 14	41
2.1.6 Organozinn(IV)perchlorate.....	45
2.1.7 Zinnverbrückte Bisferrocene	57
2.1.8 Organosilane.....	76
2.2 Versuche zur Darstellung eines Ferrocen-Pincer-Liganden.....	82
2.2.1 Darstellung des Zangenliganden 31	82
3. Elektrochemie.....	85
4. Unsymmetrische Zangenliganden	87
4.1 Erhöhung der Kristallisationsbereitschaft des Stannylens 33	88
4.2 Synthese eines neuen unsymmetrischen Zangenliganden	90
5. Organozinnfluoride	95
5.1 Darstellung des Liganden 43	95
5.2 Darstellung von hyperkoordinierten Organozinnverbindungen.....	96
5.3 Molekülstruktur des Tetraorganostannans 46.....	99
5.4 Molekülstruktur der Verbindung 47.....	101
5.5 Molekülstruktur des Organozinnfluorids 48	103
6. Zusammenfassung.....	107
6.1 Abstract	111
7. Experimenteller Teil	112
7.33 5- <i>tert</i> -Butyl-3-di-isopropoxyphosphonyl-1-iso-propoxybutyllbenzol 40	133
8. Anhang.....	137
8.1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung	137
8.2 Verzeichnis neuer Verbindungen	145
8.3 Erklärung	148
8.4 Tabellarischer Lebenslauf.....	149
9. Literaturverzeichnis	150

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen (sofern in der Arbeit nicht explizit anders definiert)

Å	Ångström	min	Minuten
Abb.	Abbildung	mL	Milliliter
Ar	Aryl	mm	Millimeter
Bu	Butyl	mmol	Millimol
Cp	Cylopentadienyl	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl	<i>O</i> - <i>i</i> -Pr	<i>Isopropoxy</i>
d	Tage	Ph	Phenyl
DME	Ethylenglykoldimethylether	Pip	Piperazin
E	Element	R	organischer Rest
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
g	Gramm	<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -Butyl
h	Stunden	t	Zeit, Zeitpunkt
<i>i</i> -Pr	<i>Isopropyl</i>	Tab.	Tabelle
IR	Infrarot	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
kcal	Kilokalorie	THF	Tetrahydrofuran
LDA	Lithiumdiisopropylamid	TMS	Trimethylsilyl
M	Metallatom, -fragment	ΔT	Erwärmung
M	Molar (mol pro Liter) (im exp. Teil)	μL	Mikroliter
Me	Methyl	°	Grad (Bindungs-, Torsionswinkel)
mg	Milligramm	°C	Grad Celsius

Abkürzungen bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse

a, b, c	Gitterkonstanten	V	Volumen der Elementarzelle
e	Restelektronendichte	wR2	gewichteter Restwert
F	Streufaktor	Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	α, β, γ	Winkel
GooF	Goodness of Fit	μ	Absorptionskoeffizient
R1	Restwert	ρ _{ber}	berechnete Dichte

Abkürzungen für Analytik und theoretische Rechnungen

bs	breites Singulett	MHz	Megahertz
C ₆ D ₆	deutertes Benzol	MS	Massenspektrometrie
C _{ar}	aromatisches Kohlenstoffatom	<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
CDCl ₃	deutertes Chloroform	NBO	Natürliche Bindungorbitale
CH _{ar}	aromatisch gebundenes Proton	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
d	Dublett	ppm	parts per million
DFT	Dichtefunktionaltheorie	s	Singulett
DMSO-d ₆	deutertes Dimethylsulfoxid	sept	Septett
D ₂ O	deutertes Wasser	t	Triplett
ESI	Elektrospray-Ionisation	THF-d ₈	deutertes Tetrahydrofuran
Hz	Hertz	Toluol-d ₈	deutertes Toluol
I	Spinquantenzahl	δ	Chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante	<i>v</i> _{1/2}	Halbwertsbreite

1. Einleitung

Durch die Entdeckung des Ferrocens (Abb.1) unabhängig voneinander durch KEALEY und PAUSON IM JAHR 1951, sowie 1952 durch MILLER, TEBBOTH und TREMAINE wurde ein neues Feld der Organometallchemie gegründet.^[1,2] Wurde anfangs eine ionogene Struktur angenommen, konnte 1952 durch FISCHER^[3] und WILKINSON^[4] gezeigt werden, dass

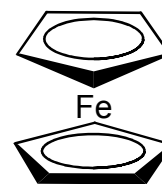


Abb.1

es sich um eine Sandwichstruktur handelt. Der Nobelpreis wurde ihnen 1973 „for their pioneering work, performed independently, on the chemistry of the organometallic, so called sandwich compounds“^[5] verliehen. Auch jetzt, rund 60 Jahre danach, ist das Interesse an der Chemie des Ferrocens ungebrochen und die Anzahl an Publikationen pro Jahr liegt gemäß CAS weit über 1000. Das liegt zum einen an der hohen Stabilität der Verbindung gegenüber Oxidation, Hydrolyse und photochemischen Reaktionen. Aber auch an dem ausgeprägten aromatischen Charakter des Ferrocens,^[6] sowie seine hohe Reaktivität gegenüber elektrophiler Substitution. Diese Eigenschaften machen die Ferrocenchemie zu einem sehr bedeutenden Feld der chemischen Forschung.

Verbindungen mit Ferrocen als Grundgerüst oder aber als Substituent finden in den verschiedensten Disziplinen der Chemie eine Anwendung^[26a-d].

In den Materialwissenschaften konnten komplexe Verbindungen mit nichtlinearoptischen^[14,15], flüssigkristallinen^[16-21] oder ferromagnetischen^[22-24] Eigenschaften dargestellt werden. Ferrocenhaltige Polymere werden in drei Klassen unterteilt.^[25] Man unterscheidet zwischen Hauptkettenpolymeren^[26,27], bei welchen ein 1,1`Substitutionsmuster vorliegt, Seitenkettenpolymere^[28,29], bei welchen die Ferroceneinheit ein Substituent der Hauptkette ist und Seitenkettenpolymere^[30], bei welchen ein Cyclopentadienylring Bestandteil der Hauptkette ist. Auch Dendrimere mit Ferrocen als Kernmolekül^[31] oder als Endgruppe^[32] sind bekannt.

Aufgrund der hohen Stabilität des Ferrocengerüsts in wässrigen aeroben Medien, des einfachen Zugangs zu Derivaten und der günstigen elektrochemischen Eigenschaften ist Ferrocen nicht nur ein beliebtes Molekül in der Biochemie sondern auch in der medizinischen Chemie geworden.^[33] Anwendung haben Ferrocenderivate z.B. als Insektizide^[34-36], Herbizide^[37] aber auch als Medikamente^[38-40] gefunden.

Aufgrund der oben erwähnten Eigenschaften hielt das Ferrocen in eines der wichtigsten Forschungsgebiete der modernen Chemie Einzug, das der Katalyse. So gibt es eine Vielzahl von monodentaten Ferrocenliganden, welche in der Katalyse verwendet werden.^[7a-c-13]

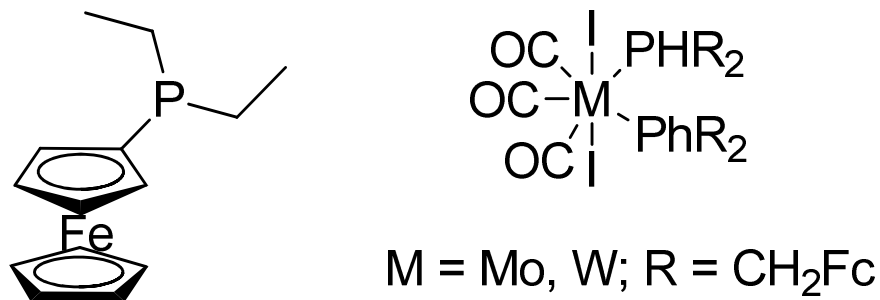


Abb. 2 Beispiele monodentater Liganden in der Katalyse.

Das von ONAKA^[41] 1965 dargestellte 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) hat in der Katalyse besondere Bedeutung erlangt (Abb. 3).^[33,42]

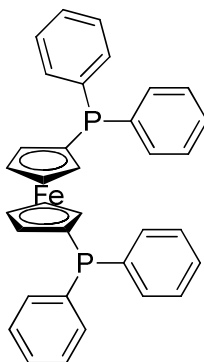


Abb. 3: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf)

Neben der symmetrischen^[43,44] und asymmetrischen^[45] Suzuki-Kupplung^[46,47], sowie der Heck Reaktion^[48] wird dppf auch in anderen C-C Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.^[49-54] Aber auch in C-N^[55,56], C-P^[57], C-O^[58] und C-S^[59,60] Kupplungsreaktionen wird dppf verwendet. 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen wird auch in anderen Reaktionen, wie z.B. Carbonylierung^[61], Cyanierung^[62], Hydrierung^[63] oder Polymerisationen^[64,65] als Ligand eingesetzt.

Auf Grund der einzigartigen Geometrie des Ferrocens tritt zusätzlich zur Stellungs- und cis-trans Isomerie ein neuer Typ der Enantiomerie auf, welche von SCHLÖGEL und FRIED als Ferrocenasymmetrie bezeichnet wurde.^[66] Demnach besitzen unsymmetrische 1,2- oder 1,3-disubstituierte Ferrocene eine C_1 -Symmetrie und sind somit chiral (Abb.4). Man spricht hierbei auch von planarer Chiralität.^[67]

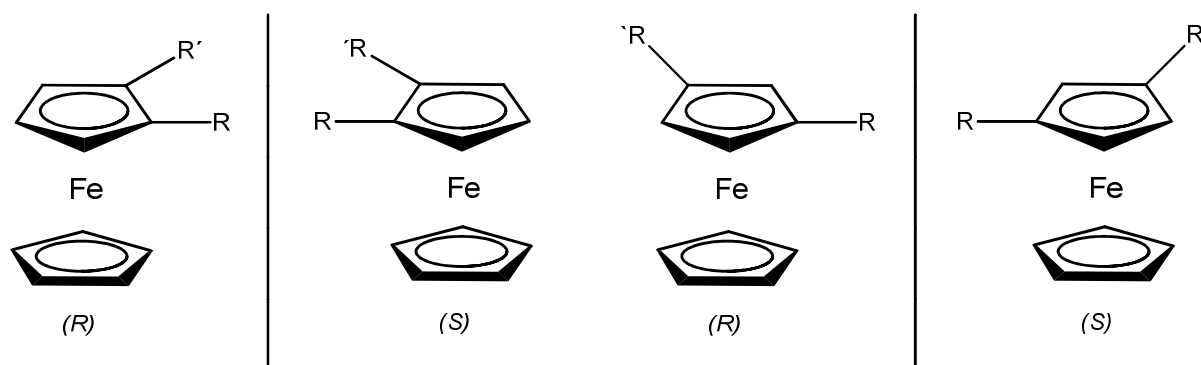


Abb. 4: Planare Chiralität

Ein Anwendungsgebiet planar chiraler Ferrocenderivate stellt die asymmetrische Katalyse dar. Vor allem die 1,2-disubstituierten Ferrocene sind weit verbreitet. Gewöhnlich werden sie durch eine ortho Lithiierung dargestellt, dabei wird ein monosubstituiertes Ferrocen verwendet, welches eine ortho-dirigierende Gruppe trägt.^[8a] Typische Ferrocenderivate sind $FcHRNMe_2$ ($R = H, -alkyl$ oder $aryl$),^[8b,c] sowie Ferrocenoxazoline^[8d,e] aber auch Phosphor substituierte Ferrocene.^[8f,g]

Für die Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen werden vor allem P,P- und P,N-Chelat-Liganden verwendet.^[9,68,69] Der chirale Diphosphanligand **a** ist Bestandteil eines Rhodiumkatalysators, welcher zur Hydrierung von Imidazolone benutzt wird. Dieses ist ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Vitamin B7.^[70] Als prosthetische Gruppe von Enzymen spielt Biotin im Stoffwechsel eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Vielzahl an Vitamin B7-haltigen Medikamenten und Nahrungsergänzungsmitteln ist die (+)-Biotin-Synthese von wirtschaftlicher Bedeutung. Bei der Synthese des Herbizids (S)-Metolachlor® wird das Diphosphan **b** als chiraler Teil eines Iridiumkatalysators verwendet.^[69,71]

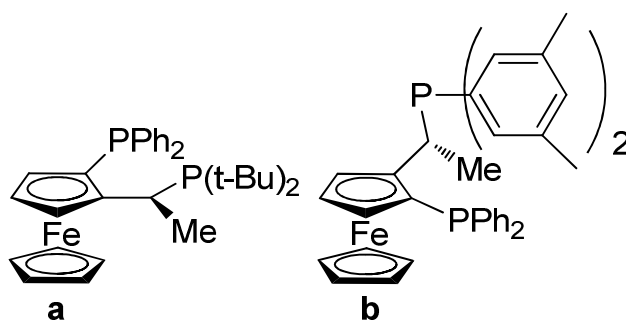
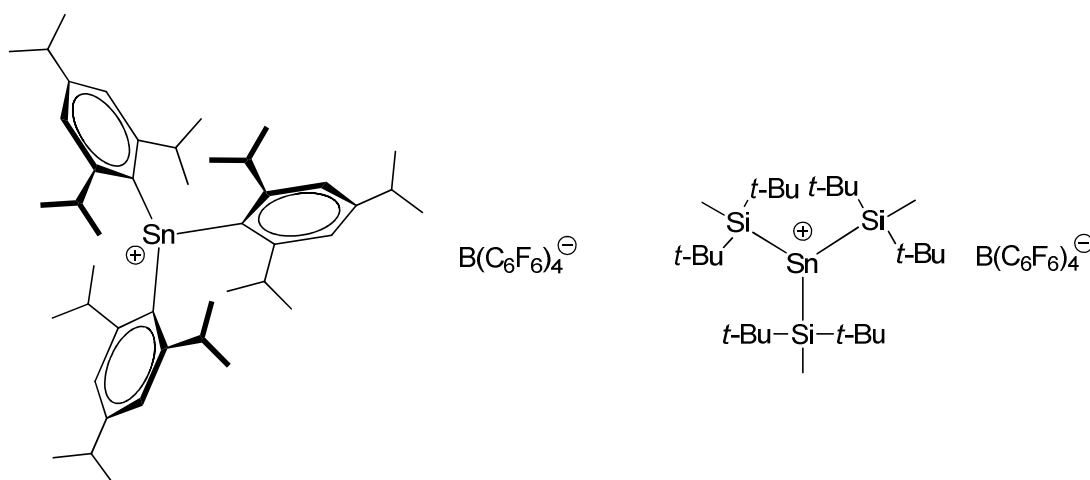


Abb. 5: Chirale Ferrocenyl-Diphosphane

Ein weiteres Feld intensiver chemischer Forschung stellen Organoelement(IV)-Verbindungen dar. Vor allem das Gebiet der Organozinn(IV)-Kationen^[72] ist wegen ihrer Anwendung als Katalysatoren in der Synthesechemie^[73-75], bei Polymerisationen^[76-78] oder Veresterungen^[79] Gegenstand der aktuellen Forschung. Die zytotoxische Aktivität einiger Organozinn(IV)-kationen macht diese Verbindungsklasse interessant für die Forschung in der medizinischen Chemie.^[80,81] Obwohl schon seit 60 Jahren auf diesem Gebiet geforscht wird,^[82-88] wurden erst in den letzten Jahren entscheidende Durchbrüche erzielt.^[89-93] LAMBERT, MÜLLER^[94] und SEKIGUCHI^[95] gelang es 2003 die ersten Festkörperstrukturen trivalenter Zinn(IV)-kationen zu präsentieren (Abb. 6). Bei der Synthese wurden nicht koordinierende Anionen als Gegenionen verwendet.



LAMBERT, MÜLLER^[94] SEKIGUCHI^[95]

Abb. 6: Darstellung der ersten im Festkörper analysierten trivalenten Zinnkationen

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Zinnkationen ist die intramolekulare Koordination durch Donoratome wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor. Besondere Bedeutung zur Stabilisierung von Organoelement(IV)kationen haben die so genannten Zangenliganden erhalten. Seit der Synthese des ersten Zangenliganden durch SHAW^[96] in den 70er Jahren wurde eine Vielzahl von Zangenliganden beschrieben.^[81,97-111]

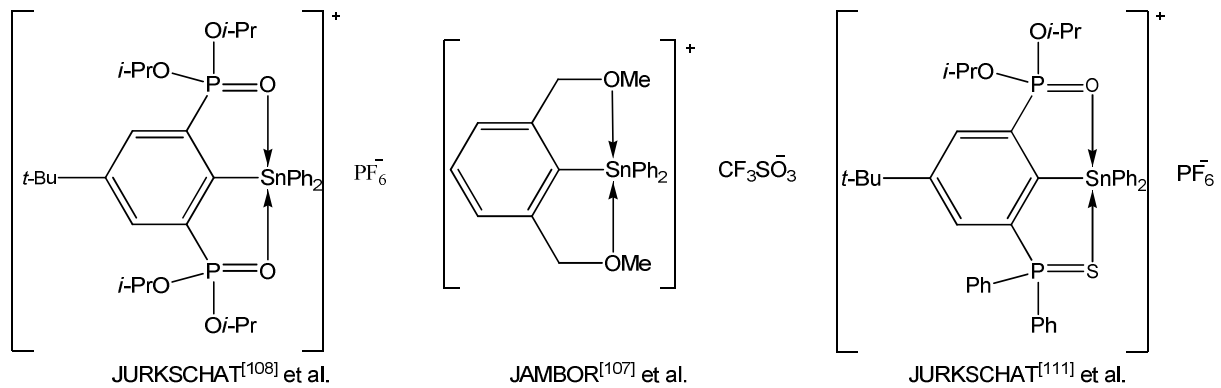


Abb. 7: Beispiele für intramolekular stabilisierte Zinnkationen

Eine Stabilisierung ist aber auch durch andere Liganden möglich und auch π -Elektronensysteme eignen sich als Donorfunktionen (Abb. 8).

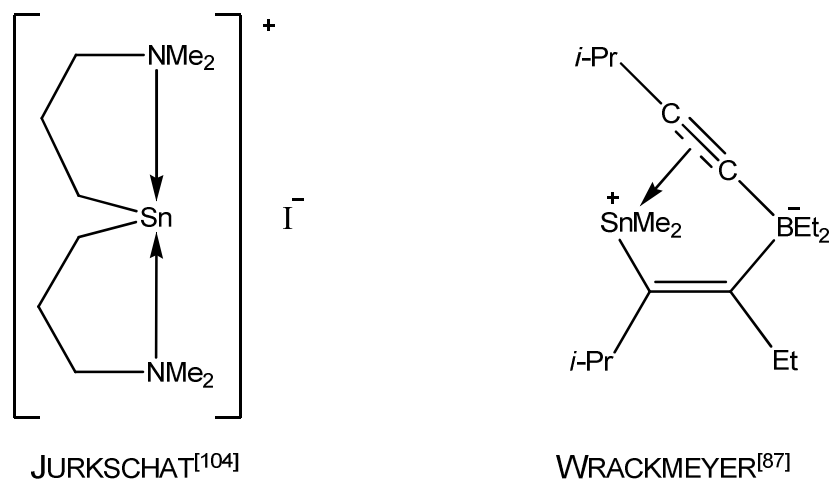


Abb. 8: Beispiele für donorstabilisierte Zinnkationen

Aufgrund des gefährlichen Umgangs, sind bisher nur wenige Festkörperstrukturen mit Perchloratanionen bekannt (Abb.9).^[112-115] Zu dem Gefahrenpotential kommt noch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit einiger Verbindungen dieser Stoffklasse.

Deswegen werden Organozinn(IV)-perchlorate häufig *in situ* hergestellt, um die direkte Handhabung zu vermeiden.

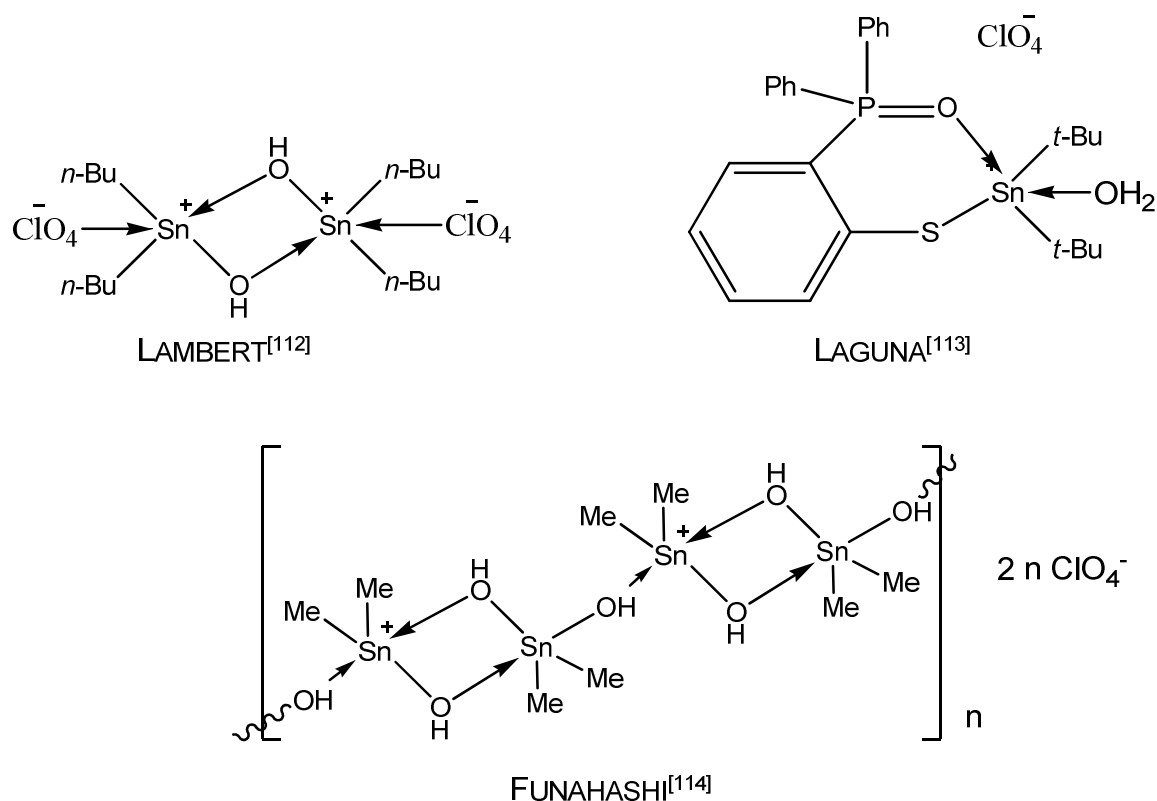


Abb.9: Organozinnperchlorate mit bekannter Molekülstruktur

Die Kombination von Ferrocenliganden und Zinnkationen verspricht ein hohes katalytisches Potential. Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger Y,C- und O,C,O-koordinierender Ferrocenverbindungen. Die Donoratome wurden aufgrund der bereits gesammelten Erfahrung^[101,104,105,108a,b] durch verschiedene Phosphorverbindungen eingeführt. Es sollten Donoratome mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. Sauerstoff und Schwefel verwendet werden (Abb. 10).

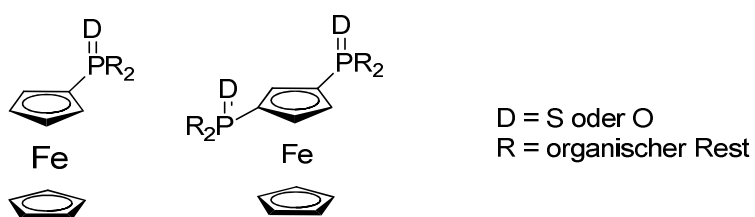


Abb 10: Zielverbindungen für D = S,O und R = Ph

Durch eine anschließende Derivatisierung mit Zinn- und Siliciumorganylen sollten neue Organometallverbindungen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die so erhaltenen Organozinnverbindungen wurden bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Halogenen untersucht. Dadurch sollten neue Organozinnhalogenide (Abb.11) dargestellt werden.

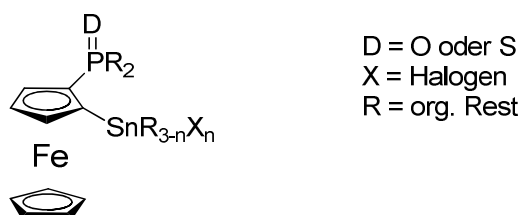


Abb.11: Schematischer Aufbau der Organozinnhalogenide

Mit Hilfe der Organozinnhalogenide konnte ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Darstellung von Organozinnperchloraten und deren Charakterisierung erreicht werden.

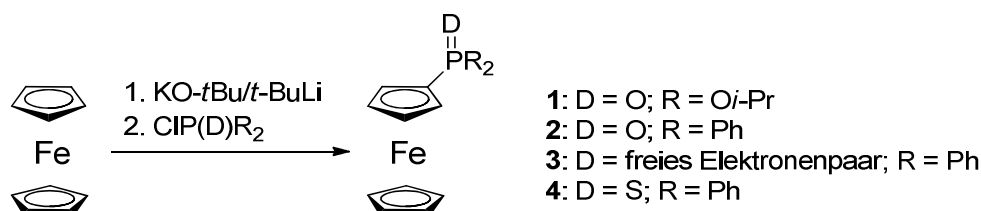
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Neue O,C- und O,C,O- koordinierende Ferrocenliganden

2.1.1 Darstellung der Liganden: FcP(O)(O-*i*Pr)₂ **1**, FcP(O)Ph₂^[7b] **2**, FcPPh₂ **3** und FcP(S)Ph₂^[7c] **4**

Aufgrund der hohen Aromazität der Cp-Ringe^[116] ist es möglich, diese durch Friedelkrafts-Alkylierung^[117], -Acylierung^[118], Formylierung^[119] oder Sulfonierung^[120] zu derivatisieren. Auch Metallierung mit *n*-Butyllithium^[121,122], Natriumbenzol^[123] oder Quecksilberacetat^[121] waren schon früh bekannt. Andererseits führen andere, für Aromaten typische Reaktionen, wie direkte Halogenierung oder Nitrierung, nicht zu den gewünschten Produkten.

Zur Darstellung der oben aufgeführten Liganden eignet sich die Lithiierung des Ferrocens mit anschließender elektrophiler Substitution (Schema 1.). Bereits drei Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens gelang Schroll^[122] die Lithiierung. Als Problem stellte sich allerdings der Lithierungsgrad heraus. So wurde ein Produktgemisch aus Mono und Dilithioferrocen erhalten. Zur Vermeidung mehrfacher Lithierung wurde zur Darstellung der Liganden die „Superbase“ KO^tBu/^tBuLi bei tiefen Temperaturen verwendet.^[124] Die Darstellung des Schwefelderivates **4** gelang durch Oxidation des dreiwertigen Phosphors mit elementarem Schwefel.^[125] Anders als für Triarylphosphane beschrieben, reichte eine Reaktionstemperatur von 23 °C bei einer Reaktionszeit von 24 Std. zur Oxidation aus. Diisopropylchlorphosphat wurde durch die Reaktion von Diisopropylphosphonat mit Trichlorisocyanensäure dargestellt.^[126]



Schema 1: Darstellung der Liganden **1- 4**

Während die Verbindungen **2- 4** als orangene Feststoffe erhalten werden, liegt Verbindung **1** als braunes Öl vor. Alle Verbindungen sind gut in gängigen

organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Dichlormethan oder THF löslich. Die trivalente Phosphorspezies **3** ist über einen längeren Zeitraum oxidationsstabil. Erst nach 2 Monaten wurde die Bildung des Oxidationsproduktes **2** beobachtet.

Die ^{31}P -NMR-Spektren weisen für die Verbindungen **1-4** Singulett bei 23,5; 29,8; 22,7 und 41,8 auf. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **2** und **4** stehen im Einklang mit den Literaturwerten von 30,4 ppm für Triphenylphosphanoxid bzw. 40,6 ppm für Triphenylphosphansulfid.^[127,128]

2.1.1.1 Molekülstrukturen der Verbindungen **2** und **4**

Die Verbindungen **2** und **4** unterscheiden sich nur durch das Donoratom am Phosphor-Atom und werden deshalb gemeinsam diskutiert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und n-Hexan. Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Verbindung **4** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 12 und 13 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

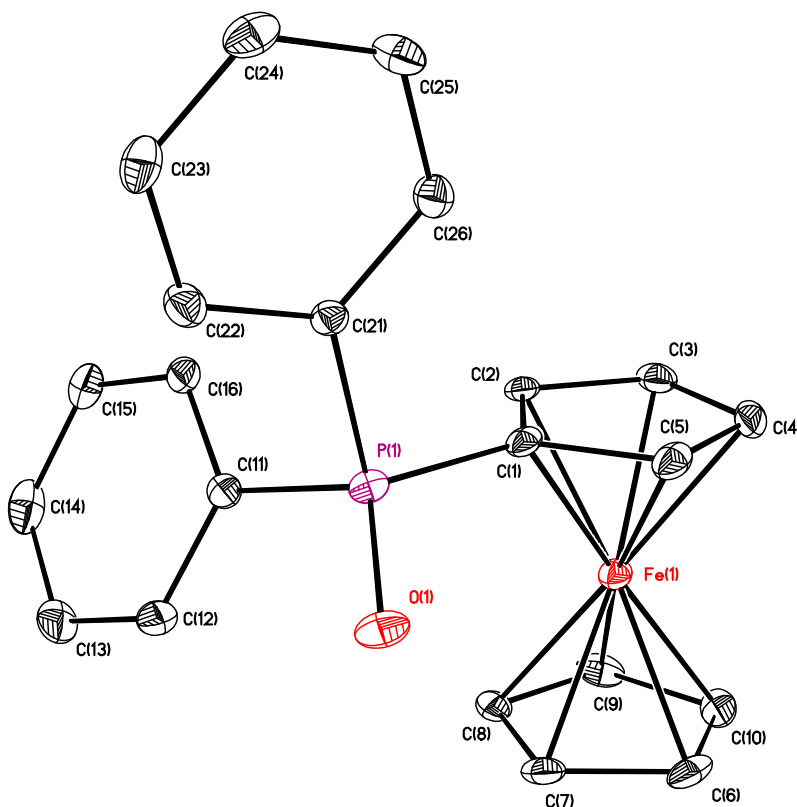


Abb. 12: Molekülstruktur der Verbindung **2**

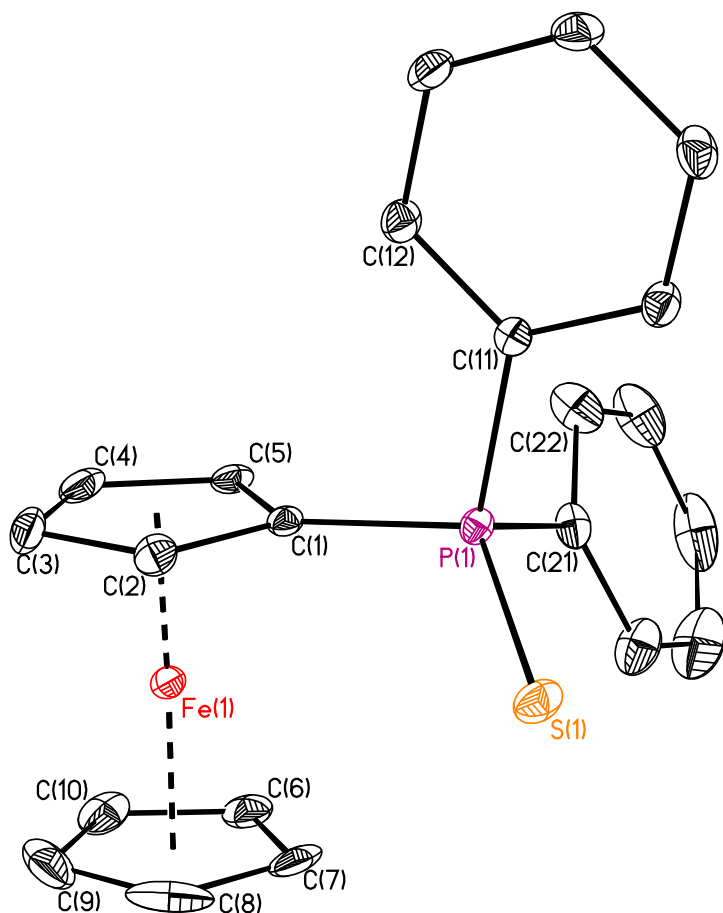


Abb. 13: Molekülstruktur der Verbindung 4

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 2 und 4

Bindungslängen / [Å]			
	2		4
P(1) – C(1)	1,786(2)	P(1) – C(1)	1,783(2)
P(1) – C(11)	1,801(2)	P(1) – C(11)	1,818(2)
P(1) – C(21)	1,807(2)	P(1) – C(21)	1,812(2)
P(1) – O(1)	1,4764(16)	P(1) – S(1)	1,9525(7)

Tab. 2: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung 2 und 4

Bindungswinkel / [°]			
	2		4
O(1) - P(1) – C(1)	114,8(1)	S(1) - P(1) – C(1)	115,25(7)
O(1) - P(1) – C(11)	112,85(10)	S(1) - P(1) – C(11)	112,71(7)
O(1) - P(1) – C(21)	112,9(1)	S(1) - P(1) – C(21)	112,97(8)
C(1) - P(1) – C(11)	105,64(11)	C(1) - P(1) – C(11)	104,25(9)
C(1) - P(1) – C(21)	105,45(10)	C(1) - P(1) – C(21)	105,03(10)
C(11) - P(1) – C(21)	104,3(1)	C(11) - P(1) – C(21)	105,72(10)

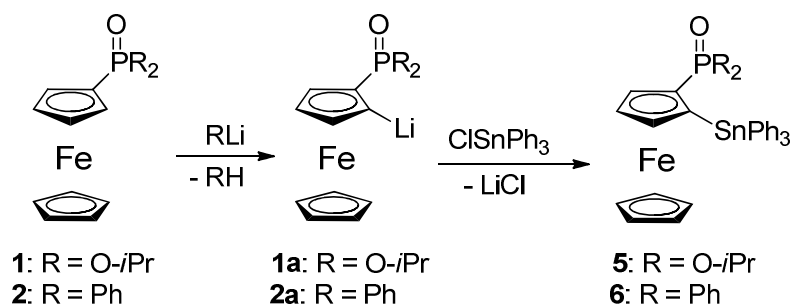
In beiden Verbindungen ist das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom (**2**) bzw. einem Schwefelatom (**4**) umgeben. Die Tetraederwinkel liegen für Verbindung **2** zwischen $104,287(2)^\circ$ und $114,8(1)^\circ$ und für Verbindung **4** in einem Bereich von $104,25(9)^\circ$ und $115,25(7)^\circ$. Die P-C_{Ph} Abstände sind mit $1,804(2)$ Å im Phosphanoxid **2** durchschnittlich etwas kürzer als in Verbindung **4** [$d(\text{P-C}_{\text{Ph}}) = 1,815(2)$ Å]. Die P-C_{Cp} Bindungslänge ist im Gegensatz dazu in Verbindung **2** mit $1,786(2)$ Å etwas länger als im Phosphansulfid **4** [$d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1,783(2)$]. Die Länge der P-O-Bindung mit $1,4764(16)$ Å und die Länge der P-S-Bindung mit $1,9525(7)$ Å liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ^[129], $d(\text{P}=\text{O}) = 1,484(1)$ Å; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ ^[130], $d(\text{P}=\text{S}) = 1,9554(7)$ Å).

2.1.2 Darstellung und Eigenschaften von Organozinn(IV)verbindungen des Typs $\text{FcP}(\text{O})\text{R}_2\text{SnPh}_3$

Die Ferrocenliganden **1** und **2** wurden als erstes synthetisiert und erwiesen sich als besonders günstig in Bezug auf Darstellbarkeit und Derivatisierung. Deswegen werden in diesem Kapitel nur die Zinnderivate dieser Verbindungen besprochen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit liegt der Focus auf den Derivaten des Phosphanoxids **1**. Die Eigenschaften des Phosphanoxids **3** und dessen Folgechemie wurden in der Masterarbeit von Herrn Charki Fikri^[131] beschrieben.

2.1.2.1 Darstellung der Organozinnverbindungen $[\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2]\text{SnPh}_3$ **5** und $[\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{SnPh}_3$ **6**

Ausgehend von den Ferrocenliganden **1** und **2** wurden die korrespondierenden Tetraorganozinnverbindungen **5** und **6** in einer zweistufigen Reaktion dargestellt (Schema 2).



Schema 2: Darstellung der Tetraorganozinnverbindungen **5** und **6**

Im ersten Schritt der Reaktion wird mit einem Lithierungsreagenz der entsprechende Ligand ortho-lithiiert, durch anschließende elektrophile Substitution erhält man die Tetraorganozinnverbindungen **5** und **6** in guten Ausbeuten von bis zu 74%. Dabei hängt der Umsatz stark von der Wahl des Lithierungsreagenzes ab. Während der Einsatz von LDA zu keinem Umsatz führte, ergab die Verwendung von *n*-BuLi bei verschiedenen Temperaturen (-30°C, 0°C und RT) Ausbeuten unter 10 %. Auch durch die Zugabe von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) konnte die Ausbeute lediglich auf 14% erhöht werden. Die Reaktion der Ferrocenliganden mit *t*-BuLi/KO^{*t*}Bu bei -30°C lieferte schließlich gute Gesamtausbeuten von bis zu 74%.

Die Tetraorganostannane **5** und **6** sind orangene kristalline Verbindungen, die in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Diethylether, Dichlormethan oder THF, löslich sind. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren weisen Dubletts bei -115 und -118 ppm mit einer ³¹P-^{117/119}Sn Kopplungskonstanten von 7,8 Hz (**5**) und 10,8 Hz (**6**) auf und sind somit gegenüber Tetraphenylzinn (-128 ppm)^[132] geringfügig zum tiefen Feld verschoben. Während sich die chemische Verschiebung für Verbindung **6** im ³¹P-NMR-Spektrum gegenüber dem Edukt **2** kaum verändert (29,7 ppm), wird das Signal des Tetraorganostannans **5** um 3 ppm zum tiefen Feld (26,5 ppm) verschoben.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **5**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,753(4)	Sn(1) – C(1)	2,121(4)
P(1) – O(1)	1,466(2)	Sn(1) – C(11)	2,136(3)
P(1) – O(2)	1,566(2)	Sn(1) – C(21)	2,151(4)
P(1) – O(3)	1,580(2)	Sn(1) – C(31)	2,121(3)
		Sn(1) - O(1)	3,0318(24)

Tab. 4: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **5**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(31)	119,67(14)	O(1) - P(1) – O(2)	117,18(14)
C(1) - Sn(1) – C(11)	111,29(13)	O(1) - P(1) – O(3)	114,08(14)
C(31) - Sn(1) – C(11)	112,34(14)	O(2) - P(1) – O(3)	100,40(13)
C(1) - Sn(1) – C(21)	100,72(14)	O(1) - P(1) – C(2)	110,71(17)
C(31) - Sn(1) – C(21)	103,25(14)	O(2) - P(1) – C(2)	105,94(15)
C(11) - Sn(1) – C(21)	107,87(14)	O(3) - P(1) – C(2)	107,60(14)

Das Phosphoratom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 100,41(14)° und 117,18(14)°. Die durchschnittliche Länge der P-O-*i*Pr Bindung beträgt 1,573(2) Å, der P=O Abstand misst 1,466(2) Å, die P-Cp Bindungslänge ist mit 1,753(4) Å kürzer als in den Verbindungen **2** und **4**.

Das Zinnatom zeigt eine [4+1]-Koordination und weist eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 100,74(14)° und 119,66(13)°. Die Berechnung der geometrischen Güte nach Dräger^[134-136] liefert einen Wert von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 31,46^\circ$, sie liegt damit in der Nähe des idealen Tetraeders ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 0^\circ$). Die starke Aufweitung bzw. Stauchung der Winkel wird durch die Koordination des Phosphatsauerstoffes erzeugt. Der Abstand zwischen dem koordinierendem Sauerstoffatom und dem Zinnatom beträgt 3,0318(24) Å und ist somit kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (3,7 Å).^[133] Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Sn-Atom und den Kohlenstoffatomen beträgt 2,132(3) Å. Als Folge der Sn→O Wechselwirkung weist das dem koordinierendem Sauerstoff gegenüberliegende C-Atom den größten Sn-C-Abstand mit 2,151(4) Å auf.

2.1.2.3 Molekülstruktur des Tetraorganostannans $\text{FcP(O)Ph}_2\text{SnPh}_3$ **6**

Das Tetraorganostannan kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Es liegen zwei unterschiedliche Moleküle von Verbindung **6** im Kristall vor. Hierbei handelt es sich um die R- und S- Isomere, welche durch die planare Chiralität erzeugt werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 dargestellt, ausgewählte Bindungswinkel und –längen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst.

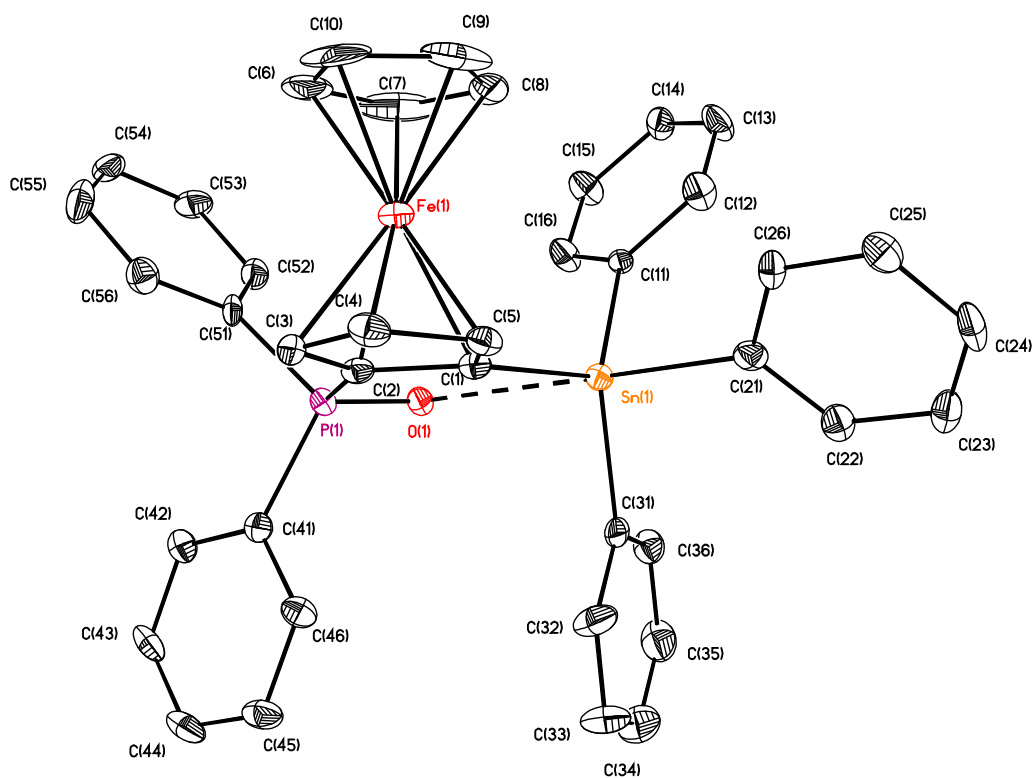


Abb. 15: Molekülstruktur des Tetraorganostannans **6**

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **6**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,780(4)	Sn(1) – C(1)	2,146(4)
P(1) – C(41)	1,805(4)	Sn(1) – C(11)	2,155(4)
P(1) – C(51)	1,791(4)	Sn(1) – C(21)	2,177(4)
P(1) – O(1)	1,503(3)	Sn(1) – C(31)	2,149(4)
		Sn(1) – O(1)	2,6812(22)

Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **6**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(31)	119,67(14)	O(1) - P(1) – C(2)	108,08(19)
C(1) - Sn(1) – C(11)	111,29(13)	O(1) - P(1) – C(41)	112,64(17)
C(31) - Sn(1) – C(11)	112,34(14)	O(1) - P(1) – C(51)	110,98(18)
C(1) - Sn(1) – C(21)	100,72(14)	C(2) - P(1) – C(41)	107,65(18)
C(31) - Sn(1) – C(21)	103,25(14)	C(2) - P(1) – C(51)	110,75(19)
C(11) - Sn(1) – C(21)	107,87(14)	C(41) - P(1) – C(51)	106,71(19)
O(1) – Sn(1) – C(21)	175,75(12)		

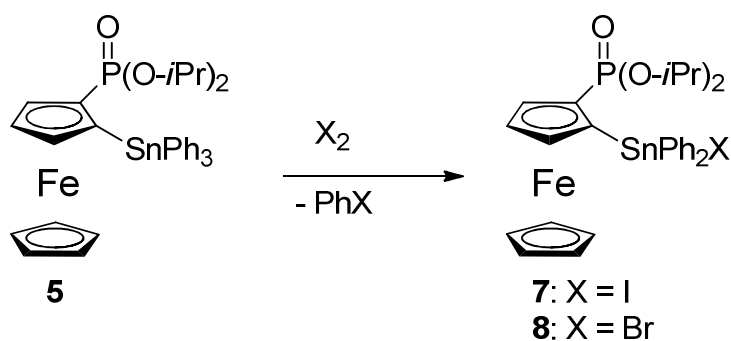
Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 106,71(19)° und 112,64(17)°. Der durchschnittliche P-C_{Ph}-Abstand beträgt 1,798(4) Å und ist damit geringfügig kürzer als im Edukt **2**. Auch die Länge der P-C_{Op}-Bindung ist mit 1,780(4) Å etwas kürzer, der P-O-Abstand ist hingegen mit 1,503(3) Å länger als in Verbindung **2**. Eine mögliche Erklärung ist die Koordination des Sauerstoffatoms, der Abstand zwischen dem O- und dem Sn-Atom beträgt 2,6812(22) Å und ist somit deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien.^[133] Durch die Wechselwirkung des Sauerstoffes mit dem Zinnatom wird die P-O-Bindung geschwächt und der Abstand verlängert, gleichzeitig werden die P-C-Bindungslängen verkürzt. Zu beachten ist der viel kürzere O-Sn-Abstand verglichen mit dem Tetraorganostannan **5**, die Differenz der Abstände beträgt 35,06 pm. Folglich ist die O→Sn Wechselwirkung stärker ausgeprägt als in Verbindung **5**.

Das Sn-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriert, hierbei nehmen C(1), C(11) und C(31) die äquatorialen Positionen ein. Die axialen Positionen werden durch C(21) und durch das koordinierende Sauerstoffatom besetzt. Die äquatorialen C-Sn-C-Winkel liegen in einem Bereich von 112,51(16)° und 122,74(15)°, der axiale O-Sn-C-Winkel beträgt 175,753(124)°. Die Berechnung der geometrischen Güte^[134-136] liefert einen Wert von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 46,15^\circ$ und liegt folglich zwischen den beiden Grenzwerten von 0° (ideales Tetraeder) und 90° (ideale trigonale Bipyramide). Das Zinnatom ist um 0,41 Å aus der von den äquatorialen Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene in Richtung der axialen Phenylgruppe ausgelenkt. Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Sn-Atom und den äquatorialen Kohlenstoffatomen beträgt 2,15(4) Å. Durch die Koordination des Sauerstoffes ist die Sn-C_{ax}-Bindungslänge auf 2,177(4) Å vergrößert worden.

2.1.3. Organozinn(IV)halogenide des Typs $\text{FcP(O)(O-}i\text{Pr)}_2\text{SnPh}_3\text{X}$

2.1.3.1 Darstellung von $\text{FcP(O)(O-}i\text{Pr)}_2\text{SnPh}_2\text{X}$ (**7**: $\text{X} = \text{I}$, **8**: $\text{X} = \text{Br}$)

Zur Darstellung der Triorganozinnmonohalogenide **7** und **8** eignet sich die Reaktion des Triphenylstannans **5** mit den entsprechenden Halogenen (Schema 3). Das als Nebenprodukt entstehende Iod- bzw. Brombenzol ist giftig (PhI : LD_{50} : 1,749 mg/kg) und muss durch Vakuumdestillation abgetrennt werden. Aufgrund der intramolekularen Koordination des Zinnatoms durch den Sauerstoff O(1) wird eine Abspaltung der Ferroceneinheit verhindert. Da die Monohalogenzinnspezies langsamer reagiert als die Edukte und durch den schrittweisen Verlauf der Sn-C_{Ph} -Bindungsspaltung, kann der gewünschte Halogenierungsgrad über den stöchiometrischen Einsatz des Halogens gesteuert werden.^[137]



Schema 3: Darstellung der Triorganozinnhalogenide **7** und **8**

Nach säulenchromatographischer Reinigung werden die Verbindungen **7** und **8** als orangefarbene Feststoffe erhalten, welche in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Chloroform oder Tetrahydrofuran löslich sind. Von beiden Triorganozinnhalogeniden konnten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (vgl. Abschnitt 4.4).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt ein Singulett bei 31,6 ppm mit einer $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung von 52 Hz. Die Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **5** lässt sich durch eine stärkere Entschirmung des am Donoratom gebundenen Phosphors erklären. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei -160 ppm ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 54 \text{ Hz}$) auf und liegt damit deutlich im höheren Feld. Die Verschiebung lässt sich erwartungsgemäß durch die Substitution einer Phenylgruppe erklären. Allerdings

ist sie auch ein Indiz für eine stärkere $P=O \rightarrow Sn$ Wechselwirkung und steht im Einklang mit den Ergebnissen aus dem ^{31}P -NMR-Experimenten. Im Gegensatz zu Verbindung **7** weist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Triorganozinnbromids **8** zwei Singulets bei 32,1 und 32,3 ppm im Verhältnis 1:1 auf (Abb. 16). Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit dem Iodderivat **7**. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei -159,5 und -159,7 ppm, auch hier ist das Verhältnis 1:1 (Abb. 16). Wieder ist die chemische Verschiebung mit $FcP(O)(O-*i*Pr)_2SnPh_2I$ (**7**) vergleichbar und auch die Kopplungskonstanten von 54 Hz sind annähernd gleich.

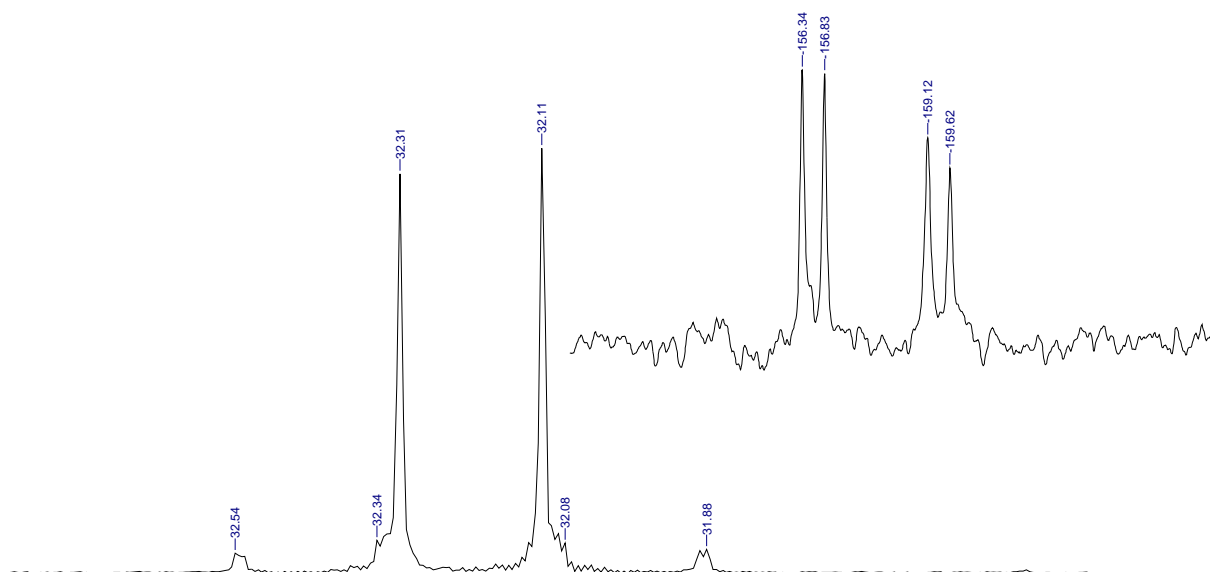
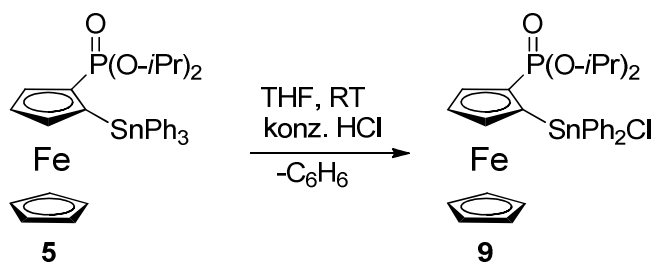


Abb.16: ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Spektrum (oben rechts) des Organozinnbromids **8**

2.1.3.2 Darstellung von $FcP(O)(O-*i*Pr)_2SnPh_2Cl$ **9**

Eine Methode zur Darstellung von Organozinn(IV)chloriden ist die Reaktion der entsprechenden Tetraorganozinnverbindungen mit Chlorwasserstoff. Der Chlorierungsgrad der Reaktion kann durch die Stöchiometrie kontrolliert werden.^[138,139] Das Triorganozinnhalogenid **9** wurde nach dieser Methode durch die Reaktion des Tetraorganostannans **5** in wässrigem THF mit konzentrierter Salzsäure synthetisiert (Schema 4). Der Vorteil dieser Reaktion gegenüber der Reaktion mit den Halogenen Br_2 oder I_2 ist, dass das als Nebenprodukt entstehende Benzol durch einfache Destillation abgetrennt werden kann.

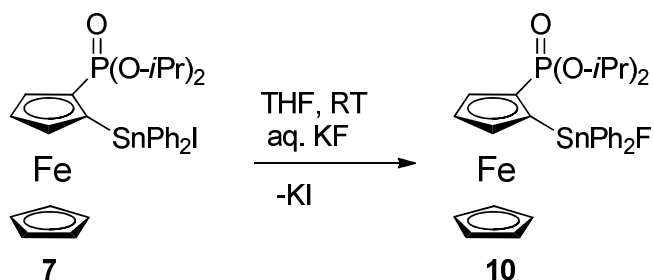


Schema 4: Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ **9**

Das Triorganozinnchlorid wird als orangener Feststoff isoliert, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, Toluol) gut löslich ist. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Abdampfen eines Lösungsmittelgemisches aus THF und Hexan erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Singulett mit einer Verschiebung von 32,3 ppm mit ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungen von 54 Hz auf. Die Verschiebung und auch die Kopplungskonstante sind vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Triorganozinnhalogeniden. Auch die ^{119}Sn -chemische Verschiebung ähnelt mit -160 ppm stark denen der Verbindungen **7** und **8**.

2.1.3.3 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{F}$ **10**

Die Darstellung des Triorganozinnfluorids **10** erfolgt durch die Reaktion von $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{I}$ mit KF (Schema 5). Die Triebkraft der Reaktion ist die deutlich höhere Bindungsenthalpie der Zinn-Fluor-Bindung. Der Vorteil der Reaktion ist neben der kurzen Reaktionszeit die simple Aufarbeitung, als einziger Reinigungsschritt ist ein Auswaschen des gebildeten Kaliumiodids erforderlich.



Schema 5: Darstellung der Zinnfluorverbindung **10**

Verbindung **10** wird als orangefarbener amorpher Feststoff erhalten und ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Diethylether oder THF löslich. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -194 ppm mit einer ^{19}F - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 2147 Hz auf. Die chemische Verschiebung wie auch die Kopplungskonstante sind vergleichbar mit ähnlichen Verbindungen, wie z.B. (Fluoro(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadec-18-methy)diphenylstannan).^[197] Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 32,4 ppm und einer ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 53 Hz zu erkennen. Die chemische Verschiebung und auch die Kopplungskonstante sind mit denen der bereits beschriebenen Organozinnhalogeniden **7-9** vergleichbar. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Dublett mit einer chemischen Verschiebung von -204 ppm mit einer ^{31}P – ^{119}Sn Kopplung von 54 Hz und einer ^{19}F – ^{119}Sn Kopplung von 2194 Hz. Die Hetero-NMR-Daten der Verbindungen **7 – 10** sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Vergleich der Heterokern-NMR-Daten der Zinnhalogenide **7 - 10**

Verbindung	δ ^{119}Sn	δ ^{31}P	δ ^{19}F
10	-204	32,4	-194
9	-160	32,3	----
8	-159	32,2	----
7	-160	31,6	----

Mit Ausnahme des Fluorids **10** haben die Zinnhalogenide **7-9** sehr ähnliche ^{119}Sn -chemische Verschiebungen. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die ^{31}P -chemischen Verschiebungen. Auffällig ist, dass mit höherer Elektronegativität des Halogenids das Phosphoratom stärker entschirmt wird und so das Signal in Richtung Tieffeld verschoben wird.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **7**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,760(10)	Sn(1) – C(1)	2,146(10)
P(1) – O(1)	1,484(6)	Sn(1) – C(11)	2,124(9)
P(1) – O(2)	1,569(6)	Sn(1) – C(21)	2,155(9)
P(1) – O(3)	1,564(6)	Sn(1) – I(1)	2,8151(11)
		Sn(1) - O(1)	2,409(6)

Tab. 9: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **7**

Bindungswinkel / [°]			
C(11) - Sn(1) – C(1)	117,5(3)	O(1) - P(1) – O(3)	112,6(3)
C(11) - Sn(1) – C(21)	118,4(4)	O(1) - P(1) – O(2)	115,8(3)
C(1) - Sn(1) – C(21)	119,3 (3)	O(3) - P(1) – O(2)	102,7(3)
C(11) - Sn(1) – I(1)	97,8(2)	O(1) - P(1) – C(2)	107,8(4)
C(1) - Sn(1) – I(1)	93,3(3)	O(3) - P(1) – C(2)	109,7 (4)
C(21) - Sn(1) – I(1)	100,9(3)	O(2) - P(1) – C(2)	108,1(4)

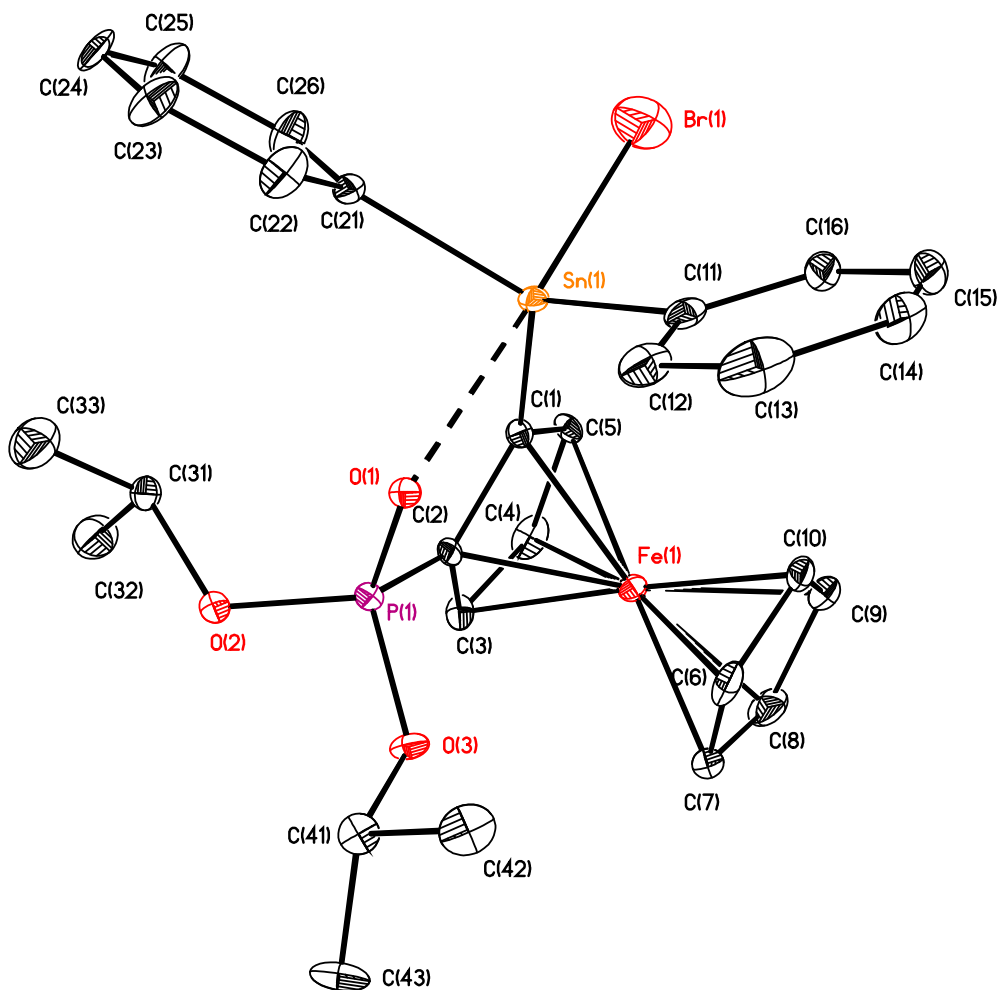


Abb. 18: Molekülstruktur des Organozinnbromids **8** (R-Isomer)

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **8**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,752(8)	Sn(1) – C(1)	2,115(7)
P(1) – O(1)	1,486(5)	Sn(1) – C(11)	2,130(8)
P(1) – O(2)	1,566(6)	Sn(1) – C(21)	2,135(8)
P(1) – O(3)	1,549(5)	Sn(1) – Br(1)	2,5236(13)
		Sn(1) – O(1)	2,470(5)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **8**

Bindungswinkel / [°]			
C(11) - Sn(1) - C(1)	124,0(3)	O(1) - P(1) - O(3)	112,6(3)
C(11) - Sn(1) - C(21)	117,1(3)	O(1) - P(1) - O(2)	115,8(3)
C(1) - Sn(1) - C(21)	114,6 (3)	O(3) - P(1) - O(2)	102,7(3)
C(1) - Sn(1) - Br(1)	95,3(2)	O(1) - P(1) - C(2)	107,8(4)
C(11) - Sn(1) - Br(1)	98,8(2)	O(3) - P(1) - C(2)	109,7 (4)
C(21) - Sn(1) - Br(1)	96,6(2)	O(2) - P(1) - C(2)	108,1(4)

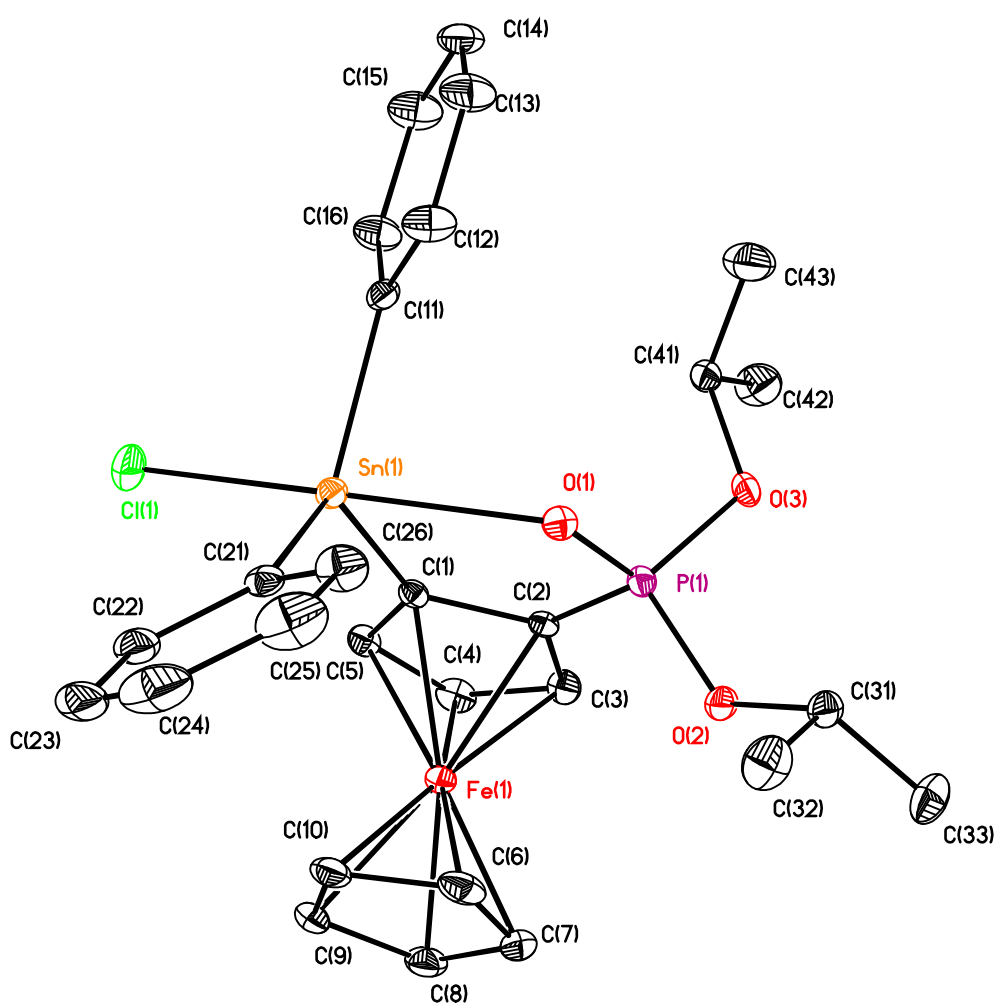


Abb. 19: Molekülstruktur des Organozinnchlorids **9** (R-Isomer)

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **9**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,743(2)	Sn(1) – C(1)	2,109(2)
P(1) – O(1)	1,4849(15)	Sn(1) – C(11)	2,120(2)
P(1) – O(2)	1,5536(16)	Sn(1) – C(21)	2,129(9)
P(1) – O(3)	1,5723(16)	Sn(1) – Cl(1)	2,4239(7)
		Sn(1) - O(1)	2,4727(15)

Tab. 13: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **9**

Bindungswinkel / [°]			
C(11) - Sn(1) – C(1)	114,27(8)	O(1) - P(1) – O(3)	112,6(3)
C(11) - Sn(1) – C(21)	116,85(8)	O(1) - P(1) – O(2)	115,8(3)
C(1) - Sn(1) – C(21)	124,14(8)	O(3) - P(1) – O(2)	102,7(3)
C(1) - Sn(1) – Cl(1)	95,66(6)	O(1) - P(1) – C(2)	107,8(4)
C(11) - Sn(1) – Cl(1)	97,14(7)	O(3) - P(1) – C(2)	109,7 (4)
C(21) - Sn(1) – Cl(1)	98,92(7)	O(2) - P(1) – C(2)	108,1(4)

In allen Verbindungen ist das P-Atom verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von $102,56(9)^\circ$ - $115,75(9)^\circ$ (**9**), $102,7(3)^\circ$ – $116,0(3)^\circ$ (**8**) und $102,7(3)^\circ$ – $115,8(3)^\circ$ (**7**). Die Abstände zwischen dem Phosphoratom und die ihn koordinierenden Atomen sind in den Triorganozinnhalogeniden ähnlich und betragen für die P=O-Doppelbindung 1,484(9) (**9**), 1,486(5) (**8**) und 1,484(6) (**7**) Å. Somit sind alle Bindungen länger als die P=O-Bindung im Tetraorganostannan **5**. Die Verlängerung ist ein Indiz für eine stärkere O→Sn Wechselwirkung. Die P-C_{cp}-Bindungsabstände liegen zwischen 1,743(2) Å (**9**) und 1,761(1) Å (**7**) und liegen damit im Bereich der Verbindungen **5**. Der durchschnittliche P-O-*i*Pr-Abstand beträgt 1,562(6) Å und ist signifikant kürzer als in Verbindung **5**. Die Verkürzung wird durch die stärkere Entschirmung des am Donoratom gebundenen Phosphoratoms hervorgerufen. Die stärkere Wechselwirkung spiegelt sich vor allem in den stark verkürzten Sn-O-Abständen wieder, diese betragen für 2,472(2) (**9**), für 2,470(5) (**8**) und 2,409(6) (**7**) Å.

In allen Organozinnhalogeniden weist das Sn-Atom eine trigonale bipyramidale Umgebung auf. Die Kohlenstoffatome C(1), C(11) und C(21) nehmen gemäß der

Polaritätsregel^[140-143] die äquatorialen Positionen ein, die axialen Positionen werden von den Halogeniden und dem koordinierenden Sauerstoffatom besetzt. Die geometrische Güte wurde für Verbindung **7** zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 63,2^\circ$, für **8** zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 65,0^\circ$ und für **9** zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 63,5^\circ$ bestimmt und liegen somit nahe dem Wert für eine ideale trigonale Bipyramide von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 90^\circ$.^[134-136] Der Abstand der Sn-Atome zu der von den äquatorialen Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene ist deutlich kürzer als im Tetraorganostannan **5**. Das Zinnatom ist für **7** um 0,274 Å, für **8** um 0,257 Å und für Verbindung **9** um 0,268 Å aus der Ebene ausgelenkt.

2.1.3.5 Theoretische Berechnungen der Verbindungen **7** - **9**

Ein Vergleich zwischen den berechneten Werten und den aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt gute Übereinstimmung (Tab 14).

Tab. 14: Vergleich der experimentellen und berechneten Werte

	C(1)-Sn(1)	Sn(1)-O(1)	C(Ph)- Sn(1)	X-Sn(1)	C(Fc)-Sn(1)- C(Ph)	O(1)-Sn(1)-X	C _{Ph} -Sn(1)- X
X-ray (9)	2,146(10)	2,409(6)	2,124(9); 2,155(9)	2,8151(11)	119,3(3); 117,5(3)	170,40(14)	118,4(4)
DFT(9)	2,149	2,327	2,141; 2,146	2,954	116,5; 121,9	171,4	118,3
X-ray (8)	2,115(7)	2,470(5)	2,130(8); 2,135(8)	2,5236(13)	124,0(3); 114,6(3)	172,52(12)	98,8(2); 96,9(2)
DFT(8)	2,146	2,329	2,140; 2,140	2,726	212,7; 117,1	170,51	97,1; 97,9
X-ray (7)	2,109(2)	2,4727(15)	2,120(2); 2,129(2)	2,4239(7)	124,14(8);114,2 7(8)	172,86(4)	97,14(7); 98,92(7)
DFT(7)	2,140	2,335	2,135; 2,136	2,533	121,82; 117,35	170,07	96,92; 97,29

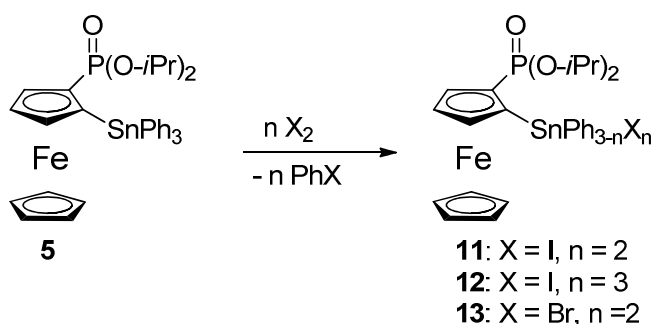
Mittels einer *natural bond orbital*-(NBO) Analyse der Verbindungen **7** – **9** zeigte sich, dass der P=O→Sn Ladungstransfer abhängig von dem Halogenidrest ist. Während für das Triorganozinnchlorid **9** ein Ladungstransfer von 0.0761 a.u. und für das Triorganozinnbromid **8** von 0.0868 a.u. berechnet wurde, wurde bei dem Zinniodid **7** kein Ladungstransfer festgestellt werden. Der fehlende Ladungstransfer deutet auf einen hohen ionischen Charakter der O→Sn Koordination hin. Weiter wurde gezeigt,

dass die am Zinnatom lokalisierte positive Ladung in Richtung des Iodids **7** (2,213 **9**; 2,155 **8**; 2,088 **7**) abnimmt. Daraus folgt, dass die Elektrophilie in Richtung der schweren Halogene zunimmt.

2.1.4 Organozinnhalogenide

2.1.4.1 Organozinnhalogenide des Typs $\text{FcP}(\text{O})(\text{O-}i\text{Pr})_2\text{SnPh}_{3-n}\text{X}_n$

Wie in Abschnitt 4 beschrieben wird, ist es möglich, den Halogenierungsgrad bei der Reaktion von Phenylzinnverbindungen mit Halogenen über die Stöchiometrie zu steuern (Schema 6).^[137] Da die Reaktivität mit zunehmendem Halogenierungsgrad abnimmt, werden zur Darstellung der Trihalogenide drastische Reaktionsbedingungen, wie z.B. erhöhte Temperatur und lange Reaktionszeiten, benötigt.



Schema 6: Darstellung von Zinnhalogeniden des Typs $\text{FcP}(\text{O})(\text{O-}i\text{Pr})_2\text{SnPh}_{3-n}\text{X}_n$

Als besonders problematisch stellte sich die Synthese des Diorganozinniodids **11** heraus. Die Iodzugabe musste über einen Zeitraum von 10 Tagen in sehr kleinen Portionen erfolgen, da sonst ein Gemisch aus Di- und Trihalogeniden entsteht. Die Darstellung der Verbindung **12** erwies sich hingegen als unproblematisch, durch einen Überschuss Iod konnte Organozinntriiodid **12** nach einer Reaktionszeit von 24 Std. mit einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Verbindung **11** ist ein orangener

Feststoff der in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus THF und *n*-Hexan erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 30,7 ppm mit einer ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante von 69 Hz. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei -386 ppm auf, die Kopplungskonstante beträgt 71 Hz. Das Zinntriiodid wurde als roter Feststoff isoliert, welcher in Diethylether mäßig, aber in THF und Dichlormethan gut löslich ist. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames abdampfen eines Lösungsmittelgemisches aus THF und *n*-Hexan erhalten. Das ^{31}P -NMR-Experiment zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 30,3 ppm, das Singulett weist Zinnsateliten mit einer Kopplung von 96 Hz auf. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei -710 ppm, die Halbwertsbreite beträgt $W_{1/2} = 102$ Hz. Die NMR-Daten der Zinniodide **7**, **11** und **12** sind in Tabelle 15 gegenüber gestellt.

Tabelle 15: ^{31}P und ^{119}Sn -NMR Daten der Organozinniodide **7**, **11** und **12**

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ /ppm	$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ /Hz	$\delta^{119}\text{Sn}$ /ppm	$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ /Hz
7	31,6	52	- 160	54
11	30,7	69	- 386	71
12	30,3	96	- 710	-

Die Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -Signale ist durch die zunehmende Lewisacidität des Zinnatoms bedingt. Weiter lässt sich aus den Kopplungskonstanten ableiten, dass die Sn-O-Wechselwirkung vom Monoiodid **7** zum Triiodid **12** zunimmt.

Das Bromderivat **13** konnte nicht analysenrein isoliert werden. Während die Reaktion von **5** mit einem Äquivalent Br_2 die Monobromverbindung **8** mit einer Ausbeute von 90 % ergab, wurde bei der Reaktion mit 2 Äquivalenten Brom ein Produktgemisch erhalten. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt drei Signale (Abb.20).

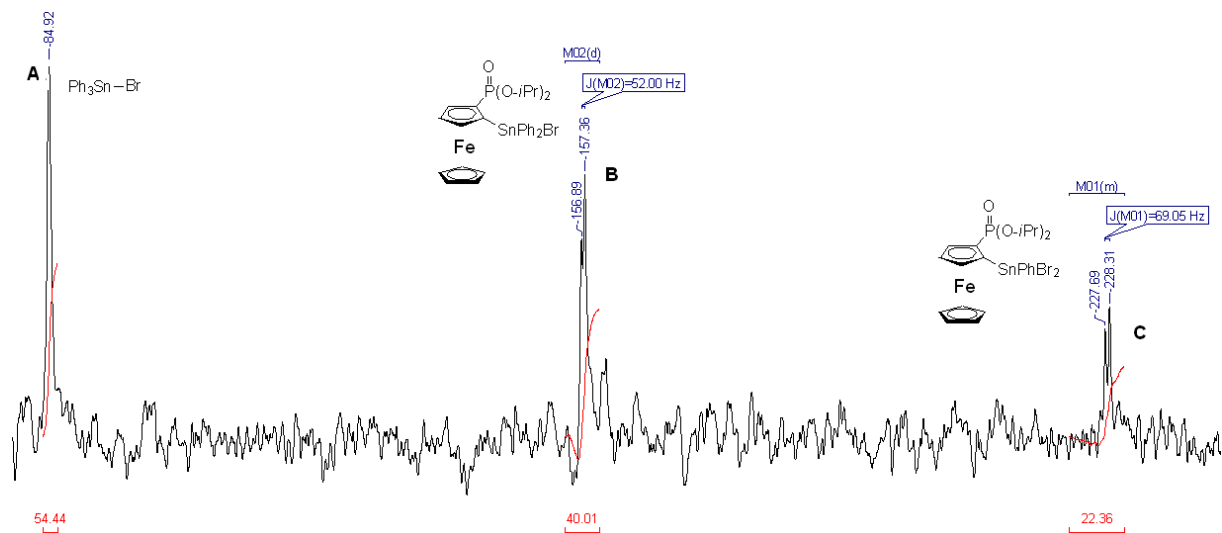


Abb. 20: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Reaktion von **5** mit zwei Äquivalenten Brom

Die chemische Verschiebung von Signal **A** stimmt mit der von Triphenylzinnbromid überein.^[132] Signal **B** kann der Monobromverbindung $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{Br}$ **8** zugeordnet werden, die chemische Verschiebung und auch die ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante stimmen überein (vgl. Abschnitt 4.1). Aufgrund der chemischen Verschiebung von -227 ppm und der ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante von 69 Hz wird das Dublett **C** dem gewünschtem Produkt $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPhBr}_2$ **13** zugeordnet. Die Verschiebung zu tiefem Feld und die größere Kopplungskonstante gegenüber **8** stehen mit den Ergebnissen der Iodverbindungen **7**, **11** und **12** im Einklang.

2.1.4.2 Molekülstrukturen der Verbindung **12**

Die Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 21 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 16 und 17 zusammengefasst.

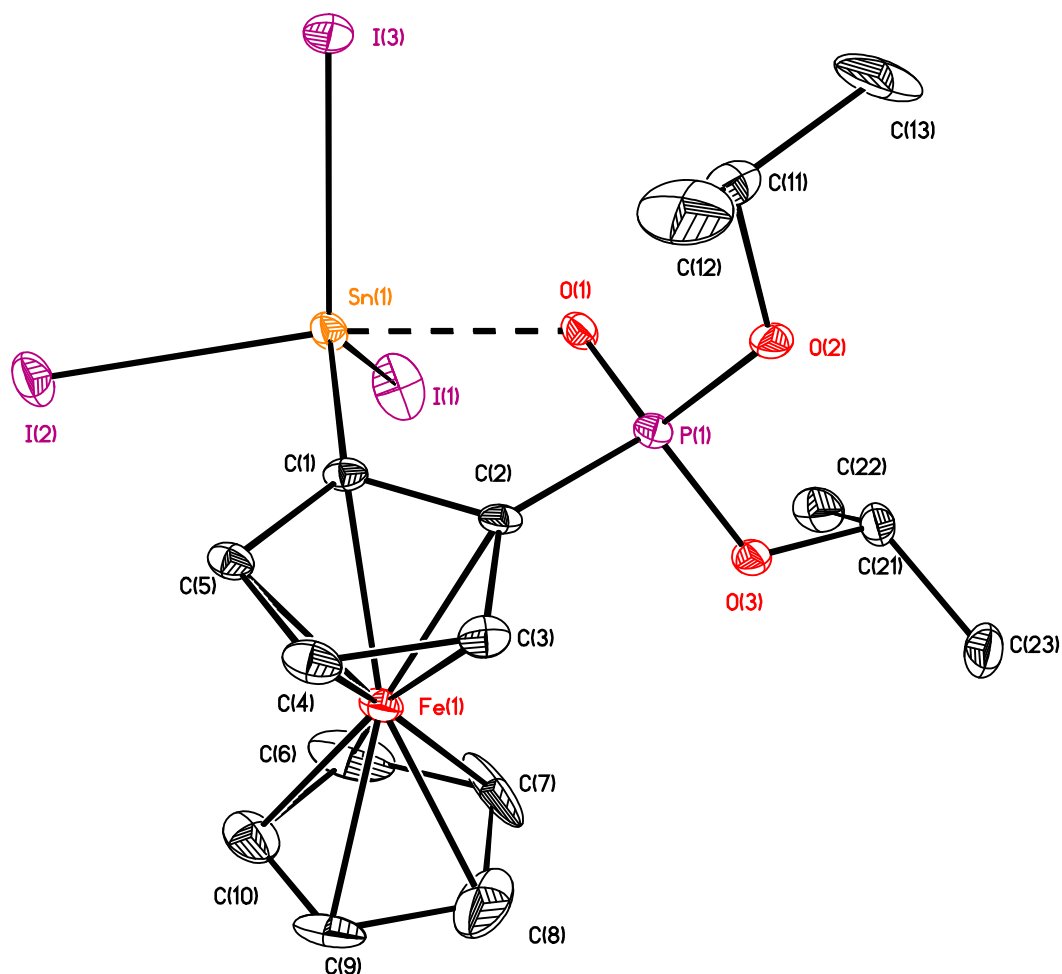


Abb. 21: Molekülstruktur des Organozintriiodids **12**

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **12**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,749(5)	Sn(1) – C(1)	2,107(5)
P(1) – O(1)	1,498(3)	Sn(1) – I(1)	2,7111 (6)
P(1) – O(2)	1,560(3)	Sn(1) – I(2)	2,7748(5)
P(1) – O(3)	1,551(3)	Sn(1) – I(3)	2,6889(5)
		Sn(1) – O(1)	2,288(3)

Tab. 17: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **12**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – I(1)	129,02(13)	O(1) - P(1) – O(3)	112,6(3)
C(1) - Sn(1) – I(2)	94,69(14)	O(1) - P(1) – O(2)	115,8(3)
C(1) - Sn(1) – I(3)	118,32(13)	O(3) - P(1) – O(2)	102,7(3)
I(1) - Sn(1) – I(2)	94,996(18)	O(1) - P(1) – C(2)	107,8(4)
I(1) - Sn(1) – I(3)	108,925(19)	O(3) - P(1) – C(2)	109,7 (4)
I(2) - Sn(1) – I(3)	100,060(17)	O(2) - P(1) – C(2)	108,1(4)

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff – und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 102,8(2)° und 115,8(2)°. Der durchschnittliche P-O-Abstand beträgt 1,556(3) Å, die Länge der P-O-Doppelbindung ist mit 1,498(3) Å die kürzeste in der Reihe der Organozinniodiden. Auch der P-C_{cp}-Abstand ist der kürzeste in der Reihe und beträgt 1,749(5) Å. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal von drei Iodatomen, einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom umgeben. Die äquatorialen Bindungswinkel liegen zwischen 108,9(2)° und 129,6(1)°, der axiale O-Sn-I-Winkel beträgt 171,0(1)°. Die geometrische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 67,1^\circ$ bestimmt. Der durchschnittliche Sn-I_{äq}-Abstand beträgt 2,7(11) Å und liegt im Bereich vergleichbarer Verbindungen (Ph₃SnI, d_{Sn-I} = 2,7081(6) Å). Der Abstand zum axialen Iodatom ist mit 2,775(5) Å hingegen signifikant länger. Die Verlängerung der Sn-I_{ax}-Bindung ist durch die Koordination des Sauerstoffes bedingt. Aufgrund der höheren Lewisacidität ist die Bindung kürzer als im Triorganozinniodid **7**. Der Abstand zwischen dem koordinierenden Sauerstoffatom und dem Zinnatom beträgt 2,288(3) Å und ist damit der kürzeste in dieser Verbindungsklasse. Das Sn-Atom ist um 0,2727 Å aus der von C(1)-I(1)-I(3) aufgespannten trigonalen Ebene in Richtung des axialen Iodatoms ausgelenkt.

2.1.4.3 DFT-Rechnungen zu der Verbindung **12**

Mittels einer *natural bond* Analyse der Verbindung **12** wurde der Ladungstransfer zwischen dem koordinierendem Sauerstoffatom und dem Zinnatom berechnet. Weiter wurden die NBO-Ladungen bestimmt. Die Gegenüberstellung der berechneten Geometrien mit den aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen zeigt eine gute Übereinstimmung (Tab18).

Tab. 18: Vergleich der experimentellen und berechneten Werte

	C(1)-Sn(1)	Sn(1)-O(1)	Sn(1)-I	I-Sn(1)-C(1)	O(1)-Sn(1)-C(1)
X-ray	2,107(5)	2,288(3)	2,711(6); 2,775(5); 2,689(5)	118,32(1); 129,02(1); 94,69(1)	79,52(2)
DFT	2,135	2,221	2,793; 2,802; 2,880	116,2; 125,9; 95,4	80,28

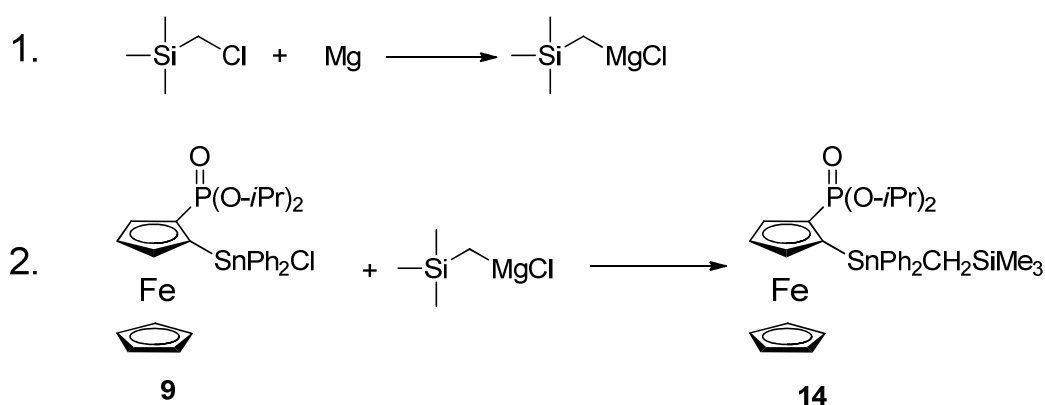
Die am Zinnatom lokalisierte positive Ladung beträgt 1.4 und ist gegenüber den Monohalogenverbindungen **7** – **9** deutlich geringer. Der Ladungstransfer vom Phosphor gebundenem Sauerstoff zum Zinnatom ist mit 0,1049 a.u. deutlich höher als bei den entsprechenden Verbindungen **7** - **9**. Während in die Sn-C-Bindung eine Ladung von 0,0246 a.u. transferiert wird, entfallen auf jede Sn-I-Bindung 0,201 a.u.

2.1.5 Darstellung von $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnI}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ **14**

Das Tetraorganostannan **14** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen synthetisiert werden. Zuerst wurde eine Grignardreaktion durchgeführt. Die Reaktion zwischen dem lithiierten Liganden **1a** und $\text{FSnPh}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ stellt die zweite Möglichkeit dar.

2.1.5.1 Darstellung von **14** mittels Grignardreaktion

Im ersten Reaktionsschritt wird das Grignardreagenz $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ hergestellt. Die daraus resultierende Grignardlösung wird im zweiten Teil der Reaktion zu einer Lösung des Triorganozinnchlorids **9** in THF getropft (Schema 7).

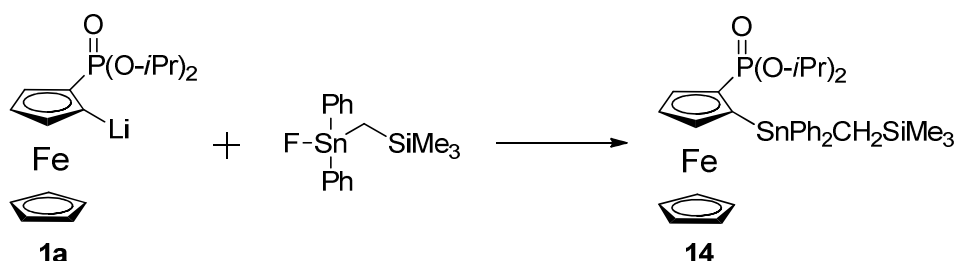


Schema 7: Darstellung von **14** mittels Grignardreaktion

Nach Zugabe des Grignardreagenzes zum Triorganozinnchlorid **9** wurde der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie wurde **14** mit einer Ausbeute von 5 % erhalten.

2.1.5.2 Darstellung durch Metallierung-Metathese-Reaktion

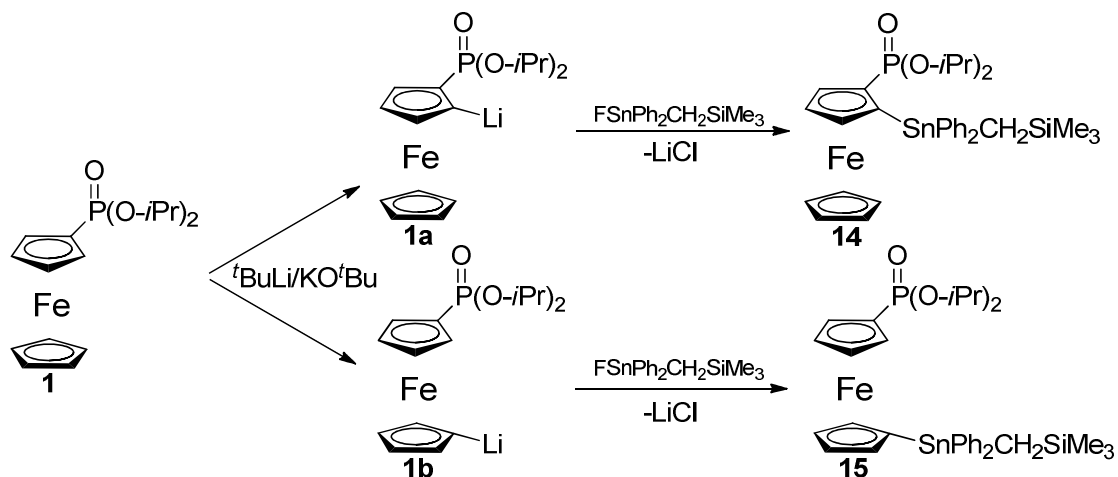
Durch die Reaktion der lithiierten Verbindung **1a** mit $\text{FSnPh}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ wurde das Tetraorganostannan **14** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 8).



Schema 8: Darstellung durch Metallierungs-Metathese-Reaktionssequenz

Der Einsatz eines Organozinnfluorids hat einen entscheidenden Vorteil gegenüber dem entsprechenden Chlorid. Die Differenz der Bildungsenthalpien von LiF (-612,5 kJ/mol)^[144] und LiCl (-408,5 kJ/mol)^[144] ist deutlich höher als die Differenz der Bildungsenthalpien der Sn-F -Bindung (-158 kJ/mol)^[145] und der Sn-Cl -Bindung (-81,1 kJ/mol).^[145] Dadurch wird die thermodynamische Triebkraft der Reaktion deutlich erhöht. Die Darstellung des lithiierten Liganden **1a** erfolgte durch die Reaktion von **1** mit $\text{tBuLi/KO}^t\text{Bu}$ (s.o.). Nach Säulenchromatographie erhält man **14** als orangefarbenen Feststoff, der in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, THF oder Diethylether gut löslich ist. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 26,6 ppm und einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 4,9 Hz. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung beträgt 2,8 ppm, das Singulett weist ^{119}Sn -Satteliten auf mit einer ^{29}Si - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 20,3 Hz. Das Dublett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum besitzt eine chemische Verschiebung von -71,6 ppm, die ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante beträgt 5,5 Hz. Neben dem gewünschten Produkt konnte durch Säulenchromatographie eine zweite Fraktion gewonnen werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 24,2 ppm, welches keine Kopplungen aufweist. Das ^{29}Si - und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigen jeweils ein Singulett bei 3,1 (^{29}Si) bzw. -67 (^{119}Sn) ppm. Die ^{29}Si und ^{119}Sn chemischen Verschiebungen sind mit denen des Tetraorganostannans **14** (s.o.) ähnlich. Das Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum ist aber um 2,4 ppm gegenüber **14** zum Hohenfeld

verschoben und liegt in dem Bereich des Liganden **1** (23,5 ppm). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde kein Signal für einen unsubstituierten Cyclopentadienring detektiert. Die Ergebnisse der NMR-Experimente deuten auf die Bildung des Tetraorganostannans **15** (Schema 9) hin.

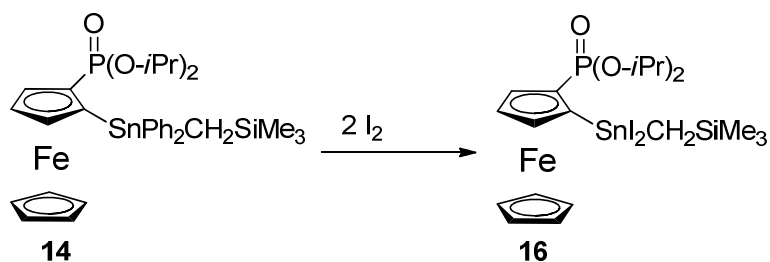


Schema 9: Lithierung von **1** an verschiedenen Positionen mit Folgereaktion

Folglich wird zu einem geringen Maß auch der unsubstituierte Cyclopentadienring lithiiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **15** konnten nicht erhalten werden. Verbindung **15** wurde als dunkel orangener Feststoff isoliert, der in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Dichlormethan oder Diethylether mäßig löslich ist.

2.1.5.3 Darstellung von $\text{FcP(O)(O-}i\text{Pr)}_2\text{SnI}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ **16**

Durch die Reaktion des Tetraorganostannans **14** mit zwei Äquivalenten Iod konnte das Diorganozinndiidiodid **16** in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 10).



Schema 10: Darstellung des Organozinndiidiodids **16**

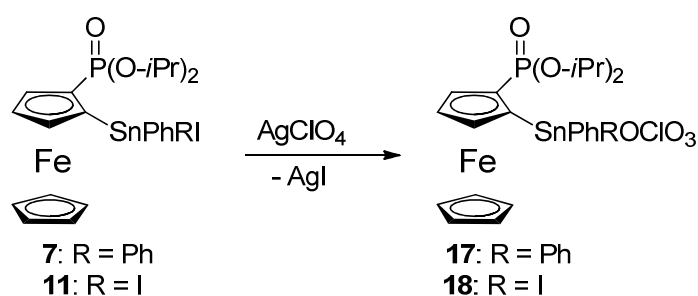
Verbindung **16** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung als orangener Feststoff erhalten, der in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Diethylether oder THF löslich ist. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 30,5 ppm und einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 76 Hz. Die Tieffeldverschiebung weist auf eine stärkere Entschirmung des Phosphoratoms durch das Donoratom hin. Zusammen mit der deutlich höheren Kopplungskonstante lässt sich vermuten, dass eine stärkere O \rightarrow Sn-Wechselwirkung vorliegt. Verbindung **16** zeigt eine ^{29}Si -chemische Verschiebung von 3,7 ppm. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei – 345 ppm mit einer ^{31}P - $^{119/117}\text{Sn}$ Kopplungskonstante von 76 Hz auf. Die ^{31}P und die ^{119}Sn chemischen Verschiebungen sind mit denen des Organozinndiiodids **11** vergleichbar.

2.1.6 Organozinn(IV)perchlorate

Neben der Hydridabstraktion von Organozinnhydriden durch Tritylperchlorat ist die Reaktion von Organozinnhalogeniden mit Silberperchlorat eine gängige Methode zur Darstellung von Organozinnperchloraten. Die Reaktion wurde von WANNAGAT ursprünglich zur Synthese von Triorganosiliciumperchloraten verwendet.^[146]

2.1.6.1 Darstellung von $\text{FcP(O)(O-}i\text{Pr)}_2\text{SnPh}_2(\text{ClO}_4)$ **17** und $\text{FcP(O)(O-}i\text{Pr)}_2\text{SnPhI}(\text{ClO}_4)$ **18**

Zur Darstellung der Zinnperchlorate **17** und **18** wurden die entsprechenden Organozinnhalogenide mit einem äquivalent Silberperchlorat umgesetzt (Schema 11).



Schema 11: Darstellung der Organozinnperchlorate **17** und **18**

Hierzu wird das Silberperchlorat langsam unter Lichtausschluss zu dem gelösten Organozinnhalogenid gegeben. Die Bildung von schwerlöslichem Silberiodid ist die Triebkraft der Reaktion. Ein weiterer Vorteil der Reaktion ist, dass das schwerlösliche Silbersalz durch Filtration aus der Reaktion entfernt werden kann und somit eine weitere Reinigung überflüssig ist. Die Zinnperchlorate **17** und **18** werden als orangene Feststoffe isoliert, welche gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Acetonitril oder Diethylether löslich sind. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **17** und **18** konnten durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden (vgl. Abschnitt 8.2 und 8.3). Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Organozinnperchlorats **17** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 37,3 ppm mit einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 74 Hz. Das ^{119}Sn -NMR-

Spektrum weist ein Dublett bei -171 ppm mit einer Kopplungskonstante von 74 Hz auf. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist gegenüber dem Eduktsignal ($30,7$ ppm) zum tiefen Feld verschoben. Das Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum hingegen ist zum hohen Feld verschoben.

Die ^{31}P -chemische Verschiebung der Verbindung **18** beträgt $35,9$ ppm, die ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante 98 Hz. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von -357 ppm und einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 94 Hz.

2.1.6.2 Molekülstruktur des Organozinnperchlorats **17**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan bei 5 °C. Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 22 abgebildet und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 19 und 20 zusammengefasst.

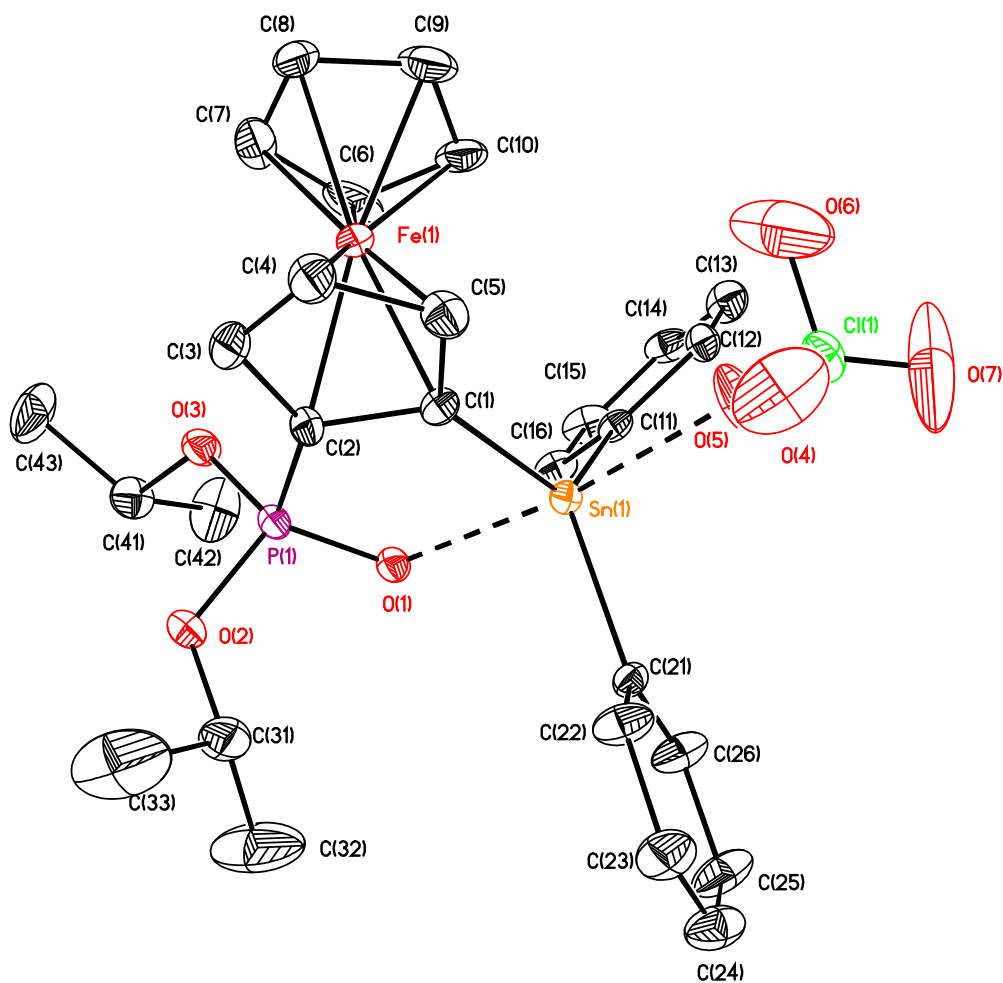


Abb. 22: Molekülstruktur des Perchlorats 17

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 17

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,733(5)	Sn(1) – C(1)	2,101(5)
P(1) – O(1)	1,502(3)	Sn(1) – C(11)	2,136(4)
P(1) – O(2)	1,547(4)	Sn(1) – C(21)	2,117(5)
P(1) – O(3)	1,554(3)	Sn(1) – O(1)	2,214(3)
		Sn(1) – O(5)	2,283(4)

Tab. 20: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **17**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	124,33(17)	O(1) - P(1) – O(3)	115,3(2)
C(1) - Sn(1) – C(21)	115,83(19)	O(1) - P(1) – O(2)	112,8(2)
C(1) - Sn(1) – O(5)	92,27(18)	O(3) - P(1) – O(2)	103,4(2)
C(11) - Sn(1) – C(21)	119,73(18)	O(1) - P(1) – C(2)	105,6(2)
C(11) - Sn(1) – O(5)	88,47(19)	O(3) - P(1) – C(2)	108,1(2)
C(21) - Sn(1) – O(5)	92,8(2)	O(2) - P(1) – C(2)	111,8(2)

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 103,4(2)° bis 115,3(2)°. Der durchschnittliche P-O-Abstand beträgt 1,551(4) Å und ist damit gegenüber dem Edukt **7** verkürzt. Die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung ist 1,733(5) Å lang und somit auch kürzer als in Verbindung **7**. Die Länge der P=O-Doppelbindung beträgt 1,502(3) Å und ist größer als in dem Triorganozinniodid **7**. Die Verlängerung der P-O-Doppelbindung bzw. die Verkürzung der restlichen Bindungen weisen auf eine stärkere Koordination des Donorsauerstoffatoms hin, was im Einklang mit den NMR-Experimenten steht. Der Vergleich der P=O-Sn-Abstände bestätigt die stärkere Koordination, so beträgt der Abstand im Zinnkation **17** 2,214(3) Å und ist somit deutlich kürzer als in Verbindung **7** (2,409(6) Å). Das Zinnatom ist trigonal bipyramidal von drei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die axialen Positionen werden von dem koordinierenden Sauerstoffatom des Phosphonsäureesters und dem Sauerstoffatom des Perchloratanions besetzt. Die äquatorialen Positionen nehmen die Kohlenstoffatome ein. Die chemische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 86,4^\circ$ bestimmt und kommt somit dem Wert für eine ideale trigonale Bipyramide ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90^\circ$) sehr nahe. Die äquatorialen Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 115,8(2)° und 124,3(2)° und die axialen Bindungswinkel in einem Bereich von 88,5(2) und 92,8(2). Der P-C_{CP}-Abstand beträgt 2,101(5) Å und ist deutlich kürzer als im Edukt **7**. Er liegt aber im Bereich der Organozinnmonohalogeniden **8** und **9**, sowie des Organozinntriiodids **12**. Der durchschnittliche Sn-C_{Ph}-Abstand hingegen ist mit 2,157(5) Å etwas länger als in den Organozinnmonohalogeniden **7** – **9**. Das Zinnatom ist aus einer von C(1), C(11) und C(21) aufgespannten Ebene um 0,0405(3) Å in Richtung des Perchlorats ausgelenkt. Die Abstände des Zinnatoms zu den koordinierenden Sauerstoffatomen sind

einander ähnlich, der Sn-O=P Abstand beträgt 2,214(3) Å, der Abstand zum Perchloratsauerstoff ist mit 2,283(4) Å etwas länger. Beide liegen deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien (3,7 Å)^[133], folglich handelt es sich hier um eine starke Koordination.

8.1.2.3 Molekülstruktur des Zinnerchlorats **18**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan bei 5 °C. Verbindung **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gegensatz zu Verbindung **17** ist das Zinnatom (Sn1) ein stereogenes Zentrum. Zusammen mit der planaren Chiralität stellt Verbindung **18** ein Diastereomer dar. Die Konfiguration wurde zu S_P -R bestimmt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 23 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengefasst.

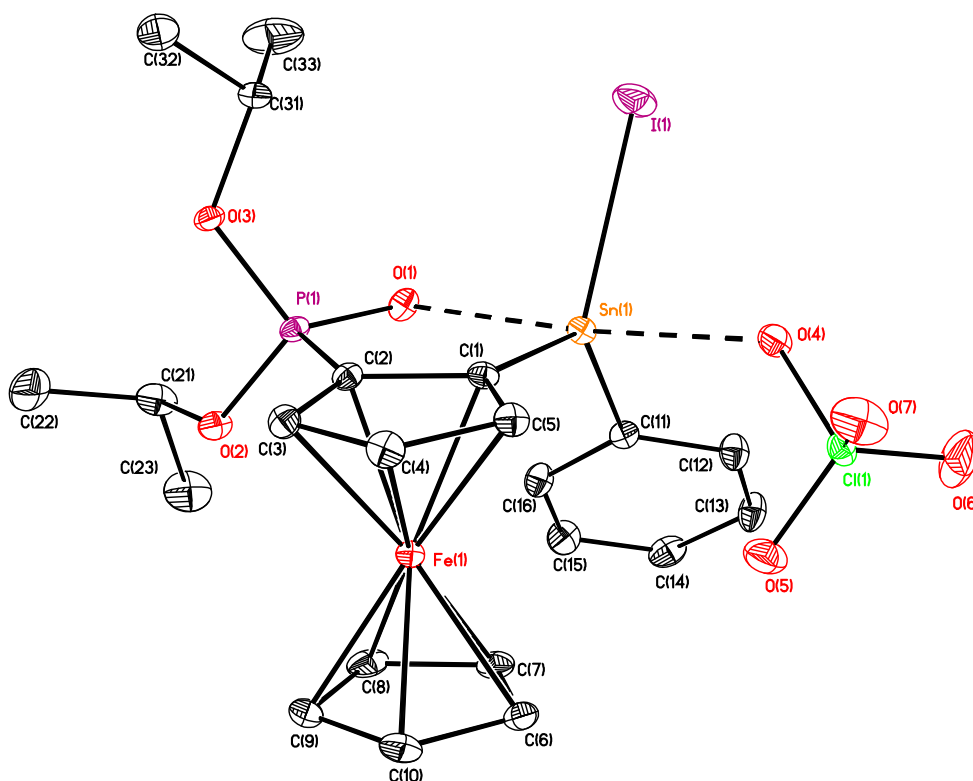


Abb. 23: Molekülstruktur des Zinnerchlorats **18**

Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **18**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,745(3)	Sn(1) – C(1)	2,099(3)
P(1) – O(1)	1,502(2)	Sn(1) – C(11)	2,113(3)
P(1) – O(2)	1,547(2)	Sn(1) – I(1)	2,6825(3)
P(1) – O(3)	1,553(2)	Sn(1) – O(1)	2,203(2)
		Sn(1) - O(4)	2,273(2)

Tab. 22: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **18**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	129,77(11)	O(1) - P(1) – O(3)	112,57(12)
C(1) - Sn(1) – I(1)	115,58(8)	O(1) - P(1) – O(2)	114,36(12)
C(1) - Sn(1) – O(1)	82,18(10)	O(3) - P(1) – O(2)	103,16(12)
C(11) - Sn(1) – I(1)	114,40(8)	O(1) - P(1) – C(2)	105,31(13)
C(11) - Sn(1) – O(4)	93,59(10)	O(3) - P(1) – C(2)	111,95(13)
I(1) - Sn(1) – O(4)	83,85(6)	O(2) - P(1) – C(2)	109,66(13)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 103,16(12)° und 114,36(12)°. Der durchschnittliche P-O-Abstand liegt bei 1,550(2) Å und hat somit fast den gleichen Wert wie das Zinnerchlorat **17** mit 1,551(4) Å. Die P-C_{cp}-Bindungslänge beträgt 1,745(3) Å und ist somit gegenüber Verbindung **17** (1,733(5) Å) verlängert. Auch die Länge der P=O-Doppelbindung ist mit 1,502(2) Å identisch mit dem Abstand in Verbindung **17**. Allerdings ist der Abstand zwischen dem koordinierendem Sauerstoffatom O(1) und dem Zinnatom mit 2,203(2) Å gegenüber dem Zinnerchlorat **17** (2,214(2) Å) weiter verkürzt und ist der kürzeste gefundene Abstand der bisher beschriebenen Verbindungen. Die stärkere Koordination spiegelt sich auch in den Ergebnissen der NMR-Experimente wieder. So weist Verbindung **18** die größten ³¹P – ^{117/119}Sn Kopplungskonstanten (98 Hz) auf. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal bipyramidal von zwei Kohlenstoff-, zwei Sauerstoff- und einem Iodatom umgeben. Die äquatorialen Positionen werden von den Kohlenstoffatomen C(1) und C(11), sowie vom Iodatom I(1) besetzt, auf den axialen Positionen befinden sich die beiden koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(4). Die Berechnung der geometrischen Güte nach Dräger^[134-136] liefert einen Wert von ΔΣ(ϑ) = 86,0°, der das Koordinationspolyeder um das Sn-Atom als eine nahezu

ideale trigonale Bipyramide beschreibt. Die Auslenkung des Sn-Atoms aus der von C(1), C(11) und I(1) aufgespannten trigonalen Ebene beträgt 0,0644(2) Å in Richtung des axialen Sauerstoffatoms O(4). Die Auslenkung ist gegenüber Verbindung **17** etwas stärker. Wie bereits oben erwähnt beträgt der Abstand des koordinierenden Phosphatsauerstoffes und des Zinnatoms 2,203(2) Å. Der Abstand des zweiten koordinierenden Sauerstoffatoms O(4) und des Sn-Atoms ist mit 2,273(2) Å um 0,01 Å kürzer als in Verbindung **17**.

2.1.6.4 DFT-Rrechnungen zur Verbindung **17**

Der Vergleich der berechneten Geometrien aus der *natural Bond* Analyse und den Werten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigen, dass die berechneten Werte gut mit den Gemessenen übereinstimmen (Tab 23).

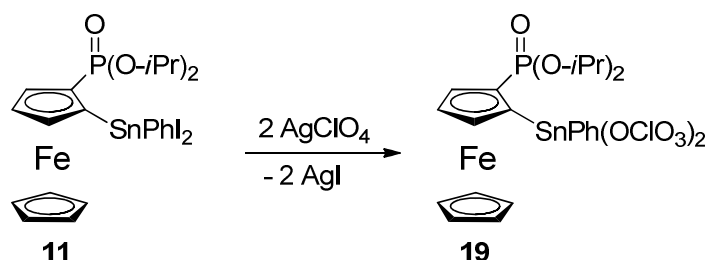
Tab. 23: Vergleich der experimentellen und berechneten Werte

	C(1)-Sn(1)	Sn(1)-O(1)	Sn(1)-O(4)	O(1)-Sn(1)-O(4)	C(11)-Sn(1)-C(21)
X-ray	2,101(5)	2,214(3)	2,283(4);	172,90(2);	119,73(2)
DFT	2,132	2,257	2,175	167,7	115,6

Die am Zinnatom lokalisierte Ladung beträgt 2.367 e⁻ und ist damit erwartungsgemäß höher als in den Halogenverbindungen **7** – **9** und **12**. Ein Ladungstransfer findet zwischen den zwei koordinierenden Sauerstoffatomen und dem Zinnatom statt. Der intramolekulare Ladungstransfer (P=O→Sn) ist deutlich höher und beträgt 0,078 a.u., der intermolekulare Ladungstransfer (Cl-O→Sn) beträgt dagegen 0,031 a.u.. Insgesamt beträgt der Ladungstransfer 0,109 a.u. und ist erwartungsgemäß größer als in den nicht ionogenen Verbindungen **7** - **9**.

2.1.6.5 Reaktion von **11** mit zwei äquivalenten Silberperchlorat

Nach der erfolgreichen Darstellung der Zinnerchlorate **17** und **18** war das nächste Ziel die Synthese eines Dikations. Die Reaktion des Diorganozinndiiodids **11** mit zwei äquivalenten Silberperchlorat sollte gemäß Schema 12 zu dem gewünschten Dikation **19** führen.



Schema 12: Reaktionsschema zur Darstellung des Dikations **19**

Anders als für die Verbindungen **17** und **18** beschrieben, wurde hier das Silberperchlorat in gelöster Form zu dem Diorganozinndiiodid **11** gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde als orangefarbene Kristalle erhalten, welche in gängigen organischen Lösungsmitteln wie z.B. THF oder Acetonitril löslich sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist Signale mit einer chemischen Verschiebung von 29,7 und 33,3 ppm im Verhältnis 1 : 1 auf. Verglichen mit den vorher beschriebenen Zinnkationen, sind die Signale ins Hochfeld verschoben. Dieses Ergebnis legt nahe, dass das Phosphoratom nicht so stark entschirmt wird, wie es erwartet wurde.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei der isolierten Verbindung nicht um das gewünschte Zinnerchlorat **19** handelte, sondern um das Folgeprodukt **20** (Abb.24).

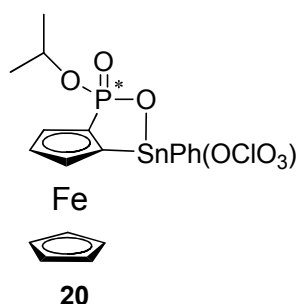
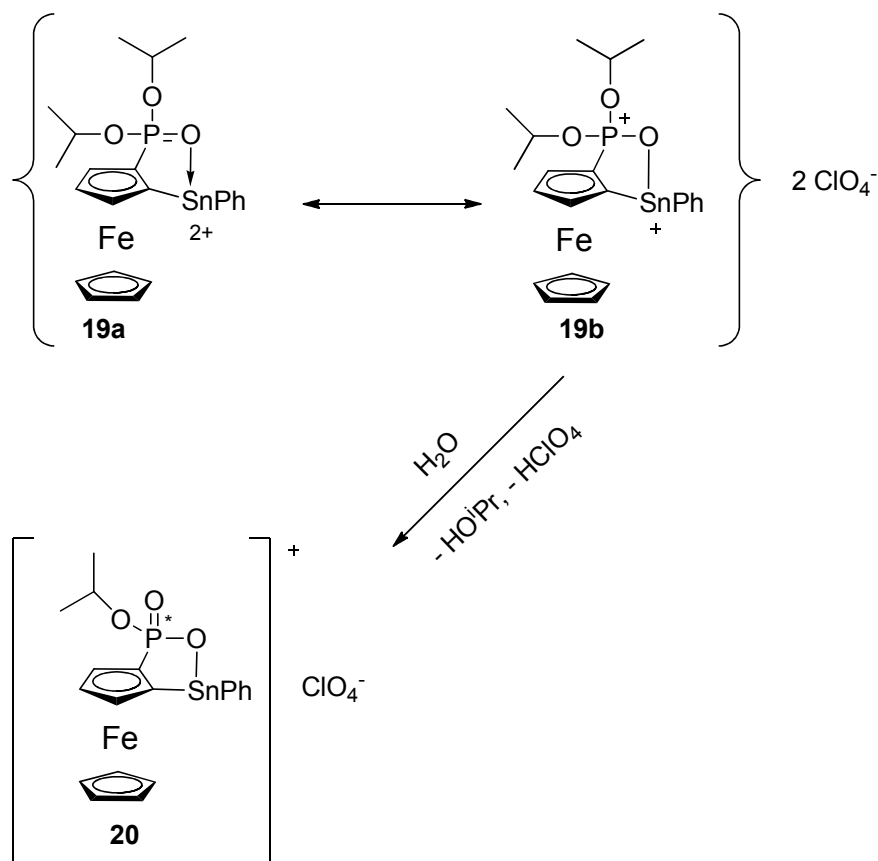


Abb. 24: Isoliertes Organostannolperchlorat **20**

Im ersten Schritt der Reaktion wurde vermutlich das Organozinnperchlorat **19** gebildet. Aufgrund der Reaktion mit einem Molekül Wasser kommt es gemäß Schema 13 zu der Bildung des heterocyclischen Zinnperchlorats **20**.



Schema 13: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von Verbindung **20**

Das während der Reaktion gebildete Zinndikation **19** kann durch zwei unterschiedliche Grenzstrukturen beschrieben werden (**19a** und **19b**).^[199] Während in der Grenzformel **19a** beide positiven Ladungen am Zinnatom lokalisiert sind, befindet sich in **19b** je eine positive Ladung am Zinn- und am Phosphoratom. Durch den nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls am O-C Kohlenstoff kommt es zu der Bildung des Phosphastannolderivats **20**.

2.1.6.6 Molekülstruktur der Verbindung **20**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei

Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 24 dargestellt, zur besseren Übersichtlichkeit wurde das Hexanmolekül nicht abgebildet, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 24 und 25 zusammengefasst.

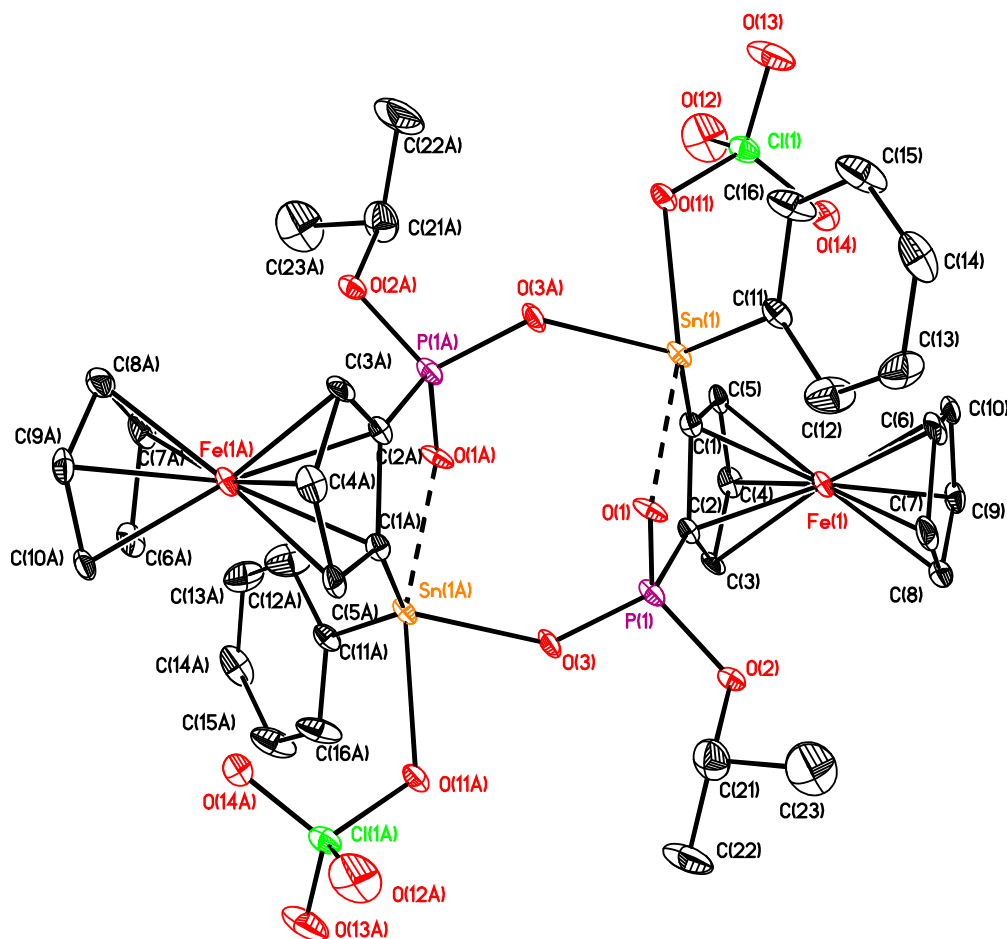


Abb. 25: Molekülstruktur des (S_P,S,S_P,S) - Organozinnerperchlorats²⁰

Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **20**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,766(4)	Sn(1) – C(1)	2,086(5)
P(1) – O(1)	1,524(3)	Sn(1) – C(11)	2,101(2)
P(1) – O(2)	1,561(4)	Sn(1) – O(1)	2,171(3)
P(1) – O(3)	1,532(3)	Sn(1) – O(3)	2,011(3)
		Sn(1) - O(11)	2,232(3)

Tab. 25: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **20**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	138,71(17)	O(1) - P(1) – O(3)	112,57(12)
O(1) - Sn(1) – O(11)	164,83(12)	O(1) - P(1) – O(2)	114,36(12)
C(1) - Sn(1) – O(1)	83,88(14)	O(3) - P(1) – O(2)	103,16(12)
C(11) - Sn(1) – O(1)	92,96(12)	O(1) - P(1) – C(2)	105,31(13)
C(11) - Sn(1) – O(11)	95,35(12)	O(3) - P(1) – C(2)	111,95(13)
C(1) - Sn(1) – O(11)	98,02(15)	O(2) - P(1) – C(2)	109,66(13)

Wie in Abb. 25 ersichtlich ist, kristallisiert die Verbindung **20** als Dimer. Dabei wird ein aus vier Sauerstoff-, zwei Phosphor und zwei Zinnatomen bestehender achtegliedriger Heterocyclus gebildet. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 104,9(3)° und 112,5(3)°. Der P-C(2) Abstand liegt mit 1,766(7) Å oberhalb der Werte der Zinnperchlorate **17** (1,733(5) Å) und **18** (1,745(3) Å). Auch der P(1)-O(1)-Abstand ist gegenüber den Verbindungen **17** und **18** mit 1,560(6) Å leicht verlängert. Die P-O_{Sn}-Bindungslänge beträgt 1,523(5) Å und ist fast identisch mit dem Wert für die P=O-Doppelbindungslänge von 1,529(5) Å. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die π -Bindung über die O=P-O-Bindungen delokalisiert ist. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal bipyramidal von drei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Die äquatorialen Positionen werden von den Kohlenstoffatomen und dem intermolekular koordinierenden Sauerstoffatom besetzt. Die axialen Positionen werden durch das koordinierende Sauerstoffatom des Perchlorats und durch das im Heterocyclus eingebundene Sauerstoffatom (O3) eingenommen. Die chemische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 88,9^\circ$ bestimmt und kommt somit dem Wert für eine ideale trigonale Bipyramide ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90^\circ$) sehr nahe. Die Auslenkung des Sn-Atoms aus der von C(1), C(11) und O(3') aufgespannten trigonalen Ebene beträgt 0,0626(6) Å in Richtung des koordinierenden Perchloratsauerstoffatoms. Der Sn-C_{CP}-Abstand beträgt 2,082(7) Å, der Sn-C_{Ph}-Abstand beträgt 2,104(4) Å. Beide Abstände sind jeweils die Kürzesten in dieser Verbindungsklasse. Die Sn-O-Bindungslänge im Phosphastannol Heterocyclus ist mit 2,167(5) Å etwas länger als der intramolekulare Sn-O-Abstand, welcher 2,015(5) Å beträgt. Der Abstand des Zinnatoms zum koordinierenden Sauerstoffatom des Perchloratanions ist mit 2,238(3) Å deutlich länger als die Abstände zwischen dem Zinnatom und den koordinierenden P=O-Sauerstoffatomen.

Im Vergleich mit den Verbindungen **17** und **18** ist dieser Abstand jedoch wesentlich verkürzt. Der Sn-Sn-Abstand im Dimer beträgt 4,9308(8) Å. Die Konformation des durch die Dimerisierung gebildeten achtgliedrigen Cycluses (Abb. 26) lässt sich am besten durch die Sesselkonformation des Cyclohexans beschreiben. Die Phosphoratome liegen hier oberhalb bzw. unterhalb der „Sitzfläche“.

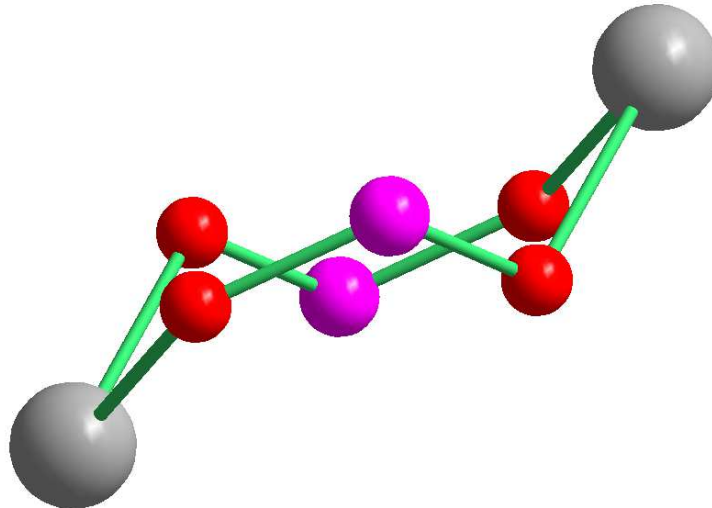
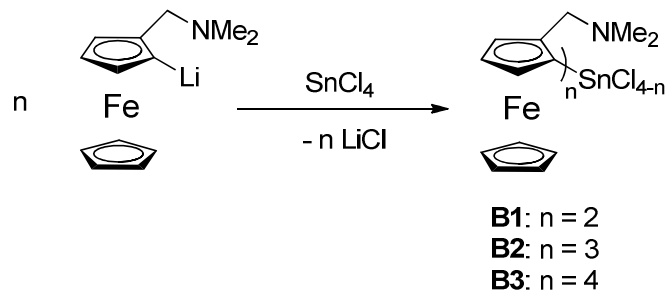


Abb. 26: Konformation des achtgliedrigen Rings des Zinnperchlorats **20**

2.1.7 Zinnverbrückte Bisferrocene

Eine Methode zur Darstellung metallverbrückter Ferrocenverbindungen ist die Reaktion von Lithioferrocen oder entsprechender Derivate mit Element Di-, Tri- oder Tetrahalogeniden. So konnten die metallverbrückten Ferrocene **B1**, **B2** und **B3** gemäß Schema 14 synthetisiert werden (Schema 14).^[198]



Schema 14: Darstellung zinnverbrückter Ferrocenverbindung

Zu der planaren Chiralität der 1,2-disubstituierten Ferroceneinheiten tritt bei den zinnverbrückten Bisferrocenen zusätzlich Stellungsisomerie auf. Die Ferroceneinheiten können *cis* oder *trans* zueinander stehen (Abb. 27).

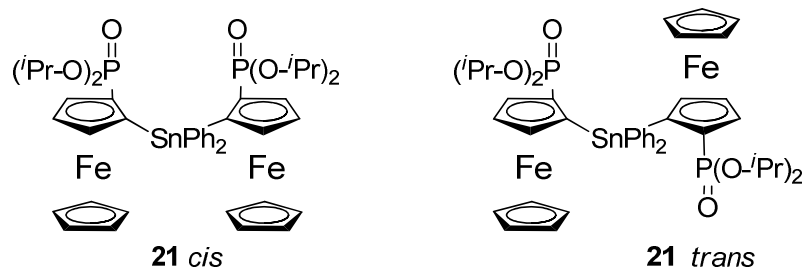
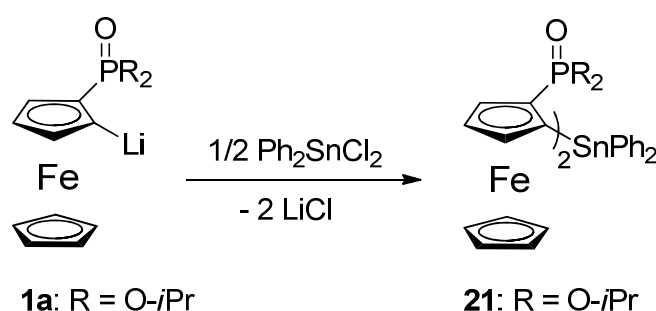


Abb. 27: Mögliche Stellungsisomere zinnverbrückter Bisferrocene

2.1.7.2 Darstellung des Tetraorganostannans **21**

Zur Darstellung des zinnverbrückten Ferrocenphosphorsäureisopropylesters **21** wurde der lithiierte Ligand **1a** mit Diphenyldichlorstannan in einem molaren Verhältnis von 2:1 umgesetzt (Schema 15).



Schema 15: Darstellung des zinnverbückten Bisferrocen **21**

Wie bei den Tetraorganostannanen **5** und **6** wird die lithiierte Spezies **1a** durch die Reaktion mit ^tBuLi/KO^tBu erzeugt. Nach einer Reaktionszeit von 6 Std. wird bei – 50 °C Diphenyldichlorstannan in zwei Portionen zu der Reaktionslösung gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Diethylether als Eluationsmittel wird Verbindung **21** als orangener Feststoff erhalten, welcher in organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF und Dichlormethan gut, in Toluol mäßig und in *n*-Hexan schlecht löslich ist. Obwohl mehrere Isomere der Verbindung **21** möglich sind, zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 26,7 ppm mit einer ³¹P-^{117/119}Sn Kopplungskonstante von 5 Hz. Die chemische Verschiebung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum beträgt – 94 ppm, die ³¹P-^{117/119}Sn Kopplungskonstante beträgt 5 Hz. Beide Signale sind gegenüber dem Tetraorganostannan **5** leicht zum tiefen Feld verschoben. Die kleinere Kopplungskonstante gegenüber Verbindung **5** ist ein Indiz für eine schwächere P=O→Sn Wechselwirkung.

2.1.7.2 Molekülstruktur der Verbindung **21**

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **21** konnten durch langsames Kristallisieren aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *n*-Hexan erhalten werden. Das Tetraorganostannan kristallisiert in der monoklinen

Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 28 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 26 und 27 zusammengefasst.

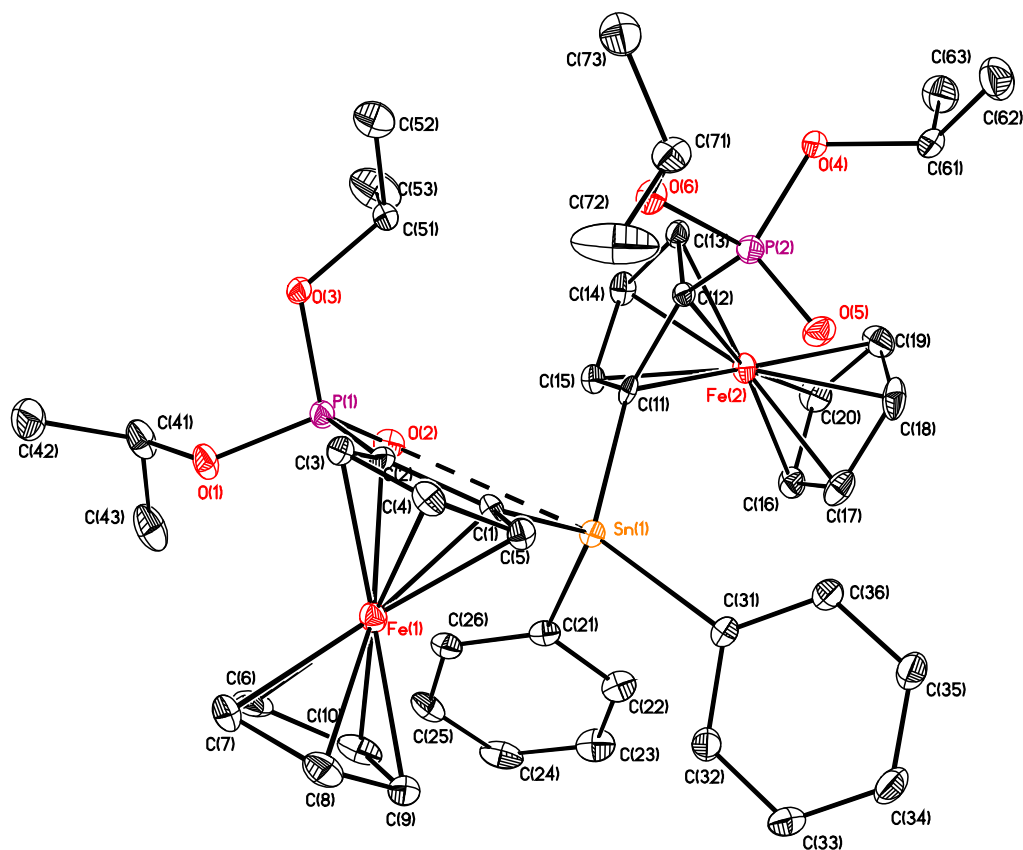


Abb. 28: Molekülstruktur des Tetraorganostannans **21**

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **21**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,771(3)	Sn(1) – C(1)	2,130(3)
P(1) – O(1)	1,568(2)	Sn(1) – C(11)	2,131(3)
P(1) – O(2)	1,467(2)	Sn(1) – C(21)	2,161(3)
P(1) – O(3)	1,576(2)	Sn(1) – C(31)	2,173(3)
		Sn(1) – O(2)	2,990(2)

Tab. 27: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **21**

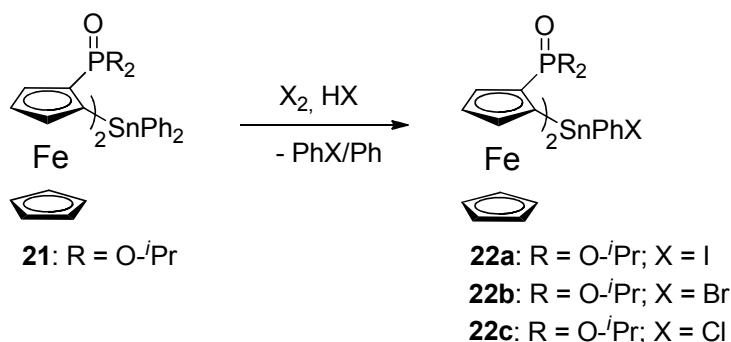
Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	110,93(10)	O(1) - P(1) – O(3)	101,60(10)
C(1) - Sn(1) – C(21)	121,56(10)	O(1) - P(1) – O(2)	116,41(11)
C(1) - Sn(1) – C(31)	101,63(10)	O(3) - P(1) – O(2)	113,53(11)
C(11) - Sn(1) – C(21)	105,70(10)	O(1) - P(1) – C(2)	105,25(11)
C(11) - Sn(1) – C(31)	118,69(10)	O(3) - P(1) – C(2)	108,92(12)
C(21) - Sn(1) – C(31)	98,60(10)	O(2) - P(1) – C(2)	110,43(12)

Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Bindungswinkel liegen für P(1) in einem Bereich von 101,6(1)° bis 116,41(11)° und für P(2) in einem Bereich von 101,11(11)° bis 116,77(12)° und sind somit gut miteinander vergleichbar. Auch die P-C-Abstände sind sehr ähnlich und betragen für P(1) 1,771(3) Å und für P(2) 1,774(3) Å. Die durchschnittlichen P-O-Bindungslängen betragen für P(1) 1,5723(19) Å, wobei der Wert für P(2) mit 1,5798(11) Å nur gering davon abweicht. Der P(1)-O(2)-Abstand von 1,4672(19) Å ist etwas kleiner als der P(2)-O(5)-Abstand (1,4711(19) Å). Das Zinnatom weist ein stark verzerrtes tetraedrisches Koordinationspolyeder auf und wird von vier Kohlenstoffatomen koordiniert. Die Tetraederwinkel betragen zwischen 98,6(1)° und 121,6(1)°. Die starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ist durch die schwache Koordination eines Sauerstoffatoms bedingt. Die Sn-C_{CP}-Abstände sind nahezu gleich und betragen 2,130(3) Å und 2,131(3) Å. Die Sn-C_{Ph}-Abstände unterscheiden sich hingegen deutlich, die Sn-C(21)-Bindungslänge beträgt 2,161(3) Å und ist kleiner als der Sn-C(31)-Abstand von 2,173(3) Å. Der größte Unterschied findet sich in den Abständen zwischen den Donoratomen O(2) und O(5) und dem Zinnatom wieder. Während der Abstand zwischen O(2) und Sn(1) mit 2,9901(20) Å kleiner ist als die Summe der van der Waals Radien (3,7 Å)^[133], ist der Sn(1)-O(5)-Abstand mit 3,9988(19) Å zu groß für eine Koordination. Folglich unterscheiden sich die Phosphoratome aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung mit dem Zinnatom deutlich voneinander. Allerdings zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum wie oben beschrieben nur ein Signal. Daraus lässt sich folgern, dass in Lösung die Koordination abwechselnd von O(2) und O(5) erfolgt oder nicht vorhanden ist. Die oben beschriebene starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist bedingt durch die P=O→Sn Wechselwirkung. Die Ferroceneinheiten stehen *cis*

zueinander und die planare Chiralität wurde für beide Ferroceneinheiten zu S bestimmt.

2.1.7.3 Reaktion von $[\text{FcP}(\text{O})(\text{O-}i\text{Pr})_2]_2\text{SnPh}_2$ mit I_2 , Br_2 und HCl

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wird, ist es möglich, Phenylgruppen in Phenylzinnverbindungen durch die Reaktion mit Halogenen zu substituieren. Demnach sollte die Darstellung des Triorganozinnhalogenids **22** durch die Reaktion von Verbindung **21** mit einem Äquivalent Iod, Brom oder HCl möglich sein (Schema 16).



Schema 16: Reaktionsschema zur Darstellung der Halogenderivate von **21**

2.1.7.4 Reaktion mit einem Äquivalent I_2

Die Reaktion wurde bei 0 °C in Dichlormethan durchgeführt, es wurde darauf geachtet, dass erst nach Entfärbung des Reaktionsgemisches eine erneute Iodzugabe erfolgt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Std. wurden das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene PhI bei vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand wurde ein roter Feststoff erhalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 29) des Rückstandes zeigt zwei Signale mit $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten, welche in einem integralen Verhältnis von ca. 1:1 zu einander stehen.

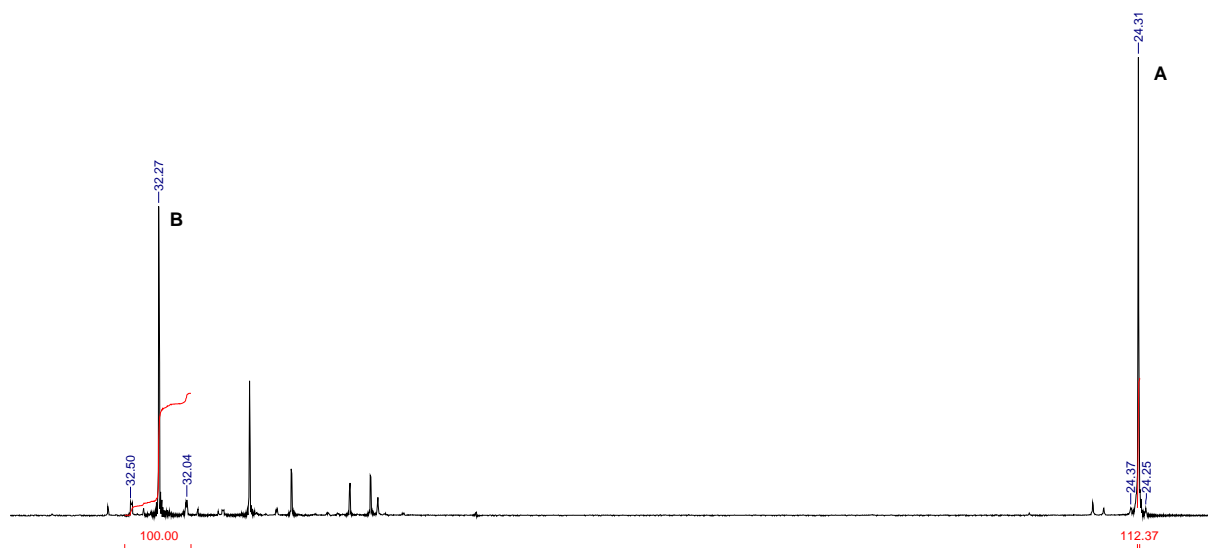


Abb. 29: ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes

Signal A kann aufgrund der chemischen Verschiebung (24,31 ppm) und der ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ Kopplungskonstante eindeutig dem Edukt **21** zugeordnet werden. Signal B weist eine chemische Verschiebung von 32,3 ppm auf und ist gegenüber A ins tiefe Feld verschoben. Die ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante beträgt 72 Hz. Die große Kopplungskonstante und die chemische Verschiebung sind ein Indiz für eine stärkere $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ Wechselwirkung verglichen mit dem Edukt **21**, was durch die Substitution einer Phenylgruppe durch ein Iodatome erklärt werden kann. Die Verbindungen konnten mittels Säulenchromatographie getrennt werden. Durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *n*-Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigte, dass es sich bei dem Produkt nicht um das gewünschte Triorganozinniodid **22a** handelt, sondern um das Salz **23** (Abb.30).

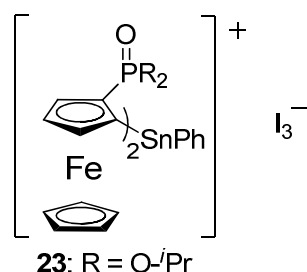
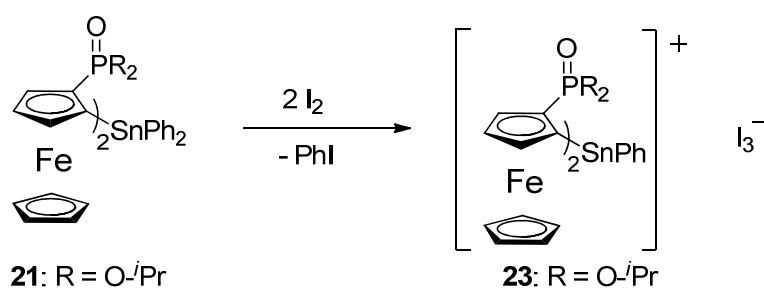


Abb.30: Verbindung **23**

2.1.7.5 Reaktion mit zwei Äquivalenten Iod

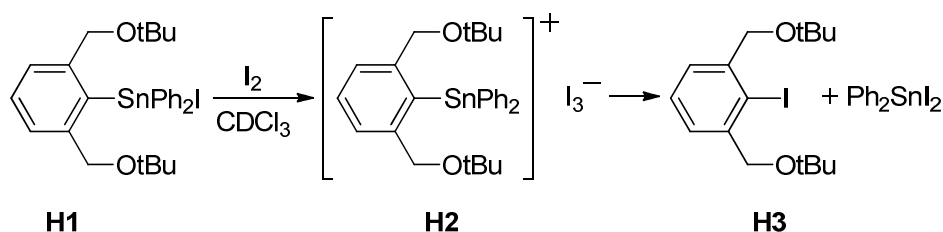
Da die Heterokern-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes der unter 10.1 beschriebenen Reaktion je zwei Signalsets mit gleicher Integration zeigt, welche dem Edukt **21** und dem Stannylumkation **23** zugeordnet werden konnten, wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten I₂ wiederholt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen sollte dann gemäß Schema 17 ausschließlich das Zinnkation **23** gebildet werden.



Schema 17: Synthese des Stannylumkations **23**

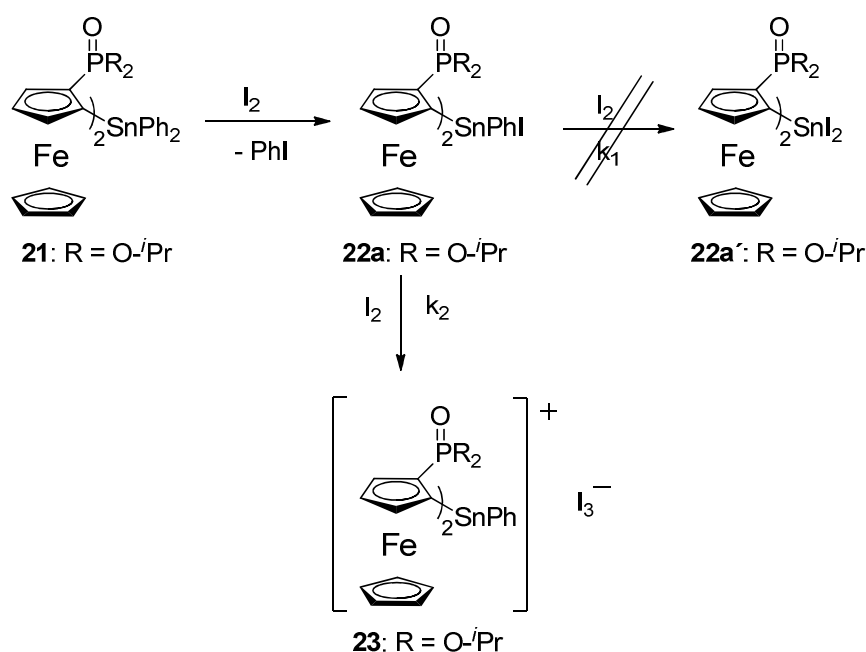
Die Verbindung **23** wurde durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Dichlormethan und *n*-Hexan analysenrein in quantitativer Ausbeute isoliert. Die Molekülstruktur wird in Kapitel 10.6 besprochen. Das Stannylumkation ist ein roter Feststoff, welcher in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan gut und in Diethylether oder THF mäßig löslich ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **23** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 36,1 ppm mit einer ³¹P-^{117/119}Sn-Kopplungskonstante von 72 Hz. Verglichen mit der Ausgangsverbindung **21**, ist das Signal in Richtung Tieffeld verschoben. Auch die Kopplungskonstante ist verglichen mit dem Edukt (5 Hz) deutlich größer. Die stärkere Entschirmung des Phosphoratoms und die große Kopplungskonstante weisen auf eine stärkere P=O→Sn-Wechselwirkung hin. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum weist ein Dublett bei einer Verschiebung von -154 ppm und einer ³¹P-¹¹⁹Sn Kopplungskonstante von 73 Hz auf und steht im Einklang mit den Ergebnissen des ³¹P-NMR-Experiments.

HOLEČEK *et al.* haben ebenfalls die Bildung eines Stannylumkations durch die Reaktion des hyperkoordinierten Organozinniodids **H1** mit elementarem Iod beobachtet (Schema 18).^[147]



Schema 18: Bildung und Zersetzung der kationischen Verbindung **H2**

Nach 30 min. ist die Reaktion abgeschlossen und das Kation **H2** wurde quantitativ gebildet. Obwohl Pinzettenligand-Metallbindungen für gewöhnlich durch die intramolekulare Koordination, in diesem Fall zwei O→Sn Wechselwirkungen, relativ stark sind^[148], kommt es zu einem Angriff des I₃⁻-Anions und zur Sn-C-Bindungsspaltung. Die Zersetzung wird von HOLEČEK^[147] als langsam beschrieben, als Produkte wurden der iodierte Ligand **H3** und Diphenylzinn-diiodid isoliert. Das Zinnkation **23** hingegen ist stabil. Auch nach zweimonatiger Lagerung an der Laborluft und Kristallisation aus wässrigen Lösungsmitteln konnten keine Zersetzungsprodukte detektiert werden. Ein möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Triorganostannylumkations **23** ist in Schema 19 dargestellt.



Schema 19: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von Verbindung **23**

Im ersten Schritt der Reaktion wird das Triorganozinniodid **22a** gebildet. Das Zinniodid **22a** kann auf zwei unterschiedlichen Wegen weiterreagieren. Es kann das Diorganozinniodid **22a'** bilden oder aber das isolierte Zinnkation **23**. Folglich ist die Geschwindigkeitskonstante k_2 zur Bildung des Triorganostannylumkations viel größer als k_1 . Eine mögliche Begründung ist, dass die Sn-I Bindung im Intermediat **22a** durch zwei starke intramolekulare P=O→Sn Wechselwirkungen aktiviert ist. Die Stabilität der Verbindung **23** basiert auf dem sterischen Anspruch der Ferroceneinheiten, welche das Zinnatom gegenüber Nucleophilen abschirmt.

2.1.7.6 Reaktion mit Brom

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von Verbindung **21** gegenüber Halogenen wurde, wie in Schema 16 dargestellt, die Reaktion mit Brom durchgeführt. Das Tetraorganostannan wurde in Dichlormethan bei 0 °C vorgelegt, dann wurde in Dichlormethan gelöstes Brom in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurden das Lösungsmittel, sowie flüchtige Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Von dem Reaktionsrückstand wurde in deuteriertem Benzol ein ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Experiment durchgeführt (Abb.31).

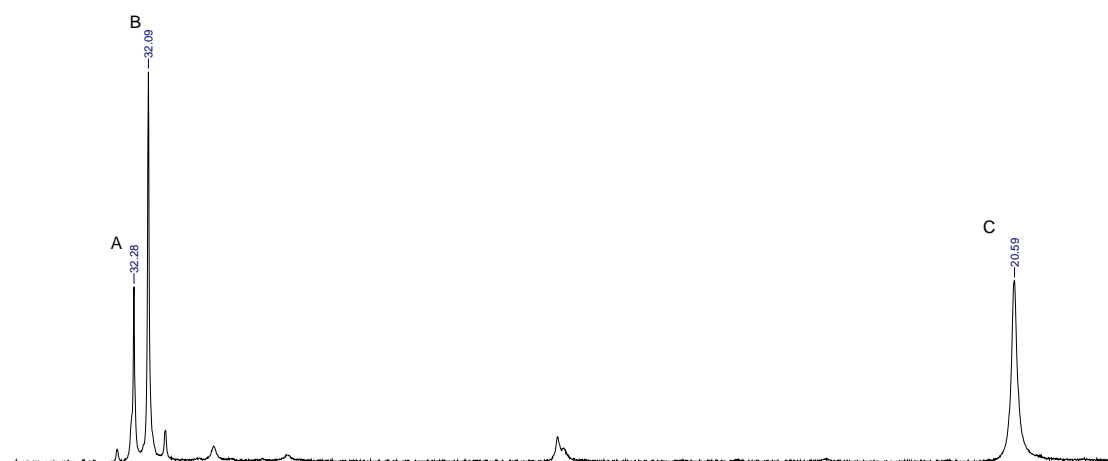


Abb. 31: ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt drei Singulett mit chemischen Verschiebungen von 20,6 ppm (C), 32,1 ppm (B) und 32,3 ppm (A). Die Signale A und B weisen jeweils eine ^{119}Sn -Kopplungen von 53 Hz auf. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurden zwei

Dubletts (A'/B') mit einer ^{31}P - ^{119}Sn Kopplung von 56 Hz detektiert. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung, sowie der ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten der Signale A und B bzw. A' und B' mit dem Triorganozinnbromid **8** wurde ein weiteres NMR-Experiment durchgeführt. Zu der NMR-Lösung wurden 50 mg des Triorganozinnbromids **8** gegeben und anschließend je ein ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Experiment durchgeführt. In dem resultierendem NMR-Spektrum konnten keine neuen Signale beobachtet werden, die Intensität der bereits vorhandenen Signale wurde jedoch erhöht. Folglich entsteht durch die Reaktion des zinnverbrückten Bisferrocens **21** mit Brom das Triorganozinnbromid **8**. Da Signal C nicht mit der chemischen Verschiebung des freien Liganden **1** übereinstimmt liegt es nahe, dass sich der bromierte Ligand **24** (Abb.32) gebildet hat, welchem Signal C zugeordnet wird.

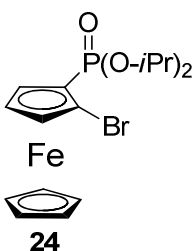
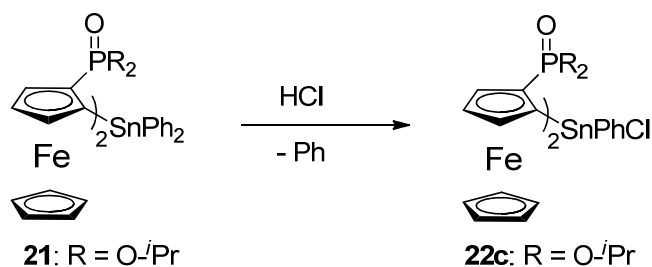


Abb. 32: Bromierter Ligand **24**

Ein von dem gleichen Reaktionsrückstand angefertigtes Massenspektrum zeigt zwei Massencluster. Wieder kann eindeutig das Triorganozinnbromid **8** nachgewiesen werden. Wie auch für die reine Substanz wird ein Peak bei $m/z = 623,1$ detektiert. Hierbei handelt es sich um M-Br. Auch Verbindung **24** verliert ein Bromid und wird bei $m/z = 349,2$ detektiert. Im negativen Modus konnte eindeutig die Anwesenheit von Br^- nachgewiesen werden, es wurden zwei Signale bei $m/z = 79,0$ und $81,0$ erhalten. Eine Trennung der Verbindungen gelang nicht.

2.1.7.7 Reaktion mit HCl

Zur weiteren Untersuchung wurde das Tetraorganostannan **21** in THF bei Raumtemperatur mit Salzsäure gemäß Schema 20 umgesetzt.



Schema 20: Reaktionsschema zur Reaktion von **21** mit HCl

Nach einer Reaktionszeit von 16 Std. wurde das Lösungsmittel sowie flüchtige Reaktionsprodukte bei vermindertem Druck entfernt und vom Rückstand ein ^{31}P -NMR-Experiment durchgeführt (Abb.33).

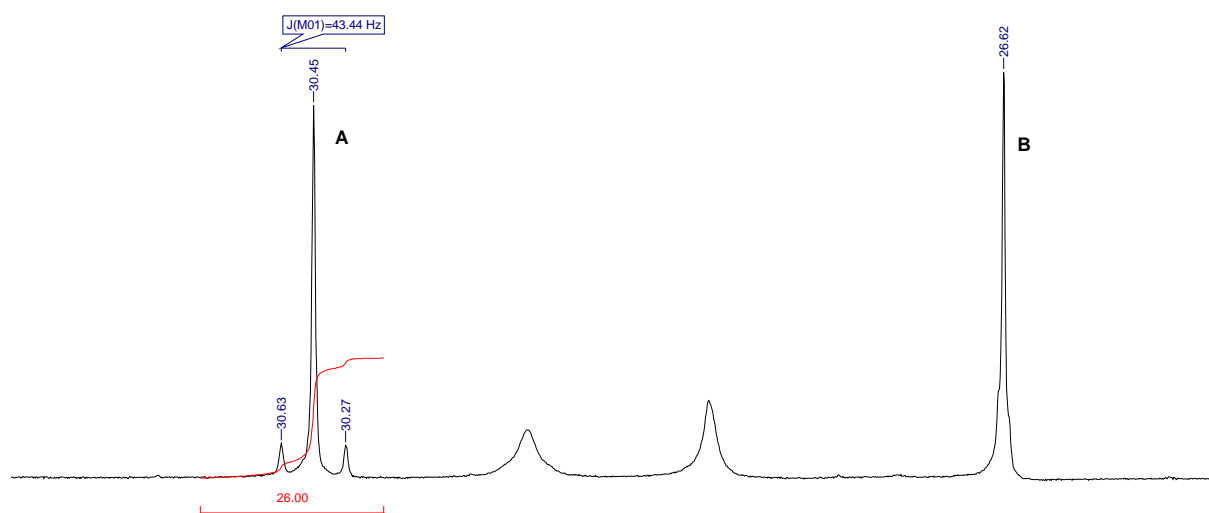


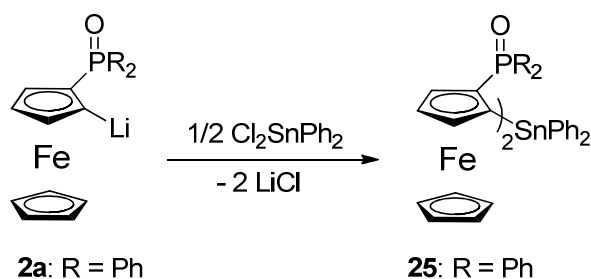
Abb. 33: ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohproduktmischung

Wieder sind zwei Hauptsignale vorhanden. Signal A hat eine chemische Verschiebung von 30,5 ppm und weist eine ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ Kopplungskonstante von 43 Hz auf. Signal B verschiebt bei 26,6 ppm. Die chemische Verschiebung von Signal B lässt darauf schließen, dass es sich um das Edukt **21** handelt. Das relativ breite Signal verdeckt mögliche $^{117/119}\text{Sn}$ Satelliten. Auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurde ein Signal mit der chemischen Verschiebung von **21** bei - 96 ppm detektiert. Weiter zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -114 ppm mit einer ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante von 38 Hz. Sowohl das Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (s. Seite 46) als auch Signal A des ^{31}P -NMR-Spektrums (Abb. 32) wurden in vorangegangenen Untersuchungen nicht beobachtet. Folglich lassen die Ergebnisse der Heterokern-NMR-Spektroskopie darauf schließen, dass das

Triorganozinnchlorid **22c** gebildet wurde. Eine Trennung des Reaktionsgemisches mittels Säulenchromatographie, Extraktion oder Kristallisation gelang nicht.

2.1.7.8 Darstellung von $[\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2\text{SnPh}^+ \text{I}_3^-$

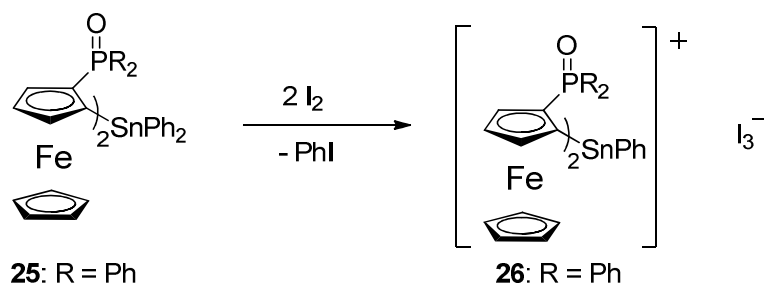
Nach der ungewöhnlichen Bildung des Triorganostannyliumkations **23** wurde untersucht, ob die Substituenten am Phosphor einen Einfluss auf die Reaktion ausüben. Zunächst wurde gemäß Schema 21 das Tetraorganostannan **25** synthetisiert.



Schema 21: Synthese des Tetraorganostannans **25**

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde Verbindung **25** als orangefarbener Feststoff erhalten. Er ist in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Diethylether oder Toluol löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 29,8 ppm und einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ Kopplungskonstante von 9 Hz. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei – 99 ppm, aufgrund der großen Halbwertsbreite ist keine Kopplung zum Phosphoratom zu beobachten. Verglichen mit dem Tetraorganostannan **6** sind beide Signale leicht in Richtung Tieffeld verschoben und weisen eine kleinere Kopplungskonstante auf. Folglich liegt hier eine schwächere $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ Wechselwirkung vor.

Verbindung **25** wurde ohne weitere Analysen gemäß Schema 22 umgesetzt. Das Tetraorganostannan **25** wurde bei 0 °C in Dichlormethan vorgelegt und Iod wurde in kleinen Portionen zu der Reaktionslösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 Std. wurde das Lösungsmittel sowie das bei der Reaktion entstandene PhI bei vermindertem Druck entfernt.



Schema 22: Darstellung des Triorganostannyliumkations **26**

Verbindung **26** wurde durch Kristallisation isoliert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten. Das Triorganostannyliumsalz **26** ist ein roter kristalliner Feststoff, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether mäßig löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 47,1 ppm und mit einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 54,5 Hz. Wie für Verbindung **23** beschrieben, ist das Signal gegenüber dem Edukt **25** zum Tieffeld verschoben. Auch die Kopplungskonstante ist deutlich größer. Beides sind Indizien für eine stärkere $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ Wechselwirkung. Das Dublett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist eine chemische Verschiebung von – 130 ppm und eine Kopplungskonstante von 53,7 Hz auf.

2.1.7.9 Molekülstruktur des Triorganostannyliumsalzes **23**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **23** konnten durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten werden. Das Triorganostannyliumsalz **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 34 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 28 und 29 zusammengefasst.

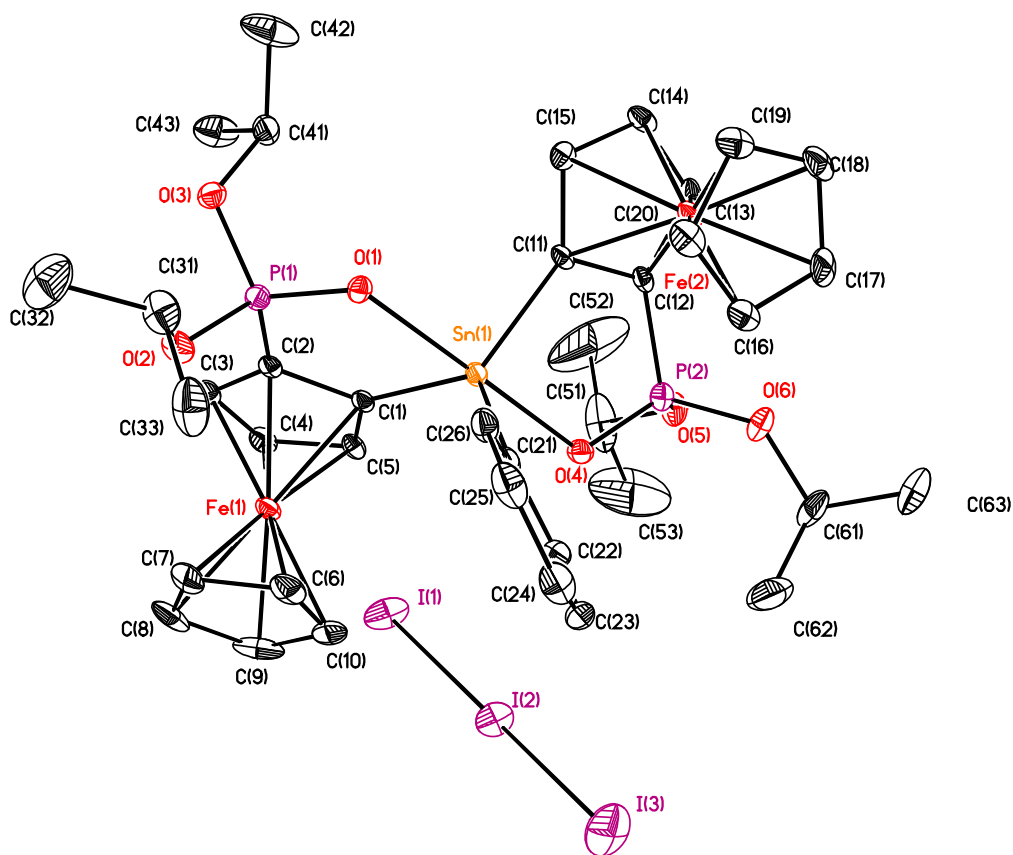


Abb. 34: Molekülstruktur des Triorganostannyliums Salzes **23**

Tab. 28: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **23**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,751(4)	Sn(1) – C(1)	2,115(4)
P(1) – O(1)	1,499(3)	Sn(1) – C(11)	2,108(4)
P(1) – O(2)	1,550(3)	Sn(1) – C(21)	2,123(4)
P(1) – O(3)	1,560(3)	Sn(1) – O(1)	2,225(3)
		Sn(1) – O(4)	2,241(3)

Tab. 29: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **23**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	115,07(14)	O(1) - P(1) – O(3)	112,14(16)
C(1) - Sn(1) – C(21)	124,29(15)	O(1) - P(1) – O(2)	114,41(15)
C(11) - Sn(1) – C(21)	120,64(15)	O(3) - P(1) – O(2)	103,18(16)
C(1) - Sn(1) – O(1)	81,42(13)	O(1) - P(1) – C(2)	106,26(18)
C(11) - Sn(1) – O(1)	97,53(14)	O(3) - P(1) – C(2)	111,91(16)
C(1) - Sn(1) – O(4)	94,06(13)	O(2) - P(1) – C(2)	109,03(17)

Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Bindungswinkel liegen für P(1) in einem Bereich von 103,18(16)° bis 114,41(15)° und für P(2) in einem Bereich von 106,65(18)° bis 115,77(16)° und sind somit miteinander vergleichbar. Die durchschnittliche P-O Bindungslänge beträgt für P(1) wie auch für P(2) 1,555(3) Å, die P-C_{CP} Abstände unterscheiden sich erst in der dritten Nachkommastelle, sie betragen 1,751(4) Å [P(1)] und 1,753(4) Å [P(2)]. Auch die Länge der P=O-Doppelbindung ist für beide Phosphoratome annähernd gleich, für P(1) ist sie 1,499(3) Å und für P(2) ist sie 1,502(3) Å lang. Das Zinnatom weist ein verzerrtes trigonales bipyramidales Koordinationspolyeder auf. Die äquatorialen Positionen werden von den drei Kohlenstoffatomen C(1), C(11) und C(21) eingenommen, die axialen Positionen werden von den koordinierenden Sauerstoffatomen besetzt. Die geometrische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 89,28^\circ$ bestimmt und ist somit nahe zu gleich dem Wert einer idealen Bipyramide ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90,0^\circ$). Der Sn-C_{Ph} Abstand beträgt 2,123(4) Å und ist gegenüber dem Edukt **21** leicht verkürzt. Auch die Sn-C_{CP} Bindungslängen sind mit 2,108(4) Å und 2,115(4) Å etwas kürzer als im Tetraorganostannan **21**. Die Verkürzung der Bindungen kann durch den erhöhten ionogenen Charakter der Bindungen erklärt werden. Der Abstand zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen und dem Zinnatom ist gegenüber Verbindung **25** deutlich verkürzt. So beträgt der O(1) – Sn(1) Abstand 2,225(3) Å und der O(4) – Sn(1) Abstand 2,241(3) Å. Beide Abstände sind deutlich kürzer als die Summe der Van der Waals Radien (3,7 Å)^[133] und spiegeln die Stärke der P=O→Sn Wechselwirkung wieder. Der Abstand zum I₃⁻ Gegenion ist mit 6,1752(4) Å zu lang für eine bindende Wechselwirkung.

2.1.7.10 Theoretische Berechnungen der Verbindungen **23**

Die aus einer *natural bond* Analyse erhaltenen geometrischen Daten stimmen gut mit den Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse überein (Tab 30).

Tab. 30: Vergleich der experimentellen und berechneten Werte

	C(Fc)-Sn(1)	Sn(1)-O(1/4)	Sn(1)-C(21)	C(1)-Sn(1)- C(11)	O(1)-Sn(1)-O(4)
X-ray	2,108(4); 2,115(4)	2,225(3), 2,241(3)	2,123(4)	115,07(1)	174,69(9)
DFT	2,123; 2,123	2,192; 2,190	2,109	118,9	167,9

Die am Zinnatom lokalisierte Ladung beträgt $2.446 e^-$ und ist damit die Höchste der hier vorgestellten Verbindungen. Daraus folgt, dass der ionische Charakter in diesem Kation stärker ausgeprägt ist als im Zinnperchlorat **17**. Eine mögliche Erklärung ist der große Abstand zum Gegenion I_3^- , welcher keine bindende Wechselwirkung zulässt. Der berechnete P=O→Sn Ladungstransfer ist mit 0,234 a.u. der größte der hier berechneten Verbindungen. Folglich ist die Elektrophilie hier am stärksten ausgeprägt.

2.1.7.11 Molekülstruktur des Triorganostannylsalzes **26**

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten. Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 35 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 31 und 32 zusammengefasst.

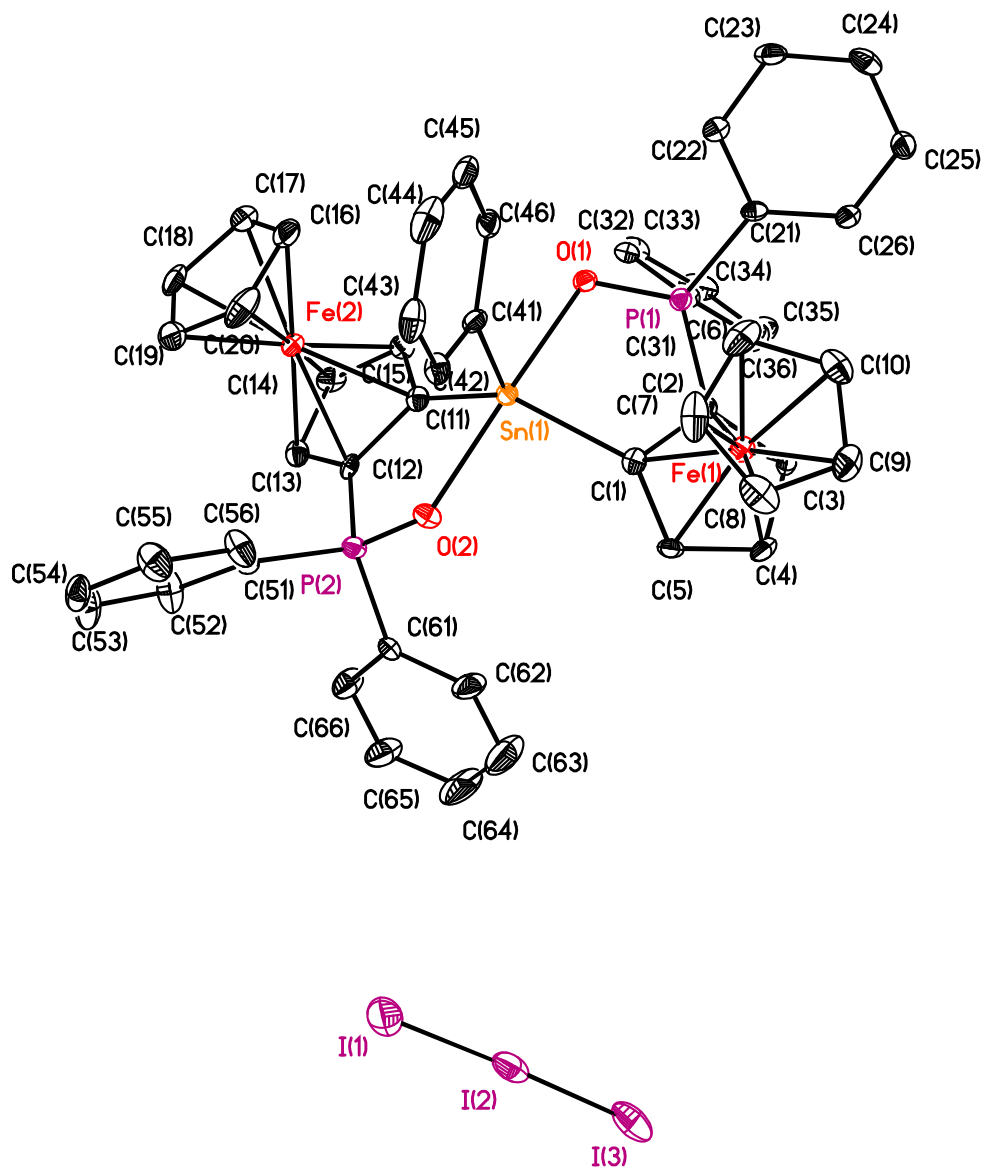


Abb. 35: Molekülstruktur des Triorganostannylsalzes **26**

Tab. 31: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **26**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,767(5)	Sn(1) – C(1)	2,118(5)
P(1) – C(21)	1,791(5)	Sn(1) – C(11)	2,113(5)
P(1) – O(31)	1,792(5)	Sn(1) – C(41)	2,108(5)
P(1) – O(2)	1,513(3)	Sn(1) – O(1)	2,255(3)
		Sn(1) - O(2)	2,209(3)

Tab. 32: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **26**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Sn(1) – C(11)	120,0(2)	O(1) - P(1) – C(2)	106,4(2)
C(1) - Sn(1) – C(41)	118,3(2)	O(1) - P(1) – C(21)	109,8(2)
C(11) - Sn(1) – C(41)	121,74(19)	C(2) - P(1) – C(21)	114,1(2)
C(1) - Sn(1) – O(1)	96,46(17)	O(1) - P(1) – C(31)	110,9(2)
C(11) - Sn(1) – O(1)	82,15(16)	C(2) - P(1) – C(31)	109,6(2)
C(1) - Sn(1) – O(2)	82,18(16)	O(1) - P(1) – C(2)	106,4(2)

Wie in den Verbindungen **21** und **23** sind auch die Phosphoratome des Triorganostannyliumsalszes **26** verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Ecken des Koordinationspolyeders werden von drei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom besetzt. Die Tetraederwinkel liegen für P(1) in einem Bereich von 106,1(2)° und 114,1(2)° und für P(2) in einem Bereich von 106,3(2)° und 112,9(2)°. Wie für Verbindung **23** beschrieben sind auch hier die Bindungslängen der Phosphoratome sehr ähnlich. Die durchschnittlichen P-C_{Ph} Abstände betragen für P(1) 1,792(5) Å und für P(2) 1,796(5) Å. Der größte Unterschied wurde für die P-C_{Cp} Bindung detektiert, für P(1) beträgt sie 1,767(5) Å und für P(2) 1,754(5) Å. Die P=O Doppelbindungen sind nahezu identisch, so ist der Abstand zwischen P(1) und O(1) 1,513(3) Å und zwischen P(2) und O(4) 1,518(3) Å. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal bipyramidal von drei Kohlenstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Kohlenstoffatome C(1), C(11) und C(21) nehmen die äquatorialen Positionen ein, die axialen Positionen werden von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) besetzt. Die geometrische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 89,42^\circ$ bestimmt und kommt dem idealen Wert von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 90,0^\circ$ sehr nahe. Der durchschnittliche Sn-C_{Cp} Abstand beträgt 2,118(5) Å und liegt in dem Bereich von Verbindung **23** 1,115(4) Å. Die Sn(1)-C(41) Bindungslänge beträgt 2,108(5) Å und ist etwas kürzer als in dem

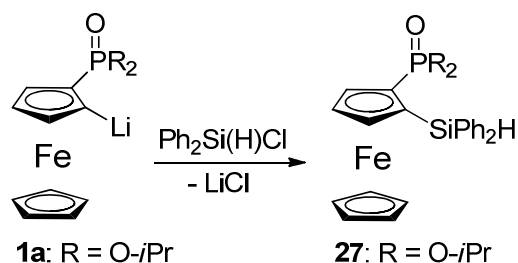
Triorganostannyliumsals **23**. Die Abstände zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen und dem zentralen Zinnatom sind mit 2,209(3) Å für O(1) und 2,205(3) Å für O(2) gegenüber **23** verkürzt. Folglich ist die P=O→Sn Wechselwirkung in dem Triorganostannyliumsals **26** die am stärksten ausgeprägte der vorgestellten Verbindungen. Der Abstand zum Gegenion I₃⁻ ist mit 11,6908(8) Å noch länger als in Verbindung **23** und so kann auch hier eine bindende Wechselwirkung zwischen den Ionen ausgeschlossen werden.

2.1.8 Organosilane

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Zinnderivaten des Liganden wurde auch die Reaktivität des lithierten Ferrocenderivats **1a** gegenüber Chlorsilanen untersucht. Dafür wurde je ein Experiment mit Diphenyl- und Phenylchlorsilan durchgeführt.

2.1.8.1 Darstellung von $[\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2]\text{SiPh}_2\text{H}$ **27**

Die Darstellung des Triorganosilans **27** erfolgt gemäß Schema 23, durch die Reaktion der Organolithiumverbindung **1a** mit Diphenylchlorsilan in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$.



Schema 23: Darstellung der Siliciumverbindung **27**

Die Lithiierung erfolgt wie in Kapitel 3.1 beschrieben mit $\text{KO}^t\text{Bu}/^t\text{BuLi}$. Nach einer Reaktionszeit von 6 Std. wird Diphenylchlorsilan in kleinen Portionen zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Säulenchromatographie wurde die Verbindung **27** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Die Verbindung **27** ist gut in Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol löslich.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 24,7 ppm und liegt somit in dem Bereich der Stannane **5** und **21**. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -17 ppm.

2.1.8.2 Molekülstruktur des Triorganosilans **27**

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *n*-Hexan erhalten. Verbindung **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Molekülstruktur ist in Abb. 36 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 33 und 34 zusammengefasst.

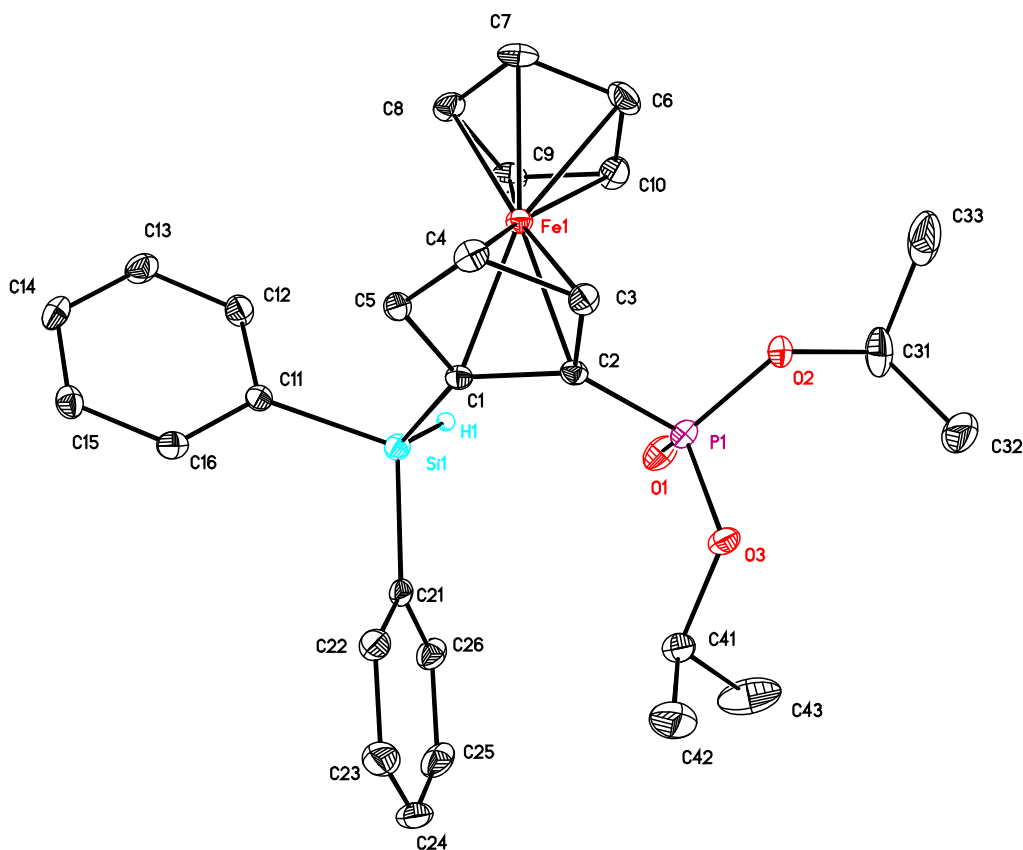


Abb. 36: Molekülstruktur des Triorganosilans **27**

Tab. 33: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **27**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,769(2)	Si(1) – C(1)	1,854(2)
P(1) – O(1)	1,4604(17)	Si(1) – C(21)	2,866(2)
P(1) – O(2)	1,5746(16)	Si(1) – C(31)	2,878(2)
P(1) – O(3)	1,5837(16)	Si(1) – H(1)	1,4008(151)
		Si(1) – O(1)	3,4077(17)

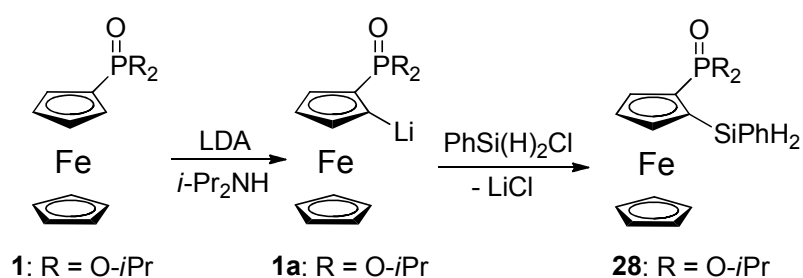
Tab. 34: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **27**

Bindungswinkel / [°]			
C(1) - Si(1) – C(21)	109,23(10)	O(1) - P(1) – O(3)	113,70(10)
C(1) - Si(1) – C(11)	105,57(10)	O(1) - P(1) – O(2)	117,55(10)
C(11) - Si(1) – C(21)	111,18(10)	O(2) - P(1) – O(3)	101,14(8)
		O(1) - P(1) – C(2)	114,30(10)
		O(3) - P(1) – C(2)	108,03 (9)
		O(2) - P(1) – C(2)	100,50(9)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 100,50(9)° und 117,55(19)°. Der durchschnittliche P-O Abstand beträgt 1,5791(16) Å und ist mit den Tetraorganostannanen **5** und **21** vergleichbar. Die P-C_{CP} Bindungslänge liegt mit 1,769(2) Å auch im Bereich der genannten Zinnverbindungen. Auch der P=O Doppelbindungsabstand ist mit 1,4604(17) Å ähnlich wie in den korrespondierenden Zinnverbindungen. Folglich hat das Metallzentrum nur einen geringen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse am Phosphoratom. Das Siliciumatom weist ebenfalls eine tetraedrische Umgebung auf. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 105,6(1)° und 112,2(7)°. Der Si-C_{CP} Abstand liegt mit 1,854(2) Å im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[149] Auch der durchschnittliche Si-C_{Ph} Abstand beträgt 1,872(2) Å und liegt somit in diesem Bereich. Die Si-H Bindungslänge beträgt 1,4008(151) Å. Der Abstand zwischen dem zentralen Siliciumatom und dem am Phosphor gebundenen Sauerstoffatom O(1) ist mit 3,4077(17) Å gleich der Summe der van der Waals Radien (3,4 Å). Folglich liegt eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen O(1) und Si(1) vor.

2.1.8.3 Reaktion des Ferrocenliganden **1** mit Phenylchlorsilan

Anders als unter 11.1 beschrieben erfolgte hier die Lithiierung des Liganden **1** mit LDA. Anschließend wurde Phenylchlorsilan in zwei Portionen zu der Reaktionslösung gegeben (Schema 24).



Schema 24: Darstellung des Silans **28**

Nach Rühren über Nacht lag in der Reaktionsmischung ein Feststoff vor. Dieser wurde abfiltriert. Während bei vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt wurde, bildeten sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung über den Kristallen zeigte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 24,8 ppm. Das Signal ist gegenüber dem Edukt **1** nur geringfügig zum tiefen Feld verschoben, diese Verschiebung ist durch die Entschirmung des am koordinierenden Sauerstoffatom gebundenen Phosphors bedingt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von – 37,9 ppm und ist somit gegenüber dem Edukt zum Hochfeld verschoben. Aufgrund der Kopplung mit dem Phosphoratom sollte ein Dublett im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet werden, die Abwesenheit des Dubletts weist darauf hin, dass keine $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$ Koordination vorliegt. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigen, dass sich nicht das gewünschte Diorganosilan **28** gebildet hat, sondern ein $(\text{LiCl})_4$ -Cluster **29**, welcher von vier Ferrocenliganden koordiniert wird (Abb. 37).

2.1.8.4 Molekülstruktur von Verbindung **29**

Wie zuvor beschrieben, wurden zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Aufkonzentrierung einer etherischen Lösung erhalten. Bei Verbindung **29** handelt es sich um einen braunen kristallinen Feststoff, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF oder Toluol schlecht löslich ist. Der LiCl-Cluster **29** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 37 dargestellt, ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 35 und 36 zusammengefasst.

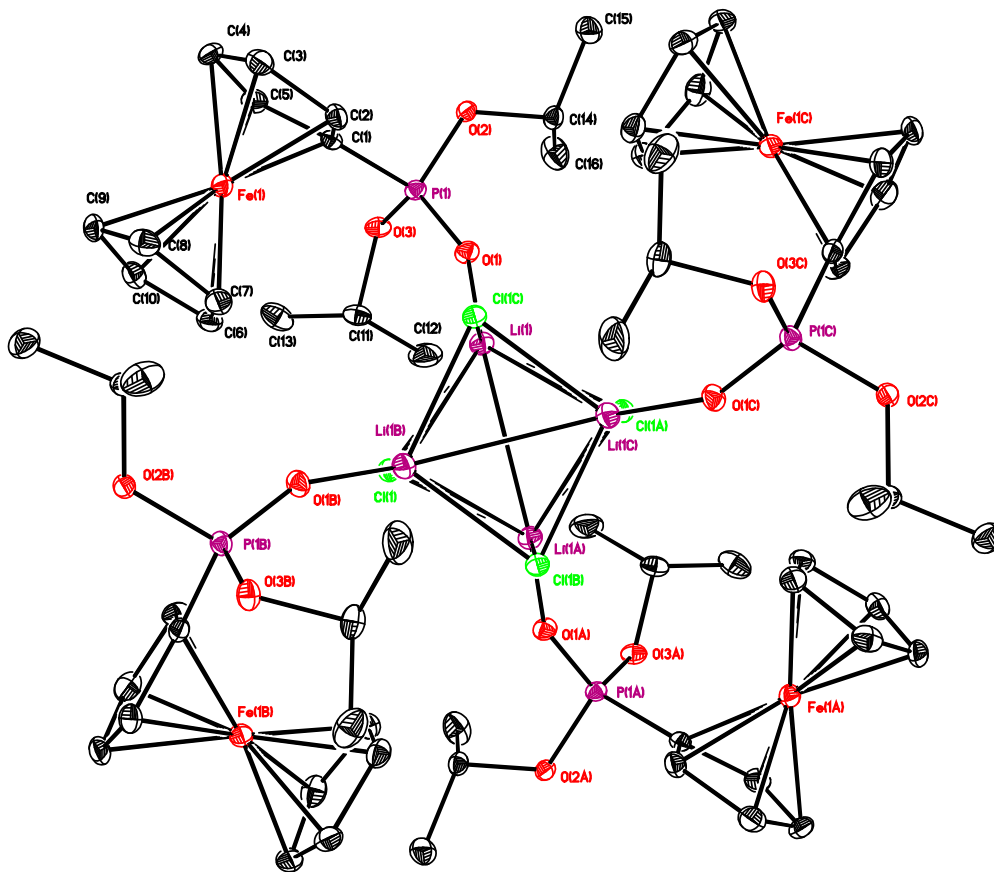


Abb. 37: Molekülstruktur des Lithiumclusters **29**

Tab. 35: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **29**

Bindungslängen / [Å]			
Cl(1) – Li(1)	2,387(4)	Li(1) – Li(1A)	3,021(8)
Cl(1) – Li(1A)	2,377(4)	Li(1) – Li(1B)	3,042(7)
Cl(1) – Li(1B)	2,403(4)	Li(1) – Li(1C)	3,042(7)
O(1) – Li(1)	1,833(4)		

Tab. 36: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **29**

Bindungswinkel / [°]			
Li(1) - Cl(1) – Li(1A)	78,70(15)	Li(1) - Cl(1) – Li(1B)	78,83(14)
Li(1A) - Cl(1) – Li(1B)	79,02(15)	P(1) - O(1) – Li(1)	153,48(16)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 101,7(1)° und 114,4(9)°. Der durchschnittliche P-O-Pr-Bindungsabstand beträgt 1,5655(16) Å und liegt somit im Bereich der Triorganozinnhalogeniden **7 – 9**. Die P-O-Bindungslänge ist mit 1,4646(16) Å vergleichbar mit dem Tetraorganostannan **5**. Der P-C_{cp}-Abstand liegt mit 1,754(2) Å im Bereich der bereits beschriebenen Verbindungen. Der Abstand des koordinierenden Sauerstoffatoms zum Lithiumion beträgt 1,833(4) Å und ist deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien (3,34 Å). Folglich liegt eine starke Wechselwirkung zwischen den Atomen vor. Der (LiCl)₄-Cluster kann als stark verzerrter Würfel beschrieben werden. Es liegen zwei leicht unterschiedliche Li-Cl-Abstände vor, der Kürzere misst 2,377(4) Å der zweite Abstand ist mit 2,387(4) Å etwas länger. Folglich gibt es auch unterschiedliche Cl-Cl- und Li-Li-Abstände. Von den drei möglichen Cl-Cl-Abständen messen zwei 3,669(9) Å, der dritte Abstand beträgt 3,6585(10) Å. Ähnlich verhält es sich mit den Li-Li-Abständen, zwei betragen 3,042(7) Å der andere misst 3,021(8) Å.

2.2 Versuche zur Darstellung eines Ferrocen-Pincer-Liganden

Es sind nur wenige Beispiele für Zangenliganden mit einem Ferrocengrundgerüst bekannt. Etwa Zeitgleich veröffentlichten KORIDZE^[150] und VAN KOTEN^[151] 2002 die ersten auf Ferrocen basierenden Liganden (Abb. 38). Darauf folgten Publikationen von TOGNI^[152] und WEISSENSTEINER^[153].

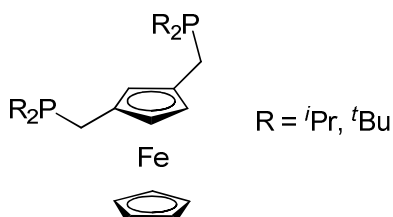


Abb. 38.: Die durch Koridze^[150] und van Koten^[151] veröffentlichten Zangenliganden

Ziel dieser Arbeit war es, einen O,C,O Zangenliganden darzustellen, welcher über zwei Phosphonsäureesthergruppen koordiniert (Abb. 39).

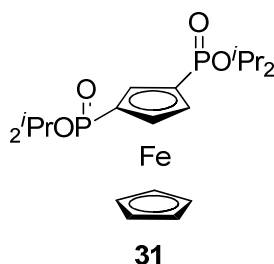
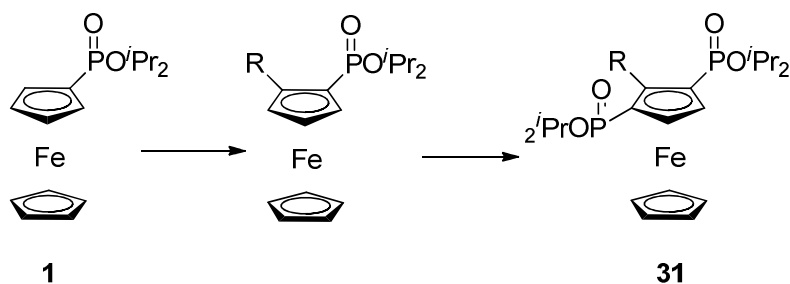


Abb. 39: Zielverbindung 31

2.2.1 Darstellung des Zangenliganden 31

Die Synthese gestaltete sich als schwierig, da die etablierte TAVS-Reaktion^[175] nicht zum gewünschten Produkt führte. Die gleichzeitige Einführung der Donorgruppen mittels Lithiierung führte zu einem Produktgemisch, welches nicht näher analysiert werden konnte.

Als nächstes wurde versucht, einen „Platzhalter“ einzuführen (Schema 25).



Schema 25: Darstellung von **31** mittels Platzhalter.

Als erstes wurde die Triphenylstannyl-Gruppe als Platzhalter verwendet, da das Tetraorganostannan **5** bereits vorhanden war. Allerdings verhindert der sterische Anspruch des Organozinnsubstituenten eine Substitution in ortho-Position. Stattdessen reagiert der unsubstituierte Cp-Ring. Als nächstes wurde versucht, Iod als Platzhalter einzubauen. Dazu wurde zunächst insitu der lithiierte Ligand **1a** mittels *n*-BuLi/TMEDA hergestellt und mit Iod umgesetzt. Die iodsubstituierte Verbindung **30** konnte in mäßigen Ausbeuten bis zu 32 % erhalten werden (Abb. 40)

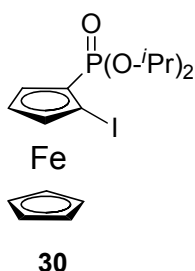


Abb. 40: Verbindung **30**

Die anschließende Lithiierung zur Einführung der zweiten Phosphorfunktion in Orthostellung zum Iod wurde ebenfalls mit *n*-BuLi/TMEDA durchgeführt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes gestaltete sich schwierig, so konnte der erhoffte Ferrocenzangenligand **31** nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Experiment des Rohproduktes zeigt drei Signale. Das Hauptsignal liegt bei einer chemischen Verschiebung von 22,6 ppm und ist somit gegenüber dem Edukt **30** zum Tieffeld, verglichen mit dem Signal der Verbindung **1** zum Hochfeld verschoben. Folglich ist das Phosphoratom in dem Zangenliganden **31** nicht so stark entschirmt wie in dem freien Liganden **1**. Eine mögliche Ursache stellt die

Anwesenheit des Iodatoms in Orthoposition dar. Die weiteren Signale liegen weiter im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 24,1 und 27,2 ppm. Eine Zuordnung dieser Signale gelang nicht. Ein weiteres Indiz zur Bildung von **31** ist im Massenspektrum des erhaltenen Öls zu finden. So konnte sowohl das Massenfragment $M - I$ als auch das Massenfragment für $1,3[P(O)(O-Pr)_2]C_5H_3$ detektiert werden.

3. Elektrochemie

Mittels Cyclovoltammetrie wurde das Redox-Verhalten der Verbindungen **1**, **5**, **9,7**, **12** und **23** untersucht. Alle Messungen erfolgten in MeCN mit einer Probenkonzentration von 0,5 mmol/L, als Elektrolyt wurde $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ mit einer Konzentration von 0,1 mol/L verwendet. Die Experimente wurden bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten durchgeführt (20 – 200 mV/s), in allen Fällen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen i_{pa} und $v^{1/2}$ erhalten. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen sind im Anhang abgebildet. Alle Voltammogramme enthalten einen anodischen Peak, mit einer direkten Reduktion im entgegengesetzten Scan. Eine Ausnahme stellt die Verbindung **12** dar, welche sowohl zwei anodische als auch kathodische Prozesse aufweist.

Das Ferrocenderivat **1** zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm (Abb. 41) für einen reversiblen Einelektronentransfer-Prozess, der ΔE Wert weicht mit 71 mV nur geringfügig von dem theoretischen Idealwert (59 mV) ab. Der Quotient von i_{pa} und i_{pc} weist Werte von -0,88 bis -1,05 auf.

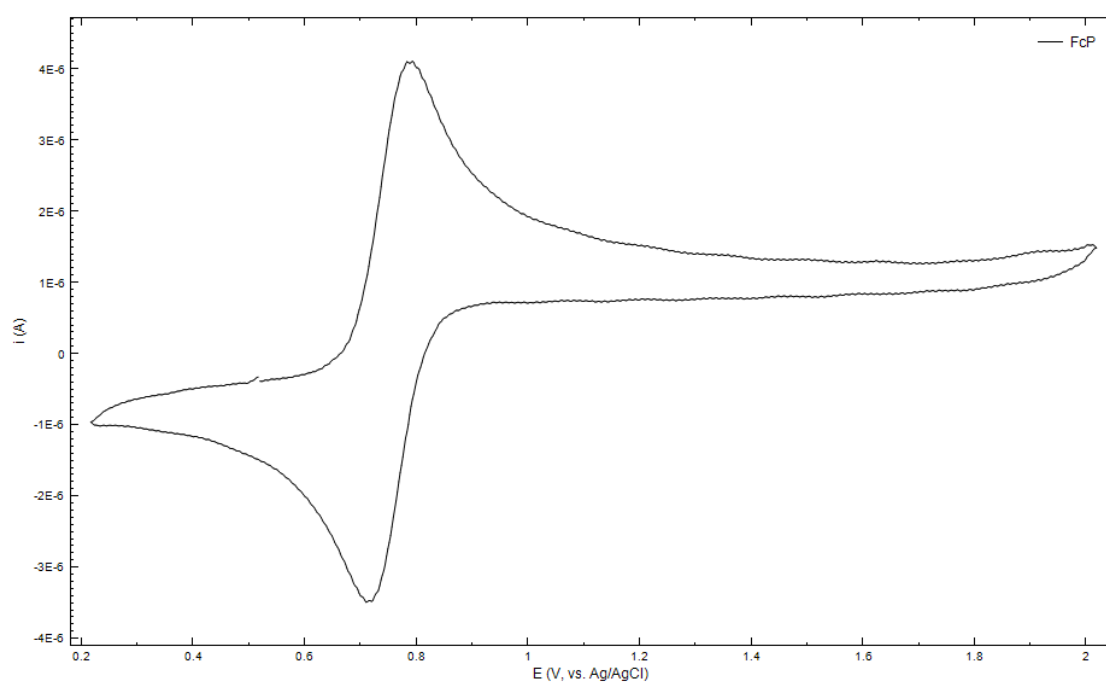


Abb. 41: Cyclovoltammogramm des freien Liganden **1**

Der E° Wert beträgt für Verbindung **1** 752 mV und ist verglichen mit Ferrocen (547 mV) deutlich größer. Daraus folgt, dass der Eisenkern im Ferrocengerüst durch den Einbau einer Phosphorsäureestergruppe schwerer zu oxidieren ist.

Die Oxidationsbereitschaft wird durch die Substitution einer SnPh_3 -Gruppe weiter herabgesetzt. Der E° Wert für das Tetraorganostannan **5** beträgt 774 mV. Der elektronenziehende Effekt der Triphenylzinnguppe fällt im Vergleich zur Phosphorsäureestergruppe geringer aus. Der Quotient von i_{pa} und i_{pc} weist Werte von -0,86 bis -0,96 auf. Folglich ist die Oxidation auch hier komplett reversibel.

Durch den Austausch einer Phenylgruppe mit Halogenen, wird die Oxidationsbereitschaft des Eisenkerns weiter herabgesetzt. Der E° Wert des Triorganochlorostannans **9** beträgt 851 mV. Noch größer ist der Effekt bei dem Iodderivat **7**. Für diese wurde ein E° Wert von 874 mV gemessen. Allerdings weist der Quotient aus i_{pa} und i_{pc} für Verbindung **9** Werte deutlich unter eins auf (0,63 bis 0,79). Auch in Verbindung **7** liegen die Werte für i_{pa}/i_{pc} mit 0,67 bis 0,89 unter 1. Diese Werte legen nahe, dass die Reduktionen nicht komplett reversibel verlaufen.

Das Cyclovoltammogramm des Zinntriiodids **12** zeigt je zwei anodische und kathodische Prozesse auf. Die E° -Werte betragen 788 und 1035 mV. Der kleinere Wert kann den elektrochemischen Prozessen am Eisenkern zugeordnet werden. Die zweite Oxidation wird vermutlich am Zinnatom stattfinden.

Das Cyclovoltammogramm des Stannyliumsalses **23** weist einen E° -Wert von 822 mV auf. Der Quotient aus i_{pa} und i_{pc} liegt mit Werten zwischen 0,5 und 0,68 deutlich unter 1, somit kann es sich hierbei nicht um einen reversiblen Prozess handeln. Es konnte auch kein linearer Zusammenhang zwischen i_{pa} und $v^{1/2}$ hergestellt werden. Folglich handelt es sich hierbei um komplexe elektrochemische Prozesse, welche noch näher untersucht werden müssen.

4. Unsymmetrische Zangenliganden

Wie schon in Kapitel 1 beschrieben wurde, ist die Stabilisierung der $M^{\delta+} - C^{\delta-}$ Bindung durch den Einsatz der sogenannten Zangenliganden möglich. Die Koordination des Metallzentrums erfolgt meist durch Donoratome wie P,S,N oder O, seltener werden die höheren Homologe Arsen oder Selen verwendet. Das katalytische Potential dieser Ligandenklasse wurde erstmals 1997 durch VAN KOTEN^[154] beschrieben. Danach folgten weitere Publikationen.^[155-159] So konnte z.B. JENSEN zeigen, dass Iridium-Zangenligand-Verbindungen C-H-aktivierend sind.^[160] Als logische Folge wurden chirale bzw. unsymmetrische Pincerliganden mit dem Ziel entwickelt, die enthaltene Stereoinformation auf das Reaktionsprodukt zu übertragen. Das Einbringen von Stereozentren kann auf unterschiedlichen Wegen geschehen. Zum Beispiel durch den Einbau eines Pyridinderivats **C1** als Stickstoffdonor^[161], eine weitere Möglichkeit ist die Modifizierung der Methylbrücke^[162] **C2** wie in Abb.42 dargestellt ist. Auch die Verwendung unterschiedlicher Donoratome **C3** ist eine weitere Möglichkeit, Stereoinformation in das Ligandensystem einzubauen.^[163-170]

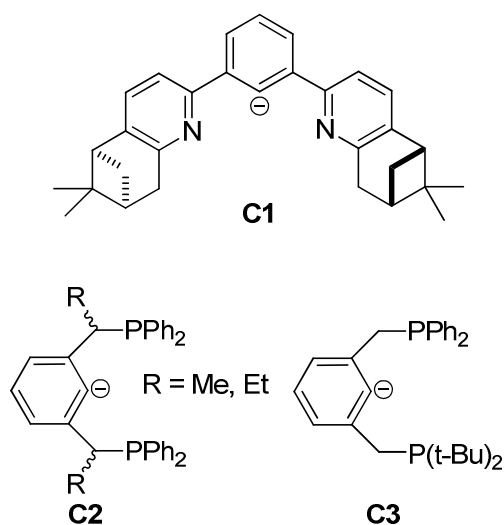
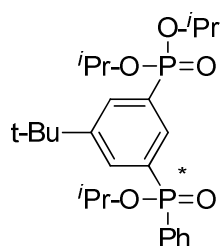
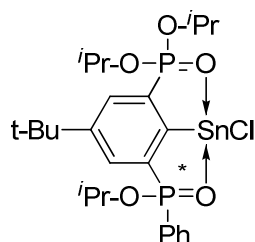


Abb. 42: Beispiele chiraler Liganden

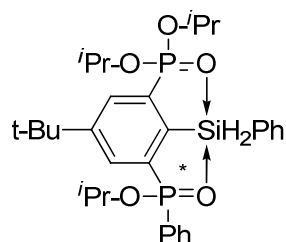
In meiner Diplomarbeit^[171] wurde der neue unsymmetrische Zangenligand 4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]-6-[P(O)(Ph)(O-*i*-Pr)]C₆H₃ **32** (Abb. 43), in Fortführung der Arbeit von HENN^[172] dargestellt. Der Ligand wurde bezüglich seiner Metallierbarkeit untersucht und es wurden sowohl Zinn- als auch Siliciumderivate synthetisiert werden.



32



33



34

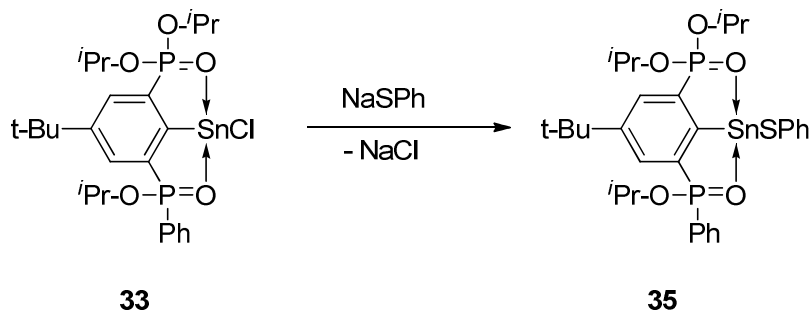
Abb. 43: Chiraler Ligand und Derivate

Als problematisch erwies sich die Analyse im Festkörper, da die erhaltenen Kristalle nicht zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

In Fortführung dieser Arbeiten wurde versucht ein Derivat des Organostannylen **33** mit verbesserten Kristallisationseigenschaften zu synthetisieren. Des Weiteren sollte ein Ligand mit guten Kristallisationseigenschaften dargestellt und bezüglich seiner Metallierbarkeit untersucht werden.

4.1 Erhöhung der Kristallisationsbereitschaft des Stannylen **33**

Löw^[173] zeigte, dass die Reaktion von O-Nucleophilen mit Organochlorstannylenen nicht zu den gewünschten Substitutionsprodukten führt, sondern eine Sn-C-Bindungsspaltung verursacht. Die Umsetzung mit den entsprechenden S-Nucleophilen führt jedoch zu den gewünschten Produkten. So konnte Mehring^[174] das erste Organozinn(II)thiophenolat darstellen. Die Substitution des Chloratoms in Verbindung **33** durch einen Thiophenolatrest sollte die Kristallisationseigenschaften erhöhen (Schema 26). Die Reaktion wird bei Raumtemperatur in absolutem THF durchgeführt. Das Natriumthiophenolat wird in kleinen Portionen über einem Zeitraum von 6 Std. zu der Stannylen-Lösung gegeben und für 24 Std. gerührt.



Schema 26: Substitution des Chloridrestes

Nach Filtration wird das Filtrat eingengt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Versuche, das heteroleptische Stannylene **35** zu kristallisieren, gelangen auch nach mehreren Lösungsmittelwechsel (Et₂O, Hexan, Toluol) nicht. Verbindung **35** ist in polaren org. Lösungsmitteln gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln hingegen nur schlecht bis mäßig löslich. Während das ³¹P-NMR-Spektrum des Edukts **33** zwei Signale mit einer großen Halbwertsbreite (1,5/13,5 Hz) bei 36.4 und 52.0 ppm zeigt, weist das Spektrum des heteroleptischen Stannylen **35** zwei Duplettspaare bei 16,6/30,5 und 18,8/32,9 ppm in einem Integrationsverhältnis von 50:6 auf (Abb.44)

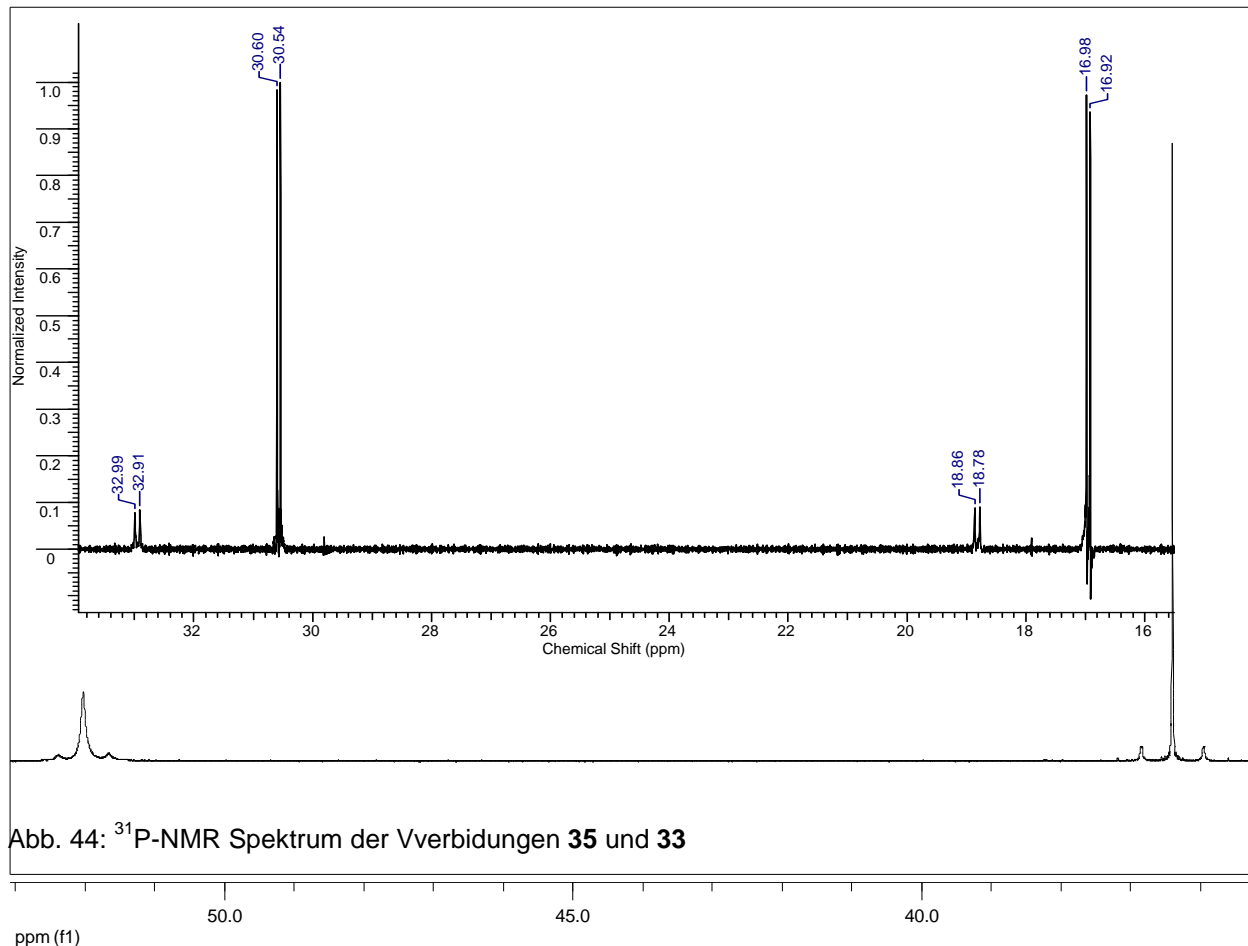
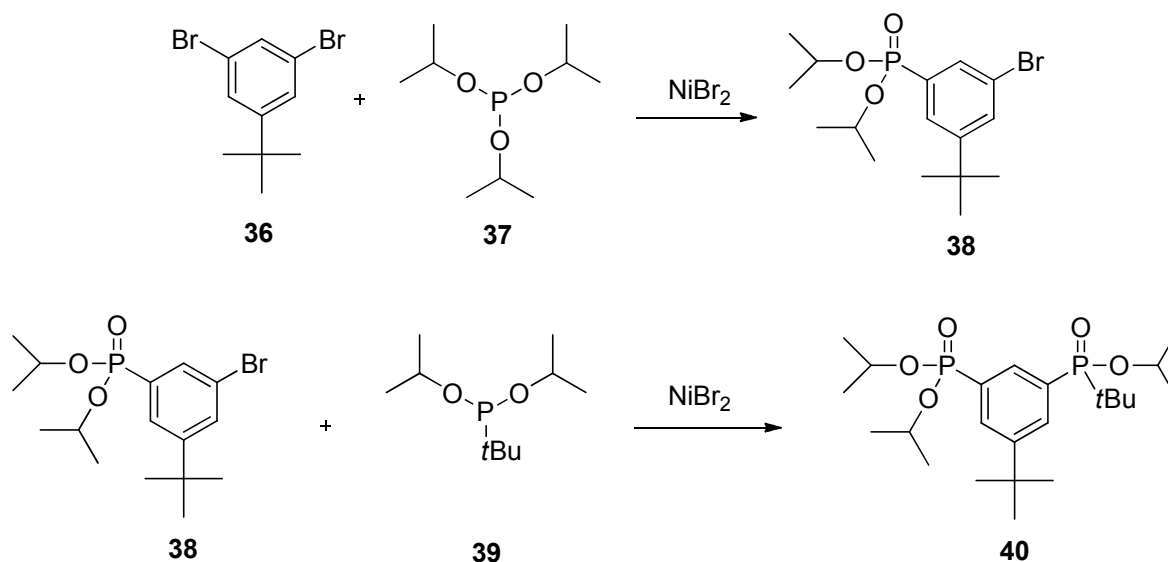


Abb. 44: ³¹P-NMR Spektrum der Verbindungen **35** und **33**

Die deutliche Hochfeld Verschiebung ist auf die elektronenschiebende Wirkung des Thiophenolats zurückzuführen. Die bevorzugte Bildung eines Diastereomers kann auf den im Vergleich zum Chlorid größeren sterischen Anspruchs des Thiophenolats zurückgeführt werden. Auch wird die Epimerisierung durch den Thiophenolatrest verhindert oder deutlich verlangsamt.

4.2 Synthese eines neuen unsymmetrischen Zangenliganden

Da die Untersuchung des Stannyles im Festkörper nicht gelang (s.o.), wurde von einer weiteren Derivatisierung abgesehen und eine Modifizierung des Liganden vorgenommen. Um die Kristallisationseigenschaften zu erhöhen, schien es sinnvoll den Phenylrest durch eine *tert*-Butylgruppe zu ersetzen. Die Darstellung des neuen unsymmetrischen Liganden **40** (Schema 27) erfolgt durch zwei aufeinander folgende TAVS-Reaktionen^[175].



Schema 27: Darstellung des neuen unsymmetrischen Liganden **40**.

Da die TAVS-Reaktion^[175] nicht selektiv verläuft wird neben dem gewünschten Produkt auch der disubstituierte Aromat 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(O^{*i*}Pr)₂]₂C₆H₃ **38a** erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Et₂O) erhält man drei Fraktionen. Neben dem Produkt **38** und dem Nebenprodukt **38a** kann das Edukt **36**

zurückgewonnen werden, die einzelnen Fraktionen umfassen je $\frac{1}{3}$ der eingesetzten Stoffmenge. Im zweiten Reaktionsschritt konnten Ausbeuten von 50 – 65 % erzielt werden, wodurch sich eine Gesamtausbeute von 16,5 – 21,5 % ergibt.

Verbindung **38** wurde als braunes hochviskoses Öl erhalten, welches in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, THF oder Diethylether gut löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Ligandenvorstufe **38** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 16.1 ppm und liegt im Bereich des von Henn^[172] dargestellten symmetrischen Liganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(O^{*i*}Pr)₂]₂C₆H₃ (17,3 ppm).

Der unsymmetrische Ligand **40** wurde als farbloser Feststoff isoliert, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF gut, aber in Toluol mäßig löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Dublettsets bei einer chemischen Verschiebung von 17,3/50,0 und 17,4/50,1 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5,6 bzw. 5,4 Hz. Die Signale im höheren Feld können aufgrund vergleichbarer Verbindungen dem Diisopropylphosphonsäureester zugeordnet werden.

4.2.1 Molekülstruktur des Liganden **40**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Kristallisieren aus einem Lösungsmittelgemisch (Diethylether/*n*-Hexan) erhalten. Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Strukturparameter sind in den Tabellen 37 und 38 zusammengefasst, die Struktur ist in Abbildung 45 dargestellt.

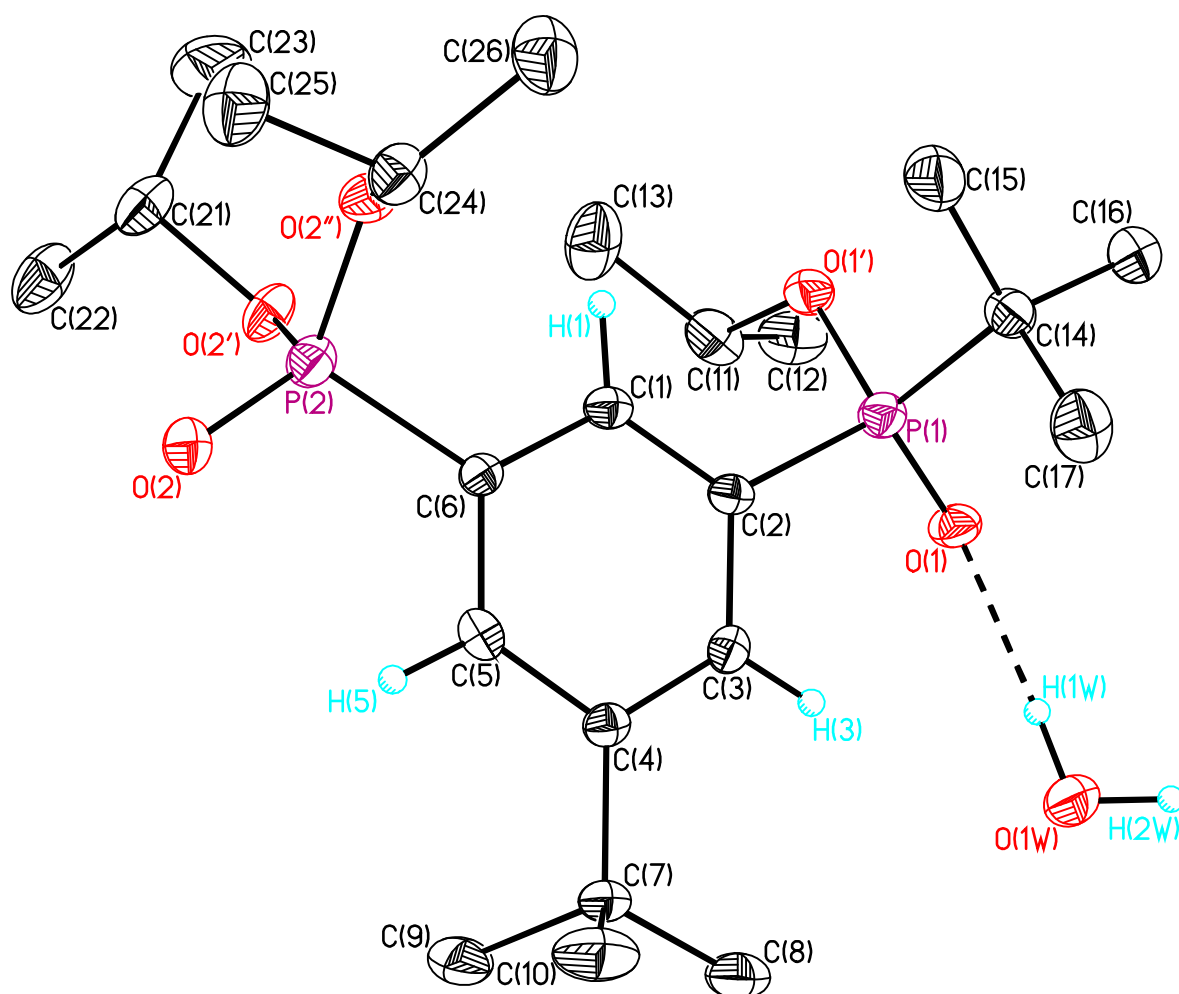


Abb. 45: Molekülstruktur der Verbindung **40**

Tab. 37: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **40**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – C(2)	1,807(2)	P(2) – C(6)	1,787(2)
P(1) – C(14)	1,807(2)	P(2) – O(2)	1,4703(14)
P(1) – O(1)	1,4830(14)	P(2) – O(2')	1,5715(15)
P(1) – O(1')	1,5874(15)	P(2) – O(2'')	1,5788(15)

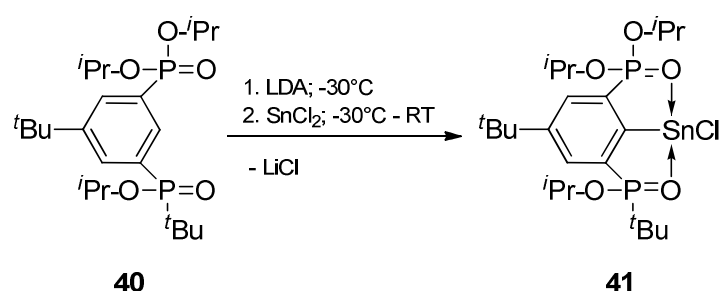
Tab. 38: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **40**

Bindungswinkel / [°]			
O(1) - P(1) – O(1')	115,36(9)	O(2) - P(2) – O(2')	116,93(9)
O(1) - P(1) – C(2)	111,14(9)	O(2) - P(2) – O(2'')	115,06(9)
O(1) - P(1) – C(14)	112,79(10)	O(2') - P(2) – O(2'')	101,48(8)
O(1') – P(1) – C(2)	104,15(9)	O(2) – P(2) – C(6)	113,01(9)
O(1') – P(1) – C(14)	102,91(10)	O(2') – P(2) – C(6)	102,22(9)
C(2) – P(1) – C(14)	109,87(10)		

Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom (bzw. zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen) umgeben. Die Tetraederwinkel des Phosphonsäureesters liegen in einem Bereich von 101,48(8)° bis 116,93(9)°, die Winkel des Phosphinsäureesters liegen in einem Bereich von 102,91(10)° bis 115,36(9)°. Die Verzerrung wird durch die P=O Doppelbindung verursacht und steht im Einklang mit dem VSEPR-Modell.^[176] Der P=O Bindungsabstand beträgt für P(1) 1,4830(14) Å und für P(2) 1,4703 Å. Beide P=O Donorfunktionen weisen vom H(1)-Atom weg. Diese Beobachtung wurde schon durch Henn bei dem symmetrischen Liganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(O^{*i*}Pr)₂]₂C₆H₃ gemacht. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) sind aus der vom aromatischem Ringsystem aufgespannten Ebene ausgelenkt. Die Auslenkung kann durch die Torsionswinkel O(1)-P(1)-C(2)-C(3) = 20,4(2)° bzw. O(2)-P(2)-C(6)-C(5) = 12,4(2)° beschrieben werden. Der Vergleich mit dem symmetrischen Liganden zeigt, dass durch das Einführen eines sterisch anspruchsvolleren Restes die Auslenkung aus der aromatischen Ebene erhöht wird.

4.2.2 Versuche zur Metallierbarkeit von Verbindung **40**

Nachdem mit Verbindung **40** ein unsymmetrischer Ligand mit guten Kristallisationseigenschaften dargestellt wurde, sollte dieser hinsichtlich seiner Metallierbarkeit untersucht werden. Zuerst wurde gemäß Schema 27, die im Arbeitskreis von JURKSCHAT etablierte Metallierung mittels LDA bei tiefen Temperaturen durchgeführt.



Schema 28: Metallierung der Verbindung **40**

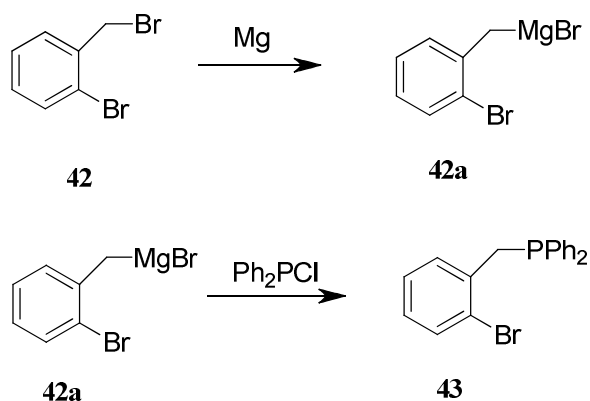
Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes wurden, neben den Signalen des Eduktes, keine weiteren Signale detektiert. Um die Reaktivität des Lithierungsreagenzes zu erhöhen, wurden die Reaktionsbedingungen geändert. Die Reaktion wurde sowohl bei 0°C als auch bei RT durchgeführt. Alle Modifizierungen führten nicht zu dem gewünschten Produkt. Auch in siedendem Diethylether und einer verlängerten Reaktionszeit konnte kein Metallierungsprodukt nachgewiesen werden. Als nächstes wurden stärkere Lithierungsreagenzien, wie LiTMP, LiHMDS und *n*-BuLi, verwendet. Auch hier wurden verschiedene Temperaturbereiche und Lösungsmittel untersucht. Das Stannylen **41** konnte bei keinem Experiment isoliert oder mittels Roh-NMR-Spektren nachgewiesen werden.

5. Organozinnfluoride

Ein weiteres Feld intensiver Forschung stellen die Organozinnfluoride dar.^[177,178] Diese neigen über μ -Fluoridbrücken zur Ausbildung von Koordinationspolymeren und sind somit oft nur schlecht in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Diese Eigenschaft gestaltet die Untersuchung solcher Verbindungen in Lösung sehr schwer. Zur Lösung dieses Problems gibt es verschiedene Strategien: a) die Verwendung von sterisch anspruchsvollen organischen Substituenten wie z.B. in den Verbindungen $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}]\text{Me}_2\text{SnF}$ ^[179], $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]\text{Ph}_2\text{SnF}$ ^[179], $[2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{SnF}$ ^[180], $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnF}$ ^[178], b) der Gebrauch von unsymmetrischen Substitutionsmustern wie in Me_2PhSnF ^[178], c) den Zusatz von Fluorid- oder Chloridionen zur Bildung von Organostannatkomplexen^[181-187] und d) der Einsatz von intramolekular koordinierenden Liganden wie z.B. $[8\text{-(Me}_3\text{Si)ChC}_9\text{H}_6\text{N}]$ ^[188], $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]$ ^[189], $[2\text{-}\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{PCH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4]$ ^[190], $[4\text{-}t\text{-Bu-}\{2,6\text{-P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2]$ ^[191], $[[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$ ^[192-194] und $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ ^[195]. In diesem Kapitel wird die Darstellung und die Struktur des intramolekular koordinierten Organozinnfluorids $[2\text{-(CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_2\text{F}$ **48** vorgestellt.

5.1 Darstellung des Liganden 43

Ausgehend von *o*-Brombenzylbromid **42** wurde zunächst der dreiwertige Phosphorligand **43** durch eine Grignardreaktion dargestellt (Schema 29).



Schema 29: Darstellung des Liganden **43**

Das Edukt **42** weist zwei Bromfunktionen auf, mit welchen das Magnesium reagieren kann. Die Benzylbromidfunktion ist die thermodynamisch günstigere Position, das Arylbromid hingegen ist kinetisch begünstigt. Um das gewünschte Grignardreagenz herzustellen wurde die Reaktion bei 0°C durchgeführt. Nachdem sich das Grignardreagenz **42a** vollständig gebildet hat, wird dieses zu einer Lösung von Diphenylchlorphosphin in Diethylether gegeben. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Rohproduktmischung weist drei Signale mit einer chemischen Verschiebung von – 12,8, 17,8 und 26,8 ppm auf. Die Signale stehen in einem Integrationsverhältnis von 41:11:7. Eine von ABICHT^[196] beschriebene Isolierung mittels Destillation gelang nicht. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Destillationsfraktion zeigt neben dem Signal des Produktes **43** (-12.8 ppm) ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 29,7 ppm auf. Das zweite Signal kann dem Oxidationsprodukt **44** (Abb. 46) zugeordnet werden. Die Signale stehen in einem Verhältnis von 70:30 zueinander. Folglich wird der Reinheitsgrad durch die Destillation verringert. Deswegen wurde in der folgenden Reaktion das Rohproduktgemisch verwendet.

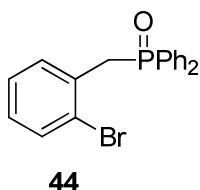
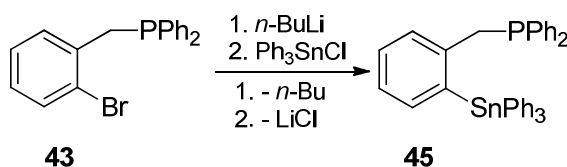


Abb. 46: Oxidationsprodukt **44**

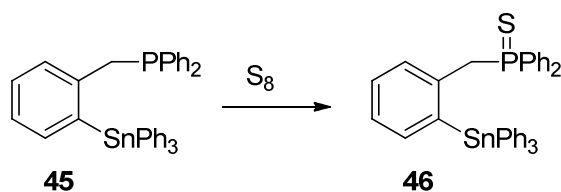
5.2 Darstellung von hyperkoordinierten Organozinnverbindungen

Durch die Umsetzung des oben beschriebenen Liganden mit *n*-BuLi wurde das entsprechende Lithiumsalz **43a** erzeugt, welches mit Triphenylzinnchlorid zu der entsprechenden Tetraorganozinnverbindung **45** reagiert (Schema 30).



Schema 30: Metallierung des Liganden **43**

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Der so erhaltene Rückstand wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan gelöst und bei – 5 °C gelagert. Nach 48 Std. wurde ein weißer sehr feiner Feststoff erhalten. Das ³¹P-NMR-Spektrum des Feststoffes zeigt 4 Singulets mit einer chemischen Verschiebung von – 12,9, -12,4, 29,9 und 30,1 ppm. Die Signale bei – 12,9 und 29,9 ppm können den drei- und fünfwertigen Phosphorliganden **43** und **44** zugeordnet werden. Die Singulets bei – 12,4 und 30,1 ppm weisen ^{117/119}Sn-Satelitten auf und sind somit eindeutig der gewünschten Tetraorganozinnverbindung **45** und der entsprechenden Oxidationsverbindung zuzuordnen. Da sich gegenüber der Ligandensynthese das Verhältnis zu Gunsten der Phosphor(V)-verbindungen verschoben hat und eine Trennung der Verbindungen nicht gelang, wurde der dreiwertige Phosphor gemäß Schema 31 gezielt mit Schwefel oxidiert.

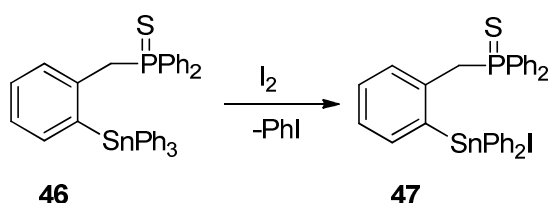


Schema 31: Oxidation mit Schwefel

Zur Reaktion mit elementarem Schwefel wurde das Rohprodukt verwendet. In absolutem Diethylether wurde bei 0°C Schwefel in kleinen Portionen zu der Reaktionslösung gegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 41,4 ppm mit einer ³¹P-¹¹⁹Sn Kopplungskonstante von 13 Hz und liegt somit im Bereich von Triphenylphosphansulfid. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum weist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von – 142,8 ppm mit einer ³¹P-¹¹⁹Sn Kopplungskonstante von 13 Hz auf.

Zur Darstellung des hyperkoordinierten Triorganozinnfluorids **48** [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]₂SnPh₂F wurde zunächst das entsprechende Organozinniod **47** dargestellt. In absolutem Chloroform wurde die Verbindung **46** vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung wurde in kleinen Portionen Iod

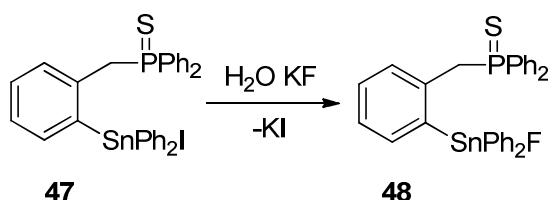
zugegeben, die erneute Iodzugabe erfolgte erst nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung.



Schema 32: Reaktion von **46** mit Iod

Nach Beendigung der Reaktion wurden das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Iodobenzol bei vermindertem Druck entfernt. Durch Extraktion des Rückstandes mit *n*-Hexan wurde das Triorganozinniodid **47** erhalten. Bei Verbindung **47** handelt es sich um einen farblosen Feststoff, welcher in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Chloroform oder Diethylether gut löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **47** zeigt ein Singulett mit $^{117/119}\text{Sn}$ Satelliten bei einer chemischen Verschiebung von 44,0 ppm und einer Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$. Die Tieffeldverschiebung gegenüber dem Edukt **46** ist durch die stärkere Entschirmung des am Donoratom gebundenen Phosphors zurückzuführen. Die größere Kopplungskonstante weist auf eine stärkere $\text{P}=\text{S}\rightarrow\text{Sn}$ Wechselwirkung hin. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -202 ppm. Die ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante beträgt 15 Hz.

Gemäß Schema 33 wurde das Triorganozinniodid **47** mittels KF in das entsprechende Triorganozinnfluorid **48** überführt.



Schema 33: Darstellung des Zinnfluorids **48**

Das Triorganozinnfluorid **48** wurde als farbloser Feststoff erhalten, welcher mäßig bis gut in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein

Singulett mit ^{119}Sn Satelliten bei einer chemischen Verschiebung von 43,8 ppm ($^4J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 24 \text{ Hz}$). Das Signal ist gegenüber dem Edukt **47** wiederum in Richtung Tieffeld verschoben. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -219 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen 2208 Hz für die $^{19}\text{F} - ^{119}\text{Sn}$ Kopplung und für die $^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}$ Kopplung 21 Hz. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -190,7 ppm mit einer $^{19}\text{F} - ^{119}\text{Sn}$ Kopplungskonstante von 2159 Hz auf. Die ^{119}Sn -NMR chemische Verschiebung sowie die größere Kopplungskonstante im Vergleich zu den Verbindungen **46** und **47** weisen darauf hin, dass die $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ Wechselwirkung in dieser Verbindung am stärksten ausgeprägt ist.

5.3 Molekülstruktur des Tetraorganostannans **46**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **46** wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten etherischen Lösung erhalten. Verbindung **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 39 und 40 zusammengefasst und die Struktur ist in Abbildung 47 dargestellt.

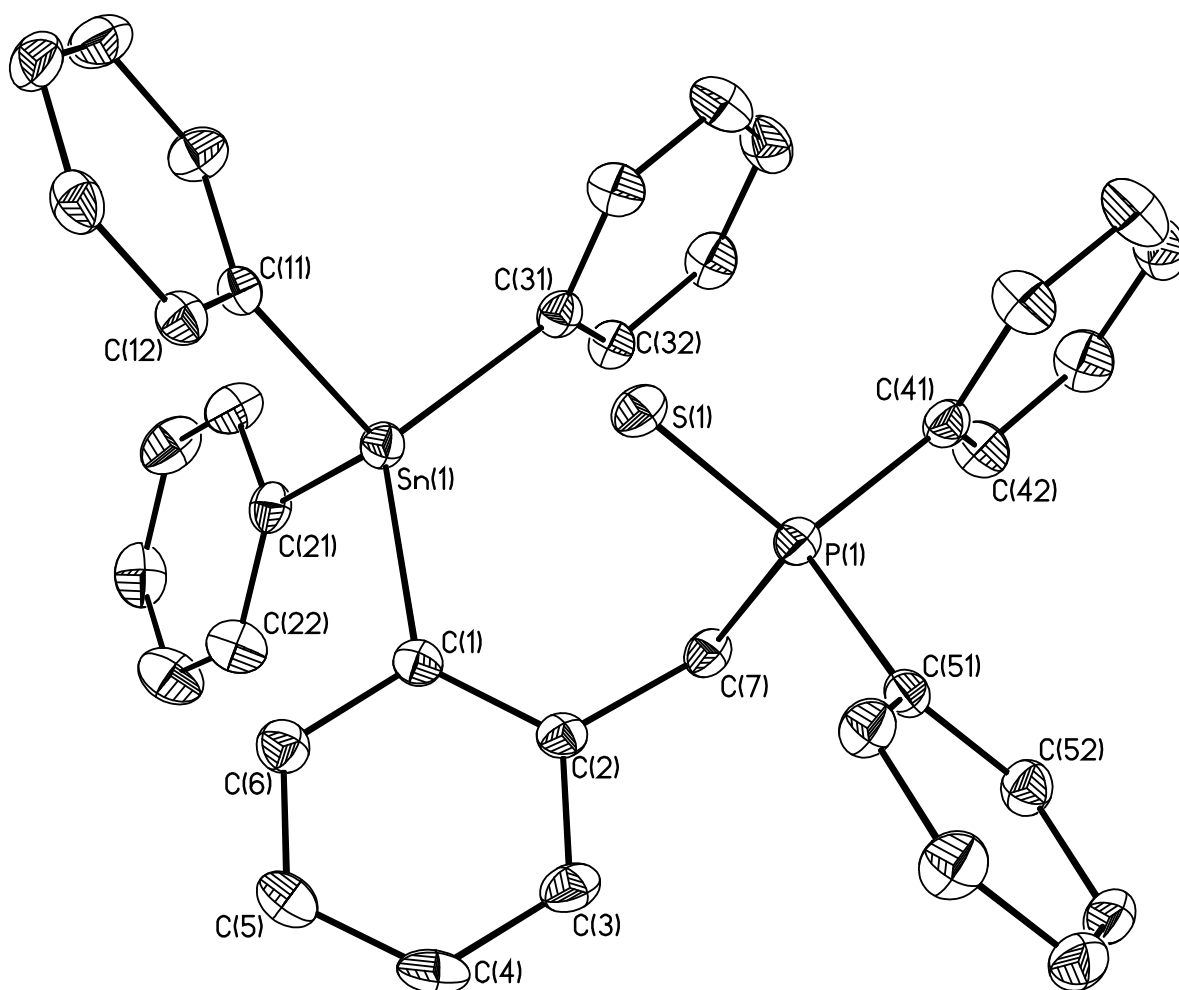


Abb.47: Molekülstruktur des Tetraorganostannans **46**

Tab. 39: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **46**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – S(1)	1,9482(6)	Sn(1) – C(1)	2,1412(18)
P(1) – C(7)	1,8277(18)	Sn(1)– C(11)	2,1383(17)
P(1) – C(41)	1,8175(18)	Sn(1)– C(21)	2,1579(19)
P(1) – C(51)	1,8085 (19)	Sn(1)– C(31)	2,1428(18)

Tab. 40: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **46**

Bindungswinkel / [°]			
C(7) - P(1) – C(41)	105,96(9)	C(1) - Sn(1) – C(11)	112,34(7)
C(1) - P(1) – C(51)	104,25(9)	C(1) - Sn(1) – C(21)	102,11(7)
C(41) - P(1) – C(51)	106,07(8)	C(1) - Sn(1) – C(31)	122,56(6)
C(41) – P(1) – S(1)	113,15(6)	C(11) – Sn(1) – C(21)	109,76(6)
C(51) – P(1) – S(1)	113,78(6)	C(11) – Sn(1) – C(31)	105,46(7)
		C(21) – Sn(1) – C(31)	103,84(7)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Kohlenstoff- und einem Schwefelatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 104,25(9)° und 113,78(6)°. Die P-C_{Ph}-Bindungslängen betragen 1,8085(19) Å und 1,8175(18) Å und liegen somit in dem Bereich der bereits vorgestellten Phosphorsulfidverbindung **4**. Der P-C_{Alkyl} Abstand ist mit 1,8277(18) Å etwas länger. Mit einem Abstand von 1,9482(6) Å liegt die P=S Bindung im Bereich vergleichbarer Verbindungen, wie z.B. Verbindung **4** (1,9525(7) Å) oder Ph₃PS (1,9554(7) Å).^[130] Das Zinnatom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 102,11(7)° und 122,56(6)°. Die Aufweitung eines Tetraederwinkels ist durch die Koordination des Schwefelatoms bedingt. Aufgrund dieser Koordination müssen die Sn-C_{Ph}-Abstände unterschieden werden. Während sich die Abstände des Zinnatoms zu den Kohlenstoffatomen C(1), C(11) und C(31) kaum unterscheiden [\bar{d} = 2,1407(17) Å], ist der Sn(1)-C(21) Abstand mit 2,1579(19) Å deutlich länger. Diese Verlängerung wird durch den vom koordinierenden Schwefel erzeugten trans-Einfluss erzeugt. Der Sn(1)-S(1)-Abstand beträgt 3,7084(6) Å und ist somit kürzer als die Summe der van der Waals Radien.

5.4 Molekülstruktur der Verbindung **47**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Triorganozinniodids **47** wurden durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten. Verbindung **47** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 48

dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 41 und 42 zusammengefasst.

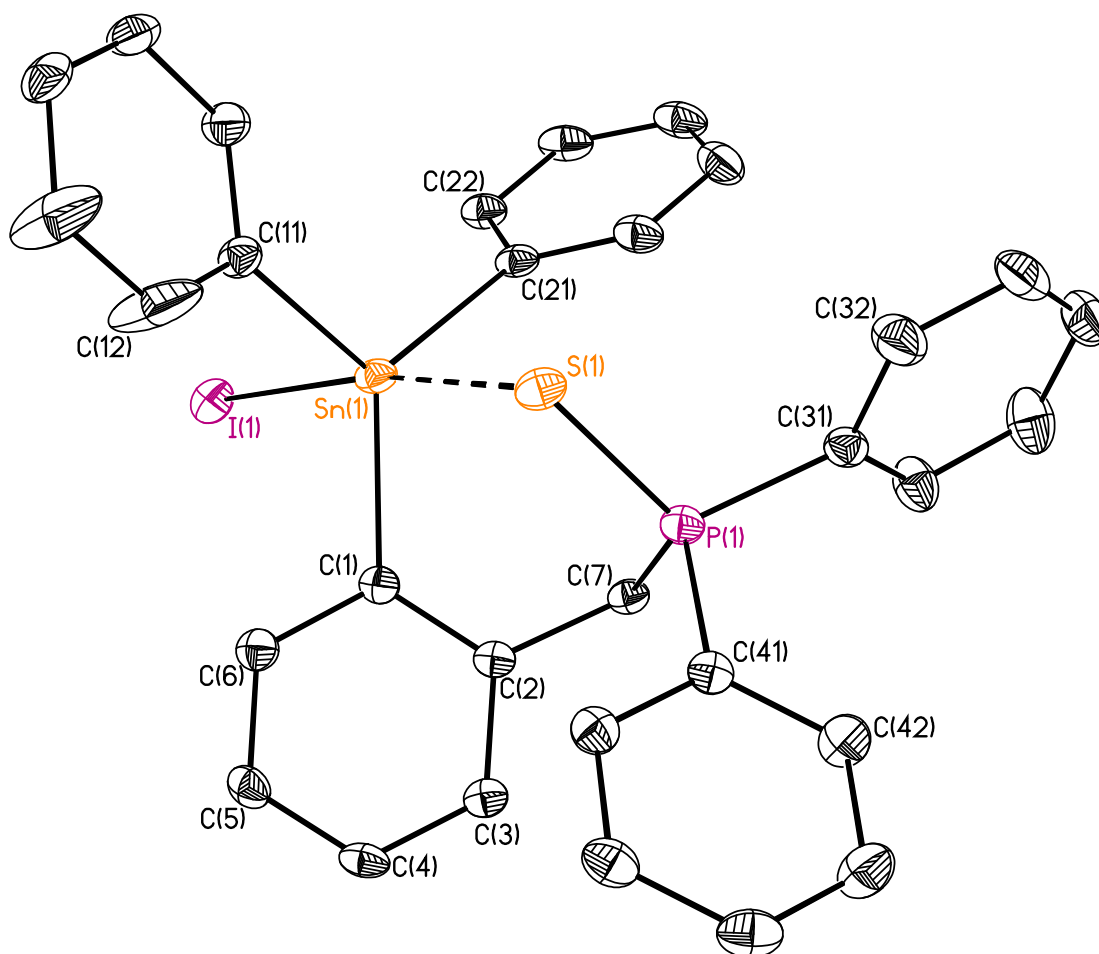


Abb. 49: Molekülstruktur der Verbindung **47**

Tab. 41: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **47**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – S(1)	1,9832(10)	Sn(1) – I(1)	2,8433(3)
P(1) – C(7)	1,814(3)	Sn(1)– C(1)	2,144(2)
P(1) – C(31)	1,804(3)	Sn(1)– C(11)	2,127(3)
P(1) – C(41)	1,801(2)	Sn(1)– C(21)	2,158(2)
		Sn(1) – S(1)	2,9331(8)

Tab. 42: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **47**

Bindungswinkel / [°]			
C(7) - P(1) – C(41)	105,96(9)	C(1) - Sn(1) – C(11)	118,37(9)
C(1) - P(1) – C(51)	104,25(9)	C(1) - Sn(1) – C(21)	127,64(9)
C(41) - P(1) – C(51)	106,07(8)	C(11) – Sn(1) – C(21)	111,99(9)
C(41) – P(1) – S(1)	113,15(6)	C(1) - Sn(1) – I(1)	91,27(7)
C(51) – P(1) – S(1)	113,78(6)	C(11) – Sn(1) – I(1)	95,27(8)
		C(21) – Sn(1) – I(1)	97,73(8)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Schwefelatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von 105,91(12)° bis 113,01(9)°. Die P-C_{Ph}-Bindungslängen sind mit 1,801(2) Å und 1,804(3) Å geringfügig kürzer als in dem Tetraorganostannan **46**. Auch der P-C_{Alkyl}-Abstand ist gegenüber dem Edukt **46** verkürzt und beträgt 1,814(3) Å. Diese Verkürzung ist eine Folge der Verlängerung der P=S-Bindungslänge, welche 1,9832(10) Å beträgt. Das Zinnatom weist eine verzerrte trigonale bipyramidale Koordinationssphäre auf. Die äquatorialen Plätze werden von drei Kohlenstoffatomen besetzt, die axialen Positionen nehmen das Iod- und das Schwefelatom ein. Die geometrische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 73,7^\circ$ bestimmt und liegt somit in der Nähe für den Wert einer idealen Bipyramide ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90,0^\circ$). Die Sn-C-Abstände liegen im Bereich des Tetraorganostannans **46**, die durchschnittliche Länge beträgt $\bar{d} = 2,143(2)$ Å. Die Sn-I Bindungslänge beträgt 2,8433(3) Å. Die stärkere Wechselwirkung zwischen dem Zinn- und dem Schwefelatom gegenüber dem Tetraorganostannan **46** wird durch den deutlich verkürzten Sn-S-Abstand verdeutlicht. Dieser beträgt 2,9331(8) Å und ist somit über ein Ångström kürzer als die Summe der van der Waals Radien.

5.5 Molekülstruktur des Organozinnfluorids **48**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Triorganozinnfluorids **48** wurden durch Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten. Verbindung **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit

2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 49 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tabellen 43 und 44 zusammengefasst.

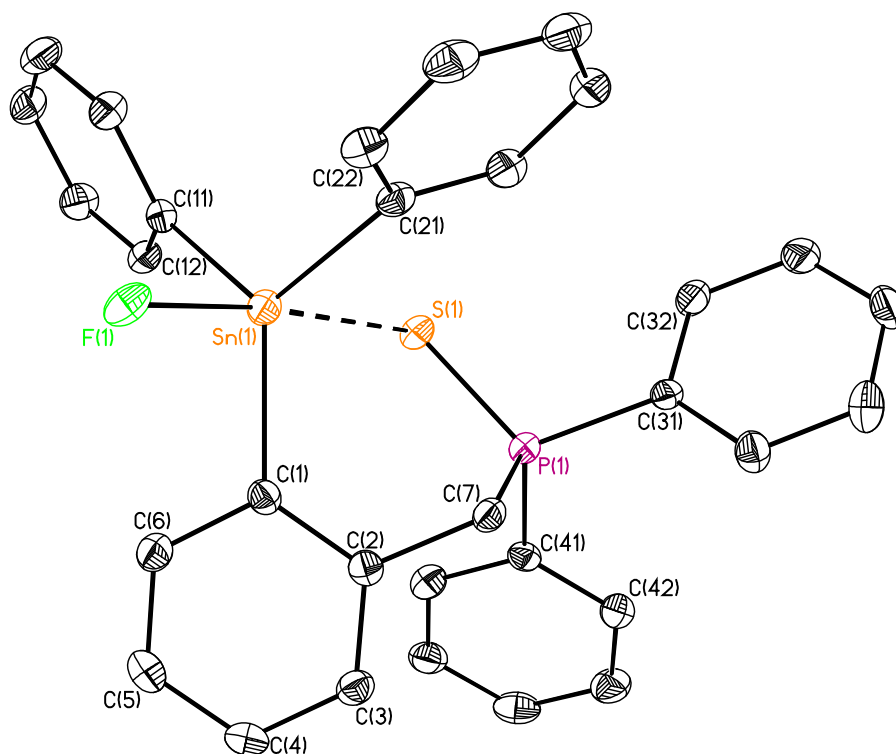


Abb. 49: Molekülstruktur des Organozinnfluorids **48**

Tab. 43: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **48**

Bindungslängen / [Å]			
P(1) – S(1)	1,9771(9)	Sn(1) – F(1)	2,0474(13)
P(1) – C(7)	1,819(2)	Sn(1) – C(1)	2,138(2)
P(1) – C(31)	1,803(2)	Sn(1) – C(11)	2,128(2)
P(1) – C(41)	1,806(2)	Sn(1) – C(21)	2,143(2)
		Sn(1) – S(1)	2,9417(7)

Tab. 44: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **48**

Bindungswinkel / [°]			
C(7) - P(1) – C(31)	105,68(10)	C(1) - Sn(1) – C(11)	118,03(9)
C(7) - P(1) – C(41)	106,59(11)	C(1) - Sn(1) – C(21)	124,81(9)
C(31) - P(1) – C(41)	109,00(10)	C(11) – Sn(1) – C(21)	115,74(9)
C(31) – P(1) – S(1)	112,77(8)	C(1) - Sn(1) – F(1)	92,82(7)
C(41) – P(1) – S(1)	110,78(8)	C(11) – Sn(1) – F(1)	93,23(7)
		C(21) – Sn(1) – F(1)	95,80(7)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Schwefelatom umgeben. Die Tetraederwinkel liegen in einem Bereich von $105,68(10)^\circ$ und $112,77(8)^\circ$. Die P-C_{Ph} Abstände liegen mit $1,806(2)$ Å und $1,803(2)$ Å im gleichen Bereich wie die bereits diskutierten Verbindungen **46** und **47**. Die P-C_{Alkyl} Bindungslänge ist mit $1,819(2)$ Å ebenfalls gut mit den vorhergehenden Verbindungen vergleichbar. Der P=S Abstand ist mit $1,9771$ Å geringfügig kürzer als im Organozinniodid **47**. Das Zinnatom weist ein verzerrt trigonales bipyramidales Koordinationspolyeder auf. Die äquatorialen Plätze werden von drei Kohlenstoffatomen besetzt, die axialen Positionen werden von dem Fluor- und dem Schwefelatom eingenommen. Die geometrische Güte nach Dräger^[134-136] wurde zu $\Delta\Sigma(\vartheta) = 76,7^\circ$ bestimmt und liegt somit in der Nähe für den Wert einer idealen Bipyramide ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90,0^\circ$). Der durchschnittliche Sn-C_{Ph} Abstand ist mit $\bar{d} = 2,136(2)$ Å der kürzeste innerhalb dieser Verbindungsklasse. Die Sn-F Bindungslänge beträgt $2,0474(13)$ Å. Der Sn-S Abstand beträgt $2,9417(7)$ Å und ist somit deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien, aber länger als in dem Triorganozinniodid **47**. Der längere Abstand, verglichen mit Verbindung **47**, kann durch den stärkeren trans Einfluss des Fluorids erklärt werden.

Das Triorganozinnfluorid **48** bildet durch Wasserstoffbrückenbindungen eine polymere Kettenstruktur aus. Dabei geht jedes Fluoratom eine intramolekulare und vier intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ein. Die intramolekulare Bindung wird zwischen F(1) und H(22) ausgebildet und der Abstand beträgt $2,5002(13)$ Å. Zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken werden zu den Wasserstoffatomen H(22A) und H(23A) ausgebildet, die Abstände betragen für F(1) – H(22A) $2,6070(13)$ Å und für F(1) – H(23A) $2,8071(14)$ Å. Desweiteren werden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasserstoffatomen H(35B) und H(42C) ausgebildet. Die Abstände betragen für F(1) – H(35B) $2,5876(13)$ Å und für F(1) – H(42C) $2,7844(12)$ Å. Eine Folge der intra- und intermolekularen Wechselwirkung ist die Bildung eines viergliedrigen Ringes (Abb. 50), zu welchem die Atome F(1), H(22), F(1A) und H(22A) gehören.

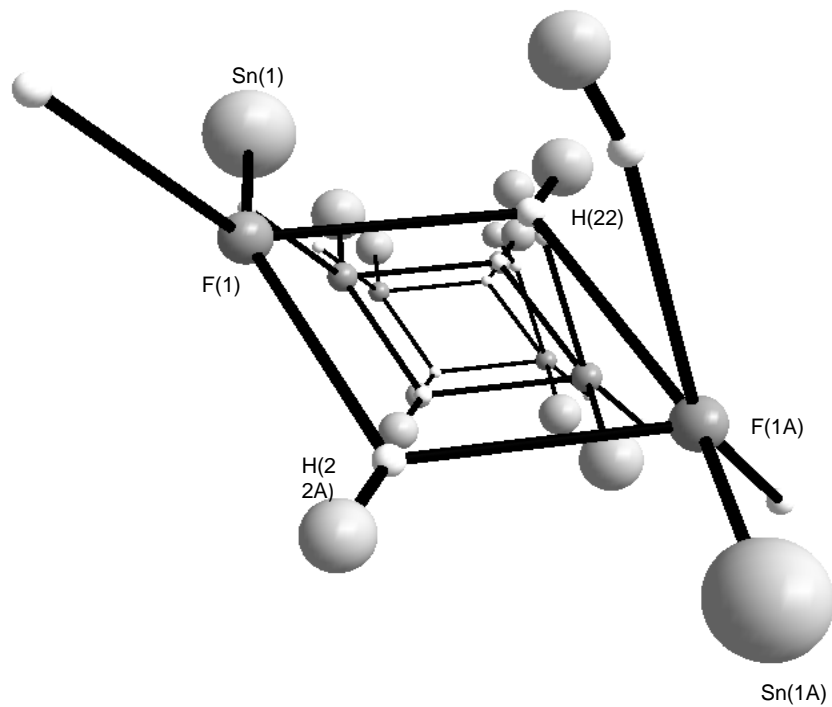


Abb.50: Kristallordnung der Verbindung **48**

Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken mit den Atomen H(35B) und H(42C) wird eine dreidimensionale Makrostruktur gebildet (s. Abb. 50). Dabei liegen die Moleküle in axialer Richtung deckungsgleich übereinander, so dass der viergliedrige Ring eine Art Röhre bildet.

6. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung neuer auf Ferrocen basierender O,C bzw. O,C,O koordinierende Liganden. Besonders Erfolg versprechend war die Synthese des lithiierten Ferrocens **1a** mit chlorierten Phosphorverbindungen. So konnten die Verbindungen **1** - **4** (Abb. 51) in guten Ausbeuten dargestellt werden.

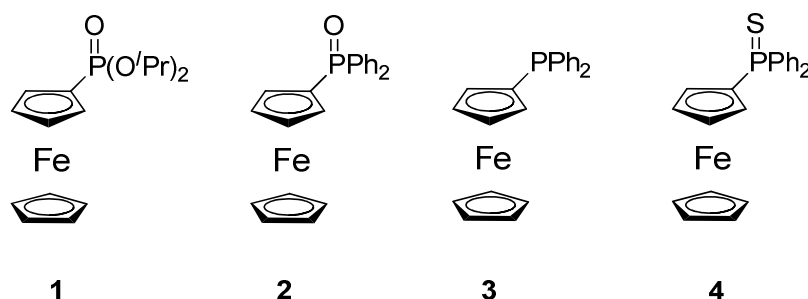


Abb. 51: Strukturformeln der Verbindungen 1-4

In dieser Arbeit wurde der Fokus auf Verbindung **1** gerichtet. Die Verbindung **2** wurde in einer anderen Arbeit näher untersucht. Die Verbindungen **3** und **4** stellen aufgrund der freien Phosphangruppe bzw. dem veränderten Donoratom weitere interessante Verbindungen dar, welche noch unbedingt zu untersuchen sind.

Die Isolierung eines O,C,O koordinierenden Zangenliganden mit Ferrocen als (Abb. 52) Grundgerüst gelang nicht. Allerdings wurde die Bildung dieser Verbindung mittels NMR- und Massenspektren nachgewiesen.

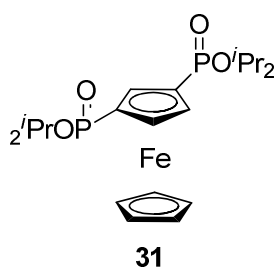


Abb. 52: Strukturformel des neuen Ferrocenzangenliganden **31**

Die Darstellung von Zinn- und Siliciumderivaten des Ferrocens **1** wurde durch die Reaktion der mittels $\text{KO}^t\text{Bu}/^t\text{BuLi}$ insitu synthetisierten Lithiumspezies **1a** mit Chlorstannanen bzw. Chlorsilanen realisiert. So konnten die in Abb. 53 abgebildeten Verbindungen in guten Ausbeuten dargestellt werden.

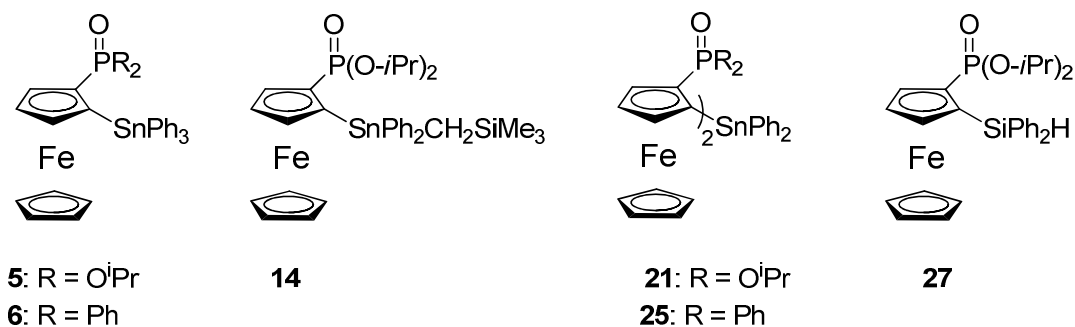


Abb. 53: Dargestellte Stannane und Silane

Während die Darstellung der Monohalogenide **7 - 9** und des Di- und Triiodids (Abb. 54) problemlos durch die Reaktion von **5** mit den entsprechenden Halogenen bzw. HCl erfolgte,

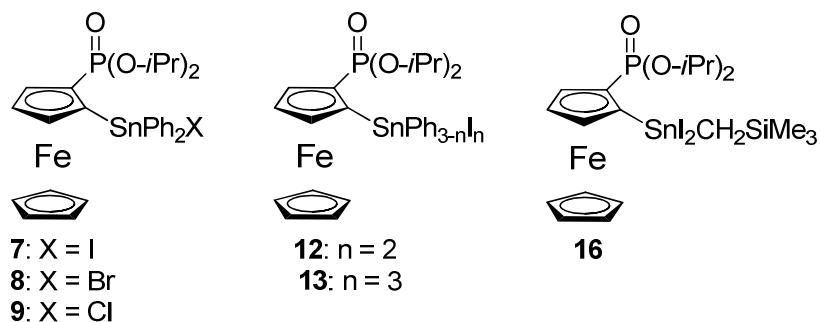


Abb. 54: Dargestellte Zinnhalogenide

fürte die Reaktion der Bisferrocene **21** und **25** mit Iod zu der ungewöhnlichen Bildung der Kationen **23** und **26** (Abb. 55.).

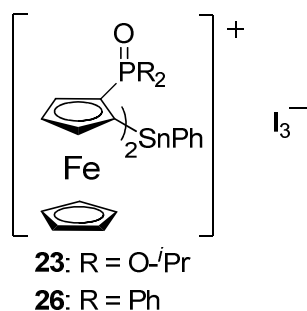


Abb 55: Durch die Reaktion mit Iod erhaltenen Stannylumkationen

Auch die Darstellung neuer auf der Ferrocenverbindung **1** basierende Zinnperchlorate wurde durch die Umsetzung der entsprechenden Zinnhalogenen mit AgClO_4 erreicht (Abb.56). Hierbei ist hervorzuheben, dass die erhaltenen Kationen stabil gegenüber Feuchtigkeit sind. Es konnte sogar gezeigt werden, dass die Verbindung **18** bei der Kristallisation ein Molekül Wasser mit einbezieht, was auf ein hohes Potential an katalytischer Aktivität schließen lässt.^[131]

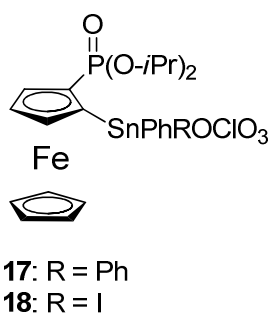


Abb. 56: Strukturformel der dargestellten Zinnperchlorate

Bei dem Versuch ein Dikation aus der Reaktion des Diiodidodiorganostannans **11** mit zwei Äquivalenten Silberperchlorat zu synthetisieren, wurde das Phosphastannolkation **20** erhalten (Abb.57).

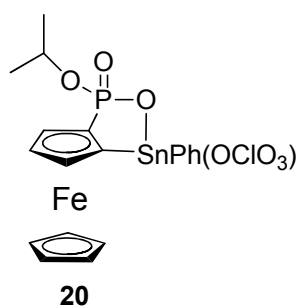


Abb. 57: Strukturformel des Organostannolperchlorats **20**

6.1 Abstract

Ferrocene is among the most spectacular organometallic compounds ever reported.^[1] Even 60 years after the invention of ferrocene the scientific interest is still unbroken. One reason for the popularity is the planar chirality of 1,2 or 1,3 disubstituted ferrocenes. This work will focus on the 1,2-disubstituted ferrocenes, which are generally prepared from the corresponding monosubstituted ferrocene via an intramolecularly donor group directed *ortho*-metalation.^[6]

The preparation of phosphorous containing monosubstituted ferrocenes is the first part of this work. Via monolithiation of ferrocene followed by an electrophile substitution it was possible to synthesize $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2$ **1**, $\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ^[7b] **2**, FcPPh_2 **3** and $\text{FcP}(\text{S})\text{Ph}_2$ ^[7c] **4**. Their ortholithiation (compound **1,2**) and treatment with Ph_3SnCl provided the corresponding organotin compounds $[\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2]\text{SnPh}_3$ **5** and $[\text{FcP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{SnPh}_3$ **6**. Further on the reactivity of compound **5** towards halogens were investigated, via the reaction of **5** with elementary Iodine, Bromine and HCl to provide the corresponding organotinhalides: $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{I}$ **7**, $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{Br}$ **8**, $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ **9**. The corresponding fluoride **10** was achieved by the reaction of **9** with KF. DFT calculations revealed that the positive charge located at the tin atom decrease towards higher atomic number. In the same way it was possible to synthesize $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_1\text{Br}_2$ **13**, $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_1\text{I}_2$ **11**, $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnI}_3$ **12**. The reaction of organotiniodides with perchlorate gave the corresponding organotin salts $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPh}_2(\text{ClO}_4)$ **17** and $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2\text{SnPhI}(\text{ClO}_4)$ **18**. The configuration of the diastereomer **18** is S_P-R . Interestingly the reaction with two equivalents of perchlorate gives the organotin stannol $\text{FcP}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})\text{SnPh}(\text{ClO}_4)$ **20**, which crystallizes as a dimer.

To go on with my diploma thesis I tried to enhance the crystallographic behavior of the heteroleptic stannylene 4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]-6-[P(O)(Ph)(O-*i*-Pr)]C₆H₂SnCl **33**. Further on it was possible to synthesize the new unsymmetric O.C.O coordinating pincer type ligand 4-*t*-Bu-2-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]-6-[P(O)(*t*-Bu)(O-*i*-Pr)]C₆H₃ **40**.

Starting with *o*-bromobenzyl bromide the preparation of the organotin fluoride $[2-(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_2\text{F}$ **48** is described.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden bei Bedarf nach Standardverfahren getrocknet und gereinigt. Soweit nicht anders beschrieben wurden alle Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Inertgasatmosphäre (Argon getrocknet über SICAPENT®) und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden an Spektrometern vom Typ Varian Mercury 200, Bruker DPX 300, Bruker DRX 400 und Bruker DRX 500 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben, wobei Me_4Si , H_3PO_4 (85%, ^{31}P) und Me_4Sn (^{119}Sn) als Referenzsubstanzen dienen. Soweit nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur gemessen.

Die Elementaranalysen erfolgten mit einem Gerät vom Typ LECO-CHNS-932 und Schmelzpunkte wurden an einem Büchi 510 bestimmt.

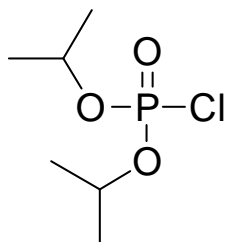
Hochaufgelöste Massenspektren wurden mit einem LTQ Orbitrap System, gekoppelt an ein Accela HPLC-System (HPLC-Säule: Hypersil GOLD, 50 mm × 1mm, 1.9 μm (Partikelgröße)) (HPLC-ESI-HRMS), und einem DFS System (Perfluorkerosene als Referenzsubstanz), gekoppelt mit einem Trace GC Ultra 2000 System (Säule: DB-5MS (25 m, 0.25 mm ID, Film 0.1 μm) und einen TriPlus Autosampler, (GC-EI-HRMS) aufgenommen. Alle Geräte sind von der Firma Thermo Electron.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte als KBr-Pressling an einem IFS 28 Fourierspektrometer der Firma Bruker.

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierten $\text{MoK}\alpha$ Strahler bei 173 K durchgeführt. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode (SHELXS97^[33]) und sukzessiver Differenz Fourier-Synthese gelöst. Zur Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde das Programm SHELXL97^[34] angewandt. Der atomare Streufaktor für neutrale Atome und reale und imaginäre Dispersionsterme wurden der *International Tables for X-ray Crystallography*^[35] entnommen. Die Abbildungen wurden mit SHELXTL erstellt.^[36]

Säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Kieselgel der Firma Acros (Kieselgel 60, Porengröße 0.035-0.06 mm).

7.2 Diisopropylchlorophosphat



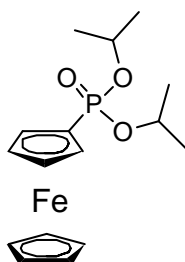
Bei Raumtemperatur wird Trichlorisocyanensäure (9.29 g, 0.04 mol) in 100 ml Acetonitril vorgelegt. Zu der Reaktionsmischung wird eine Lösung aus Diisopropylphosphit (9.97 g, 0.06 mol) und Acetonitril tropfenweise gegeben. Nach 24 Std. rühren unter

Rückflussbedingungen wird die entstandene Isocyanensäure abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Durch Destillation bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 55 °C konnten 9.04 g Diisopropylchlorophosphat erhalten werden, das entspricht einer Ausbeute von 75 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.03 (t, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 12 H), 4.56 (m, 2 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 2.6 (s).

7.3 Ferrocenyldiisopropylphosphonat 1

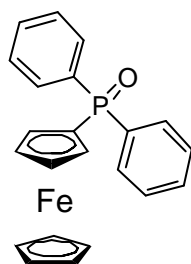


In einen Zweihalskolben werden Ferrocen (16 g, 86.4 mmol) und KO^tBu (1.79 g, 16 mmol) in 250 ml abs. THF gelöst und für 30 min. bei RT gerührt bevor die Lösung auf -78 °C gekühlt wird. Nach der Zugabe von $^t\text{BuLi}$ (51.12 mL, 86.4 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min. gerührt. Anschließend wird Diisopropylchlorophosphat (17.3 mL, 86.4 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf RT erwärmt. Die schwarze Lösung wird mit 200 ml 1 M NaOH gewaschen. Das Produkt wird mit Dichlormethan (3 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie. Zuerst wird mit Dichlormethan überschüssiges Ferrocen entfernt, anschließend wird Ferrocenyldiisopropylphosphonat mit Dichlormethan/THF (8/2) eluiert. Man erhält 20.45 g **1** als dunkel braunes Öl, das entspricht einer Ausbeute von 68 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.27 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2.9$ Hz, 6 H), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 3.1$ Hz, 6 H), 4.26 (s, 5 H), 4.33 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.44 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.68 (m, 2 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 23.5 (s, $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 172$ Hz).

7.4 Ferrocenyldiphenylphosphinat 2



In einen Zweihalskolben werden Ferrocen (16 g, 86.4 mmol) und KO^tBu (1.8 g, 16 mmol) in 250 ml abs. THF gelöst und für 30 min. bei RT gerührt bevor die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird. Nach der Zugabe von $^t\text{BuLi}$ (50.8 mL, 86.4 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min. gerührt. Anschließend wird Diphenylchlorphosphinat (16.5 mL, 86.4 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf RT erwärmt. Die schwarze Lösung wird mit 200 ml 1 M NaOH gewaschen. Das Produkt wird mit Dichlormethan (3 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie. Zuerst wird mit Dichlormethan überschüssiges Ferrocen entfernt, anschließend wird Ferrocenyldiphenylphosphinat mit Dichlormethan/THF (8/2) eluiert. Man erhält 17.97 g **2** als orangenen amorphen Feststoff (Smp: $161\text{ }^\circ\text{C}$), das entspricht einer Ausbeute von 54 %. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Kristallisation aus Diethylether und Hexan.

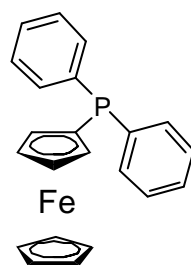
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.19 (s, 5 H), 4.35 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.44 (nicht aufgelöst, 2 H), 7.46 (m, 6 H), 7.66 (m, 4 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 134.8 (s, C_4), 133.75 (s, C_{11}), 131.35 (d, C_7 , C_8 , $^2J_{\text{CP}} = 11.12$ Hz), 128.10 (d, C_9 , C_{10} , $^3J_{\text{CP}} = 12.52$ Hz), 73.37 (s, C_1), 72.18 (d, C_4 , C_5 , $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz), 71.50 (d, C_2 , C_3 , $^2J_{\text{CP}} = 15, 16$ Hz), 69.58 (s, C_6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 29.8 (s).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{POFe}$ (386,2 g/mol) C 68.4, H 4.9, gefunden C 68.3, H 4.9.

7.5 Ferrocenyldiphenylphosphan 3



In einen Zweihalskolben werden Ferrocen (8.0 g, 43.2 mmol) und KO^tBu (0.86 g, 3.1 mmol) in 250 ml abs. THF gelöst und für 60 min. bei RT gerührt bevor die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird. Nach der Zugabe von $^t\text{BuLi}$ (25.4 mL, 43.2 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere 30

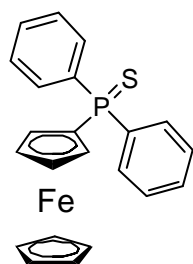
min. gerührt. Anschließend wird Diphenylchlorphosphinat (16.5 mL, 86.4 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf RT erwärmt.

Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit Hexan extrahiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man **3** als gelblichen Feststoff mit einer Ausbeute von 46,7%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 4.14 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.17 (s, 5 H), 4.49 (nicht aufgelöst, 2 H), 7.07 (m, 6 H), 7.94 (m, 4 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 22.7 (s).

7.6 Ferrocenyldiphenylthiophosphinat **4**



In einen Zweihalskolben werden Ferrocen (8.0 g, 43.2 mmol) und KO^tBu (0.86 g, 3.1 mmol) in 250 ml abs. THF gelöst und für 60 min. bei RT gerührt bevor die Lösung auf -78°C gekühlt wird. Nach der Zugabe von $^t\text{BuLi}$ (25.4 mL, 43.2 mmol) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min. gerührt. Anschließend wird Diphenylchlorphosphinat (7.9 mL, 43.2 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach dem die Reaktionslösung über Nacht auf RT erwärmt wurde, wird Schwefel (1.39 g, 43.2 mmol) in einer Portion hinzugefügt.

Nach einer Reaktionszeit von 24 Std. wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Eluationsmittel: Hexan:Diethylether, 8:2) gereinigt. Man erhält 12.5 g der Verbindung **4** als orangenen Feststoff (Smp. 151°C), das entspricht einer Ausbeute von 72 %. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Kristallisation aus Diethylether und Hexan.

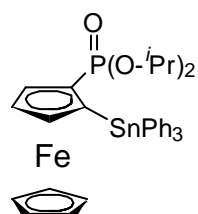
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.14 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.17 (s, 5 H), 4.49 (nicht aufgelöst, 2 H), 7.07 (m, 6 H), 7.93 (m, 4 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 41.8 (s).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{FePS}$ (402.27 g/mol) C 65.7, H 4.8, gefunden C 65.8, H 4.7.

HR-GC-MS: Berechnet für C₂₂H₁₉FePS 402.0294, gefunden 403.2 [M+H⁺].

7.7 Ferrocendiisopropylphosphonatriphenylstannan **5**

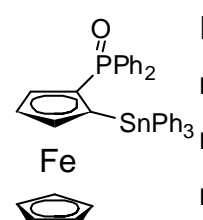
 In einen Zweihalskolben wird Ferrocendiisopropylphosphonat**1** (5.65 g, 16.14 mmol) und KO^tBu (0.14 g, 1.2 mmol) in abs. THF gelöst und für 30 min. gerührt. Bei -78 °C wird ^tBuLi (16.14) zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei -78 °C wird Triphenylchlorostannan (6.22 g, 16.14mmol) portionsweise zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Et₂O) erhält man 6.87 g**5** als orangenen Feststoff (Smp. 117 °C), das entspricht einer Ausbeute von 61 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.74 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 0.85 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.1 Hz, 3 H), 1.38 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.1 Hz, 3 H), 1.46 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 3.76 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.15 (s, 5 H), 4.35 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.58 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.84 (m, 1 H, -CH-Me₂), 7.73 (nicht aufgelöst, 9 H, Ar_{m,p}), 7.78 (nicht aufgelöst, 6 H, Ar_o).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 26.46 (s, J(³¹P – ¹¹⁹Sn) = 7.8 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -115 (d, ³J(³¹P – ¹¹⁹Sn) = 7.8 Hz).

7.8 Ferrocenyldiphenylphosphanatriphenylstannan **6**

 In einen Zweihalskolben wird Ferrocenyldiphenylphosphan (1.0 g, 2.59 mmol) und KO^tBu (0.03 g, 0.37 mmol) in abs. THF gelöst und für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Bei -78 °C wird ^tBuLi (1.62 mL, 2.59 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei -78 °C wird Triphenylchlorostannan (998mg, 2.59 mmol) portionsweise zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Et₂O) erhält man 1.41 g**6** als orangenen Feststoff (Smp. 183 °C), das entspricht einer Ausbeute von 74 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.88 (s, 5 H, Cp), 4.47 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.50 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.66 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.20 (nicht

aufgelöst, 2 H), 7.32 (nicht aufgelöst, 12 H), 7.56 (nicht aufgelöst, 3 H), 7.79 (nicht aufgelöst, 6 H), 7.95 (nicht aufgelöst, 2 H).

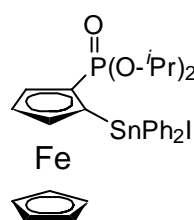
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 193.07 (d, $^4J_{\text{CP}} = 8.18$ Hz), 192.69 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.24$ Hz), 191.13 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.3$), 191.02 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.52$ Hz), 190.82 (d, $^4J_{\text{CSn}} = 8.6$ Hz), 190.74 (d, $^3J_{\text{CSn}} = 10.16$ Hz), 190.47 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.34$), 189.92 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.18$ Hz), 141.64 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.67$ Hz), 141.54 (d, $^4J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz), 133.76 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.12$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 29.77 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 10.6$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -118 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 10.8$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{FeOPSn}$ (735,22 g/mol) C 65.3, H 4.5, gefunden C 65.1, H 4.6.

7.9 Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenyliodostannan **7**



In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan **5** (300 mg, 0.43 mmol) bei 0 °C in abs. DCM gelöst. Unter rühren wird I_2 (108 mg, 0.43 mmol) in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich tief rot, erst wenn die rote Färbung verblasst, wird neues Iod hinzu gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht nachgerührt.

Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenyliodid werden bei vermindertem Druck entfernt. Die Verbindung **7** (283 mg, 0.38 mmol, 90%) wurde als roter amorpher Feststoff erhalten. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus THF/Hexan erhalten werden.

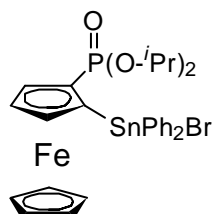
^1H -NMR (300 MHz): δ = 0.74 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 0.87 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.43 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.48 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 3.72 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.12 (s, 5 H, Cp), 4.6 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.7 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.82 (m, 1H, -CH-Me₂), 5.12 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.41 (m, 6 H, Ar_{m,p}), 7.79 (d, 2 H, $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6$ Hz, $^3J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}) = 58.8$ Hz), 6.42 (d, 2 H, $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}) = 78.1$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ 31.6 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -160 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 54$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{IFeO}_3\text{PSn}$ (748.98 g/mol) C 44.9, H 4.3, gefunden C 44.6, H 4.5.

7.10 Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenylbromostannan **8**



In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan **5** (300 mg, 0.43 mmol) bei 0 °C in abs. Dichlormethan gelöst. Unter rühren wird eine Lösung aus Br₂ (108 mg, 0.43 mmol) in Dichlormethan Portionsweise zu der Reaktionsmischung gegeben. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich braun, erst wenn die braune Färbung verblasst, wird neue Bromlösung hinzu gegeben. Die Reaktion wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenylbromid werden bei vermindertem Druck entfernt. Die Verbindung **8** (283 mg, 0.38 mmol, 90%) wurde als rotebrauner amorpher Feststoff (Smp. 132 °C) erhalten. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus THF/Hexan erhalten werden.

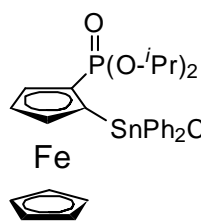
¹H-NMR(300 MHz): δ = 0.75 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2.6$ Hz), 0.77 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2.7$ Hz), 0.92 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 0.95 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.43 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2.6$ Hz), 1.45 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 2.4$ Hz), 1.50 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 4.2$ Hz), 1.52 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 4.0$ Hz), 3.82 (m, 2 H, -CH-Me₂), 4.08 (s, 5 H, Cp), 4.10 (s, 5 H, Cp), 4.55 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.7 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.89 (m, 2 H, -CH-Me₂), 5.0 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 5.07 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.27 (m, 4 H, Ar), 7.45 (m, 8 H, Ar), 7.84 (nicht aufgelöst, 4 H), 8.37 (nicht aufgelöst, 4 H).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 32.1 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 54$ Hz), 32.3 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 54$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR(112 MHz, CDCl₃): δ -159.5 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 55$ Hz), -159.7 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 56$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₈H₃₂BrFeO₃PSn (657.53 g/mol) C 47.9, H 4.6, gefunden C 48.1, H 4.8.

7.11 Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenylchlorostannan **9**



Zu einer Lösung des Tetraorganostannans **5** (4g, 5,72 mmol) in THF werden 0,47ml konz. HCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 3,27 g von dem Produkt **9** als orangener Feststoff (Smp. 127 °C) erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 87%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.78 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.04 Hz, 3 H), 0.96 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.04 Hz, 3 H), 1.46 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.04 Hz, 3 H), 1.53 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.04 Hz, 3 H), 3.87 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.09 (s, 5 H), 4.55 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.71 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.91 (m, 1 H, -CH-Me₂), 5.01 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.46 (nicht aufgelöst, 6 H, Ar_{m,p}), 7.87 (d, ³J(¹H – ¹H) = 7.32 Hz, ³J(¹H – ^{119/117}Sn) = 67,34 Hz, 2 H, Ar_o), 8.38 (d, ³J(¹H – ¹H) = 7.32 Hz, ³J(¹H – ^{119/117}Sn) = 70,32 Hz, 2 H, Ar_o).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 32.29 (s, J(³¹P – ¹¹⁹Sn) = 54.0 Hz).

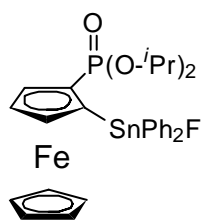
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -160 (d, ³J(³¹P – ¹¹⁹Sn) = 55.4 Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₈H₃₂ClFeO₃PSn (657.53 g/mol) C 51.2, H 4.9, gefunden C 51.2, H 5.1.

HR-GC-MS: Berechnet für C₂₈H₃₂ClFeO₃PSn 658.0149, gefunden 623.1 [M-Cl].

HR-GC-MS: Berechnet für C₂₈H₃₂BrFeO₃PSn 701.9644, gefunden 623.1 [M-Br], berechnet für Br⁻: 78.92, 80.91, gefunden 79.0, 81.0.

7.12 Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenylfluoridostannan **10**



Das Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenyliodostannan **7** (150 mg, 0.2 mmol) wird in Dichlormethan gelöst und mit einer wässrigen KF-Lösung (11.6 mg, 0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 4 Std. gerührt.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es wurden 123 mg der Verbindung **10** als amorpher Feststoff (Smp. °C) erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 96 %.

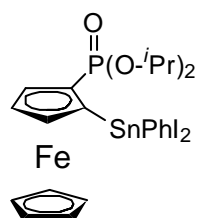
¹H-NMR(300 MHz): δ = 0.78 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 0.95 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.41 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.46 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 4.01 (s, 5 H, Cp), 4.64 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.72 (nicht aufgelöst, 1H, Cp-H), 4.80 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.89(m, 2H, CH-Me₂), 7.45(m, 6 H, Ar_{m,p}), 7.66 (nicht aufgelöst, 2 H), 8.05(d, 2 H, $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, $^3J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}) = 65.7$ Hz).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.35 MHz, DMSO-d₆): δ -194 (s, $J(^{19}\text{F} - ^{119}\text{Sn}) = 2147$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, DMSO-d₆): δ 32.4 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 53$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, DMSO-d₆): δ -204 (dd, $^3J(^{119}\text{Sn} - ^{31}\text{P}) = 54$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn} - ^{19}\text{F}) = 2194$ Hz).

7.13 Ferrocendiisopropylphosphonatphenyldiiodostannan **11**



In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan**5** (1.82 g, 2.60 mmol) bei 0 °C in abs. Dichlormethan gelöst. Unter rühren wird I₂ (1.32 g, 5.20 mmol) in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben.

Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich tief rot, erst wenn die rote Färbung verblasst, wird neues Iod hinzu gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

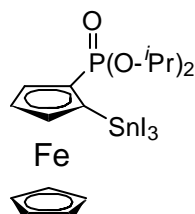
Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenyliodid werden bei vermindertem Druck entfernt. Die Verbindung **11** (283 mg, 0.38 mmol, 90%) wurde als roter amorpher Feststoff (Smp. 168 °C) erhalten. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus THF/Hexan erhalten werden.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.27 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.43 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.47 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 4.24 (s, 5 H, Cp), 4.57 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.69 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.76 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.88 (nicht aufgelöst, 1 H, -CH-Me₂), 5.02 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.41 (m, 3 H, Ar_{m,p}), 8.14(d, 2 H, $^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, $^3J(^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}) = 99.5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 30.7 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 69$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -386 (d, $(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 71$ Hz).

7.14 Ferrocendiisopropylphosphonatriiodostannan **12**



In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan **5** (1.28 g, 1.83 mmol) bei 0 °C in abs. Dichlormethan gelöst. Unter rühren wird I_2 (1.86 g, 5.49 mmol) in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben.

Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich tief rot, erst wenn die rote Färbung verblasst, wird neues Iod hinzu gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenyliodid werden bei vermindertem Druck entfernt. Die Verbindung **12** (283 mg, 0.38 mmol, 90%) wurde als roter amorpher Feststoff (Smp 173 °C) erhalten. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus THF/Hexan erhalten werden.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.02 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.31 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.44 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.52 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 4.54 (s, 5 H, Cp), 4.75 (nicht aufgelöst, 3 H, Cp-H), 4.87 (nicht aufgelöst, 2H, -CH-Me₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 30.3 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 96$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -710 (s).

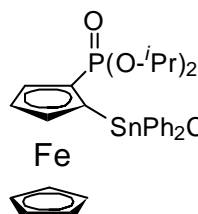
Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{IFeO}_3\text{PSn}$ (848.59 g/mol) C 22.7, H 2.6, gefunden C 22.5, H 2.7.

7.15 Ferrocendiisopropylphosphonatedibromostannan **13**

Das Experiment zur Darstellung von Verbindung **13** wurde nach der gleichen Versuchsvorschrift durchgeführt wie für das Triorganobromostannan **8**. Als einzige Änderung wurde die Stoffmenge des Broms im Verhältnis zum Stannan **5** verdoppelt.

7.16 (Ferrocendiisopropylphosphonat)diphenylmethyl(trimethylsilyl)stannan **14**

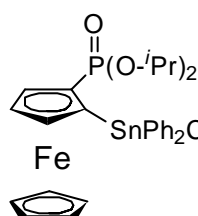
7.16.1 Reaktion von **9** mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid



In einem Dreihalskolben wird Magnesium (126 mg, 5.20 mmol) vorgelegt und mit THF überschichtet. Zum Aktivieren der Grignardreaktion werden 0,1 mL Dibromethan zugefügt. Anschließend werden ca. 10 mL einer Lösung aus Chlormethyltrimethylsilan (0.53 g, 4.33 mmol) und 30 mL THF in einer Portion zugegeben. Nachdem die Reaktion gestartet ist, wird die Silanlösung so zugetropft, dass die Reaktionslösung gelinde siedet. Nach der Zugabe des Silans wird die Reaktion solange refluxiert, bis keine Magnesiumspäne mehr zu erkennen sind. Anschließend wird das in 50 mL THF gelöste Triorganochlorostannan **9** (2.84 g, 4.33 mmol) zu der Grignardlösung getropft. Die Reaktion wird für 4 Tage unter rühren refluxiert.

Nach Zugabe von Wasser werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produktgemisch wurde mittels Säulenchromatographie (Elutionsmittel: Pentan:Diethylether 8:2) getrennt. Dabei wurde Verbindung **14** in 5 %iger Ausbeute erhalten.

7.16.2 Transmetallierung von FcPLi **1a** mit Trimethylsilylmethyldiphenylfluorostannan



In einen Zweihalskolben wird Ferrocendiisopropylphosphonat **1** (0.88 g, 2.51 mmol) und KO^tBu (0.11 g, 1.0 mmol) in abs. THF gelöst und für 30 min. gerührt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird $^t\text{BuLi}$ (2.52 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird Trimethylsilylmethyldiphenylfluorostannan (0.95 g, 2.51 mmol) in zwei Portionen zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt.

Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mittels Säulenchromatographie getrennt. Das Tetraorganostannan **14** wird als orangener amorpher Feststoff (1.46 g, 82%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.11$ (s, 9H SiMe_3), 0.87 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.1$ Hz), 1.04 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.1$ Hz), 1.36 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.1$ Hz), 1.38 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.1$ Hz), 4.07 (nicht aufgelöst, 1 H), 4.17 (s, 5 H, Cp), 4.20 (nicht aufgelöst, 1 H), 4.49 (nicht aufgelöst, 1 H), 4.58 (nicht aufgelöst, 1 H), 4.80 (nicht aufgelöst, 1 H), 7.33 (nicht aufgelöst, 6H, $\text{Ar}_{m,p}$), 7.70 (nicht aufgelöst, 4H, Ar_o).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, CDCl_3): δ 3,2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 26.5 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 5,6$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (112 MHz, CDCl_3): δ -71,7 (s).

7.17 Reaktion von **14** mit zwei äquivalent Iod

Das Tetraorganostannan **14** (0.5 g, 0.85 mmol) wird bei 0°C in Dichlormethan gelöst. Zu der Reaktionsmischung wird portionsweise Iod (0.43 g, 1.70 mmol) gegeben. Nach der Zugabe wird die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenyljodid werden bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer (Eluationsmittel: Diethylether) Reinigung wird das Produkt **16** (0.66 g, 96 %) als orangener Feststoff (Smp. 183°C) erhalten.

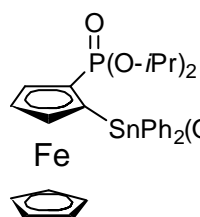
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.26$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.28 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.43 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.48 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 4.38 (s, 5 H, Cp), 4.55 (m, 1 H, CH-Me_2), 4.65 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.71 (nicht aufgelöst, 1H, Cp-H), 4.82 (m, 1 H, CH-Me_2), 4.93 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): δ 30.5 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (282.35 MHz, CDCl_3): δ 3.7 (s, $J(^{29}\text{Si} - ^{119}\text{Sn}) = 53$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (112 MHz, CDCl_3): δ -345 (d, $^3J(^{119}\text{Sn} - ^{31}\text{P}) = 76$ Hz).

7.18 Reaktion von **8** mit Silberperchlorat



In einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril (50 mL) und Dichlormethan (50 mL) wird das Triorganobromostannan **8** (2,32 mmol, 1,63g) gelöst. Über einen Zeitraum von 20 min. dosiert man unter Lichtausschluss portionsweise Silberperchlorat (2,32 mmol, 0,48 g) zu. Die entstandene Suspension wird 16 Std. unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan (100 mL) suspendiert, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die Lösung wird mit absolutem Hexan überschichtet um geeignete Kristalle zur Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten. Es konnten 1.61 g der Zinnerperchlorats **17** (96 %) als orange rote Kristalle (Smp: 167 °C) isoliert werden.

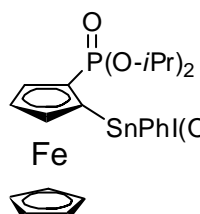
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.63 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 0.70 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.11 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz), 1.21 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 3.81 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.22 (s, 5 H, Cp), 4.33 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.47 (nicht aufgelöst, 1H, Cp-H), 4.58 (m, 1H, -CH-Me₂), 5.78 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.14 (m, 3 H, Ar_{m,p}), 7.29 (m, 1 H, Ar_{m,p}), 7.43 (m, 2 H, Ar_{m,p}), 7.90 (m, 2 H, Ar_o), 8.55 (m, 2 H, Ar_o).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 37.3 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 74$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ -171 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 74$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₂₈H₃₂FeO₇PSn (721.53 g/mol) C 46.7, H 4.5, gefunden C 46.2, H 4.4.

7.19 Reaktion von **11** mit einem äquivalenten Silberperchlorat



In einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Dichlormethan (50 mL) und abs. Acetonitril (50 mL) wird das Diorganodiodostannan **11** (1.58 g, 1.98 mmol) gelöst. Über einen Zeitraum von 15 min. dosiert man unter Lichtausschluss portionsweise Silberperchlorat (0.41 g, 1,98 mmol) zu. Nachdem die Reaktionsmischung für 20 Std. unter Lichtausschluss gerührt wurde, werden die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan (80 mL) suspendiert, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Nach überschichten

der Lösung erhält man Ferrocendiisopropylphosphonatiodophenylzinn(IV)perchlorat **18** als orangene Kristalle (1.5 g, 98 %) mit einem Schmelzpunkt von 198 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.85 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 0.97 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.05 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.12 (d, 3H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.28 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.34 (nicht aufgelöst, 1H, Cp-H), 5.37 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.52 (m, 2H, -CH-Me₂), 7.51 (m, 3 H, Ar_{m,p}), 8.39 (d, 2 H, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, Ar_o).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ 35.9 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 98$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): δ -357 (d, $^3J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 94$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{ClFeIO}_7\text{PSn}$ (771.33 g/mol) C 34,3, H 3.5, gefunden C 34.2, H 3.3.

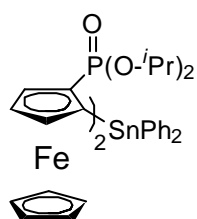
7.20 Reaktion von **11** mit zwei äquivalenten Silberperchlorat

In einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Dichlormethan (50 mL) und abs. Acetonitril (50 mL) wird das Diorganodiodostannan **11** (2.56 g, 3.21 mmol) gelöst. Über einen Zeitraum von 15 min. dosiert man unter Lichtausschuss portionsweise Silberperchlorat (1.33 g, 6,42 mmol) zu. Die entstandene Suspension wird für 20 Std. unter Lichtausschuss gerührt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 mL abs. Dichlormethan suspendiert, filtriert und das klare Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Durch überschichten mit abs. Hexan bilden sich bei 5°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangene Kristalle.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ 29.7 (s), 33.3 (s).

7.21 Bis-(ferrocendiisopropylphosphonat)diphenylstannan **21**

In einenZweihalskolbenwirdFerrocendiisopropylphosphonat**1** (4.33 g, 12.37 mmol) und KO^tBu (0.11 g, 0.98 mmol) in abs. THF gelöst und für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und $^t\text{BuLi}$ (12.7 mmol) wird langsam zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei -78 °C wird Diphenyldichlorostannan (2.13 g, 6.18mmol) portionsweise zu der



Reaktionslösung gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Elutionsmittel Et₂O) erhält man 6,87 g der Verbindung **21** als orangenen Feststoff (Smp. 149 °C), das entspricht einer Ausbeute von 61 %.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.3 Hz, 3 H), 0.93 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 1.29 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.3 Hz, 3 H), 1.31 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 4.07 (m, 2 H, -CH-Me₂), 4.12 (s, 10 H), 4.44 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.49 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.60 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.77 (m, 2 H, -CH-Me₂), 7.41 (nicht aufgelöst, 6 H, Ar_{m,p}), 8.15 (nicht aufgelöst, 4 H, Ar_o).

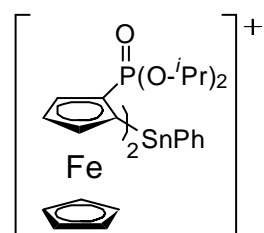
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 26.7 (s, J(³¹P – ¹¹⁹Sn) = 5 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -94 (t, ³J(¹¹⁹Sn – ³¹P) = 5 Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₄₄H₅₄Fe₂O₆P₂Sn (971.24 g/mol) C 54.4, H 5.6, gefunden C 54.5, H 5.7.

HR-GC-MS: Berechnet für C₄₄H₅₄Fe₂O₆P₂Sn 972.1116, gefunden 895.1 [M-Ph⁻]; 623.1 [M-FcP⁻].

7.22 Reaktion von **21** mit zwei äquivalenten Iod



In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan **21** (0.74 g, 0.76 mmol) bei 0 °C in abs. Dichlormethan gelöst. Unter rühren wird I₂ (0.39 g, 1.52 mmol) in kleinen Portionen zu der Reaktionsmischung gegeben. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich tief rot, erst wenn die rote Färbung verblasst, wird neues Iod hinzu gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die Verbindung **23** (949 mg, 0.74 mmol, 98%) als tief roter amorpher Feststoff (Smp 109 °C) erhalten. Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhalten werden.

¹H-NMR(300 MHz): δ = 0.95 (d, 6H, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz), 1.26 (d, 6H, ³J(¹H – ¹H) = 6.0 Hz), 1.53 (d, 6H, ³J(¹H – ¹H) = 6.0 Hz), 1.63 (d, 6H, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz), 4.03

(s, 10 H, -Cp), 4.44 (dq, 2 H, ${}^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, ${}^4J(^1\text{H} - {}^{31}\text{P}) = 14.3$ Hz, -CH-Me₂), 4.69 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.8 (nicht aufgelöst, 2H, Cp-H), 4.86 (nicht aufgelöst, 2 H, -Cp-H), 4.09 (dq, 2 H, ${}^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.2$ Hz, ${}^4J(^1\text{H} - {}^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz, -CH-Me₂), 7.67 (m, 3 H, Ar_{m,p}), 8.14 (d, 2 H, ${}^2J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, ${}^3J(^1\text{H} - {}^{119}\text{Sn}) = 75.2$ Hz).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 36.1 (s, $J(^{31}\text{P} - {}^{119}\text{Sn}) = 72$ Hz).

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -157 (d, ${}^3J(^{31}\text{P} - {}^{119}\text{Sn}) = 73$ Hz).

Elementaranalyse: Berechnet (%) für C₃₈H₄₉Fe₂I₃O₆P₂Sn (1274.85 g/mol) C 35.8, H 3.9, gefunden C 35.7, H 3.9.

HR-GC-MS: Berechnet für C₃₈H₄₉Fe₂I₃O₆P₂Sn 1275.7859, gefunden 895.2 [M-I₃]; 623.1 [M-FcP]; negativer Modus berechnet für I₃⁻ 380.71, gefunden 380.71 [M], 126.9 [M-I₂].

7.23 Reaktion von **21** mit Brom

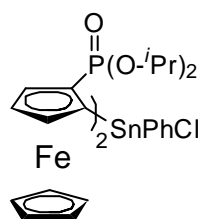
In einem Zweihalskolben wird das Tetraorganostannan **21** (1.43g, 1.47 mmol) bei 0 °C in abs. Dichlormethan gelöst. Unter rühren wird eine Lösung aus Br₂ (235 mg, 1.47 mmol) in Dichlormethan Portionsweise zu der Reaktionsmischung gegeben. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung augenblicklich braun, erst wenn die braune Färbung verblasst, wird neue Bromlösung hinzu gegeben. Die Reaktion wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel sowie das als Nebenprodukt entstandene Phenylbromid werden bei vermindertem Druck entfernt. Eine säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches gelang nicht.

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ 20.6 (s), 32.1 (s, $J(^{31}\text{P} - {}^{119}\text{Sn}) = 43$ Hz), 32.3 (s, $J(^{31}\text{P} - {}^{119}\text{Sn}) = 53$ Hz).

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -96 (d, ${}^3J(^{119}\text{Sn} - {}^{31}\text{P}) = 5$ Hz). -159.5 (d, ${}^3J(^{31}\text{P} - {}^{119}\text{Sn}) = 55$ Hz).

7.24 Reaktion von **21** mit HCl

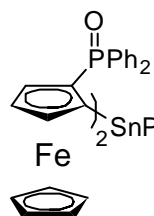


Zu einer Lösung des Tetraorganostannans **21** (1.30 g, 1,34 mmol) in THF werden 111 μ l konz. HCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches gelang nicht. Es konnte ein orangener Feststoff erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 26.6 (s), 30.5 (s, $J(^{31}\text{P} - ^{119}\text{Sn}) = 43$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -114 (d, $^3J(^{119}\text{Sn} - ^{31}\text{P}) = 38$ Hz).

7.25 Bis-(ferrocendiphenylphosphonat)diphenylstannan **25**



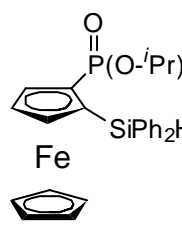
In einen Zweihalskolben wird Ferrocenyldiphenylphosphonat **6** (4.74 g, 12.27 mmol) und KO^tBu (0.11 g, 0.98 mmol) in THF gelöst und für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und $^t\text{BuLi}$ (7.22 mL, 12.3 mmol) wird langsam zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei -78 °C wird Diphenyldichlorostannan (2.11 g, 6.14 mmol) portionsweise zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Elutionsmittel Et_2O) erhält man 4,06 g der Verbindung **25** als orangenen Feststoff (Smp. 116 °C), das entspricht einer Ausbeute von 39 %.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 3.75 (s, 10 H, Cp), 4.15 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.25 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 4.37 (nicht aufgelöst, 2 H, Cp-H), 7.13 (nicht aufgelöst, 6 H), 7.50 (nicht aufgelöst, 4 H), 7.84 (nicht aufgelöst, 6 H), 8.17 (nicht aufgelöst, 4 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ 29.81 (s).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112 MHz, CDCl_3): δ -99 (s)

7.26 Ferrocendiisopropylphosphonatdiphenylsilan **27**

 In einen Zweihalskolben wird Ferrocendiisopropylphosphonat (2.51 g, 7.17 mmol) und KO^tBu (0.07 g, 0.6 mmol) in THF gelöst und für 30 min. gerührt. Bei -78 °C wird ^tBuLi (7.17 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach sechs Std. Rühren bei -78 °C wird Diphenylchlorsilan (1.57 g, 7.17 mmol) portionsweise zu der Reaktionslösung gegeben und über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt.

Die Reaktionsmischung wird mit 100 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Eluationsmittel: Dichlormethan:THF 8:2) erhält man 2.9 g **27** als orangenen Feststoff (Smp. 103 °C), das entspricht einer Ausbeute von 76 %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 1.10 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 1.17 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 1.21 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 1.25 (d, ³J(¹H – ¹H) = 6.2 Hz, 3 H), 4.19 (nicht aufgelöst, 1H SiH), 4.27 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.31 (s, 5 H), 4.54 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.78 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 4.81 (m, 1 H, -CH-Me₂), 4.96 (nicht aufgelöst, 1 H, Cp-H), 7.25 (nicht aufgelöst, 6 H, Ar_{m,p}), 7.80 (nicht aufgelöst, 4 H, Ar_o).

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ - 17 (s).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 24.7 (s).

7. 27 Reaktion von **1a** mit Phenylchlorsilan

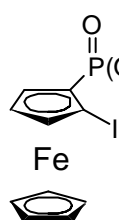
In einem Zweihalskolben wird der Ligand **1** (1,5 g, 4,28 mmol) in 100 mL abs. Diethylether vorgelegt und auf – 60°C gekühlt. Zu der gekühlten Reaktionslösung wird LDA (4,28 mmol) getropft. Nach 6 Std. Rühren bei -60°C wird Phenylchlorsilan (5,71 mL, 4,28 mmol) zu dem in situ hergestellten Lithioferrocen **1a** gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt.

Ein sich über Nacht gebildeter Feststoff wird mittels Filtration entfernt. Während das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde bildeten sich Kristalle des Lithiumclusters **29**.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 1.34 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 6 H), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 6 H), 3.13 (septett, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 1 H, -CH-Me₂), 4.61 (s, 5 H), 4.81 (nicht aufgelöst, 2 H), 5.13 (nicht aufgelöst, 2 H), 5.24 (nicht aufgelöst, 1 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(121.5 MHz, C_6D_6): δ 24.8 (s).

7.28 2-Iodo-1-(diisopropylphosphinyl)ferrocen **30**



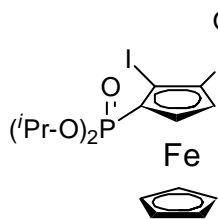
Tetramethylethyldiamin (4.74 mL, 31.6 mmol) wird in 60 mL THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 5 min. n-BuLi (19.75 mL, 31.6 mmol) zugegeben. Nach 15 min. wird Diisopropylphosphinylferrocen **1** (5.00 g, 14.3 mmol) gelöst in 50 mL THF zugetropft. Die Reaktion wird für 60 min. bei -78 °C gerührt. Anschließend wird in 50 mL THF gelöstes Iod (10.87 g, 42.8 mmol) langsam zu der Reaktionsmischung getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Überschüssiges Iod wird durch Zugabe einer ges. NaSO_3 Lösung zu Iodid reduziert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Eluationsmittel: Diethylether/Hexan; 2/1) gereinigt. 2-Iodo-1-(diisopropylphosphinyl)ferrocen **30** (32 g, 2,2 %) wird als dunkel braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.25 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H), 1.38 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H), 4.29 (s, 5 H), 4.33 (nicht aufgelöst, 1 H), 4.60 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.70 (m, 1 H), 4.80 (m, 1 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(121.5 MHz, CDCl_3): δ 21.2 (s, $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 219$ Hz).

7.29 2-Iodo-1,3-di(diisopropylphosphinyl)ferrocen **31**



Eine Lösung aus Tetramethylethyldiamin (0.78 mL, 12.4 mmol) und 50 mL THF wird vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von *n*BuLi (7.8 mL, 12.4 mmol) wird die Reaktionsmischung für 45 min. bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 2-Iodo-1-(diisopropylphosphinyl)ferrocen **30** (2.68 g, 5.63 mmol) und 30 mL THF zugetropft. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird Diisopropylchlorophosphat (1.13 mL, 5.63 mmol) langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach Zugabe von Wasser werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **31** wurde auch nach säulenchromatographische Reinigung nicht analysenrein erhalten.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ 1.33 (nicht aufgelöst, 24 H), 4.40 (s, 5 H), 4.73 (nicht aufgelöst, 2 H), 4.81 (m, 4 H).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 21.7 (s).

HR-GC-MS: Berechnet für C₂₂H₃₅FeI₁O₆P₂ 640.0303, gefunden 514.1 [M-I⁻]. Negativ Modus: gefunden 393.1 [M-I-Fe-Cp], 126.9 [I⁻].

7.30 Reaktion der Verbindung **33** mit Natriumthiophenolat

In einem Zweihalskolben wird das Stannylen **33** (53 mg, 0,84 mmol) in abs. THF bei RT vorgelegt. Zu der Reaktionslösung wird das Thiophenolat (11,2 mg, 0,85 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für 24 Std. bei RT gerührt wurde, wird der entstandene Feststoff filtriert. Bei vermindertem Druck wird das Lösungsmittel von dem Filtrat entfernt. Der erhaltenen Rückstand von **35** wird in wenig Toluol aufgenommen und bei 0°C gelagert.

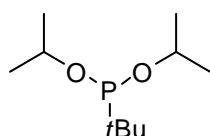
³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, C₆D₆): δ 16.9 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 7.2 Hz), 18.8 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 10.0 Hz), 30.5 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 7.2 Hz), 32.9 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) = 10.0 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, CDCl₃): δ -91 (s)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 1,05 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,22 Hz, 3H) (CH-(CH₃)(CH₃)⁻, 1,08 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,22 Hz, 3H) (CH-(CH₃)(CH₃)⁻, 1,09 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,22 Hz, 3H) (CH-

(CH₃)(CH₃)^ˆ, 1,18 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,04 Hz, 3H) (CH-(CH₃)(CH₃)^ˆ, 1,19 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,22 Hz, 3H) (CH-(CH₃)(CH₃)^ˆ, 1,24 (d, ³J(¹H-¹H) = 6,04 Hz, 3H) (CH-(CH₃)(CH₃)^ˆ, 1,29 (s, 9 H, C-(CH₃)₃), 4,46 – 4,69 (m, 3 H, CH-(CH₃)₂), 7,16 – 7,24 (m, 3 H, Ph-H), 7,31 – 7,39 (m, 2 H, Ph-H), 7,4 – 7,47 (m, 1 H, Ph-H), 7,55 – 7,69 (m, 4 H, Ph-H).

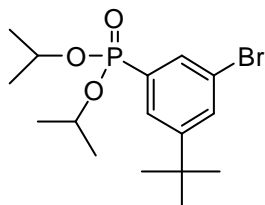
7.31 Di-*iso*-propoxy-*t*-butylphosphin **37**



Das Phosphin wird in abs. Hexan vorgelegt und auf –40°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird langsam ^tBuLi zur Reaktionslösung getropft. Nach 40 min. Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt destillativ (30 mbar/ca. 95°C) gereinigt.

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, C₆D₆): δ 180 (s)

7.32 Darstellung von 1-Brom-3-di-*iso*-propoxyphosphonyl-5-*tert*-butylbenzol **38**



Zu einer Suspension aus 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol **36** (39,6 g, 0,14 mol) und NiBr₂ (1,7 g) werden bei 165° C inert Tri-*iso*-propylphosphit **37** (35 ml, 0,14 mol) über einen Zeitraum von 30 min getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung für 3

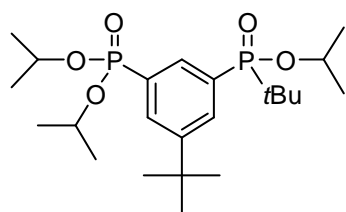
h bei 165° C gerührt. Das entstehende Isopropylbromid wird mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben und in einer Kühlfalle auskondensiert.

Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Chloroform aufgenommen. Mittels Säulenchromatographie (Kieselgel/Diethylether) wird das Produkt gereinigt. Es wurden 16,4 g 1-Brom-3-di-*iso*-propoxyphosphonyl-5-*tert*-butylbenzol **38** (0,045 mol, 32%) erhalten.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ 1.20 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.22 Hz, 6 H), 1.29 (s, 9 H, *tert*-Butyl), 1.34 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.22 Hz, 6 H), 4.64 (Septett, ³J(¹H-¹H) = 6.22 Hz, 1 H, CH-(CH₃)₂), 4.67 (Septett, ³J(¹H-¹H) = 6.22 Hz, 1 H, CH-(CH₃)₂), 7.62 (m, 1 H, C₆-H), 7.68 (m, 1 H, C₂/C₄), 7,73 (m, 1 H, C₂/C₄).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 16.1 (s, P=O).

7.33 5-*tert*-Butyl-3-di-*iso*propoxyphosphonyl-1-*iso*propoxybutyllbenzol **40**



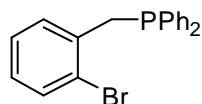
Zu einer Suspension aus 1-Brom-3-di-*iso*propoxyphosphonyl-5-*tert*-butylbenzol **38** (16,44 g, 0,044 mol) und Nickel(II)bromid (0,52 g) werden bei 165° C inert Di-*iso*-propylbutylphosphit **39** (0,048 mol) über einen Zeitraum von 30 min getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung für 3 h bei 165° C gerührt. Das entstehende Isopropylbromid wird mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben und in einer Kühlfalle auskondensiert.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Chloroform aufgenommen. Mittels Säulenchromatographie (Kieselgel CHCl₃/Methanol 19:1) wird das Produkt gereinigt. Es konnten 10,13 g 5-*tert*-Butyl-3-di-*iso*-propoxyphosphonyl-1-*iso*-propoxybutylphosphinylbenzol **40** (0,022 mol, 50 %) isoliert werden.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ 1.15 (d, ⁴J(¹H-³¹P) 6.23 Hz, 3 H) (CH-(CH₃)(CH₃)), 1.19 (nicht aufgelöst, 6 H) (CH-(CH₃)₂), 1.23 (d, ³J(¹H-³¹P) 15.45 Hz, 9 H) (P-C-CH₃)₃, 1.25 (s, 9 H), 1.32 (nicht aufgelöst, 6 H) (CH-(CH₃)₂), 1.35 (d, ⁴J(¹H-³¹P) 6.11 Hz, 3 H) (CH-(CH₃)(CH₃)), 4.65 (nicht aufgelöst, 1 H) (O-CH-), 4.87 (nicht aufgelöst, 2 H) (O-CH-), 8.42 (d, ³J(¹H-³¹P) 10.84 Hz, 1 H) (Ar-H₁), 8.48 – 8.56 (nicht aufgelöst, 2 H) (Ar-H_m).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 17,3 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) 5.6 Hz), 17,4 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) 5.4 Hz), 50.0 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) 5.6 Hz), 50.1 (d, ⁴J(³¹P-³¹P) 5.4 Hz).

7.34 [2-(CH₂PPh₂)C₆H₄]SnPh₃ **43**



In einem Dreihalskolben mit Kühler wird Mg (2g, 0,076 mol) vorlegt. Die Magnesiumspäne werden mit Diethylether bedeckt und auf 0°C gekühlt. Zu der gekühlten Mischung wird ein Lösung aus o-Brombenzylbromid **42**(19,008 g, 0,076 mol) in 25 ml Et₂O getropft. Sobald die Reaktion abgeschlossen ist, wird die entstandene Suspension in einen Tropftrichter überführt und bei 0°C zu einer Lösung von Diphenylchlorphosphin (16,765 g, 0,076 mol) in 150 ml Et₂O getropft. Nach Beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung eine Stunde bei RT gerührt und anschließend für 30 min. refluxiert.

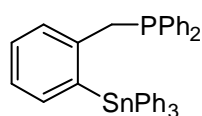
Die Reaktionsmischung wird mit entgaster 10 %iger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Kristallisationsversuche wurden mit EtOH, Hexan/EtOH und Hexan/ CH_2Cl_2 durchgeführt, es wurden keine Einkristalle erhalten.

Mittels Kugelrohrdestillation wurden zwei Fraktionen erhalten, bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur von 122°C wurde das Edukt **42** erhalten, bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ und einer Temperatur von 250°C wurde das oben erwähnte Gemisch von Ligand **43** und dem Phosphor(V)-Liganden **44** erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ -12.8 (s, Integral 83 %, **2**), 17.8 (s, Integral 12 %, unbekannte Spezies), 26.8 (s, Integral 12 %, unbekannte Spezies).

7.35 Metallierung mit Triphenylchlorostannan

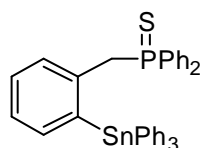


Der durch Destillation (Kugelrohr $1 \cdot 10^{-3}$ / 250°C) und Kristallisation (EtOH) gereinigte Ligand **43** (9,255g, 0,026 mol) wird in Et_2O vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus n-BuLi (16,25 ml, 0,026 mol) in Et_2O getropft. Die Reaktionsmischung verfärbt sich gelb, nach vollendeter Zugabe ist die Lösung orange. Es wird eine weitere Stunde nachgerührt. Bei 0°C wird Ph_3SnCl (10,022g, 0,026 mol) in kleinen Portionen zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktion wird über Nacht weiter gerührt und erwärmt sich dabei auf RT.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand mit Hexan extrahiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ -12.9 (s, Integral 9%, Edukt **2**), -12.4 (s, $^4J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Sn}) = 26$ Hz, Integral 27 %, **43**), -9.9 (s, Integral 1%, unbekannte Spezies), 29.9 (s, Integral 27 %, **42**), 30,0 ppm (s, $^4J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 10$ Hz, Integral 21 %, Zinnspezies des P(O)Liganden **42**), 30,1 (s, Integral 10 %, unbekannte Spezies).

7.36 Oxidation mit Schwefel



Verbindung **45** (9,576 g, 0,015 mol) wird in Et_2O gelöst, die Lösung wird auf 0°C gekühlt. Zu der gerührten Reaktionsmischung wird Schwefel (0,53 g, 0,017 mol) in kleinen Portionen gegeben. Nach der

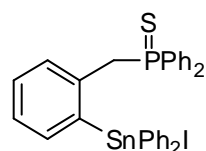
Zugabe rührt die Reaktionsmischung über Nacht und wird auf RT erwärmt.

Die Reaktionslösung wird filtriert und der Filtrerrückstand mit Et₂O und Aceton gewaschen. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, man erhält einen 2,453g (0,004 mol) eines weißen Feststoffs **46**, das entspricht einer Ausbeute von 27 %.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.91 (d, ²J(¹H-¹H) = 14 Hz, 2 H, -CH₂-P), im aromatischen Bereich ist keine genaue Zuordnung zu treffen, es sind insgesamt 29 Protonen vorhanden. 7.03 (d, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz), 1 H, Ar_o), 7.13 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 1 H, Ar_m), 7.53 (t, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2 H, Ar_{m,p}).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 41.4 (s, ⁴J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 13 Hz.

7.37 Darstellung von [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂I **47**



Das Tetraorganostannan[2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₃ **46** (0,59 g, 0,9 mmol) wird in CHCl₃ vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu der

Reaktionslösung wird I₂ (0,59 g, 0,9 mmol) in kleinen Portionen gegeben, bei der Zugabe ist darauf zu achten, dass die Lösung vollständig entfärbt ist, bevor eine erneute Iodzugabe erfolgt. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wurde, werden das Lösungsmittel sowie PhI bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und es konnten 6 g **47** erhalten werden, das entspricht einer Ausbeute von 94%.

Smp. 186-188 °C.

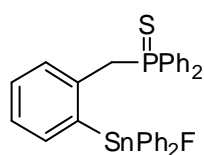
HR-GC-MS:Berechnet für [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂I: m/z = 708, gefunden: m/z581 [M - I]⁺.

Elementaranalyse: berechnet für [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂I H₂O: C, 51.34; H, 3.89. gefunden: C, 51.30; H, 3.80.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.8 (d, ²J(¹H-¹H) = 14 Hz, 2 H, -CH₂-P), im aromatischen Bereich ist keine genaue Zuordnung zu treffen, es sind insgesamt 29 Protonen vorhanden. 7.05 (d, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz), 1 H, Ar_o), 7.11 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 1 H, Ar_m), 7.58 (t, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2 H, Ar_{m,p}).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 42.1 (s, ⁴J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 15 Hz.

7.38 Darstellung von [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂F **48**



Zu einer Lösung von [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂I **47** (0,3 g, 0,42 mmol) in DCM/H₂O wurde KF_{aq} (0,067 g, 4,24 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0,25 g 2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂F **48** als farbloser Feststoff erhalten werden, das entspricht einer Ausbeute von 98%.

Smp. > 250°C.

HR-GC-MS: Berechnet für [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂F: m/z = 600, gefunden: m/z581 [M – F]⁺.

Elementaranalyse: Berechnet für [2-(CH₂P(S)Ph₂)C₆H₄]SnPh₂F · H₂O: C, 60.32; H, 4.57. Erhalten: C, 60.20; H, 4.50.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.80 (d, ²J(¹H-¹H) = 13 Hz, 2 H, -CH₂-P), im aromatischen Bereich ist keine genaue Zuordnung zu treffen, es sind insgesamt 24 Protonen vorhanden. 7.03 (d, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz), 1 H, Ar_o), 7.13 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 1 H, Ar_m), 7.53 (t, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2 H, Ar_{m,p}).

¹⁹F{¹H}-NMR(282.4 MHz, CDCl₃): δ 190,7 (s, ¹J(¹⁹F-¹¹⁹Sn) = 2159 Hz).

³¹P{¹H}-NMR(121.5 MHz, CDCl₃): δ 43.8 (s, ⁴J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 24 Hz).

8 Anhang

8.1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und die Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 17, 18, 20, 21, 23, 26, 27** und **29** sind in den Tabellen A1 bis A6 zusammengefasst.

Die Beugungsdaten der Kristalle wurden an einem an einem Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K (**16** bei 221(1) K) aufgenommen. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden SHELXS97^[1] und sukzessive Differenzfouriersynthese. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Programms SHELXL97^[1] verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[2] entnommen. Die Abbildungen der Schwingungselipsoiden wurden mit dem Programm SHELXTL^[3] erstellt.

Die Wasserstoffatome wurden an den geometrisch berechneten Positionen nach dem Reitermodell eingefügt und mit allgemeinen isotropen Temperaturfaktoren der Typen (C-H_{prim.} 0.96 Å, U_{iso} 0.125(7) Å; C-H_{aryl.} 0.93 Å, U_{iso} 0.103(4) Å) verfeinert. In Wasserstoffbrücken liegende Protonen wurden über die Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert.

Zugehörige Literatur

- [1] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [2] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [3] *International Tables for Crystallography*, Vol. C. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**.

Tab. A1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **2**, **4** und **5**.

Verbindung	2	4	5
Summenformel	C ₂₂ H ₁₉ Fe ₁ O ₁ P ₁	C ₂₂ H ₁₉ Fe ₁ P ₁ S ₁	C ₃₄ H ₃₇ Fe ₁ O ₃ P ₁ Sn ₁
Molare Masse [g/mol]	386.19	402.25	699.15
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.12 x 0.10	0.42 x 0.40 x 0.28	0.34 x 0.16 x 0.14
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	14.0656(6)	7.4266(3)	10.5810(10)
<i>b</i> [Å]	10.3150(5)	12.0247(4)	29.1051(17)
<i>c</i> [Å]	11.7064(6)	20.8628(6)	11.4753(8)
α °	90	90	90
β °	90.545(4)	90	116.642(10)
γ °	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1698.37(14)	1863.10(11)	3158.7(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m ³]	1.510	1.434	1.470
μ [mm ⁻¹]	0.989	1.008	1.332
<i>F</i> (000)	800	832	1424
θ Intervall [°]	2.45 – 25.39	2.58 - 25.50	2.18 - 25.00
Index Intervall	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Anzahl gesammelter Reflexe	6680	7021	12747
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.5	99.9	97.8
Unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int.}	3141 / 0.0318	3124 / 0.0213	5457 / 0.0471
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	226 / 0	226 / 0	375 / 0
GooF(<i>F</i> ²)	0.837	1.033	0.801
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0306	0.0227	0.0344
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0564	0.0544	0.0539
<i>Flack</i> -Parameter	-----	-0.008(13)	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.303 und -0.300	0.185 und -0.282	0.728 und -0.549

Tab. A2 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **6**, **7** und **8**.

Verbindung	6	7	8
Summenformel	C ₄₀ H ₃₃ Fe ₁ O ₁ P ₁ Sn ₁	C ₂₈ H ₃₂ Fe ₁ I ₁ O ₃ P ₁ Sn ₁	C ₂₈ H ₃₂ Br ₁ Fe ₁ O ₁ P ₁ Sn ₁
Molare Masse [g/mol]	735.17	748.95	701.96
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.34 x 0.18	0.12 x 0.08 x 0.06	0.38 x 0.14 x 0.12
Raumgruppe	Pca2 ₁	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	32.1950(8)	9.5851(8)	9.1102(3)
<i>b</i> [Å]	10.4727(3)	10.0141(6)	11.3678(5)
<i>c</i> [Å]	19.2265(7)	16.5347(9)	26.9942(11)
<i>α</i> °	90	85.558(5)	90
<i>β</i> °	90	85.605(5)	99.083(4)
<i>γ</i> °	90	65.914(7)	90
<i>V</i> [Å ³]	6482.6(3)	1442.80(17)	2760.54(19)
Formeleinheiten pro Zelle	8	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m ³]	1.507	1.724	1.689
μ [mm ⁻¹]	1.299	2.520	2.963
<i>F</i> (000)	2976	736	1400
θ Intervall [°]	2.04 – 25.50	2.33 - 25.50	2.35 - 25.00
Index Intervall	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 39	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	0 ≤ <i>l</i> ≤ 20	- 32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Anzahl gesammelter Reflexe	33939	12184	12394
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.9	96.9	97.5
Unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int.}	11321 / 0.0468	5202/ 0.0495	5001 / 0.0413
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	793/ 1	320 / 0	320 / 0
GooF(<i>F</i> ²)	0.824	0.878	0.994
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0302	0.0524	0.0542
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0440	0.1279	0.1647
<i>Flack</i> -Parameter	0.031(11)	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.955 und -0.795	1.461 und -1.450	1.289 und -2.678

Tab. A3 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **9**, **12** und **17**.

Verbindung	9	12	17
Summenformel	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₁ Fe ₁ O ₃ P ₁ Sn ₁	C ₁₆ H ₂₂ Fe ₁ I ₃ O ₃ P ₁ Sn ₁	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₁ Fe ₁ O ₇ P ₁ Sn ₁
Molare Masse [g/mol]	657.50	848.55	721.50
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	221 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.34 x 0.18	0.26 x 0.14 x 0.08	0.46 x 0.36 x 0.34
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
a [Å]	9.1193(3)	9.1034(4)	17.0713(12)
b [Å]	11.3758(5)	11.0678(6)	9.3470(7)
c [Å]	26.9497(12)	12.9098(6)	19.6899(11)
α °	90	89.791(4)	90
β °	99.570(4)	83.596(4)	95.264(6)
γ °	90	67.470(4)	90
V [Å ³]	2756.84(19)	1192.87(10)	3128.6(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2	4
ρ _{ber.} [mg/m ³]	1.584	2.362	1.532
μ [mm ⁻¹]	1.615	5.616	1.439
F(000)	1328	784	1456
θ Intervall [°]	2.36 – 25.50	2.44 - 25.50	2.30 - 25.00
Index Intervall	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 - 32 ≤ l ≤ 32	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ h ≤ 20 -11 ≤ k ≤ 11 - 23 ≤ l ≤ 21
Anzahl gesammelter Reflexe	23977	10139	15838
Vollständigkeit von θ _{max} [%]	99.9	99.8	99.8
Unabhängigen Reflexe / R _{int.}	5126 / 0.0343	4421/ 0.0335	5810 / 0.0341
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	320 / 0	230 / 0	352 / 0
GooF(F ²)	0.975	0.905	1.094
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0233	0.0309	0.0432
wR ₂ (F ²) (alle Daten)	0.0522	0.0612	0.0944
Flack-Parameter	-----	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.534 und -0.364	0.963 und -1.219	0.681 und -0.549

Tab. A4 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **18**, **20** und **21**.

Verbindung	18	20	21-1/2Hexan
Summenformel	C ₂₂ H ₂₇ Cl ₁ Fe ₁ I ₁ O ₇ P ₁ Sn ₁	C ₂₂ H ₂₇ Cl ₂ FeO ₁₁ P ₁ Sn ₁	C ₄₄ H ₅₄ Fe ₂ O ₆ P ₂ Sn·1/2 C ₆ H ₁₄
Molare Masse [g/mol]	771.30	743.85	1014.29
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.55 x 0.28 x 0.22	0.26 x 0.14 x 0.08	0.18 x 0.12 x 0.12
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	9.4051(4)	9.5811(5)	12.7765(5)
<i>b</i> [Å]	10.6038(5)	10.2567(6)	21.0636(8)
<i>c</i> [Å]	14.0564(7)	12.8139(7)	17.8641(6)
α °	94.942(4)	103.769(5)	90
β °	105.082(4)	105.828(5)	107.543(4)
γ °	100.018(4)	98.247(5)	90
<i>V</i> [Å ³]	1320.12(10)	1147.05(11)	4584.0(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m ³]	1.940	2.154	1.470
μ [mm ⁻¹]	2.866	2.091	1.281
<i>F</i> (000)	752	744	2092
θ Intervall [°]	2.29 – 25.50	2.27– 25.50	1.93 – 25.00
Index Intervall	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl gesammelter Reflexe	8556	7822	23327
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.9	98.1	98.8
Unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int.}	4907 / 0.0176	4197 / 0.0391	8439 / 0.0415
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	307/ 0	276 / 2	532 / 0
GooF(<i>F</i> ²)	1.047	0.763	0.805
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0243	0.0486	0.0287
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0591	0.1369	0.0472
<i>Flack</i> -Parameter	-----	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.441 und -0.996	4.636 und -0.551	0.676 und -0.471

Tab. A5 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **23**, **26** und **27**.

Verbindung	23	26-THF	27
Summenformel	C ₃₈ H ₄₉ Fe ₂ I ₃ O ₆ P ₂ Sn ₁	C ₅₀ H ₄₁ Fe ₂ I ₃ O ₂ P ₂ Sn ₁ · C ₄ H ₈ O ₁	C ₂₈ H ₃₃ Fe ₁ O ₃ P ₁ Si ₁
Molare Masse [g/mol]	1274.80	1386.88	532.45
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.38 x 0.36	0.48 x 0.36 x 0.20	0.38 x 0.22 x 0.18
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c	P-1
a [Å]	10.9602(3)	29.6941(12)	7.6754(4)
b [Å]	20.2257(8)	29.7222(10)	8.3900(4)
c [Å]	20.3428(7)	22.5179(8)	20.7961(10)
α °	90	90	83.298(4)
β °	92.058(3)	100.431(4)	87.024(4)
γ °	90	90	84.656(4)
V [Å ³]	4506.6(3)	19545.3(12)	1323.12(11)
Formeleinheiten pro Zelle	4	16	2
ρ _{ber.} [mg/m ³]	1.879	1.863	1.336
μ [mm ⁻¹]	3.352	3.094	0.703
F(000)	2464	10556	560
θ Intervall [°]	2.08 – 25.50	1.97– 25.50	1.54 – 25.00
Index Intervall	-12 ≤ h ≤ 13 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24	-35 ≤ h ≤ 22 -36 ≤ k ≤ 23 -27 ≤ l ≤ 25	-8 ≤ h ≤ 9 -8 ≤ k ≤ 10 -23 ≤ l ≤ 25
Anzahl gesammelter Reflexe	24301	36939	10508
Vollständigkeit von θ _{max} [%]	99.9	97.3	99.7
Unabhängigen Reflexe / R _{int.}	8393 / 0.0425	17709 / 0.0405	4905 / 0.0297
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	477/ 0	1120 / 0	314 / 0
GooF(F ²)	0.879	0.817	0.916
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0340	0.0375	0.0339
wR ₂ (F ²) (alle Daten)	0.0619	0.0671	0.0704
Flack-Parameter	-----	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	1.273 und -1.186	1.052 und -1.357	0.583 and -0.545

Tab. A6 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **29** und **40**.

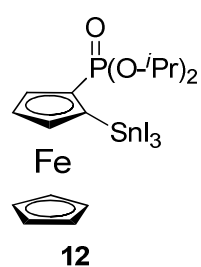
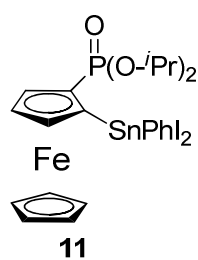
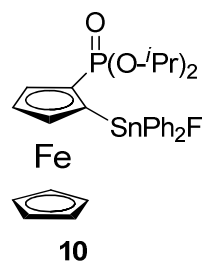
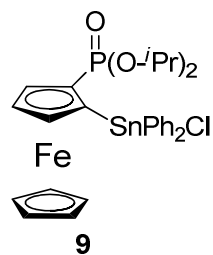
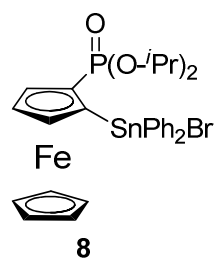
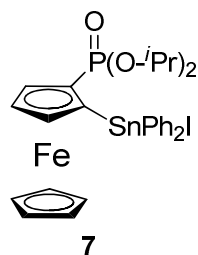
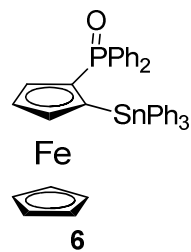
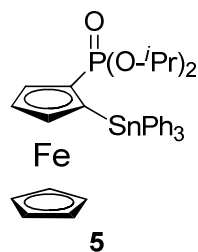
Verbindung	29	40
Summenformel	C ₆₄ H ₉₂ Cl ₄ Fe ₄ Li ₄ O ₁₂ P ₄	C ₂₃ H ₄₄ O ₆ P ₂
Molare Masse [g/mol]	1570.20	478.52
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.20 x 0.18	0.43 x 0.34 x 0.28
Raumgruppe	I4 ₁ /a	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	22.8457(7)	11.5617(11)
<i>b</i> [Å]	22.8457(7)	13.1249(12)
<i>c</i> [Å]	13.5923(12)	18.4570(17)
α °	90	90
β °	90	92.999(5)
γ °	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7094.2(7)	2796.94(86)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m ³]	1.470	1.13632
μ [mm ⁻¹]	1.100	0.187
<i>F</i> (000)	3264	1040
θ Intervall [°]	2.49 – 25.49	3.10 – 25.43
Index Intervall	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gesammelter Reflexe	9568	5136
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	98.0	99.7
Unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int.}	3235 / 0.0394	5136 / 0.037
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	212/ 0	337/ 0
GooF(<i>F</i> ²)	0.873	0.813
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0303	0.0370
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0602	0.0657
Flack-Parameter	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.289 and -0.288	0.248 und -0.200

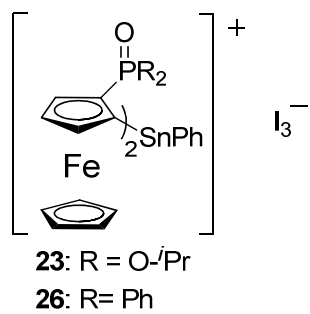
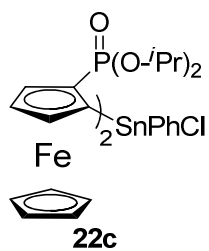
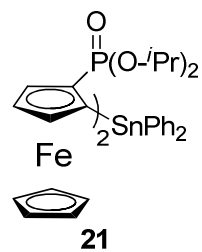
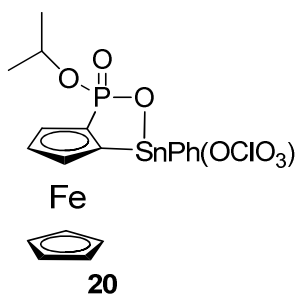
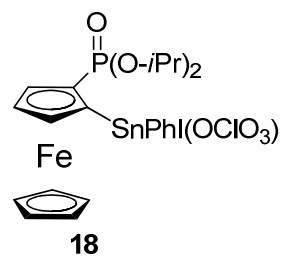
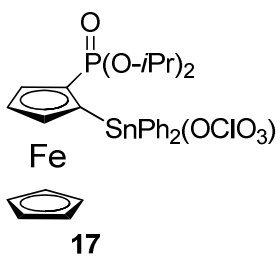
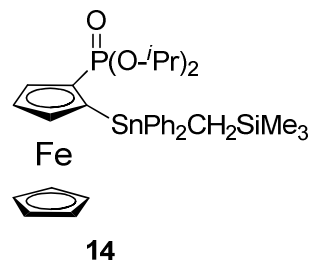
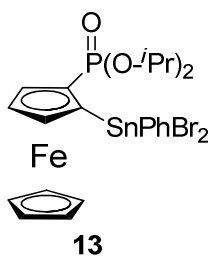
Tab. A7 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **46**, **47** und **48**.

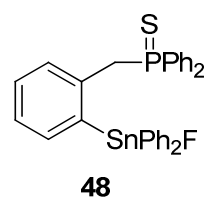
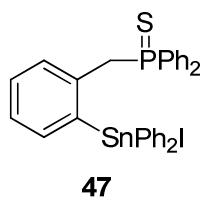
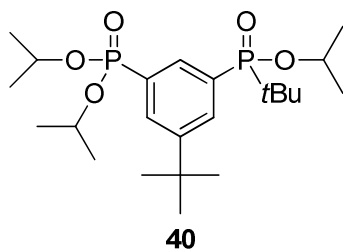
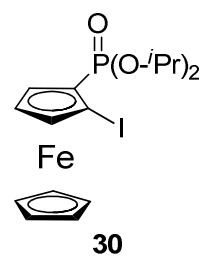
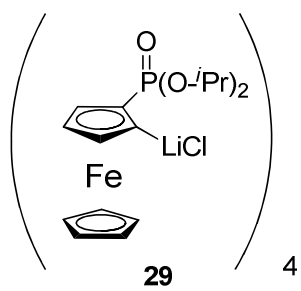
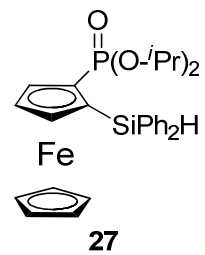
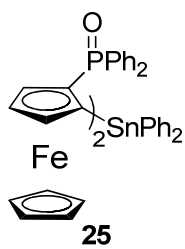
Verbindung	46	47	48
Summenformel	C ₃₇ H ₃₁ PSSn	C ₃₁ H ₂₇ ClIPSSn	C ₃₁ H ₂₇ ClFPSSn
Molare Masse [g/mol]	657.34	749.60	599,24
Temperatur [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.12 x 0.12 x 0.10	0.20x 0.20 x 0.12	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	17.3942(7)	24.4750(13)	10.6197(10)
<i>b</i> [Å]	8.3707(3)	12.2220(4)	10.6666(6)
<i>c</i> [Å]	22.3339(5)	21.6896(10)	12.1461(8)
α °	90	90	78.26(0)
β °	109.559(2)	113.334(2)	78.49(0)
γ °	90	90	89.03
<i>V</i> [Å ³]	3064.21(18)	5957.4(5)	1319.59(179)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [mg/m ³]	1.425	1.672	1.50804
μ [mm ⁻¹]	0.979	2.127	1.133
<i>F</i> (000)	1336	2936	604
θ Intervall [°]	3.63 – 27.47	3.00 – 27.49	2.73 – 27.48
Index Intervall	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Anzahl gesammelter Reflexe	30409	25605	6014
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.7	99.1	99.5
Unabhängigen Reflexe / <i>R</i> _{int.}	6987 / 0.034	6791 / 0.036	6014 / 0.026
Anzahl der verfeinerten Parameter / Restraints	361 / 0	348 / 0	316 / 0
GooF(<i>F</i> ²)	0.853	0.872	0.896
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0254	0.0258	0.0273
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0449	0.0514	0.0530
<i>Flack</i> -Parameter	-----	-----	-----
Größte Differenz Peak/Tal [e/ Å ³]	0.594 und -0.709	0.447 and -0.872	0.823 and -0.673

8.2 Verzeichnis neuer Verbindungen

Es werden an dieser Stelle alle Verbindungen aufgeführt, die isoliert und erstmal mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden oder eindeutig mittels anderer Analyse- Verfahren nachgewiesen werden konnten.







8.3 Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

(Roland Nienhaus)

8.4 Tabellarischer Lebenslauf

Roland Nienhaus
Körner Hellweg 17
44143 Dortmund

Persönliche Daten

Geboren am: 11.02.1979 in Iserlohn
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1985 - 1989 Besuch der Hindenburg Grundschule Menden
1989-1999 Besuch des Heili-Geist-Gymnasiums Menden
Mai 1999 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Hochschulausbildung

10. 1999- 01.2006 Chemie-Studium an der TU Dortmund
10.2006 Erwerb des Diploms im Fach Chemie (TU Dortmund)
Studienschwerpunkt: Vertiefung Grundlagenfächer
Thema der Diplomarbeit „*Versuche zur Synthese eines chiralen Silylen – Wolfram – Komplexes*“
11.2006 - 02. 2010 Promotion im Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der TU Dortmund
2010 – Heute Tätigkeit als Pharmaberater für diverse Firmen

9. Literaturverzeichnis

1. Kealey, T. J.; Pauson, P. L., *Nature*, **1951**, 168, 1039.
2. Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
3. Fischer, E. O.; Pfab, W., *Z. Naturforsch. B.* **1952**, 7, 377.
4. Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C., Woodward, R. B., *J. Am. Chem Soc.* **1952**, 74, 2125.
5. Lindqvist, I., *Nobelpreisverleihung*, **1973**, Stockholm
6. Wilkinson, G., *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.
7. a) Green, M. L. H., Marder, S.R., Thompson, M. E., Bandy, J. A., Bloor, D., Kolinsky, P. V., Jones, R. J., *Nature* **1987**, 330, 26, 360; b) Mathey, F., Lampin, J.P., *Journal of Organometallic Chemistry*, **1977**, 128, 297; c) Sollott, G. P., Mertwoy, H. E., Portnoy, S.; Snead, J. L., *Journal of Organic Chemistry*. **1963**, 28, 1090.
8. a) Schuecker, R., Zirakzadeh, A., Mereiter, K., Spindler, F., Weissensteiner, W., *Organometallics*, **2011**, 30, 4711; b) Steffen, P. Unkelbach, C., Christmann, M., Hiller, W., Strohmann, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 37, 10019; c) Chen, W., Mbafor, W., Stanley, M., Roberts, S. M., Whittall, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3922; d) Sammakia, T., Latham, H. A., Schaad, D. R., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 10; e) Herbert, S. A., Castell, D. C., Clayden, J., Arnott, G. E., *Org. Lett.* **2013**, 15, 3334; f) Mandell, C. L., Kleinbach, S. S., Dougherty, W. G., Kassel, W. S., Nataro, C., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9718; g) Chen, G., Man, W.-L., Yiu, S.-M., Wong, T.-W., Szeto, L., Wong, W.-T., Lau, T.-C., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 1938.
9. Malthcte, J., Billard, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, 34, 117.
10. Bhatt, J., Fung, B. M., Nicholas, K. M., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 413, 263.
11. Singh, P., Rausch, M. D., Lenz, R. W., *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 19.
12. Deschenaux, R., Marendaz, J.-L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 909.
13. Deschenaux, R., Kosztics, I., Marendaz, J.-L., Stoeckli-Evans, H., *Chimia*, **1993**, 47, 206.
14. Deschenaux, R., Rama, M., Santiago, J., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 3293.
15. Miller, J. S., Calabrese, J. C., Rommelmann, H., Chittipeddi, S.R., Zhang, J. H., Reiff, W. M., Epstein, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 769.

16. Miller, J. S., Ward, M. D., Zhang, J. H., Reiff, W. M., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4063.
17. Miller, J. S., Calabrese, J. C., Epstein, A.J., *Znorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4230.
18. Hudson, D.A., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *47*.
19. Park, P., Lough, A.J., Foucher, D.A., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3810.
20. Heo, R.W., Somoza, F.B., Lee, T.R., *J. Am. Soc.*, **1998**, *120*, 1621.
21. Arimoto, J.F.S., Haven Jr., A.C., *J. Am. Soc.*, **1955**, *77*, 6295.
22. Allcock, H.R., Dodge, J.A., Manners, I., Riding, G.H., *J. Am. Soc.*, **1991**, *113*, 9596.
23. Plenio, H., Hermann, J., Sehring, S., *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1820.
24. Stone, D.L., Smith, D.K., McGrail, P.T., *J. Am. Soc.*, **2002**, *124*, 856.
25. Cuadrado, I., Morán, M., Casado, C.M., Alonso, B., Lobete, F., García, B., Ibisate, M., Losada, J., *Organometallics*, **1996**, *15*, 5278.
26. a) Stepnicka, P. (Ed), *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**; b) Dai, L.-X., Hou, X. L., Eds. *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis and Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**; c) Philips, E. S., Ed. *Ferrocenes: Compounds, Properties & Applications (Chemical Engineering Methods and Thechnology)*, Nova Science: New York, **2011**.
27. Huang, R.Q., Wang, Q.M., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637*, 94.
28. Beckmann, M., Haack, K.J., *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, *37*, 88.
29. Chen, L., Wang, Q., Huang, R., Mao, C., Shang, J., Song, H., *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 45.
30. Sun, H., Wang, Q., Huang, R., Li, H., Li, Y., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *655*, 182.
31. Köpf-Maier, P., Köpf, H., Neuse, E.W., *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 446.
32. Schatzschneider, U., Metzler-Nolte, N., *Angew. Che. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1504.
33. Biot, C., Glorian, G., Maciejewski, L.A., et al., *J. Med. Chem.*, **1997**, *40*, 3715.
34. Pereira, S.I., Adrio, J., Silva, A.M.S., Carretero, J.C., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10175.
35. Colacot, T.J., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3101.
36. Richards, C.J., Locke, A.J., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 2377.
37. Sommer, R., Lönnecke, P., Reinhold, J., Baker, P.K., Hey-Hawkins, E., *Organometallics*, **2005**, *24*, 5256.

38. Jackstell, R., Frisch, A., Beller, M., Röttger, D., Malaun, M., Bildstein, B., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2002**, 185, 105.
39. Bott, R. K. J., Schormann, M., Hughes, D. L., Lancaster, S. J., Bochmann, M., *Polyhedron*, **2006**, 25, 387.
40. Bildstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Ongania, K. H., Wurst, K., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 177.
41. Onaka, S., *Bull. Chem. SOC. Jpn.*, **1986**, 59, 2359.
42. Gan, K.S., Hor, T.S.A., *1.1`Bis(diphenylphosphino)ferrocene – Coordination Chemistry, Organic synthesis and Catalysis*, In Togni, A., Hayashi, T., (Eds), *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Orgnic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, Germany, **1995**.
43. Doherty, S., Robins, E. G., Nieuwenhuyzen, M., Knight, J. G., Champkin, P. A., Clegg, W., *Organometallics*, **2002**, 21, 1383.
44. Hashim, J., Glasnov, T.N., Kresmer, J.M., Kappe, C.O., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1707.
45. Broutin, P-E., Colobert, F., *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3281.
46. Miyaura, N., Yamanda, K., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437.
47. Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Commun.*, **1979**, 866.
48. Hansen, A.L., Skrydstrup, T., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5585.
49. Hamann, B.C., Hartwig, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12382.
50. Rossi, E., Arcadi, A., Abbiati, G., Attanasi, O.A., De Crescentini, L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1400.
51. Kuwano, R., Kondo, Y., Matsuyama, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12104.
52. Lam, H.W.; Murray, G.J., Firth, J.D., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5743.
53. Shintani, R., Yamagami, T., Hayashi, T., *Org. Lett.*, **2006**, 8, 4799.
54. Dumouchel, S., Mongin, F., Trécourt, F., Quéguiner, G., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3877.
55. Wolfe, J.P., Buchwald, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6054.
56. Pawles, J., Nakao, Y., Kawatsura, M., Hartwig, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3669.
57. Abbas, S., Hayes, C.J., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4513.
58. Yoshida, M., Morishita, Y., Fujita, M., Ihara, M., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 1861.

59. Arisawa, M., Fujimoto, K., Morinaka, S., Yamaguchi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12226.
60. Suzuki, T., Watanabe, S., Yamada, T., Hiroi, K., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2561.
61. Wu, X., Mahalingam, A.K., Wan, Y., Alterman, M., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 4635.
62. Zanon, J., Klapars, A., Buchwald, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2890.
63. Zeitler, K., Steglich, W., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 6134.
64. Lee, S.-I., Shim, S.-C., Kim, T.-J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1996**, *34*, 2377.
65. Li, K., Wei, G., Darkwa, J., Pollak, S.K., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4573.
66. a) Schlögl, K., Fried, M., *Monatsh. Chem.*, **1964**, *95*, 558; b) Schlögl, K., Fried, M., *Monatsh. Chem.*, **1964**, *95*, 576.
67. a) Falk, H., Schlögl, K., *Monatsh. Chem.*, **1965**, *96*, 1065; b) Schlögl, K., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *300*, 219.
68. a) Hayashi, T., Yamamoto, A., Tojo, M., Ito, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 495; b) Zhang, W., Hirao, T., Ikeda, I., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4545; c) Almena Perea, J. J., Börner, A., Knochel, P., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8073.
69. Togni, A., *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1581.
70. Togni, A., Breutel, C., Schnyder, A., Spindler, F., Landert, H., Tijani, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4062.
71. Spindler, F., Pugin, B., Jalett, H.-P., Buser, H.-P., Pittelkow, U., Blaser, H.-U., *Chem. Ind.*, **1996**, 63.
72. Müller, T., *Adv. Organomet. Chem.*, **2005**, *53*, 155.
73. Orita, A.; Otera, J., *Tin in Organic Synthesis. In Main Group Metals in Organic Synthesis*, Yamamoto, H.; Oshima, K., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2004**; Vol. 2, 621.
74. Ishihara, K., *Sn(II) and Sn(IV) Lewis Acids. In Lewis Acids in Organic Synthesis*, Yamamoto, H., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2000**; Vol. 1, 395.
75. Pereyre, M., Quintard, J.-P., Rahm, A., *Tin in Organic Synthesis*. Butterworths: London, **1987**.
76. Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellicchia, C.; Biesemans, M.; Willem, R., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1886.

77. Annunziata, L.; Pappalardo, D.; Tedesco, C.; Pellicchia, C., *Organometallics*, **2005**, *24*, 1947.
78. Lahcini, M.; Castro, P. M.; Kalmi, M.; Leskelä, M.; Repo, T., *Organometallics*, **2004**, *23*, 4547.
79. Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5307.
80. Pellerito, L.; Nagy, L., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *224*, 111.
81. Růžička, A.; Dostál, L.; Jambor, R.; Buchta, V.; Brus, J.; Císařová, L.; Holčápek, M.; Holeček, *J. Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, *16*, 315.
82. McGrady, M. M.; Tobias, R. S., *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1157.
83. Treichel, P. M.; Goodrich, R. A., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1424
84. Webster, J. R.; Jolly, W. L., *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 877.
85. Pietro, W. J.; Hehre, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4329.
86. Nugent, W. A.; McKinney, R. J.; Harlow, R. L., *Organometallics*, **1984**, *3*, 1315.
87. Wrackmeyer, B.; Kehr, G.; Sebald, A.; Kümmerlen, J. *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1597.
88. Lambert, J. B.; Ciro, S. M.; Stern, C. L., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *499*, 49.
89. Lambert, J. B.; Zhao, Y., *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 389.
90. Lambert, J. B.; Zhao, Y.; Wu, H. W.; Tse, W. C.; Kuhlmann, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5001.
91. Zharov, I.; King, B. T.; Havlas, Z.; Pardi, A.; Michl, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10253.
92. Zharov, I.; Weng, T.-C.; Orendt, A. M.; Barich, D. H.; Penner-Hahn, J.; Grant, D. M.; Havlas, Z.; Michl, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12033.
93. Lee, V. Y.; Sekiguchi, A., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 410.
94. Lambert, J. B.; Lin, L. J.; Keinan, S.; Müller, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6022.
95. Sekiguchi, A.; Fukawa, T.; Lee, V. Y.; Nakamoto, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9250.
96. a) Shaw, B. L.; Moulton, C. J., *Dalton Trans.*, **1976**, *11*, 1020. b) Shaw, B. L.; Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Goodfellow, R. J., *Chem. Commun.*, **1979**, *11*, 498. c) Shaw, B. L.; Errington, J.; McDonald, W. S., *Dalton Trans.*, **1980**, *11*, 2312.
97. Milstein, D.; van der Boom, M. E., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1759.
98. Singleton, J. T., *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1837.

99. van Koten, G.; Noltes, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5393.
100. Jastrzebski, J. T. B. H.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G.; de Wit, M.; Wang, Y.; Heijdenrijk, D.; Stam, C. H., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *407*, 301.
101. Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B., *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
102. van Koten, G.; Albrecht, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*(20), 3750.
103. Jambor, R.; Císařová, I.; Růžička, A.; Holeček, J., *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2001**, *57*, 373.
104. Jurkschat, K.; Pieper, N.; Seemeyer, S.; Schürmann, M.; Biesemans, M.; Verbruggen, I.; Willem, R., *Organometallics*, **2001**, *20*, 868.
105. Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K., *Organometallics*, **2001**, *20*, 4647.
106. Jambor, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Císařová, I.; Brus, J.; Holčapek, M.; Holeček, J., *Organometallics*, **2002**, *21*, 3996.
107. Kášná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Císařová, I.; Holeček, J., *Organometallics*, **2004**, *23*, 5300.
108. a) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K., *Organometallics*, **2004**, *23*, 1501; b) Dietz C., Jouikov, V. Jurkschat, K., *Organometallics*, **2013**, *32*, 5906.
109. Sarazin, Y.; Coles, S. J.; Hughes, D. L.; Hursthouse, M. B.; Bochmann, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3211.
110. Kášná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Císařová, I.; Holeček, J.; Stíbr, B., *Organometallics*, **2006**, *25*, 5139.
111. Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K., *Organometallics*, **2006**, *25*, 2886.
112. Lambert, J. B.; Kuhlmann, B.; Stern, C. L., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, *49*, 887.
113. Cerrada, E.; Laguna, M.; Hursthouse, M. B.; Terroba, R., *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2863.
114. Natsume, T.; Aizawa, S.; Hatano, K.; Funahashi, S., *Dalton Trans.*, **1994**, 2749.
115. Bradtmöller, G., *Dissertation*, **2008**, Universität Dortmund.

116. a) Rausch, M. D., Fischer, E. O., Grubert, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 76.
b) Pausen, P., *Quart. Revs.*, **1955**, 9, 409. c) Rausch, M.D., Vogel, M.,
Rosenberg, H., *J. Chem. Educ.*, **1957**, 34, 268. d) Schlögel, K., *Österr. Chem.
Ztg.*, **1958**, 59, 93.
117. Nesmeyanov, A.N., Kotschetkova, N.S., *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **1956**,
109, 543.
118. Woodward, R.B., Rosenblum, M., Whiting, M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74,
3458.
119. Broadhead, G.D., Osgerby, J.M., Pauson, P.L., *Chemistry and Industry*, **1957**,
209.
120. Weinmayr, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 77, 3009.
121. Nesmeyanov, A.N., Perevalova, E.G., Golovnya, R.V., Nesmeyanova, O.S.,
Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **1954**, 97, 459.
122. Benkeser, R.A., Goggin, D., Schroll, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4025.
123. Nesmeyanov, A.N., Perevalova, E.G., Beinoravitschute, A., *Akad. Nauk.
S.S.S.R.*, **1957**, 112, 439.
124. Oms, O., et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, 689, 2654.
125. Sasse, K., *Tert. Phosphinsulfide. In Houben-Weyl, Methoden der Organischen
Chemie*, Müller, E., Ed., Thieme: Stuttgart, **1963**; Vol. 12/1, 168.
126. Acharya, J., Gupta, A.K., Shakya, P.D., Kaushik, M.P., *Tetrahedron Lett.*,
2005, 46, 5293.
127. Albright, T. A.; Freeman, W. J.; Schweizer, E. E., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40,
3437.
128. Moedritzer, K.; Maier, L.; Groenweghe, L. C. D., *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7,
307.
129. Spek, A. L., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, 43, 1233.
130. Foces-Foces, C.; Llama-Saiz, A. L.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct.
Commun.*, **1998**, 54, 9800013.
131. Fikri, C.; *Diplomarbeit*, TU-Dortmund, **2010**.
132. Wrackmeyer, B., *Annual Reports on NMR Spectroscopy. Academic Press:
London*, **1985**; Vol. 16.
133. Huheey, J.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Anorganische Chemie: Prinzipien von
Struktur und Reaktivität; 2. Ausgabe*. Walter de Gruyter: New York - Berlin,
1995.

134. Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4522.
135. Kolb, U.; Beuter, M.; Gerner, M.; Dräger, M., *Organometallics*, **1994**, 13, 4413.
136. Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseume, B., *Organometallics*, **1991**, 10, 2737.
137. Wood, M. E., *Tin Halides and Organotin Halides. In Science of Synthesis. Compounds of Group 14 (Ge, Sn, Pb)*, Maloney, M. G., Ed. Thieme: Stuttgart, **2002**; Vol. 5, 335.
138. Jurkschat, K.; Hesselbarth, F.; Dargatz, M.; Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 388, 259.
139. Blanda, M. T.; Herren, M. A., *Chem. Commun.*, **2000**, 343.
140. Bent, H. A., *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 275.
141. Gillespie, R. J., *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, 18.
142. Muetterties, E. L.; Mahler, W.; Schmutzler, R., *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 613.
143. Gillespie, P.; Hoffmann, P.; Klusacek, H.; Marquarding, D.; Pfohl, S.; Ramirez, F.; Tsolis, E. A.; Ugi, I., *Angew. Chem.*, **1971**, 83, 691.
144. Holleman, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter: Berlin, **1985**; 91.
145. *Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, **1972**, Vol. 8.
146. Wannagat, U.; Liehr, W., *Angew. Chem.*, **1957**, 69, 783.
147. a) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Taraba, J.; Holeček, J.; *J. of Organomet. Chem.*, **2007**, 3750.; b) Novák, P.; Císařová, I.; Kolářová, L.; Růžička, A.; Holeček, J.; *J. of Organomet. Chem.*, **2007**, 4287.
148. Albrecht, M.; van Koten, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750.
149. Zechel, D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1893.
150. (a) Koridze, A. A.; Sheloumov, A. M.; Kuklin, S. A.; Lagunova, V. Yu.; Petukhova, I. I.; Dolgushin, F. M.; Ezernitskaya, M. G.; Petrovskii, P. V.; Macharashvili, A.A.; Chedia, R. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, 51, 1077. (b) Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Kondrashov, M. V.; Dolgushin, F. M.; Ezernitskaya, M. G.; Petrovskii, P. V.; Vorontsov, E. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 2757. (c) Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Lagunova, V. Yu.; Petukhova, I. I.; Ezernitskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Vorontsov, E. V.; Baya, M.; Poli R. *Organometallics*, **2004**, 23, 4585.

151. Farrington, E.J.; Viviente, E. M.; William, B. S.; van Koten, G. Brown, J. M. *Chem. Commun.*,**2002**, 308.
152. Gischig, S.; Togni, A. *Organometallics* **2004**, 23, 2479.
153. Steurer, M.; Wang, Y.; Mereiter, K.; Weissensteiner, W; *Organometallics*, **2007**, 26, 3850.
154. an Koten, G.; Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M., *New J. Chem.* **1997**, 21(6-7), 751.
155. Bedford, R. B., *Chem. Commun.*,**2003**, 15, 1787.
156. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J., *Chem. Rev.*,**2006**.
157. Eberhard, M. R., *Org. Lett.*,**2004**, 6(13), 2125.
158. Szabo, K. J.; Aydin, J.; Selander, N., *Tetrahedron Lett.*,**2006**, 47(50), 8999.
159. Jensen, C. M.; Morales-Morales, D.; Redon, R.; Yung, C., *Chem. Commun.*,**2000**, 17, 1619.
160. Jensen, C. M., *Chem. Commun.*,**1999**, 24, 2443.
161. Stoccoro, S.; Soro, B.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Gladiali, S., *Inorg. Chim. Acta*,**2006**, 359(6), 1879.
162. van Koten, G.; Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M., *Organometallics*,**2000**, 19(22), 4468.
163. Milstein, D.; Poverenov, E.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Ben-David, Y., *Organometallics*,**2005**, 24(6), 1082.
164. Milstein, D.; Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L., *J. Am. Chem. Soc.*,**2001**, 123(37), 9064.
165. Milstein, D.; Gandelman, M.; Vigalok, A.; Shimon, L. J. W., *Organometallics*,**1997**, 16(18), 3981.
166. Holton, R. A.; Davis, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*,**1977**, 99(12), 4175.
167. Holton, R. A.; Nelson, R. V., *J. Organomet. Chem.*,**1980**, 201(2), C35.
168. Motoyama, Y.; Shimosono, K.; Nishlyama, H., *Inorg. Chim. Acta*,**2006**, 359.
169. Sole, D.; Vallverdu, L.; Solans, X.; Font-Bardia, M., *Chem. Commun.*,**2005**, 21, 2738.
170. Milstein, D.; Zhang, J.; Gandelman, M.; Herrman, D.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y., *Inorg. Chim. Acta*,**2006**, 359, 1955.
171. Nienhaus, R., *Diplomarbeit*, **2006**, TU-Dortmund.
172. Henn M., *Diplomarbeit*, **1999**, Universität Dortmund.
173. Löw, C. *Dissertation***2003**, Universität Dortmund.

174. Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B., *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
175. Tavs, P., et al., *Chem. Ber.*, **1970**, *103*, 2428.
176. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, HaperCollins College: New York, **1993**.
177. Roesky, H. W., Haiduc, I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2249.
178. Beckmann, D., Horn, Jurkschat, K., Rosche, F., Schürmann, M., Zachwieja, U., Dakternieks, D., Duthie, A., Lim, A. E. K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 164.
179. Al-Juaid, S. S., Dhaher, S. M., Eaborn, C., Hitchcock, P. B., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *325*, 117.
180. Reuter, H., Puff, H., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *379*, 223.
181. Sau, A. C., Carpino, L. A., Holmes, R. R., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *197*, 181.
182. Blunden, S. J., Hill, R., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *371*, 145.
183. Gingras, M., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 7381.
184. Bckmann, J., Dakternieks, D., Duthie, A., Tiekink, E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 204.
185. Dakternieks, D., Jurkschat, K., Zhu, H., Tiekink, E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *14*, 2512.
186. Altmann R., Jurkschat, K., Schürmann, M., Dakternieks, D., Duthie, A., *Organomettalics*, **1998**, *16*, 5858.
187. Altmann, R., Jurkschat, K., Schürmann, M., *Z. Kristallogr. NCS*, **2000**, *215*, 309.
188. Leung, W.-P., Kwok, W.-H., Zhou, Z.-Y., Mak, T. C. W., *Organometallics*, **2003**, *22*, 1751.
189. Pieper, N., Klaus-Mrestani, C., Schürmann, M., Jurkschat, K., Biesemans, M., Verbruggen, I., Martins, J. C., Willem, R., *Organometallics*, **1997**, *16*, 1043.
190. Pieper, N., Ludwig, R., Schürmann, M., Biesemans, M., Verbruggen, I., Willem R., *Phosphorus, Sulfur Silicon, Rel. Elem.*, **1999**, *150*, 305.
191. Mehring, M., Vrasidas, I., Horn, D., Schürmann, M., Jurkschat, K., *Organometallics*, **2001**, *20*, 4647.
192. Varga, R. A., Rotar, A., Schürmann, M., Jurkschat, K., Silvestru, C., *Eur. J. Iorg. Chem.*, **2006**, 1475.

193. Svec, P., Novak, P., Nadvornik, M., Padelkova, Z., Cisarova, I., Kolarova, L., Ruzicka, A., Holecek, J., *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, 1390.
194. Varga, R. A., Jurkschat, K., Silvestru, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 708.
195. Rotar, A., Schürmann, M., Varga, R. A., Silvestru, C., Jurkschat, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 1533.
196. Abicht, H.-P., Issleib, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 422, 237.
197. Tagne Kuate, A. C., Reeske, G., Schürmann, M., Costisella, B., Jurkschat, K., *Organometallics*, **2008**, 27, 5577.
198. Seidel, N., Jacob, K., Fischer, A. K., *Organometallics*, **2001**, 20, 578.
199. Peveling, K., Henn, M., Löw, C., Mehring, M., Schürmann, M., Costisella, B., Jurkschat, K., *Organometallics*, **2004**, ,150.