

**Beiträge zu phosphor- und stickstoffhaltigen Ferrocenen –
Struktur und Reaktionsverhalten**

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften**

von der Fakultät Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von Bastian Nayyar geb. Janssen

Referent: Prof. Dr. K. Jurkschat

Korreferent: Prof. Dr. V. H. Däschlein-Gessner

Dortmund 2017

„Das ist doch spannend!“

(Prof. Jurkschat)

**Meiner Frau Mariam Nayyar
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2015 bis Oktober 2017 von
BASTIAN NAYYAR GEB. JANSSEN im Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der
Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn PROF. DR. K. JURKSCHAT für die
interessante Aufgabenstellung, die gewährte uneingeschränkte wissenschaftliche
Freiheit und die ständige Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau PROF. DR. VIKTORIA H. DÄSCHLEIN-GESSNER

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke dem Arbeitskreis JURKSCHAT für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die Bereitschaft zur Unterstützung dieser Arbeit.

Zudem möchte ich Herrn DR. MICHAEL LUTTER und Herrn M. SC. HAZEM ALNASR für das Messen und Lösen der zahlreichen Kristallstrukturen danken.

Herrn DR. ANICET SIAKAM WENDJI, Herrn DR. BENEDIKT PIORR und HERRN M. SC. HAZEM ALNASR danke ich für die sehr wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen während der Arbeit im Labor.

Den ehemaligen Bacheloranten Herrn B. SC. JAN ALHORN, Herrn B. SC. RONALD FOTH, Herrn B. SC. RAMID KAPOOR und Herrn B. SC. STEFAN KOOP, sowie meinen Auszubildenen Herrn JUSTIN UFER und Herrn SVEN GOLENIA sei herzlichst für die Unterstützung im Labor gedankt.

Herrn PROF. DR. W. HILLER, Herrn BENJAMIN KISSEL und Herrn JAN SCHONERT möchte ich an dieser Stelle für die vielen Routine- und Tieftemperaturmessungen danken.

Des Weiteren danke ich Herrn M. SC. MICHAEL KUBICKI vom Institut für Umweltforschung für die Durchführung der zahlreichen HR-ESI Massenspektren.

Frau HELGA SCHULTE und Frau PEGGY SIEG möchte ich für die morgendlichen Kaffeepausen danken, welche den Start in den Tag zuweilen häufig erleichterte.

Ein besonderer Dank gilt meinen Schwiegereltern NASIM NAYYAR und ANGELIKA WINKEL-NAYYAR für die stetige Unterstützung in jeglicher Form.

Der größte Dank richtet sich an meine Ehefrau MARIAM NAYYAR, die mir während dieser Zeit mit ihrer Liebe und ihrem Vertrauen stets den Rücken frei gehalten hat und maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Vielen Dank für die zahlreichen erheitenden Momente abseits der Chemie.

Abkürzungsverzeichnis

a,b,c	Zellparameter
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
BAr ^F	[B[3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃] ₄] ⁻
br	breites Signal
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
CIF	Cambridge Crystallographic Data
CSD	Cambridge Strukturdatenbank
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplet
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DoM	Dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung
E	Element
ESI	Elektrospray
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
et al.	lat. <i>et alia</i> : und andere
Fc	Ferrocenyl
g	Gramm
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
h	Stunde
HR	Hertz
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position am Aromaten
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl

IR	Infrarotspektroskopie
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LTMP	Lithiumtetramethylpiperidid
M	Molarität
m	Multipllett
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position im Aromaten
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	Mesityl
MHz	Megahertz
min	Minute
mg	Miligramm
mL	Mililiter
mmol	Milimol
MS	Massenspektrometrie
NHC	N-Heterozyklisches Carben
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position am Aromaten
<i>p</i>	<i>para</i> -Position am Aromaten
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	R-konfiguriertes Chiralitätszentrum
<i>R</i>	Rest
<i>R</i> _X	R-konfiguriertes stereogenes Zentrum an Element X
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
<i>S</i>	S-konfiguriertes Chiralitätszentrum
<i>S</i> _X	S-konfiguriertes stereogenes Zentrum an Element X
s	Singulett
sept	Septett

Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
T _c	Koaleszenztemperatur
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolett
X	Halogen
α, β, γ	Zellparameter (Winkel)
Å	Angström
°	Grad
°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Alle Einheiten wurden, sofern nicht anders vermerkt, nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragment-Summenformelschreibweise zum Einsatz. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden fortlaufend mit fettgedruckten Nummern versehen. Mit Ausnahme von Kapitel 3 wurde in allen potentiell planar-chiralen Verbindungen auf den Zusatz von Deskriptoren zur Bezeichnung der Konfiguration verzichtet und angenommen, dass eben jene als racemisches Gemisch vorliegen. Zudem ist allen in Frage kommenden Verbindungen aus Übersichtsgründen jeweils nur ein Stereoisomer abgebildet.

Inhaltsverzeichnis

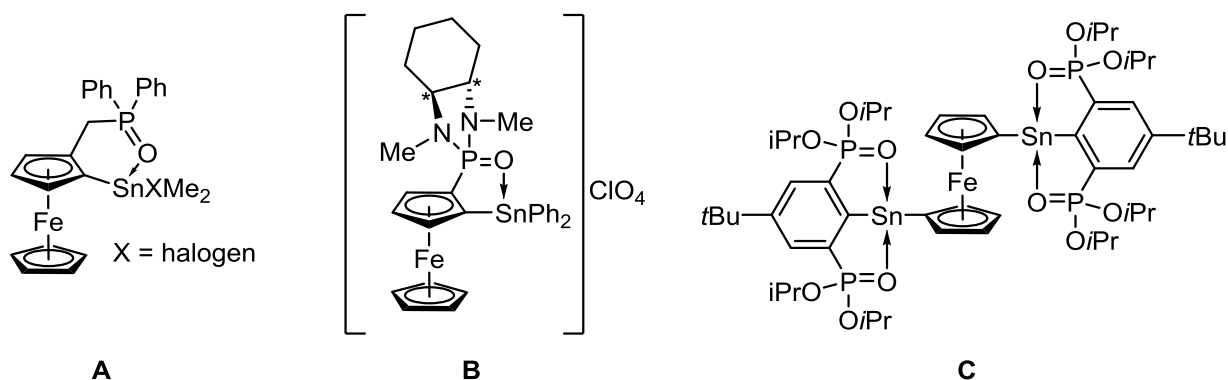
1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation der Arbeit.....	3
1.2	Literatur.....	4
2	Synthese und Reaktivität von ferrocenbasierten O,C-koordinierten Organozinn(IV)-Verbindungen.....	6
2.1	Einleitung: 1,1'- und 1,2-disubstituierte Ferrocenverbindungen.....	6
2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	9
2.2.1	Organozinn(IV)-Derivate des Bisphosphonsäureesters M	9
2.2.2	Organozinn(IV)-Derivate des Bisphosphonsäureesters N	21
2.3	Experimentelles.....	30
2.3.1	Allgemeines.....	30
2.3.2	Durchgeführte Synthesen.....	31
2.4	Literatur.....	47
3	Synthese, Struktur und Reaktivität von ferrocenbasierten Zangenproliganden.....	49
3.1	Einleitung.....	49
3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	54
3.2.1	Synthese und Reaktionsverhalten eines ferrocenbasierten potentiell O,C,O-koordinierenden Zangenproliganden.....	54
3.2.2	Organozinnverbindungen des „Butler“-Zangenproliganden $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-Br-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$	63
3.2.2.1	Darstellung und Charakterisierung der Tetraorganostannane LSnMe_3 (23) und LSnPh_3 (24).....	65
3.2.2.2	Synthese, Struktur und Reaktivität des Diphenyldiorganostannans L_2SnPh_2 (25) und des Diorganostannylens L_2Sn (26).....	68
3.2.2.3	Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Organozinn(II)-halogeniden des Typs LSnX ($\text{X} = \text{Br, Cl}$).....	75
3.2.2.4	Metall-Halogen-Austausch vs. Hydrolyse – Darstellung und Struktur der Organozinnnoxoverbindung (30).....	83
3.2.3	Aldiminsubstituierte Ferrocenverbindungen als potentiell intramolekular koordinierende Zangenproliganden – Synthesen, Strukturen, Organozinnverbindungen.....	89
3.2.3.1	Strategien zur Darstellung von (<i>N</i> -2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl-substituierten Ferrocenen.....	90

3.2.3.2 Organozinnverbindungen der aldiminsubstituierten Ferrocen-Liganden.....	95
3.3 Experimentelles	107
3.3.1 Allgemeines.....	107
3.3.2 Durchgeführte Synthesen	108
3.4 Literatur	130
4 N-funktionalisierte, 1,2-disubstituierte Ferrocene - nützliche Bausteine in der Organoelementchemie	135
4.1 Einleitung	135
4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	138
4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von <i>N</i> -Aryliminomethyl- <i>N,N</i> - dimethylaminomethylferrocenen.....	138
4.2.2 Carbolithierungsreaktionen des 1,2-disubstituierten Aldimino-aminomethylferrocens (44)	143
4.2.2.1 Synthesen und Strukturen der Ferrocenyldiamine 48-50	143
4.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von intramolekular koordinierten, niedervalenten Amidoelementchloriden der vierten Hauptgruppe	153
4.2.2.3 Synthese des Ferrocenylamidoalans (55) und Ferrocenylamidoantimondichlorid (56)	159
4.2.3 Reaktion des Ferrocenyldiamins 48 mit <i>t</i> BuLi – unerwartete C(sp ³)-C(sp ³)- Bindungsspaltung unter milden Bedingungen	163
4.3 Experimentelles.....	171
4.3.1 Allgemeines.....	171
4.3.2 Durchgeführte Synthesen	172
4.4 Literatur	186
5 Zusammenfassung	191
6 Abstract	196
7 Anhang.....	201
7.1 Angaben zur Strukturbestimmung	201
7.1.1 Literatur	203
7.2 Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen	219
7.3 Lebenslauf	223
7.4 Publikationsliste	225

1 Einleitung

Die Chemie des Ferrocens, welches erstmalig im Jahr 1951 von KEALY, PAUSON und MILLER unabhängig voneinander synthetisiert wurde,^[1] hat in den letzten Dekaden wachsende Bedeutung in der Wissenschaft gefunden.^[2] Ursächlich hierfür ist unter anderem der aromatische Charakter der Verbindung, welcher diese für eine Reihe von klassischen, organischen Reaktionen zugänglich macht.^[3] Konsequenterweise gibt es eine Vielfalt von Ferrocen-Derivaten. Ihre Anwendung in der metallorganischen Synthese, den Materialwissenschaften, der Polymerchemie und insbesondere in der asymmetrischen Katalyse ist hinreichend in der Literatur dokumentiert.^[4] Bedingt durch die planar-chiralen Eigenschaften werden beispielsweise artverwandte Verbindungen der Josiphos-Familie bevorzugt als Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrogenierung von Alkenen, Ketonen und Iminen eingesetzt.^[5] Auch bei diversen Kupplungsreaktionen werden sie verwendet^[6] und belegen den besonderen Stellenwert von ferrocenbasierten Verbindungen als Ligandenklasse in der modernen Synthesechemie.

Neben den vielseitigen Applikationen als Katalysatoren ist zudem durch Funktionalisierung des aromatischen Cyclopentadienylsubstituenten auch die Darstellung von ferrocenbasierten Koordinationsverbindungen möglich. Im konkreten Fall erlaubt die Implementierung von Donorsubstituenten an das rigide Ferrocen-Grundgerüst die Isolierung von ansonsten instabilen Organometallfragmenten, wobei insbesondere niedervalente Elementverbindungen von wissenschaftlichem Interesse sind.^[7] In Schema 2 sind ausgewählte Zinnverbindungen exemplarisch dargestellt.

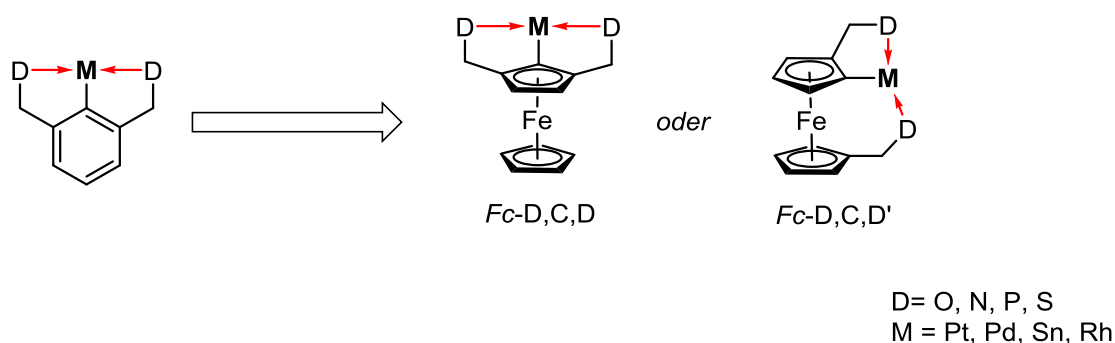


Schema 2: Ferrocenbasierte Organozinnverbindungen mit intramolekularer Stabilisierung.

In den in diesem Zusammenhang vorgestellten Verbindungen **A**^[8] und **B**^[9] liegt das Zinn(IV)-Zentrum hyperkoordiniert vor und wird intramolekular von der sich in *ortho*-Position befindenen P=O-Funktion stabilisiert. Das rechts abgebildete Bis(diorganostannylen) **C**^[10] kann als seltenes Beispiel einer subvalenten Element-Metalocenverbindung interpretiert werden und ist ebenfalls durch P=O→Sn-Interaktionen gekennzeichnet, in denen die beiden Zinnatome an 1,1'-Position am Ferrocen-Rückgrat gebunden sind.

1.1 Motivation der Arbeit

Im Arbeitskreis JURKSCHAT studierten DIETZ,^[9,11] NIENHAUS,^[12] und GAWRON^[13] die Synthese und Funktionalisierung von inter- und intramolekular koordinierten Organozinnverbindungen des Ferrocens. Vornehmlich liegt in den isolierten Verbindungen das Zinnatom in der Oxidationsstufe +IV vor. Es ist infolgedessen naheliegend auch entsprechende Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, in der das zentrale Zinnatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Einfache Alkylstannylene sind unter Normalbedingungen thermodynamisch nicht stabil und neigen zur Polymerisation.^[14] Eine Möglichkeit zur Stabilisierung dieser Verbindungen stellt die Verwendung von Zangenproliganden dar, in denen das niedervalente Zinnzentrum sowohl thermodynamische als auch kinetische Stabilisierung erfährt.^[15] Aus diesem Grund besteht ein wesentliches Ziel dieser Arbeit in der Synthese von ferrocenbasierten Zangenproliganden und deren Applikationen zur Synthese von analogen Organozinn(II)- und Organozinn(IV)-Verbindungen (Schema 3).



Schema 3: Abbildung der in dieser Arbeit angestrebten Struktur motive.

Auf Grund des bislang mangelnden Kenntnisstands von metallocenverbrückten Zangenligandstrukturen ist die Erschließung bzw. Darstellung von neuen ferrocenbasierten Ligandensystemen zwingend erforderlich und soll in dieser Arbeit näher untersucht werden. Denkbar sind an dieser Stelle die zwei oben aufgeführten Struktur motive. In *Fc-D,C,D* befinden sich die Donorfunktionalitäten in 1,3-Position, im Falle von *Fc-D,C,D'* liegt das Ferrocen-Rückgrat in 1,1'-disubstituierter Form vor.

Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Ferrocen-Grundgerüsts unterscheiden sich beträchtlich von vergleichbaren arylischen Vertretern^[16], wodurch Ferrocen-Analoga weiterführende Beiträge zur konventionellen „Pincerchemie“ liefern könnten.

1.2 Literatur

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [2] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.
- [3] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1994**.
- [4] a) P. Štěpnička (Hrsg.) *Ferrocenes: Ligands, materials and biomolecules*, J.Wiley, Hoboken, N.J, **2008**; b) R. Gomez Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674; c) D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931; d) A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1475; e) M. Castagnola, B. Floris, G. Illuminati, G. Ortaggi, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C17; f) T. Moriuchi, K. Yoshida, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 75; g) R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 47; h) Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, M. Song, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 27; i) R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358.
- [5] a) N. W. Boaz, S. D. Debenham, E. B. Mackenzie, S. E. Large, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2421; b) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062; c) H.-U. Blaser, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2007**, *18*, 281.
- [6] a) T. Tu, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3847; b) M. Raghunath, W. Gao, X. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3676; c) N. Oohara, K. Katagiri, T. Imamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2171.
- [7] a) K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 197; b) K. Jacob, N. Seidel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *6*, 574; c) F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Köppe, C. E. Anson, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1173; d) J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pöttgen, M. Maier, R. F. Winter, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1187; e) W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167.
- [8] S. Hoppe, H. Weichmann, K. Jurkschat, C. Schneider-Koglin, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 63.
- [9] C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906.
- [10] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
- [11] Dissertation C. Dietz, *TU Dortmund* **2014**.
- [12] Dissertation R. Nienhaus, *TU Dortmund* **2016**.
- [13] a) M. Gawron, C. Dietz, M. Lutter, A. Duthie, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16609; b) Dissertation M. Gawron, *TU Dortmund* **2017**.
- [14] a) R. Becerra, R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2817; b) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [15] a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen (Hrsg.) *The chemistry of pincer compounds*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, **2007**; b) M. Mehring, M. Schirmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, *17*, 1227; c) M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733; d) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020; e) J.

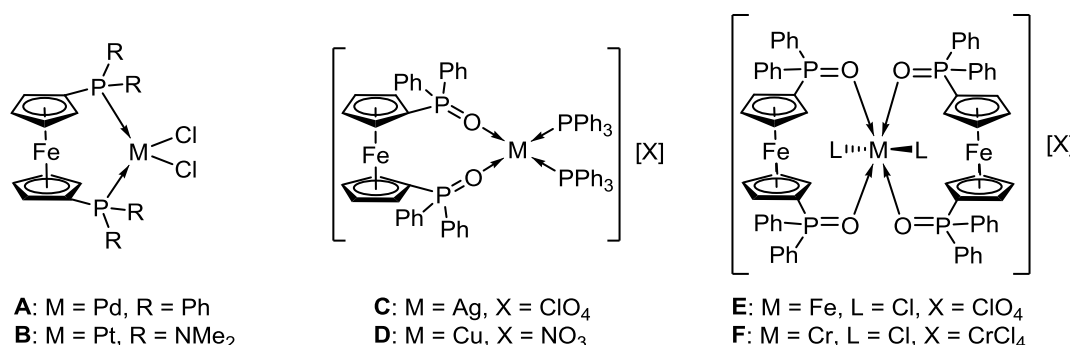
- Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761; f) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 759; g) W. Leis, H. Mayer, W. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787; h) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; i) N. Selander, K. J Szabó, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048; j) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; k) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*.
- [16] a) A. A. Koridze, S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, V. Y. Lagunova, I. I. Petukhova, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregodov, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov et al., *Organometallics* **2004**, *23*, 4585; b) D. M. Panov, P. V. Petrovskii, M. G. Ezernitskaya, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, A. A. Koridze, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9667.

2 Synthese und Reaktivität von ferrocenbasierten O,C-koordinierten Organozinn(IV)-Verbindungen

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert. Der Inhalt wird wiedergegeben bzw. adaptiert mit freundlicher Genehmigung. Urheberrecht 2016 Wiley-VCH.^[1,2]

2.1 Einleitung: 1,1'- und 1,2-disubstituierte Ferrocenverbindungen

Seit den Arbeiten von SMART aus dem Jahr 1971 zur Dilithiierung von Ferrocen mittels *n*-Butyllithium und Tetramethylethyldiamin (TMEDA)^[3] sind Substitutionsreaktionen am Ferrocen-Grundgerüst in 1,1'-Position bekannt. Die Chemie von 1,1'-disubstituierten Ferrocenverbindungen ist daher hinreichend untersucht.^[4] Auf Grund der strukturellen Vielfalt haben viele Folgederivate bereits Anwendung in der Biochemie^[5] und vor allem als chelatbildende Liganden in der asymmetrischen Katalyse^[6] gefunden. Als Konsequenz sind chelatisierende Verbindungen mit einem Ferrocengerüst als „Rückgrat“ in der Koordinationschemie weit verbreitet und erfahren ein steig steigendes Interesse.^[7] Die wohl am meisten untersuchten, bidentaten Ligandensysteme sind, auf Grund der einfachen Funktionalisierbarkeit und den exzellenten Donor-Eigenschaften, phosphorsubstituierte Ferrocenverbindungen. Einer der bekanntesten Vertreter ist 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf), welches beispielsweise in Übergangmetall-katalysierten Prozessen eine entscheidende Rolle spielt.^[8]

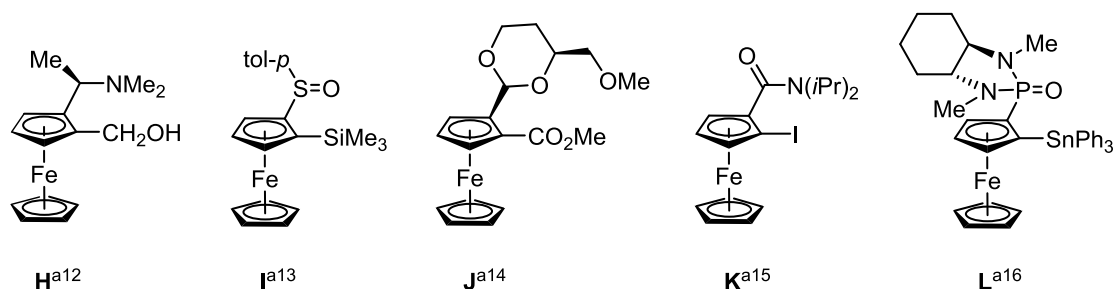


Schema 1. Ausgewählte Komplexe von 1,1'-disubstituierten Ferrocenliganden mit Phosphan- und Phosponylresten.

Neben phosphorsubstituierten Ferrocenderivaten sind auch phosphonylsubstituierte Analoga und entsprechende Komplexverbindungen mit verschiedenen Metallkationen untersucht worden. Ausgewählte Beispiele sind in Schema 1 gezeigt.

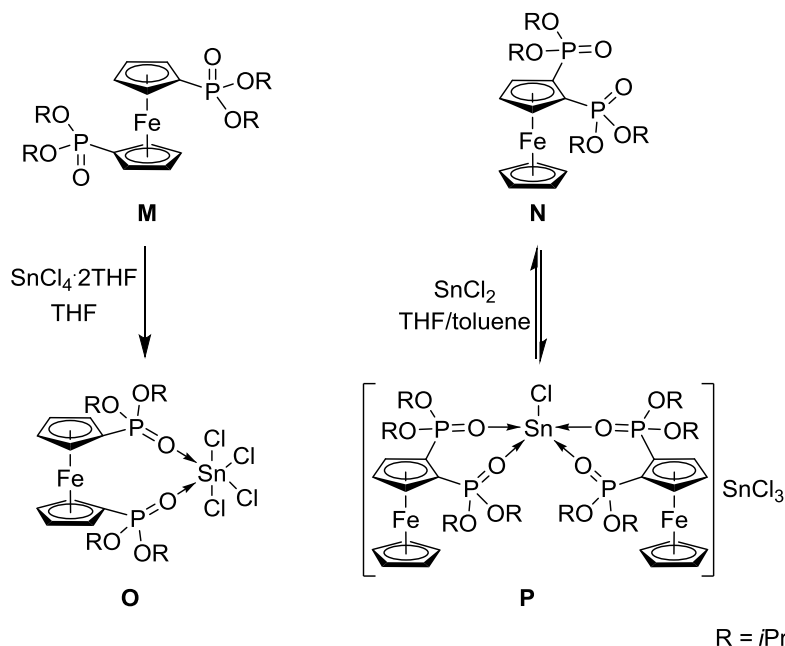
Bereits im Jahr 1979 gelang HAYASHI die Darstellung des ersten ferrocenbasierten bidentaten Koordinationskomplexes **A** durch Zugabe von PdCl₂ zu dppf.^[9] Von SEIBERT wurde später ein vergleichbarer phosphinbasierter Platinkomplex (**B**) veröffentlicht.^[10] Analog wurden von GIMENO unter Verwendung von AgClO₄ bzw. CuNO₃ und 1,1'-Bis(oxodiphenylphosphoranyl)ferrocen (dppfO₂) die Komplexverbindungen **C** und **D** synthetisiert.^[11] ZHANG nutzte dppfO₂ als Ligand zur Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens von weiteren 3d-Metallen, wobei unter anderem Komplexe des Eisens (**E**) und des Chroms (**F**) erhalten wurden.^[12]

Die Bildung des zur Einfuhr von Substituenten in 1,1'-Position notwendigen Zwischenprodukts FcLi₂·TMEDA wird durch den chelatisierenden Effekt von TMEDA und dem daraus resultierenden Addukt begünstigt.^[13] Eine weitere etablierte Methode zur Einführung von funktionellen Gruppen an ein- oder mehrfach substituierten Aromaten ist die von GILMAN und WITTIG erstmalig untersuchte *ortho*-dirigierende Metallierung bzw. (unter Verwendung von Lithiumalkylen) die *ortho*-dirigierende Lithiierung.^[14] Hierbei wird sich der *ortho*-dirigierende Einfluss (DoM-Effekt, engl.: *directed ortho metalation*) von Gruppen zu Nutze gemacht, welche den Angriff des Lithiumorganyls in *ortho*-Position dirigieren. Der Effekt ist ausschlaggebend für die regioselektive Bildung des kinetisch bevorzugten *ortho*-lithiierten Zwischenprodukts.^[15] Damit DoM-Reaktionen ablaufen, muss sowohl das verwendete Lithiumorganyl basisch genug sein, als auch die *ortho* dirigierende funktionelle Gruppe (DMG, engl.: *directed metalating group*) einen koordinierenden Einfluss auf das Lithiumorganyl haben.^[16] Die koordinierende funktionelle Gruppe ist hierbei variierbar, wobei häufig stickstoff-, phosphor-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Gruppen verwendet werden. Im konkreten Fall liefert die Umsetzung von monosubstituierten, intramolekular koordinierenden Ferrocenverbindungen mit Organolithiumreagenzien einen Zugang zu 1,2-disubstituierten Ferrocenen (Schema 2). In den in Schema 2 aufgeführten Beispielen dienen Aminomethyl-,^[17] Sulfoxyl,^[18] Acetal,^[19] Amid-^[20] und Phosphorsäureestergruppen^[21] als DMG, welche die regioselektive Einfuhr entsprechender Substituenten in 2-Position ermöglichen.



Schema 2. Ausgewählte Beispiele von 1,2-disubstituierten Ferrocenenverbindungen.

Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden die ferrocenbasierten Bisphosphonsäureester $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{Pr})_2]_2$ (**M**) und $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-[P}(\text{O})(\text{O-}i\text{Pr})_2]_2$ (**N**) von GAWRON synthetisiert und hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens mit verschiedenen Zinnsalzen untersucht (Schema 3).^[22]



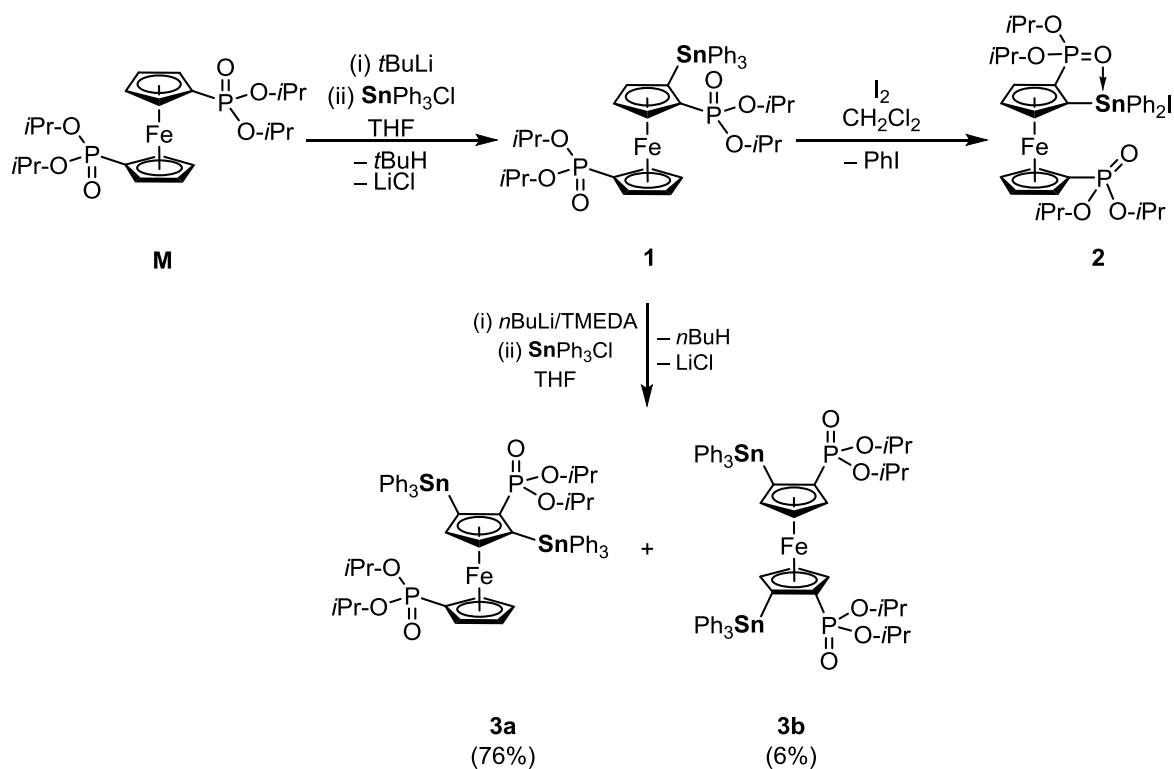
Schema 3. Reaktionsverhalten der Bisphosphonsäureesters **M** und **N** gegenüber SnCl_2 und SnCl_4 .

Die Verbindungen **M** und **N** reagieren mit SnCl_2 bzw. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ zu den in Schema 2 dargestellten Komplexverbindungen **O** und **P**, in denen P=O-Funktionen der ferrocenbasierten Liganden das jeweilige Zinnatom intermolekular koordinieren. Zum weiteren Verständnis von hyperkoordinierten, ferrocenbasierten Organozinnverbindungen, welche durch Phosphonyl-Gruppen intramolekular stabilisiert werden, bestand ein Ziel dieser Arbeit in der Synthese und Funktionalisierung analoger Organozinnverbindungen der Liganden **M** und **N**.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Organozinn(IV)-Derivate des Bisphosphonsäureesters **M**

Verbindung **M** lässt sich mittels *t*-BuLi selektiv metallieren. Die anschließende Zugabe von SnPh₃Cl liefert das Ferrocenylstannan Fe[{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*Pr)₂}{η⁵-C₅H₃P(O)(O-*i*Pr)₂}] (**1**) in guter Ausbeute als orangefarbenen Feststoff. Die nachfolgende Umsetzung dieser Verbindung mit elementarem Iod (I₂) führt in quantitativer Ausbeute zur Bildung des entsprechenden Triorganozinniodid-Derivats Fe[{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₂I-2-P(O)(O-*i*Pr)₂}{η⁵-C₅H₃P(O)(O-*i*Pr)₂}] (**2**) in Form eines roten Pulvers (Schema 4).



Scheme 4: Synthese der Organozinnverbindungen Fe[{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*Pr)₂}{η⁵-C₅H₃P(O)(O-*i*Pr)₂}] (**1**), Fe[{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₂I-2-P(O)(O-*i*Pr)₂}{η⁵-C₅H₃P(O)(O-*i*Pr)₂}] (**2**), Fe[{η⁵-C₅H₂-1,3-(SnPh₃)₂-2-P(O)(O-*i*Pr)₂}{η⁵-C₅H₄P(O)(O-*i*Pr)₂}] (**3a**) und Fe[η⁵-C₅H₂-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*Pr)₂]₂ (**3b**).

Im Gegensatz zu Arbeiten von HENN zu analogen Tetraorganozinn(IV)-Verbindungen der Arylphosphonsäureester 1,5-{P(O)(OR)₂}-2-3-*t*Bu-C₆H₃ (R = Et, *i*Pr) und deren Reaktionsverhalten gegenüber starken Basen (z.B. Organolithiumreagenzien), in der neben der gewünschten *ortho*-Lithiierung auch konkurrierende Substitutionsreaktionen an den Phosphoratomen auftreten,^[23] sind die Phosphonsäureesterfunktionen des gemäß nach Schema 3 dargestellten Ferrocenylstannans **1** inert gegenüber *tert*- und *n*-Butyllithium. Die

entsprechende Umsetzung von Verbindung **1** mit *n*-BuLi und TMEDA liefert nach anschließender Zugabe von SnPh₃Cl die bis-(organostannyl)-substituierten Ferrocenverbindungen **3a** und **3b** als hellorangefarbene Feststoffe, wobei **3a** bevorzugt gebildet wird (Ausbeute: 76% bezogen auf **1**). TMEDA wird dem Reaktionsgemisch hinzugefügt um die Selektivität der Bildung von **3a** zu erhöhen. Wird auf die Zugabe von TMEDA verzichtet, liegen **3a** und **3b** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in etwa gleichen Teilen vor. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** und **2** wurden aus den entsprechenden gesättigten *iso*-Hexan-Lösungen erhalten. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1** und **2** sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

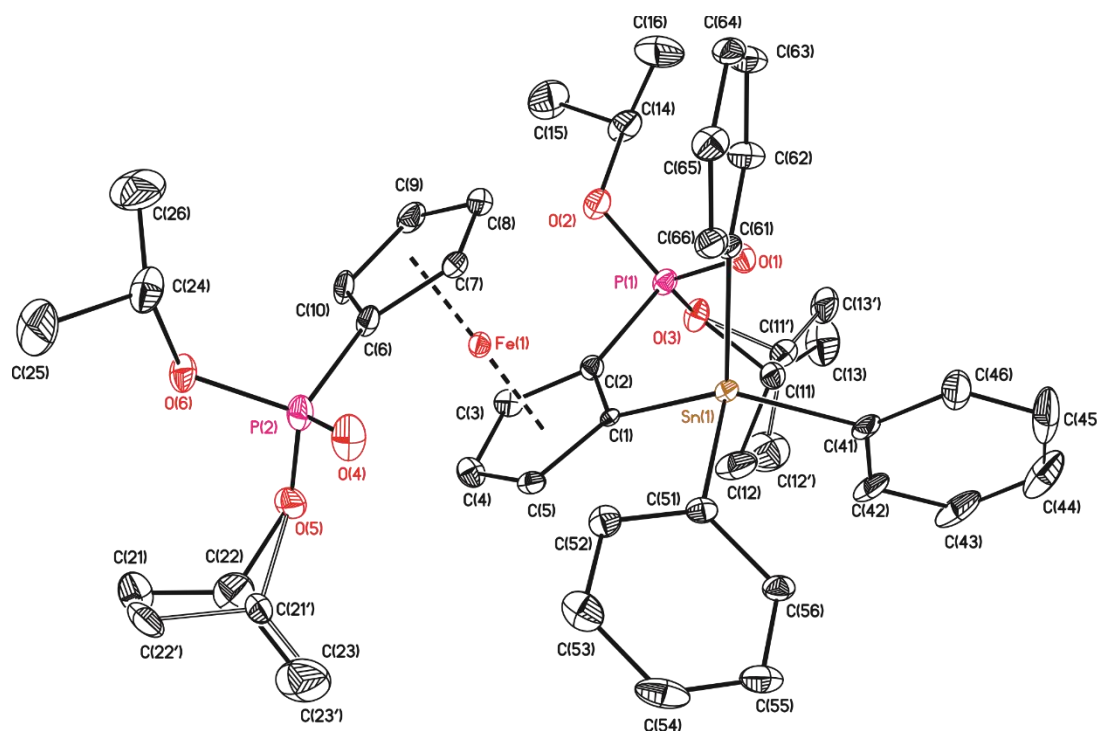


Abbildung 1: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\text{Fe}[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SnPh}_3\text{-2-P(O)(O-}i\text{Pr)}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{P(O)(O-}i\text{Pr)}_2\}]$ (**1**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–O(1) 3.042(4), Sn(1)–C(1) 2.132(4), Sn(1)–C(41) 2.131(5), Sn(1)–C(51) 2.159(5), Sn(1)–C(61) 2.150(5), P(1)–O(1) 1.461(3), P(1)–O(2) 1.576(4), P(1)–O(3) 1.578(3); C(41)–Sn(1)–O(1) 76.67(2), C(1)–Sn(1)–O(1) 70.84(2), C(61)–Sn(1)–O(1) 81.09(2), C(51)–Sn(1)–O(1) 172.05(1), C(41)–Sn(1)–C(1) 112.60(2), C(41)–Sn(1)–C(61) 112.42(2), C(1)–Sn(1)–C(61) 118.29(2), C(41)–Sn(1)–C(51) 104.15(2), C(1)–Sn(1)–C(51) 101.85(2), C(61)–Sn(1)–C(51) 105.60(3).

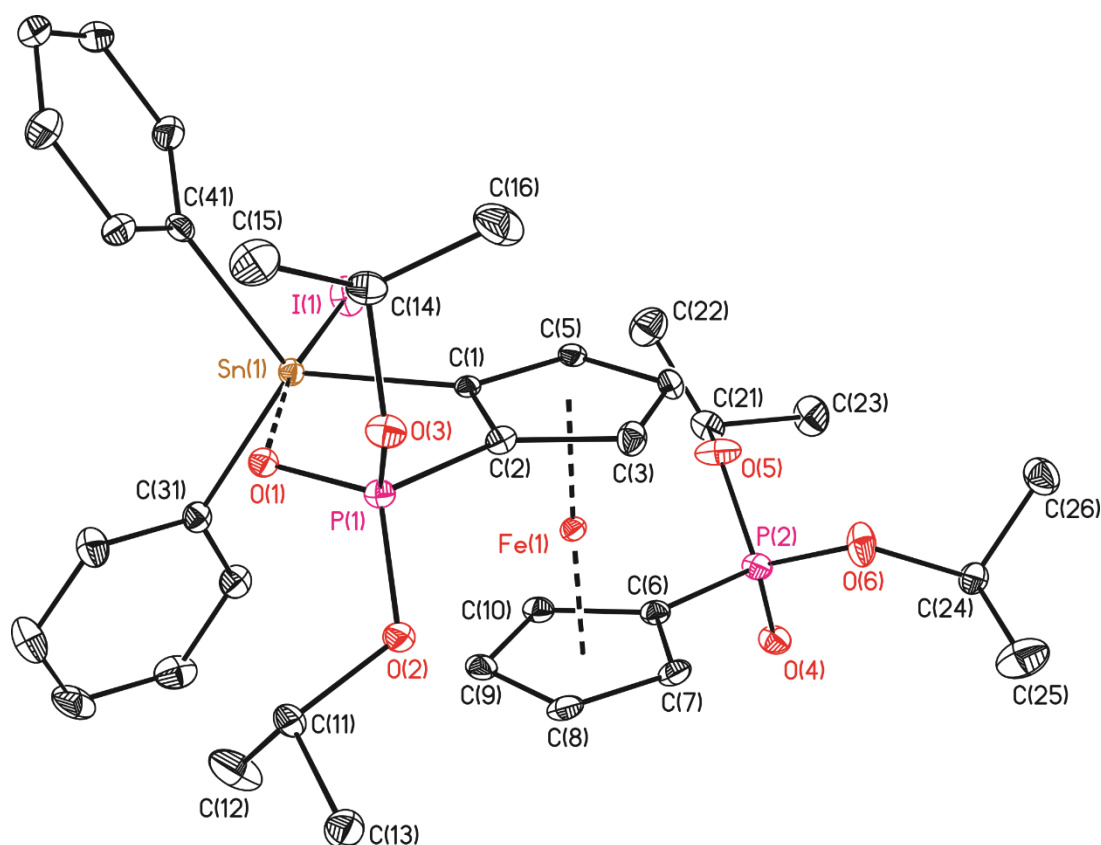


Abbildung 2: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\text{Fe}\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SnPh}_2\text{I-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\}$ (**2**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sn(1)–I(1) 2.8124(3), Sn(1)–O(1) 2.424(2), Sn(1)–C(1) 2.131(3), Sn(1)–C(31) 2.134(3), Sn(1)–C(41) 2.171(3), P(1)–O(1) 1.493(2), P(1)–O(2) 1.552(2), P(1)–O(3) 1.572(2); C(1)–Sn(1)–C(31) 121.71(1), C(1)–Sn(1)–C(41) 119.71(1), C(31)–Sn(1)–C(41) 113,54(1), C(1)–Sn(1)–O(1) 77.67(9), C(31)–Sn(1)–O(1) 83.45(1), C(41)–Sn(1)–O(1) 86.86(1), C(1)–Sn(1)–I(1) 95.41(8), C(31)–Sn(1)–I(1) 96.98(9), C(41)–Sn(1)–I(1) 100.25(9), O(1)–Sn(1)–I(1) 171.96(5).

Die Organozinnverbindungen **1** und **2** kristallisieren beide in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom in **1** ist [4+1]-koordiniert und weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Die Geometrie ist vergleichbar mit anderen $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -koordinierten Tetraorganozinnverbindungen wie beispielsweise (3aR,7aR)-2-Ferrocenyl-3a,4,5,6,7,7a-octahydro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid^[21] ((R,R)-FcP(O)(DMCDA)SnPh₃). Der O(1)–Sn(1)-Abstand von 3.042(4) \AA ist kürzer als die Summe der van der Waals Radien dieser Elemente (3.69 \AA ^[24]/ 3.92^[25]) und deutet auf eine schwache $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkung hin. Das Zinnatom in Verbindung **2** ist pentakoordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf, in der das Sauerstoffatom und das Iodatombesetzen die axialen Positionen und die Kohlenstoffatome C(1), C(31) und C(41) die äquatorialen Positionen besetzen. Der O(1)–Sn(1)-Abstände von 2.424(2) \AA in **2** ist erwartungsgemäß kürzer

als in **1** und spiegelt, bedingt durch den elektronenziehenden Einfluss des Iod-Substituenten, die erhöhte Lewis-Acidität des Zinnatoms wider. Auf Grund der intramolekularen P=O→Sn-Koordination ist der Sn(1)–I(1)-Abstand von 2.812(3) Å größer als die Summe der kovalenten Radien dieser Atome (2.73 Å^[26]).

Das im jeweiligen ¹H-NMR-Spektrum beobachtete Aufspaltungsmuster für Verbindungen dieses Strukturtyps wird im Folgenden am Beispiel von **1** detailliert diskutiert. Für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen werden (teilweise überlagerte) Dubletts bei δ 0.74, 0.88, 1.22, 1.33, 1.34, 1.40 und 1.47 (³J(¹H–¹H) = 5.9 Hz) gefunden. Die entsprechenden Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen sowie die Cyclopentadienylprotonen werden als Multipllett-Resonanzen im Bereich von δ 3.7-4.9 beobachtet. Zudem sind im aromatischen Verschiebungsreich zwei Multipletts bei δ 7.37 bzw. 7.80 zu finden, welche den Phenylprotonen zuzuordnen sind, wobei letztere Resonanz von Zinnsatelliten (³J(¹H–¹¹⁷Sn) = 45.0 Hz, ³J(¹H–¹¹⁹Sn) = 56.2 Hz) flankiert ist. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **1** und **2** in CDCl₃ zeigen je zwei Singulets bei δ 21.7 und 24.2 ppm (³J(³¹P–^{117/119}Sn) = 6.9 Hz; **1**) bzw. 21.4 und 29.5 (³J(³¹P–^{117/119}Sn) = 55 Hz; **2**). In den analogen ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren werden Dubletts bei δ –117 ppm (¹J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 7 Hz; **1**) bzw. –160 ppm (¹J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 55 Hz; **2**) beobachtet. ESI-Massenspektren im positiven Modus zeigen für **1** drei Massecluster bei *m/z* 1748 [2M+K]⁺, 887 [M+Na]⁺ und 887 [M–Ph]⁺ und für **2** einen Massecluster bei *m/z* 1213 [(M–I)]⁺.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3a** und **3b** wurden aus CH₂Cl₂ erhalten. Die Molekülstrukturen, Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 3 bzw. Tabelle 1 dargestellt.

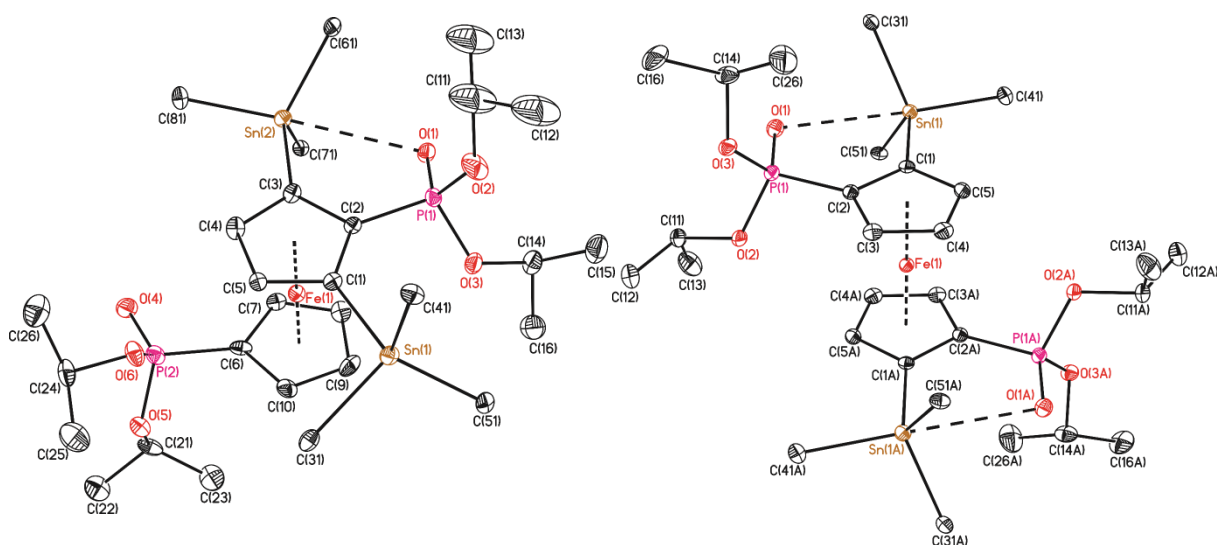


Abbildung 3: Molekülstrukturen (SHELXTL) von Fe[{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}]₂{η⁵-C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂} (**3a**; links) und Fe[η⁵-C₅H₂-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂

(**3b**·2CH₂Cl₂; rechts) im Kristall. Die H-Atome, Phenyl-Gruppen (außer C_i) und das Solvat-Molekül in **3b** sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3a** und **3b**.

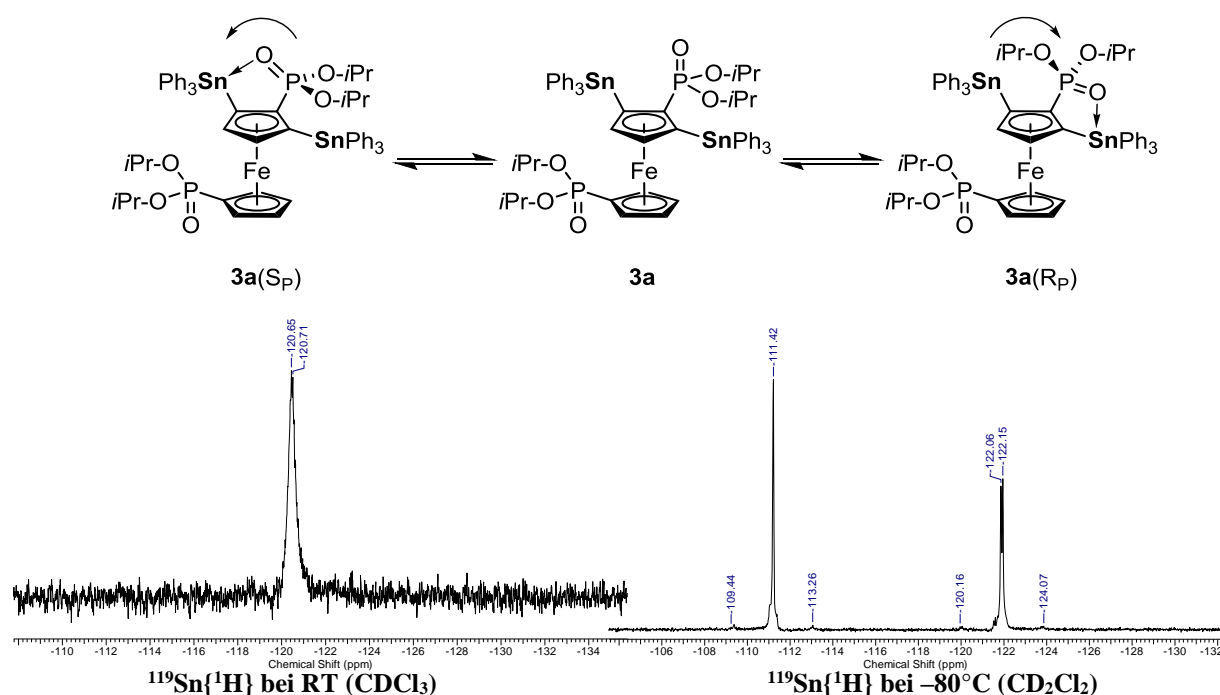
	3a	3b
Sn(1)–C(1)	2.138(6)	2.142(1)
Sn(1)–C(31)	2.159(6)	2.130(3)
Sn(1)–C(41)	2.144(6)	2.156(3)
Sn(1)–C(51)	2.138(6)	2.142(3)
Sn(1)–O(1)	3.049(4)	3.048(2)
P(1)–O(1)	1.470(4)	1.471(3)
C(1)–Sn(1)–C(31)	103.8(2)	112.04(1)
C(1)–Sn(1)–C(41)	103.9(2)	104.07(1)
C(1)–Sn(1)–C(51)	112.00(1)	116.94(1)
C(31)–Sn(1)–C(41)	108.3(2)	104.82(1)
C(31)–Sn(1)–C(51)	109.8(2)	111.93(1)
C(41)–Sn(1)–C(51)	110.7(2)	105.73(1)

Das Sn(1)-Atom in **3a** ist tetrakoordiniert und weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Das Sn(2)-Atom ist [4+1]-koordiniert, wobei eine schwache Sn(2)–O(1) Wechselwirkung auftritt. Der Zinn-Sauerstoff Abstand von 3.049(4) Å ist kürzer als die Summe der van der Waals Radien der entsprechenden Elemente (3.69 Å^[24], 3.92^[25]) und liegt im Bereich von vergleichbaren [4+1]-koordinierten Tetraorganozinnverbindungen, wie beispielsweise Fe{[η⁵-C₅H₃-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂][η⁵-C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂]} (3.042(4) Å),^[2] und (Z)-2-methyl-3-triphenylstannyl-3-penten-2-ol (3.012 Å).^[27] Er ist aber größer als die Abstände, welche für SnMe₃-1,4-CHD-COOMe (2.781 Å),^[28] (Z)-17-[2-(triphenylstannyl)-vinyl]-4-estren-17-ol (2.77 Å),^[29] (Z)-3,4,4-trimethyl-1-(triphenylstannyl)-1-penten-3-ol (2.772 Å),^[30] (3*aR*,7*aR*)-[(R_{Fc})-2-triphenylstannyl]ferrocenyl]-3*a*,4,5,6,7,7*a*-octahydro-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphos-phole-2-oxid (2.757(5) Å),^[21] C₆H₃[P(O)(OEt)₂]₂-2,4-Ph₃Sn-1 (2.803 Å)^[31] und C₆H₂[P(O)(OEt)₂]₂-2,4-(Ph₃Sn)₂-1,5 (2.793 Å) veröffentlicht wurden.^[31]

Die geometrische Umgebung der Zinnatome in Verbindung **3b** ist vergleichbar zu dem Sn(2) Atom aus **3a** und wird deshalb nicht weiter diskutiert.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einer Lösung von **3a** in CDCl₃ zeigt bei Raumtemperatur zwei Singulett-Resonanzen bei δ 22.8 und 26.5 (*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 7.8 Hz) ppm mit gleicher Intensität. Auf der ¹¹⁹Sn-NMR-Zeitskala ist die P=O→Sn-Koordination in Lösung jedoch

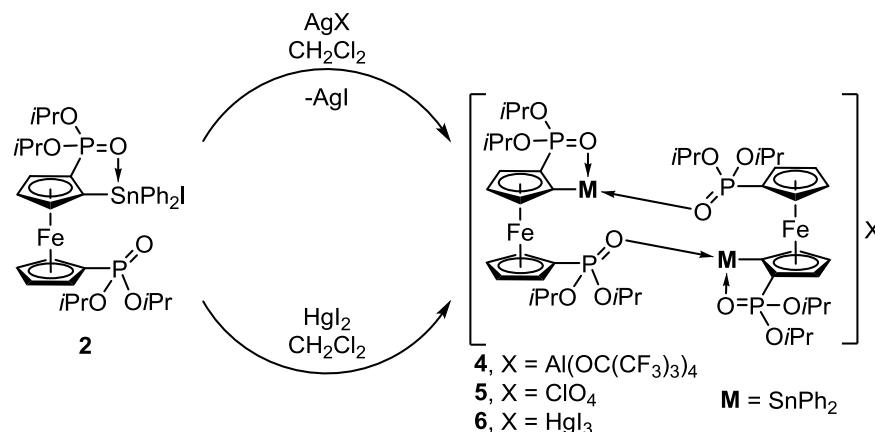
kinetisch labil. Währenddessen das korrespondierende $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** in CDCl_3 bei Raumtemperatur ein Dublett bei $\delta -121$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz) aufweist, werden bei -80 °C im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **3a** in CD_2Cl_2 hingegen zwei Dubletts gleicher Intensität bei $\delta -111$ ($^4J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 47$ Hz, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 549$ Hz) und $\delta -122.15$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 569$ Hz) ppm beobachtet. Beide Zinnatome sind somit auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur äquivalent, bei tiefer Temperatur jedoch nicht äquivalent (Schema 5). Tatsächlich unterstützen diese Daten die Interpretation, dass die $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ Wechselwirkung sowohl in Lösung als auch im Festkörper eher schwach und rein elektrostatischer Natur ist.



Schema 5: Darstellung der kombinierten $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ Dissoziation/ $\text{P}-\text{C}$ Rotation von **3a** in Lösung (oben) und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur (unten links) und -80 °C (unten rechts).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3b** in CDCl_3 zeigt zwei Singuletts bei $\delta 24.9$ ppm ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.8$ Hz). Ein ^{119}Sn NMR Spektrum derselben Probe weist ein Dublett bei $\delta -123$ ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz). Die ESI Massenspektren von **3a** und **3b** zeigen je zwei Massecluster bei $m/z 1235$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ und $m/z 1135$ $[(\text{M}-\text{Ph})^+]$.

Die Umsetzung von **2** in CH₂Cl₂ mit Ag[Al{OC(CF₃)₃}]₄ (für **4**), AgClO₄ (für **5**) und HgI₂ (für **6**) liefert die Triorganostannylumsalze **4-6** (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Organozinnverbindungen **4-6**.

Einkristalle von **4**, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten, wurden als Dichlormethansolvat **4**·CH₂Cl₂ durch Lagerung der entsprechenden Lösung von **4** in CH₂Cl₂ bei -30 °C erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

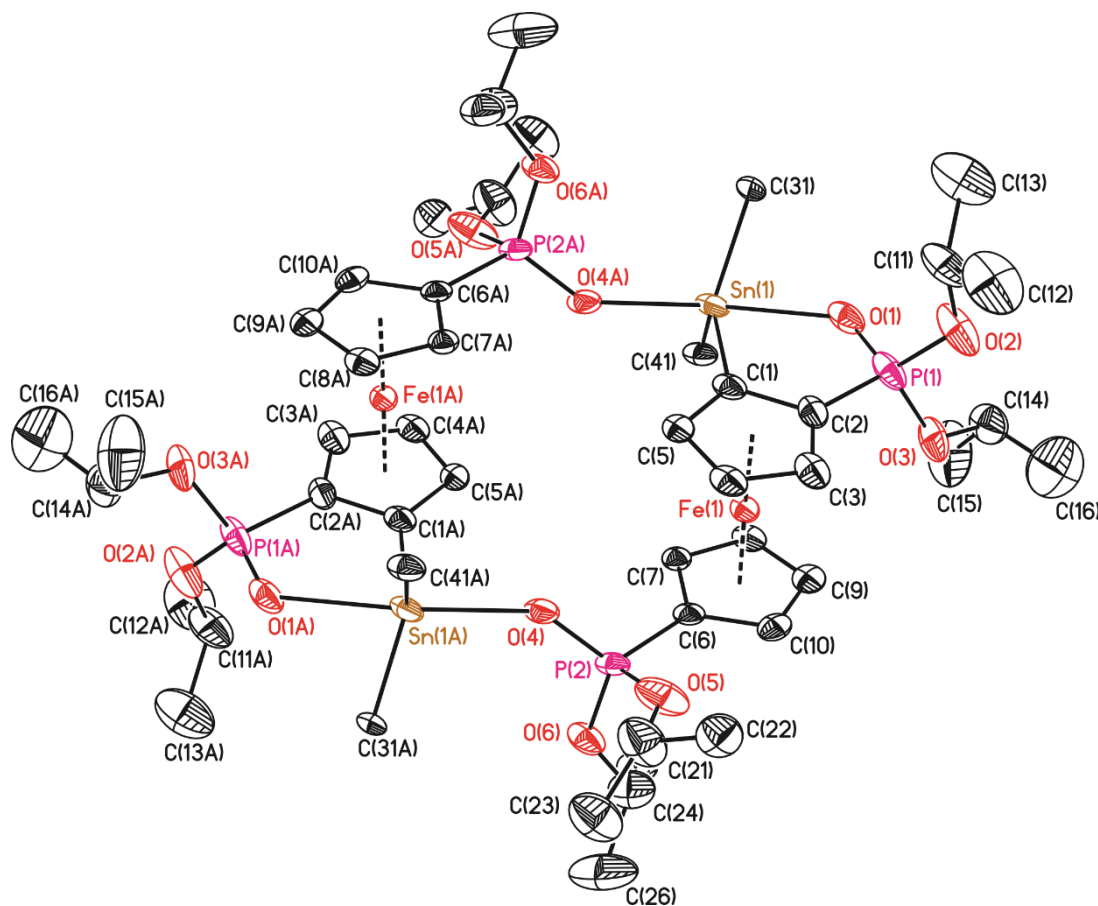
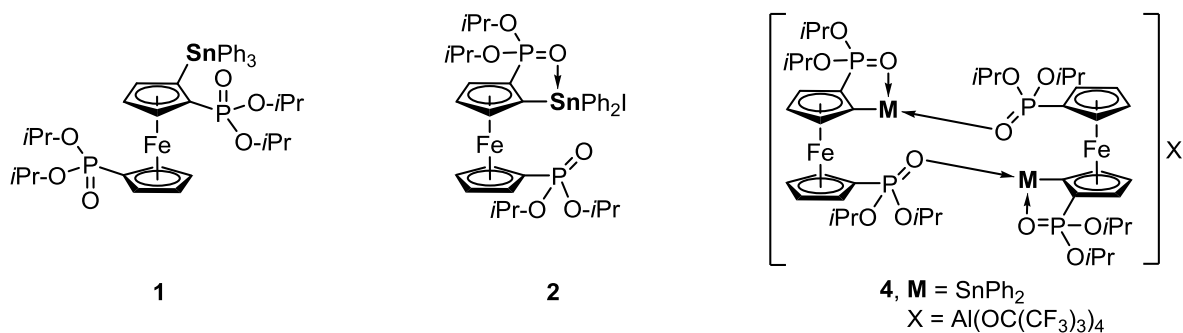


Abbildung 4: Molekülstruktur (SHELXTL) von [Fe[{ η^5 -C₅H₃-1-SnPh₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂}]Al{OC(CF₃)₃}]₄ (**4**). Die H-Atome, Phenyl-Gruppen (außer C_i) und

Gegenionen sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–O(1) 2.294(7), Sn(1)–O(4) 2.202(6), Sn(1)–C(1) 2.112(9), Sn(1)–C(41) 2.127(4), Sn(1)–C(31) 2.129(11), Sn(1)–C(31) 2.134(3), P(1)–O(1) 1.500(8), P(1)–O(2) 1.552(7), P(1)–O(3) 1.546(8); C(1)–Sn(1)–C(41) 116.6(3), C(1)–Sn(1)–C(31) 111.0(5), C(41)–Sn(1)–C(31) 128.7(5), C(1)–Sn(1)–O(1) 80.6(3), C(41)–Sn(1)–O(1) 91.6(2), C(31)–Sn(1)–O(1) 78.0(5), C(1)–Sn(1)–O(4) 92.0(3), C(41)–Sn(1)–O(4) 93.0(3), C(31)–Sn(1)–O(4) 78.0(5), O(4)–Sn(1)–O(1) 172.4(3).

Verbindung **4** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Sn(1)-Atom ist pentakoordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf, bei der die Sauerstoffatome die axiale Position und die Kohlenstoffatome die äquatorialen Positionen besetzen. Der O(4)–Sn(1)–O(1) Bindungswinkel beträgt $172.4(3)^\circ$ und weicht geringfügig von 180° ab. Der Sn(1)–O(1) Abstand von 2.294(7) Å ist länger als der Sn(1)–O(4)-Abstand von 2.202(6) Å, was auf ein erhöhtes Koordinationsvermögen der intramolekularen $C_{Cp}(Oi-Pr)_2P=O$ -Funktion in *ortho*-Position gegenüber dem intermolekular koordinierenden $C_{Cp}(Oi-Pr)_2P=O$ -Substituenten hindeutet. Verglichen mit dem Triorganozinntriflat-Derivat [FcP(O)(DMCDA)SnPh₂(OPPh₃)] [OTf]^[21] (Sn(1)–O(1) 2.2491(19) Å) ist die P=O→Sn Koordination in **4** mit einem Sn(1)–O(1) Abstand von 2.202(6) Å deutlich stärker. Ein ³¹P{¹H}-NMR Spektrum einer Lösung von Verbindung **4** in CD₂Cl₂ zeigt zwei Singulett Resonanzen bei δ 25.0 ($^2J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 71.9$ Hz) und 30.7 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 93.9$ Hz) ppm, welche im Vergleich zu den Resonanzen von **2** (δ 21.4 and 29.5 ppm) Hochfeld verschoben sind. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe wird ein Dublett vom Dublett bei δ –186 ($J(^{119}Sn-^{31}P) = 75$ Hz, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 96$ Hz) ppm beobachtet. Zudem weisen die ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren zusätzliche Signale von geringer Intensität (8%) auf, welche auf eine partielle Hydrolyse von **4** hindeuten. Die ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von **5** und **6** (siehe experimenteller Teil) sind analog zu **4** und bestätigen die Identität dieser Verbindungen in Lösung. Auch die oben diskutierten Verunreinigungen in den NMR Spektren von **4** werden in den entsprechenden NMR Spektren von **5** und **6** beobachtet. Erwähnenswert ist zudem die Tatsache, dass durch die Autoionisation von HgI₂ im Falle von Verbindung **6** dieselbe kationische Grundstruktur gebildet wird wie in **3** beschrieben. Die ESI Massenspektren (positiver Modus) von **4**, **5** and **6** weisen je einen Massecluster bei m/z 787 auf, welcher der kationischen Spezies [(M – X)⁺] zugeordnet wird. Zusätzlich werden drei weitere Massecluster von geringerer Intensität bei m/z 745 [(M – X – 2·iPr)⁺], 667 [(M – X – 2·OiPr)⁺] und 625 [(M – X – P(O)(OiPr)₂)⁺] gefunden. Wie erwartet zeigen die ESI Massenspektren im negativen Modus die Massecluster der entsprechenden Gegenionen (**4**, m/z 967 [(Al(OC(CF₃)₃)₄)⁻]; **5**, m/z 99 [(ClO₄)⁻]; **6**, m/z 583 [(HgI₃)⁻]).

Der Vergleich der Organozinnverbindungen **1**, **2** und **4** verdeutlicht, dass das Maß der P=O→Sn Wechselwirkung stark von dem Substitutionsmuster des Zinnzentrums abhängt (Schema 7).

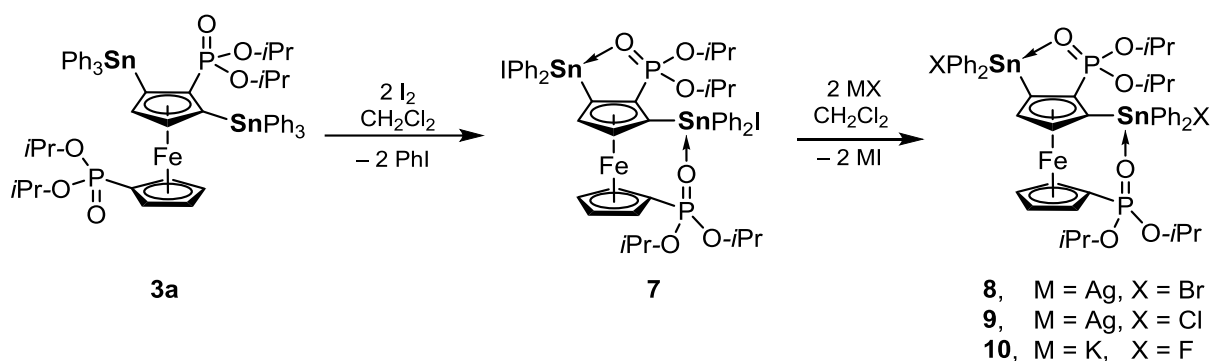


$d(\text{Sn-O}) = 3.042(4) \text{ \AA}$	$d(\text{Sn-O}) = 2.424(2) \text{ \AA}$	$d(\text{Sn-O}) = 2.202(6)/2.294(7) \text{ \AA}$
$J(^{31}\text{P}_{-117/119}\text{Sn}) = 7 \text{ Hz}$	$J(^{31}\text{P}_{-117/119}\text{Sn}) = 56 \text{ Hz}$	$J(^{31}\text{P}_{-117/119}\text{Sn}) = 71.9 \text{ Hz}/93.9 \text{ Hz}$
$\nu(\text{P=O}) = 1236 \text{ cm}^{-1}, 1244 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=O}) = 1211 \text{ cm}^{-1}, 1237 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=O}) = 1136 \text{ cm}^{-1}, 1207 \text{ cm}^{-1}$

Schema 7: Zusammenhang von Sn–O Abstand, ^{31}P - ^{119}Sn Kopplungskonstante und Wellenzahl der P=O-Funktion mit dem Substitutionsmuster des Zinnzentrums in **1**, **2** und **4**.

Durch den Anstieg der Lewis-Acidität des Zinnzentrums nimmt die Stärke der P=O→Sn Koordination zu, wobei folglich der Sn–O Abstand abnimmt. Gleichwohl wird die P=O-Doppelbindung länger, weshalb als Konsequenz die Frequenz der P=O-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Dieser Einfluss ist bereits von MEHRING und HENN in den entsprechenden Arbeiten zu hyperkoordinierten Organozinnverbindungen beobachtet worden.^[23,32]

Analog zur Synthese von Verbindung **2** liefert die Umsetzung der bis-(organostannyl)-substituierten Ferrocenverbindung **3a** mit zwei Äquivalenten Iod in CH_2Cl_2 das Triorganozinniodid $\text{Fe}[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(SnPh}_2\text{I)}_2\text{-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\}]$ (**7**) als rotes Pulver in exzellenten Ausbeuten. Durch anschließende Zugabe von AgBr (für **8**), AgCl (für **9**) oder KF (für **10**) werden in einer Salz-Metathese-Reaktion die entsprechenden Triorganozinnhalogenide **8-10** in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (Schema 8).



Schema 8: Darstellung der Organozinnhalogenide **7-10**.

Alle Verbindungen dieses Strukturtyps zeigen eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Et₂O, THF, CH₂Cl₂, Aceton und Toluol, sind aber unlöslich in *iso*-Hexan und *n*-Pentan. Verbindung **7** kristallisiert aus CH₂Cl₂ in Form von roten Plättchen in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Einkristalle von **8**·2(CH₃)₂CO, **9**·2(CH₃)₂CO, und **10**, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus den entsprechenden Lösungen eines Gemisches bestehend aus Aceton und *iso*-Hexan erhalten. Die Verbindungen **8**·2(CH₃)₂CO und **9**·2(CH₃)₂CO kristallisierten als orangefarbene Blöcke in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **10** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit ebenfalls vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **7-10** sind in Abbildung 5 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

In den Organozinnverbindungen **7-10** sind die Zinnatome pentakoordiniert und weisen je trigonal-bipyramidale Umgebungen auf, bei der die Sauerstoff- und die Halogenatome die axialen Positionen und die Kohlenstoffatome die äquatoriale Positionen besetzen. Die Sn(1)–O(4) und Sn(2)–O(2) Abstände von 2.391(3)/2.352(3) (**7**), 2.435(7)/2.321(7) (**8**·2(CH₃)₂CO), 2.435(9)/2.314(5) (**9**·2(CH₃)₂CO) und 2.411(4)/2.370(4) Å (**10**) sind länger als die Summe der Kovalenzradien der entsprechenden Atome (2.13 Å^[26]), aber erheblich kürzer als ihre van der Waals Radien (3.69 Å^[24]/ 3.92^[25]).

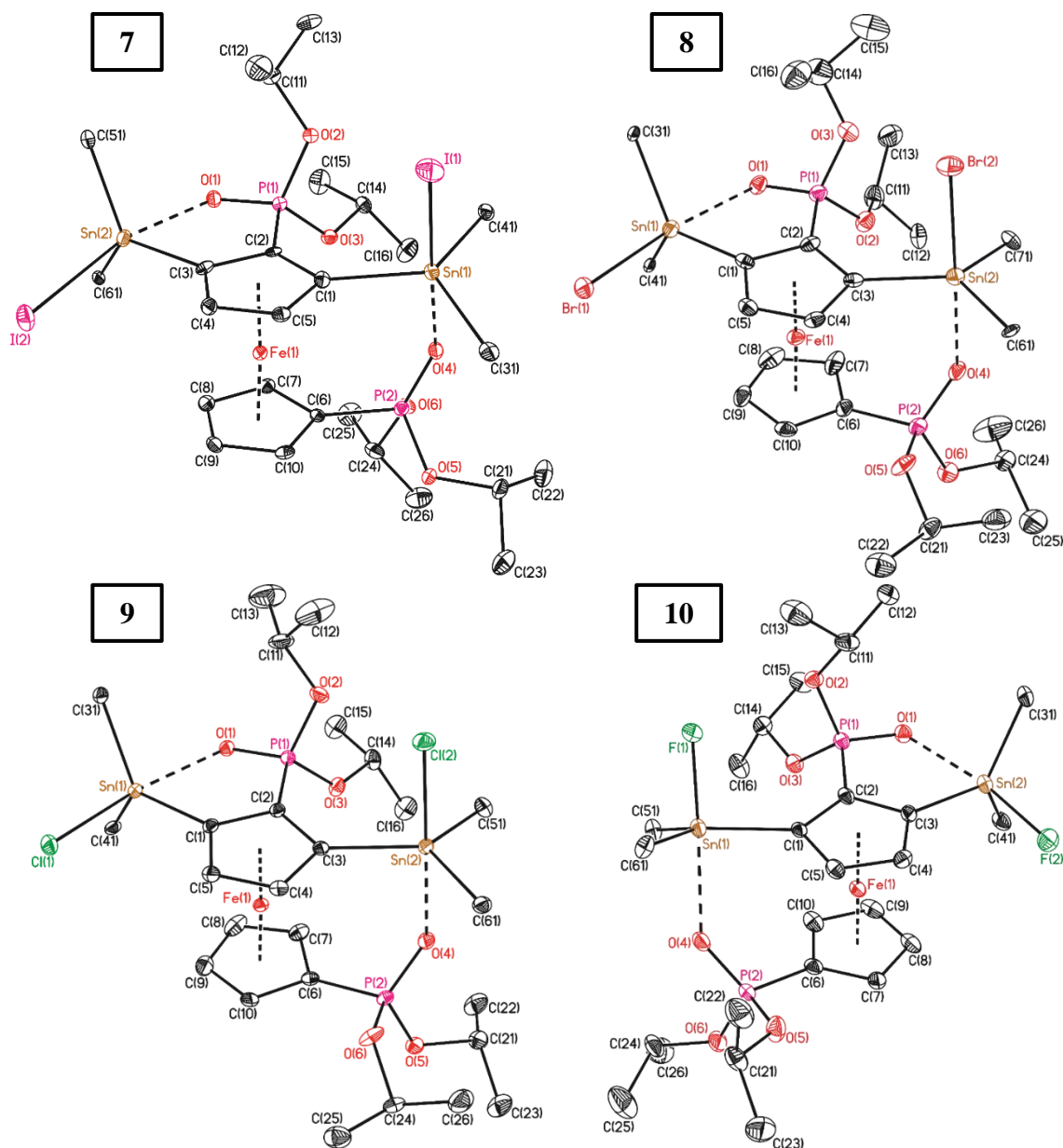


Abbildung 5: Molekülstrukturen (SHELXTL) von $\text{Fe}[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(SnPh}_2\text{X)}_2\text{-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\}]$ (**7**, X = I; **8**, X = Br; **9**, X = Cl; **10**, X = F). Die H-Atome, Phenyl-Gruppen (außer C_i) und fehlgeordnete Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **7**: Sn(1)–I(1) 2.844(1), Sn(2)–I(2) 2.847(4), Sn(1)–O(1) 2.294(7), Sn(2)–O(1) 2.352(3), P(1)–O(1) 1.496(3), P(2)–O(4) 1.478(3); O(4)–Sn(1)–I(1) 177.87(7), O(1)–Sn(2)–I(2) 166.50(7). **8**: Sn(1)–Br(1) 2.604(1), Sn(2)–Br(2) 2.661(7), Sn(1)–O(1) 2.435(7), Sn(2)–O(4) 2.321(7), P(1)–O(1) 1.490(8), P(2)–O(4) 1.465(8); O(1)–Sn(1)–Br(1) 170.21(2) O(4)–Sn(2)–Br(2) 174.13(2). **9**: Sn(1)–Cl(1) 2.448(4), Sn(2)–Cl(2) 2.496(5), Sn(1)–O(1) 2.435(9), Sn(2)–O(4) 2.314(5), P(1)–O(1) 1.488(6), P(2)–O(4) 1.484(7); O(1)–Sn(1)–Cl(1) 170.16(2), O(4)–Sn(2)–Cl(2) 175.69(5). **10**: Sn(1)–F(1) 2.006(3), Sn(2)–F(2) 2.026(3), Sn(1)–O(4) 2.411(4), Sn(2)–O(1) 2.370(4), P(1)–O(1) 1.494(4), P(2)–O(4) 1.485(4); O(4)–Sn(1)–F(1) 177.85(1), O(1)–Sn(2)–F(2) 170.44(2).

Als Konsequenz der intramolekularen P=O→Sn Koordination sind die Sn–X Abstände (X = I, 2.844(1)/2.847(4) Å; X = Br, 2.6043(14)/2.6617(14) Å; X = Cl (2.4484(7)/2.4965(7) Å) länger als die Summe der Kovalenzradien der entsprechenden Atome (Sn, I 2.73 Å; Sn, Br 2.54 Å; Sn, Cl 2.39 Å)^[26]. Die Sn–F Abstände (2.006(3)/2.026(3) Å) sind vergleichbar mit der Summe der Kovalenzradien von Zinn und Fluor (2.04 Å).^[26] Diese Beobachtung ist auf den hohen ionischen Charakter der Sn–F Bindung zurückzuführen. Hierbei kompensiert die relativ starke elektrostatische Coulomb Anziehung die durch die P=O→Sn Wechselwirkung induzierte Verlängerung, weshalb sich Verkürzung und Verlängerung der entsprechenden Bindung gegenseitig aufheben.^[33]

Die ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen von **7-10** in CDCl₃ sind in Tabelle 2 aufgeführt.

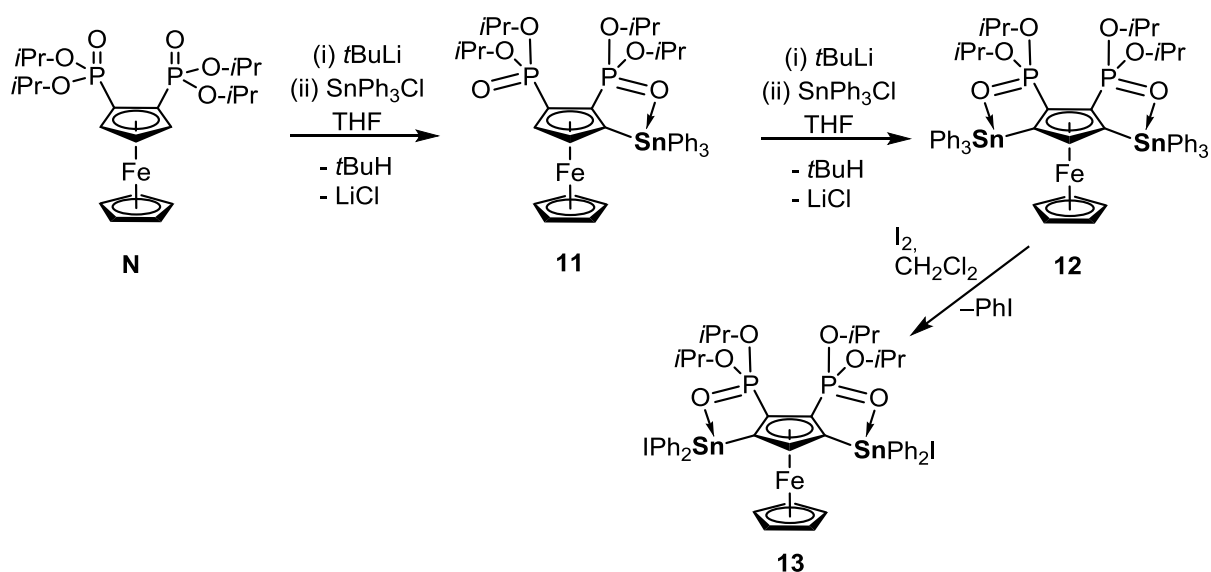
Tabelle 2: ³¹P und ¹¹⁹Sn NMR Verschiebungen von **7-10** in CDCl₃.

	δ ³¹ P (in ppm)	δ ¹¹⁹ Sn (in ppm)
7	22.2 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 91.9$ Hz)	-179 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 66$ Hz)
	28.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 64.6$ Hz)	-226 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 90$ Hz)
8	21.9 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 73.4$ Hz)	-178 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 64$ Hz)
	28.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 61.6$ Hz)	-191 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 76$ Hz)
9	22.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 76.3$ Hz)	-182 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz)
	29.9 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 63.1$ Hz)	-189 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 79$ Hz)
10	23.0 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 87.1$ Hz)	-219 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz)
	30.6 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 61.6$ Hz).	-223 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 88$ Hz)

Die in Tabelle 1 aufgeführten NMR spektroskopischen Daten der Verbindungen **7-10** weisen darauf hin, dass, wie im Festkörper ersichtlich, beide P=O-Funktionen das entsprechende Zinnzentrum koordinieren. Trotz der nachweisbaren Existenz einer P=O→Sn Wechselwirkung im Festkörper und in Lösung misslingen Versuche durch Umsetzung von **7** oder **8** mittels verschiedener Silbersalze des Typs AgX (X = ClO₄, PF₆ und SbF₆) das entsprechende Bis(triorganostannylium)-Salz zu isolieren. Auf Grund dessen wurde nachfolgend verstärkt die Chemie bzw. das Metallierungsverhalten des analogen 1,2-disubstituierten Bisphosphonsäureesters $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2-[P(O)(O-}i\text{Pr)}_2]_2$ (**N**) untersucht.

2.2.2 Organozinn(IV)-Derivate des Bisphosphonsäureesters **N**

In Analogie zum 1,1'-disubstituierten Diphosphonylferrocen **M** verläuft die Metallierung von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,2-[P(O)(O-*i*Pr)₂]₂ (**N**) mittels *t*-BuLi ebenfalls selektiv. So liefert die Lithiierung von **N** mit *t*-BuLi und anschließender Zugabe von SnPh₃Cl die Tetraorganozinnverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,3-[P(O)(O-*i*Pr)₂]₂ (**11**) als dunkelrotes Öl in guten Ausbeuten (Schema 9).



Schema 9: Synthese der Ferrocenyl Stannane **11-13**.

Wie bereits im Zusammenhang der Synthese von **3a** demonstriert wurde ist es möglich, das Ferrocenyl-Monostannan **11** selektiv zu lithieren. In konkreten Fall erlaubt die Umsetzung von **11** mit *t*-BuLi und SnPh₃Cl in THF die Isolierung der zweifach stannierten Ferrocenverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₃)₂-4,5-[P(O)(O-*i*Pr)₂]₂ (**12**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs. Aus der anschließenden Reaktion dieser Verbindung mit zwei Äquivalenten von elementarem Iod (I₂) wird das Triorganozinn-Derivat η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₂I)₂-4,5-[P(O)(O-*i*Pr)₂]₂ (**13**) als dunkelrotes kristallines Material in exzellenten Ausbeuten erhalten.

Einkristalle von **12** and **13**, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden als CH₂Cl₂-Solvate aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan erhalten. Die Molekülstrukturen von **12** und **13** sind in den Abbildungen 6 und 7 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Die Molekülstruktur von **11** und daraus folgende interatomare Abstände und Winkel sind vergleichbar mit denen von Verbindung **3a** und **3b**, weshalb **11** nicht weiter im Detail diskutiert

wird. In Verbindung **12** sind die Zinnatome wie erwartet pentakoordiniert und weisen je eine trigonal-bipyramidale Umgebung auf, bei der die Sauerstoff- und Iodatome die axialen Positionen und die Kohlenstoffatome die äquatoriale Positionen einnehmen. Die Sn(1)–O(1) und Sn(2)–O(4) Abstände von 2.387(5) und 2.400(5) Å sind im Bereich derer, die auch für Verbindung **7** (Sn(1)–O(1) 2.391(3) Å und Sn(2)–O(4) 2.352(3) Å) gefunden wurden. Als Konsequenz der intramolekularen P=O→Sn Koordination sind die Sn(1)–I(1) (2.823(2) Å) und Sn(2)–I(2) (2.807(6) Å) Abstände länger als die Summe der Kovalenzradien der entsprechenden Atome (2.73 Å^[22]).

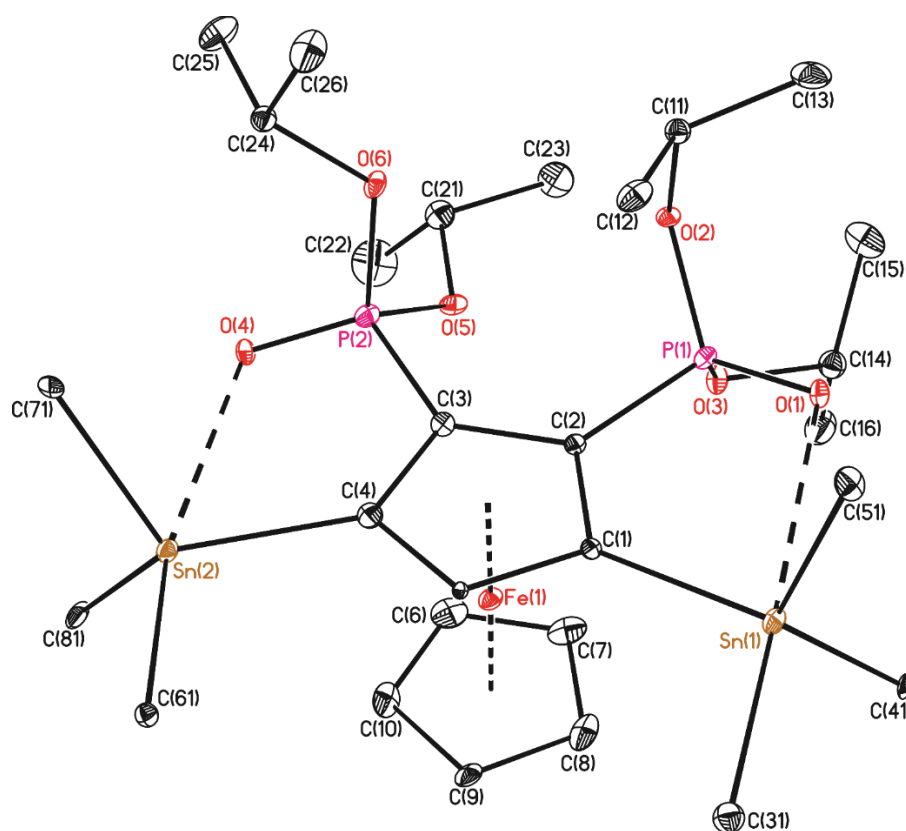


Abbildung 6: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₃H-1,3-(SnPh₃)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**12**) im Kristall. Die H-Atome, Phenyl-Gruppen (außer C_{*i*}) und das Solvat-Molekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–C(1) 2.119(1), Sn(1)–C(41) 2.155(4), Sn(1)–C(51) 2.167(4), Sn(1)–C(31) 2.186(4), Sn(1)–O(1) 2.803(1), Sn(2)–C(71) 2.136(4), Sn(2)–C(4) 2.141(1), Sn(2)–C(81) 2.164(4), Sn(2)–C(81) 2.180(4), Sn(2)–O(4) 3.087(5), P(1)–O(1) 1.469(7), P(2)–O(4) 1.447(7); C(1)–Sn(1)–C(41) 116.5(3), C(1)–Sn(1)–C(51) 108.0(3), C(41)–Sn(1)–C(51) 120.1(2), C(1)–Sn(1)–C(31) 105.5(3), C(41)–Sn(1)–C(31) 100.5(2), C(51)–Sn(1)–C(31) 104.4(2), C(71)–Sn(2)–C(4) 113.1(3), C(71)–Sn(2)–C(81) 104.1(2), C(81)–Sn(2)–C(4) 123.7(3), C(71)–Sn(2)–C(61) 109.9(2), C(61)–Sn(2)–C(4) 99.8(3), C(81)–Sn(2)–C(61) 105.6(2).

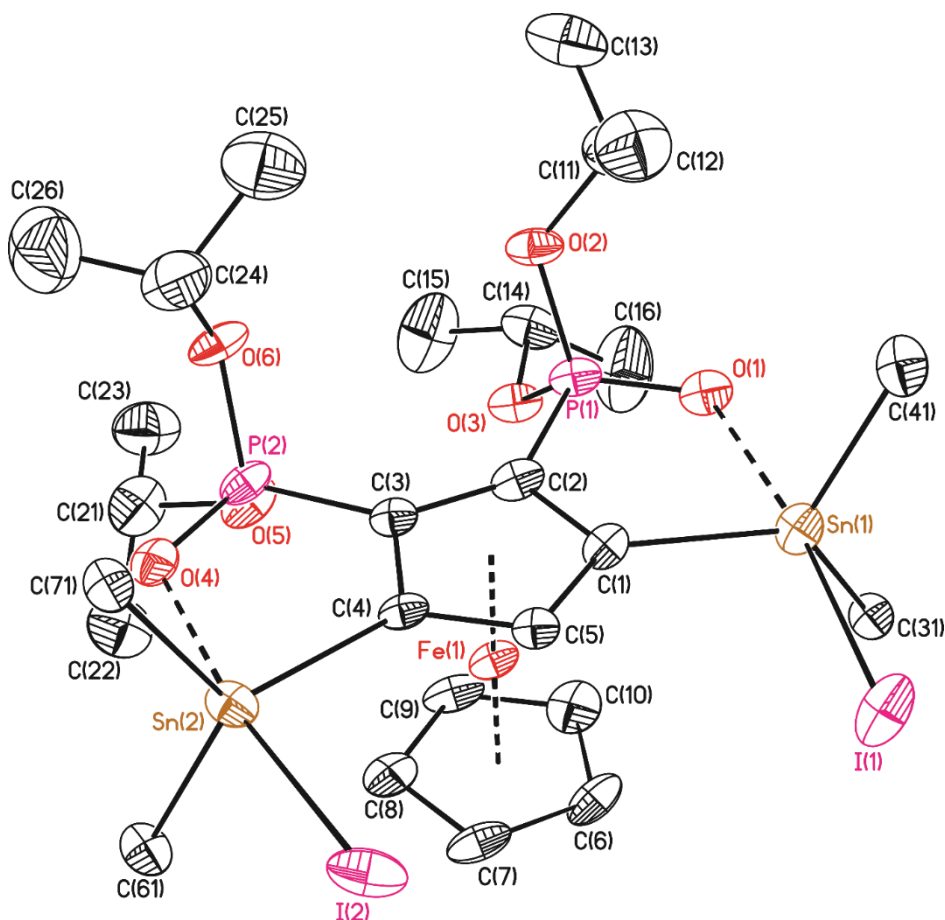
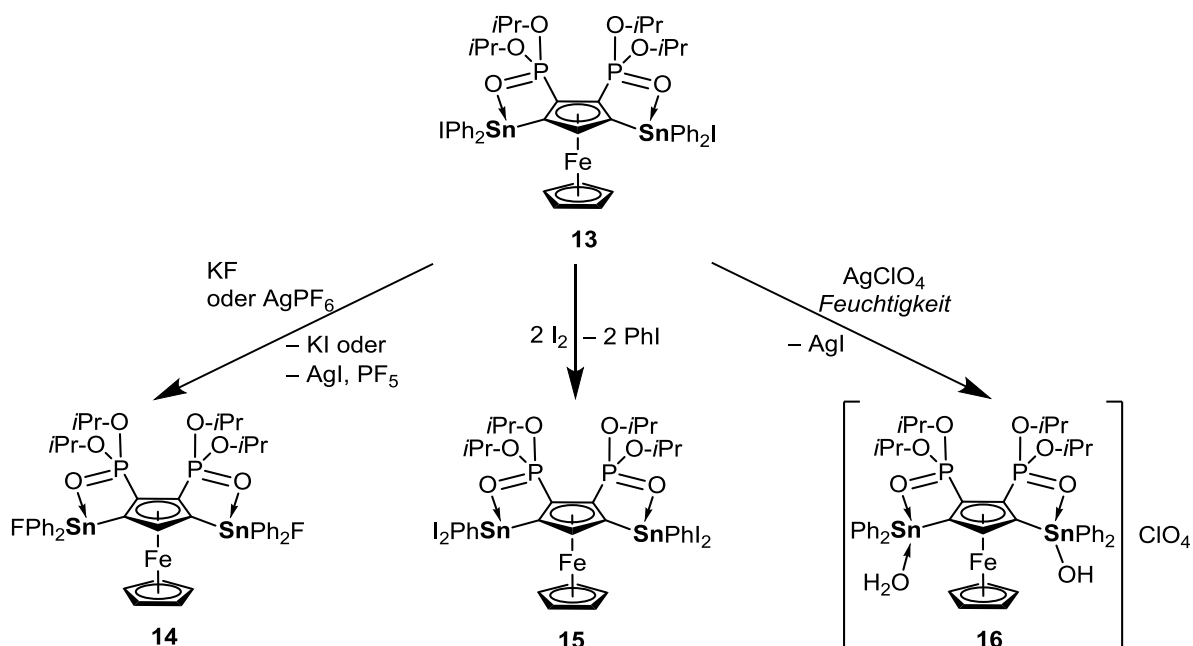


Abbildung 7: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₂I)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**13**·0.5CH₂Cl₂) im Kristall. Die H-Atome, Phenyl-Gruppen (außer C_{*i*}) und das Solvat-Molekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–I(1) 2.823(2), Sn(1)–O(1) 2.387(5), Sn(1)–C(1) 2.129(7), Sn(1)–C(41) 2.148(4), Sn(1)–C(31) 2.155(4), Sn(2)–I(2) 2.807(6), Sn(2)–O(4) 2.400(5), Sn(2)–C(4) 2.139(7), Sn(2)–C(71) 2.140(3), Sn(2)–C(61) 2.153(3), P(1)–O(1) 1.486(6), P(2)–O(4) 1.476(5); O(1)–Sn(1)–I(1) 171.22(2), C(1)–Sn(1)–I(1) 93.77(2), C(31)–Sn(1)–I(1) 98.86(2), C(41)–Sn(1)–I(1) 97.96(2), C(1)–Sn(1)–O(1) 77.60(2), C(31)–Sn(1)–O(1) 87.29(2), C(41)–Sn(1)–O(1) 84.80(2), C(1)–Sn(1)–C(41) 118.50(2), C(1)–Sn(1)–C(31) 121.10(1), C(31)–Sn(1)–C(41) 116.20(2), O(4)–Sn(2)–I(2) 172.47(1), C(4)–Sn(2)–I(2) 94.70(2), C(71)–Sn(2)–I(2) 98.90(2), C(61)–Sn(2)–I(2) 99.86(2), C(4)–Sn(2)–O(4) 77.80(2), C(71)–Sn(2)–O(4) 83.56(2), C(61)–Sn(2)–O(4) 84.87(4), C(4)–Sn(2)–C(71) 114.90(2), C(4)–Sn(2)–C(61) 119.30(2), C(71)–Sn(2)–C(61) 120.20(2).

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in CDCl₃ von **12** und **13** weisen je Singulett Resonanzen bei δ 25.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.7$ Hz, **12**) und 28.6 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 55.8$ Hz, **13**) ppm auf. In den dazugehörigen ¹¹⁹Sn NMR Spektren sind Dubletts bei δ –136 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz, **12**) und –175 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 56$ Hz, **13**) zu beobachten. Entsprechende ESI Massenspektren (positive Modus) zeigen für **12** zwei Massecluster bei m/z 1235 [(M+Na)⁺] und m/z 1135 [(M-Ph)⁺] und für **13** einen Massecluster bei m/z 1185 [(M-I)⁺].

Analog zur Synthese von Verbindung **10** ergibt die Reaktion von **13** mit Kaliumfluorid das korrespondierende Trigorganozinnfluorid **14** als amorphes, orangefarbenes Feststoff (Schema 10). Interessanterweise führt die Zugabe von AgPF_6 zu **13** ebenfalls zur Bildung von Verbindung **14** und nicht das ursprünglich erwartete Triorganozinn Salz $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H-1,3-(SnPh}_2)_2\text{-4,5-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2)_2](\text{PF}_6)_2$, **13a**. Ein Erklärungsansatz ist die offensichtlich höhere Lewis-Acidität der Zinnatome in **13a** gegenüber dem Phosphoratom in dem PF_6^- -Anion, weshalb ein Fluorid-Anion pro Gegenion abstrahiert wird und es zur Bildung von **14** und dem Gas PF_5 kommt.



Schema 10: Synthese von **14-16**.

Die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CDCl_3) von **14** zeigen scharf aufgelöste Singulett bei $\delta -199.8$ ($^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 2111 \text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2210 \text{ Hz}$) und 30.4 ($^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 55.8 \text{ Hz}$). Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Dublett von Dublett von Dublett bei $\delta -216$ (ddd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2144 \text{ Hz}$, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 56 \text{ Hz}$, $^5J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 8 \text{ Hz}$) auf. Im ESI Massenspektrum wird ein Massecluster bei $m/z 1077$ $[\text{M}-\text{F}]^+$ beobachtet.

Die Umsetzung von **13** mit vier Äquivalenten von elementarem Iod und anschließendem Rühren für 14 d liefert die entsprechende Diorganozindiiodid-Verbindung **15** als rotes, mikrokristallines Material. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass Versuche, alle Phenyl-Gruppen mit Iod abzuspalten (auch bei Einsatz von zwanzig Äquivalenten Iod), misslingen. In allen Fällen wird ausschließlich **15** in quantitativen Ausbeuten isoliert.

Einkristalle von **15**, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden aus CHCl_3 erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

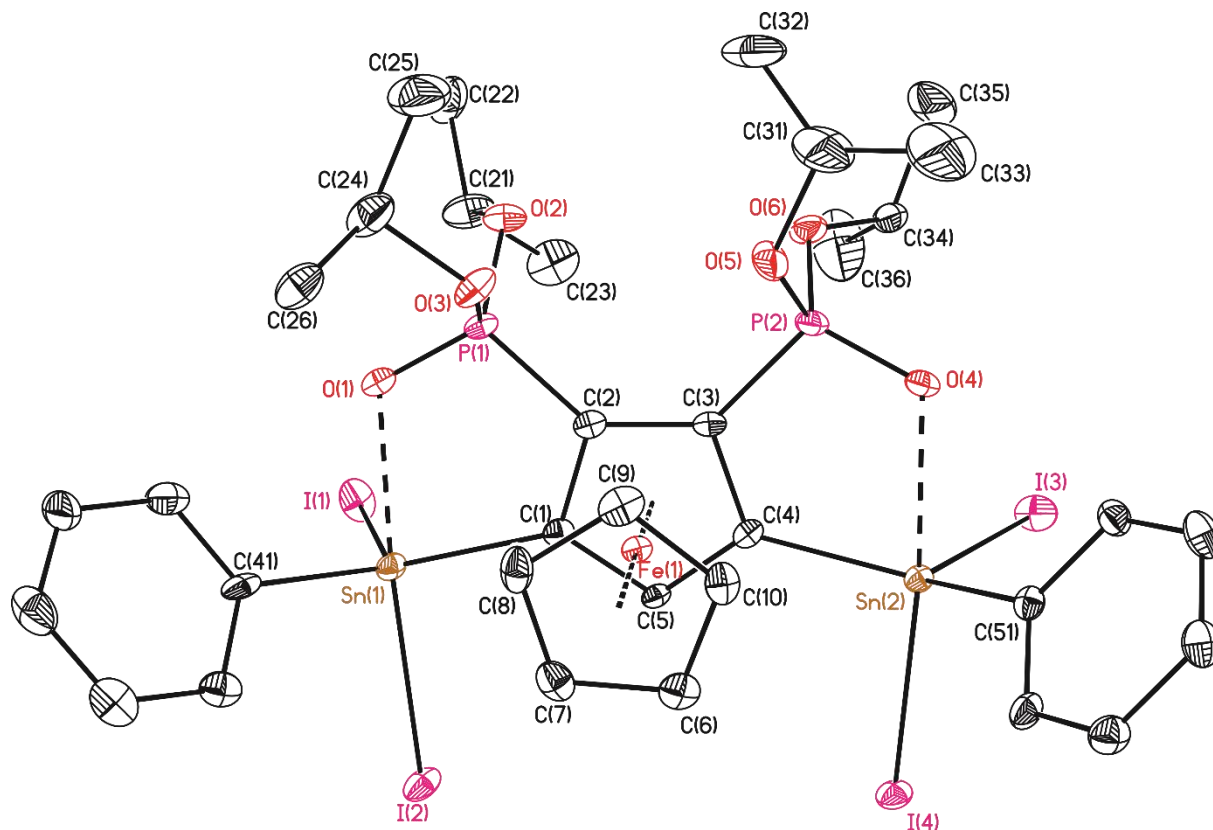


Abbildung 8: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H-1,3-(SnPhI}_2\text{)}_{2-4,5}\text{-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2$ (**15**· CHCl_3) im Kristall. Die H-Atome und das Solvat-Molekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–I(1) 2.823(2), Sn(1)–C(1) 2.136(6), Sn(1)–C(41) 2.205(9), Sn(1)–O(1) 2.345(5), Sn(1)–I(1) 2.6931(6), Sn(1)–I(2) 2.7891(6), Sn(2)–C(4) 2.125(6), Sn(2)–C(51) 2.133(6), Sn(2)–O(4) 2.407(4), Sn(2)–I(3) 2.7028(6), Sn(2)–I(4) 2.7684(6), P(1)–O(1) 1.491(6), P(2)–O(4) 1.482(5); C(1)–Sn(1)–C(41) 130.5(2), C(1)–Sn(1)–O(1) 78.9(2), C(41)–Sn(1)–O(1) 82.5(2), C(1)–Sn(1)–I(1) 107.98(17), C(41)–Sn(1)–I(1) 116.65(18), O(1)–Sn(1)–I(1) 87.66(15), C(1)–Sn(1)–I(2) 95.78(16), C(41)–Sn(1)–I(2) 97.06(17), O(1)–Sn(1)–I(2) 172.39(15), I(1)–Sn(1)–I(2) 99.25(2), C(4)–Sn(2)–C(51) 129.6(2), C(4)–Sn(2)–O(4) 78.1(2), C(51)–Sn(2)–O(4) 82.5(2), C(4)–Sn(2)–I(3) 114.16(16), C(51)–Sn(2)–I(3) 110.17(18), O(4)–Sn(2)–I(3) 85.98(12), C(4)–Sn(2)–I(4) 96.84(17), C(51)–Sn(2)–I(4) 99.91(17), O(4)–Sn(2)–I(4) 174.71(12), I(3)–Sn(2)–I(4) 97.538(19).

Verbindung **15** kristallisiert als CHCl_3 -Solvat **15**· CHCl_3 in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Wie in **13** und **14** sind die beiden Zinnatome in **15** pentakoordiniert und weisen trigonal-bipyramidale Umgebungen auf, in denen die Sauerstoff- und Iodatome die axialen Positionen und die Kohlenstoffatome und das

entsprechend andere Iodatome die äquatorialen Positionen besetzen. Die Sn(1)–O(1) und Sn(2)–O(4) Abstände von 2.345(5) und 2.407(4) Å, respectively sind ähnlich zu denen, die für Verbindung **13** gefunden wurden. Wie erwartet sind die axialen Zinn-Iod Abstände (Sn(1)–I(2) (2.7891(6) Å) und Sn(2)–I(4) (2.7684(6) Å)) länger als die äquatorialen Abstände (Sn(1)–I(1) (2.6931(6) Å) and Sn(2)–I(3) (2.7028(6) Å)). Die äquatorial gebundenen Iodatome I(1) und I(3) stehen *cis* zueinander.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **15** in CDCl_3 weist ein Singulett bei δ 26.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 70.4$ Hz) auf. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Lösung wird ein breites Signal bei δ –420 ppm ($\nu_{1/2}$ 377 Hz) beobachtet. Des Weiteren wurde ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von **15** in CD_2Cl_2 bei –80 °C aufgenommen, welches drei Dubletts bei δ –412 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 73 Hz, Integral 21), –417 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 73 Hz, Integral 59), und –433 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ nicht aufgelöst, Integral 20) zeigt (Abbildung 9).

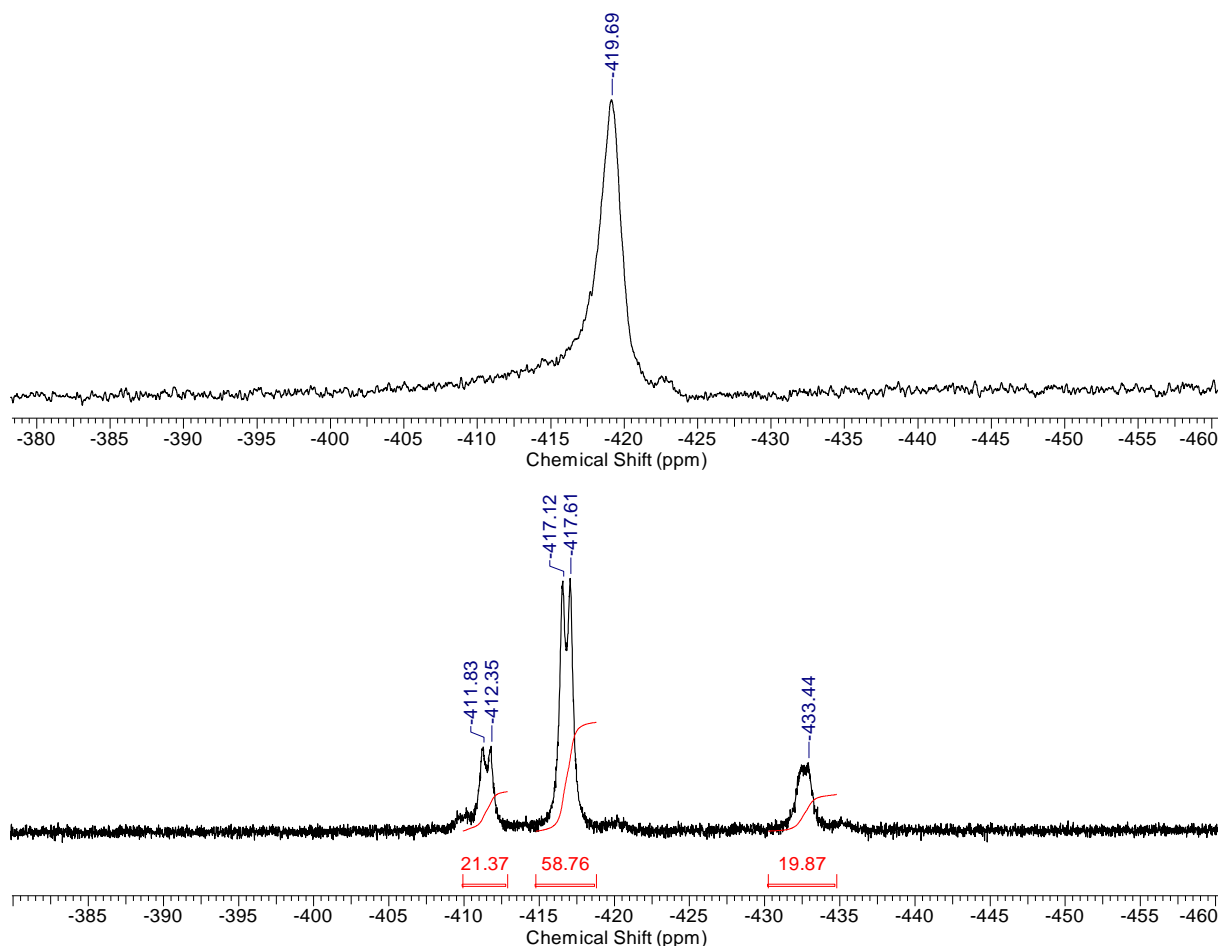
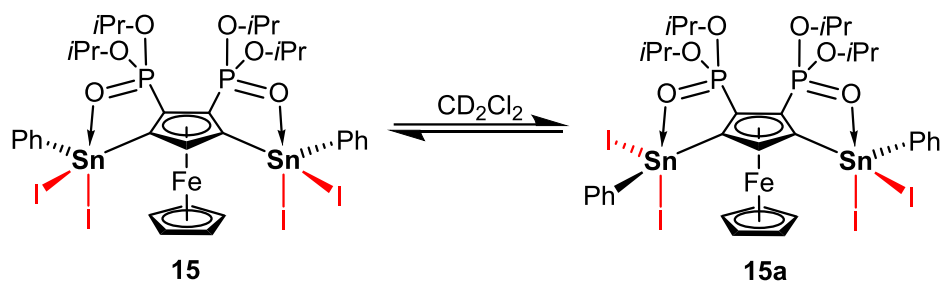


Abbildung 9: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **15**: Oben: Gemessenes Spektrum von **15** in CDCl_3 bei Raumtemperatur, unten: Gemessenes Spektrum von **15** in CD_2Cl_2 bei –80 °C.

Diese Daten deuten auf eine *cis-trans*-Isomerie von **15** hin, welche langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala bei tiefen Temperaturen abläuft, jedoch schnell bei Raumtemperatur ist. Die exakte

Zuordnung der Resonanzen zum entsprechenden *cis*- bzw. *trans*-Isomer (Schema 11) war jedoch mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.



Schema 11: *cis-trans*-Gleichgewicht in Lösung zwischen **15** und **15a**. Die Sn–I-Bindungen sind zur Veranschaulichung in roter Farbe dargestellt.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen **1-14** zeigt ein ESI-Massenspektrum von **15** keine Massecluster, in denen das charakteristische Isotopenmuster des Zinns ersichtlich ist. Wird Verbindung **15** mit Iod-abstrahierenden Reagenzien wie AgPF₆, AgSbF₆, AgClO₄ und HgI₂ umgesetzt, so wird beispielsweise bei der Reaktion von **15** mit AgClO₄ im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Singulett bei δ 29.0 (s, ³J(³¹P–^{117/119}Sn) = 63.6 Hz) beobachtet. Das entsprechende ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum weist ein breites Signal bei δ –408 (ν_{1/2} 359 Hz) auf. Versuche, das postulierte Diorganozinnisalz [η⁵-CpFeη⁵-C₅H-1,3-(SnPh)₂-4,5-{P(O)(O-*i*-Pr)₂}]₂(ClO₄)₄ zu isolieren scheiterten jedoch, da das resultierende Produkt explosive Eigenschaften aufweist und sich schon bei kleinster mechanischer Einwirkung unter roter Flammenfärbung entzündet, sobald das Solvens entfernt wird. Die Explosivität dieser Verbindungsklasse wurde durch wiederholte Experimente unter Variation des entsprechenden Silbersalzes bestätigt.

Die Triorganozinniodide **7** und **13** sind hinsichtlich ihrer Struktur im Festkörper und in Lösung gut miteinander vergleichbar, unterscheiden sich jedoch signifikant in ihrer Reaktivität. Währenddessen die Umsetzungen von **7** mit Silbersalzen zu Produktgemischen führt, liefert im Gegensatz dazu die Reaktion von **13** mit einem Überschuss AgClO₄ das Organozinnperchlorat-Derivat **16** (Schema 10) als braunen Feststoff. Die Verbindung **13** ist gut löslich in EtOAc, MeCN, und MeOH und unlöslich in CH₂Cl₂, CHCl₃, Aceton und Et₂O. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten MeOH Lösung erhalten. Ein vereinfachtes Bild der Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

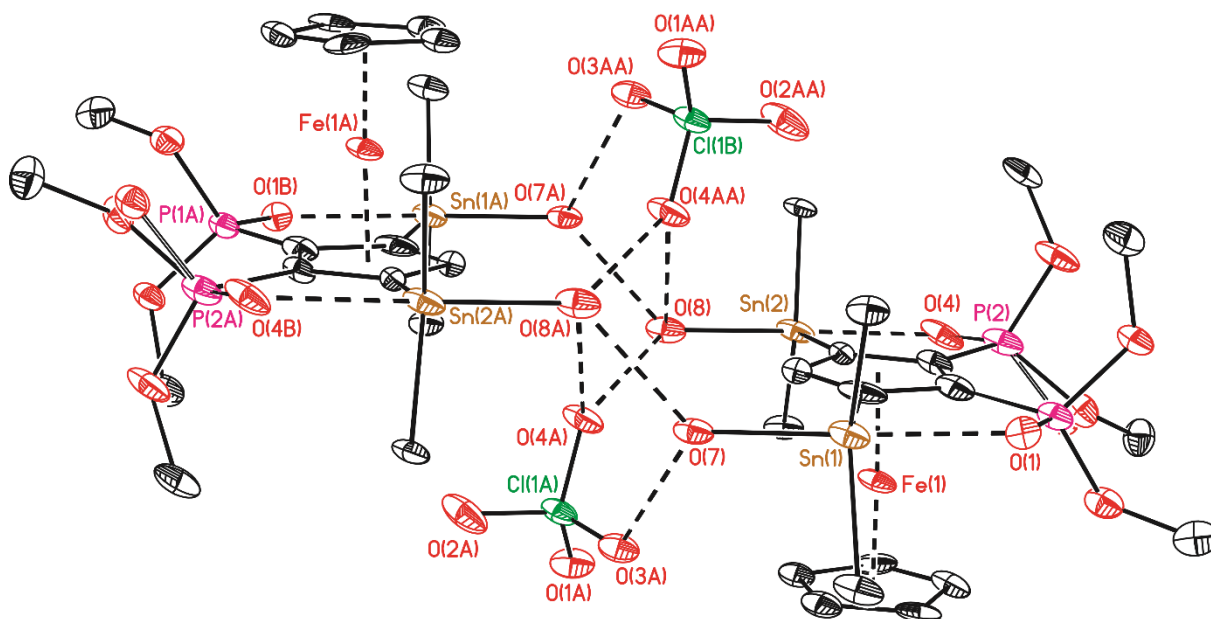


Abbildung 10: Molekülstruktur (SHELXTL) von $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{-1-SnPh}_2\text{OH-3-SnPh}_2\text{(H}_2\text{O)-4,5-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2)_2]\text{ClO}_4$ (**16**) im Kristall. Die H-Atome, die *iso*-Propylsubstituenten (außer CH), die Phenylgruppen (außer C_{*i*}) und das Solvat-Molekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–O(1) 2.397(10), Sn(1)–O(7) 2.134(10), Sn(1)–C(1) 2.138(14), Sn(1)–C(31) 2.134(6), Sn(1)–C(41) 2.161(6), Sn(2)–O(4) 2.360(11), Sn(2)–O(8) 2.116(11), Sn(2)–C(4) 2.091(12), Sn(2)–C(51) 2.137(6), Sn(2)–C(61) 2.147(6), P(1)–O(1) 1.494(9), P(2)–O(4) 1.503(13); C(1)–Sn(1)–O(1) 78.7(5), C(1)–Sn(1)–C(41) 121.4(4), O(7)–Sn(1)–O(1) 171.9(3), O(7)–Sn(1)–C(1) 93.3(6), O(7)–Sn(1)–C(41), C(4)–Sn(2)–C(51) 118.6(4), C(4)–Sn(2)–C(61) 122.6(4), O(8)–Sn(2)–O(4) 173.0(4), O(8)–Sn(2)–C(51) 97.4(4), O(8)–Sn(2)–C(61) 96.0(4), C(51)–Sn(2)–O(4) 85.9(4), C(51)–Sn(2)–C(61) 115.9(3), C(61)–Sn(2)–O(4) 88.1(3).

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P12_1/n1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Zinnatome sind jeweils pentakoordiniert und weisen trigonal-bipyramidale Umgebungen auf. Die O(1) und O(7) Atome (an Sn1), und die O(4) und O(8) Atome (an Sn2) besetzen die axialen und die C(1), C(31) und C(41) Atome (an Sn1), und die C(4), C(51) und C(61) Atome (an Sn2) betzen die äquatorialen Positionen. Die Sn(1)–O(1) (2.397(10) Å) und Sn(2)–O(4) (2.360(11) Å) Abstände liegen im Bereich derer, welche für **13** (2.387(5), 2.400(5) Å) und **15** (2.345(5), 2.407(4) Å) gefunden wurden.

Die Verbindung **16** ist ein zentrosymmetrisches Dimer in denen zwei von H₂O komplexierte diphenylhydroxystannyl-substituierte Kationen über ein Netzwerk aus O–H⋯O Wasserstoffbrückenbindungen (O⋯O Abstände: 2.3869(14) (O7–O8A), 2.8218(13) (O7–O3A) und 2.8465(11) (O8–O4A) Å) mit zwei Perchlorat-Anionen verbrückt sind. Aus den kristallographischen und NMR-spektroskopischen Daten kann nicht eindeutig entschieden werden, welches der Sauerstoffatome O(7) und O(8) zu dem H₂O Molekül und welches zu dem

Hydroxid-Substituenten gehört, da die Sn(1)–O(7) (2.134(10) Å) und Sn(2)–O(8) (2.116(11) Å) Abstände fast gleich sind.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16** in CD_3OD weisen Singulett Resonanzen bei δ 28.3 ($^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 57.2$ Hz) und -198 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ nicht aufgelöst) ppm auf. Obwohl die Phosphor- und Zinnatome im Festkörper chemisch nicht äquivalent sind, ist der Austausch auf der NMR-Zeitskala so schnell, dass nur Singuletts beobachtet werden. Ein ESI Massenspektrum (positiver Modus) zeigt einen Massecluster bei m/z 787 [$\text{M}-\text{SnPh}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{ClO}_4$] $^+$.

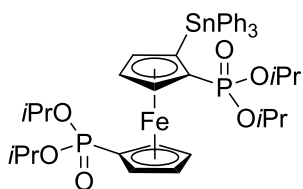
Es bleibt festzuhalten, dass die Verbindungen **12-16** seltene Beispiele darstellen, in denen das Ferrocen-Grundgerüst 1,2,3,4-tetrasubstituiert vorliegt. Das bisher einzige Beispiel dieses Typs, welches nicht mit Hilfe von funktionalisierten Cyclopentadienen dargestellt wurde, ist das von KNOCHEL synthetisierte Tetraethylferrocen-1,2,3,4-tetracarboxylat. Es wurde unter Verwendung von $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ in schlechten Ausbeuten erhalten.^[34] Die regioselektive Synthese des hier vorgestellten Verbindungstyps der mehrfach substituierten Ferrocenyldiphosphonsäureester zeichnet sich durch eine vergleichsweise einfache Aufarbeitung und hohe Ausbeuten aus. Bedingt durch den starken *ortho*-dirigierenden Effekt der P=O-Funktion dieser Strukturklasse ist die in der Literatur häufig beobachtete Konkurrenzreaktion der Metallierung in 1'-Position im Falle von di- und trisubstituierten Ferrocenen^[35] in diesem Zusammenhang nicht beobachtet worden.

2.3 Experimentelles

2.3.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Trocknung mit P₄O₁₀/Molekularsieb 4 Å Trockenturm) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die Lösungsmittel inklusive NMR-Lösungsmittel wurden vom entsprechenden Trockenmittel unter Argon abdestilliert und auf Molekularsieb aufbewahrt. Reaktionen mit Silbersalzen wurden unter Lichtausschluss durchgeführt. Für die Verbindungen **3-5** wurden die Proben in NMR-Röhrchen im Vakuum abgeschmolzen. Fe[η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*Pr)₂]₂,^[22] η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,2-[P(O)(O-*i*Pr)₂]₂,^[22] und Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄]^[36] wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Kaliumfluorid, Quecksilberdiiodid, Silberbromid, Silberchlorid, Silberhexafluorophosphat, Silberperchlorat und Triphenylzinnchlorid wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die NMR-Spektren wurden an Bruker Avance III HD 400 MHz, Bruker Avance III HD 500 MHz (mit Prodigy-Probenkopf), Bruker Avance III HD 600 MHz (mit Cryo-Probenkopf) und Agilent DD2 500 MHz Spektrometern bei Raumtemperatur, soweit nicht anders angegeben, gemessen. NMR-Verschiebungen werden in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf SiMe₄ mithilfe des Lösungsmittelsignals (CD₂Cl₂ ¹H 5.32 ppm, ¹³C 54.0 ppm; C₆D₆ ¹H 7.16 ppm, ¹³C 128.39 ppm; CD₃CN ¹H 1.94 ppm, ¹³C 1.39 ppm) referenziert. Die Referenzierung der NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger-H₃PO₄ (³¹P), SnMe₄ (¹¹⁹Sn), BF₃·OEt₂ (¹¹B), CFC₃ (¹⁹F) und CH₃NO₂ (¹⁵N). Die IR-Spektren (cm⁻¹) wurden mit einem ATR Perkin Elmer Spectrum Two Spektrometer gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren an einem Büchi M-560 Schmelzpunktmessgerät gemessen. Die Elementaranalysen wurden an LECO-CHNS-932 mit Einwaage an der Luft durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest-Finnigan Gerät von Acetonitril-Lösungen aufgenommen. Die Konzentration betrug 0.1 mg/mL mit einer Flussrate von 10 µL/min. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Die hochauflösenden ESI-MS wurden mit einem Thermo Electron LTQ Orbitrap gemessen. Das Lösungsmittel bestand aus Acetonitril/Ameisensäure mit einer Flussrate von 250 µL/min. Die Quellenspannung betrug 3.8 kV mit einer Kapillarenspannung von 41 V (tube lens: 140 V). Die Temperatur der Kapillare betrug 275°C.

2.3.2 Durchgeführte Synthesen

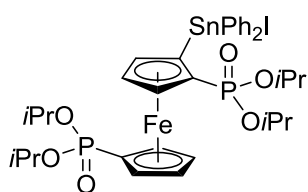
Fe{[η^5 -C₅H₃-1-SnPh₃-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂]{[η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂]} (1)

t-BuLi (9.8 mL, 1.9 M in Pentan, 18.67 mmol) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]_2$ (6.4 g, 12.44 mmol) in THF (150 mL) getropft und für 1 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und SnPh_3Cl (7.20 g, 18.67 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 8 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan / THF 1:1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die Titelverbindung **1** als orangefarbener Feststoff erhalten. Die Lagerung einer gesättigten *iso*-Hexan-Lösung von **1** für 24 h bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Ausbeute (7.78 g, 73%). **Smp.** $215.5 - 216.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (863.34 g/mol): C 55.65; H 5.84. Gefunden: C 55.8; H 5.8. **$^1\text{H NMR}$** (400.3 MHz, CDCl_3): δ 0.74 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9\text{ Hz}$), 0.88 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9\text{ Hz}$), 1.23 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4\text{ Hz}$), 1.33 (m, 9H, OCHCH_3), 1.40 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9\text{ Hz}$), 1.47 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9\text{ Hz}$), 3.73 (m, 1H, OCHCH_3), 4.10, 4.42 (s, 2H, Cp-*H3'*, Cp-*H4'*), 4.39, 4.56 (s, 2H, Cp-*H2'*, Cp-*H5'*), 4.53 (s, 1H, Cp-*H3*), 4.67, 4.69 (m, 2H, OCHCH_3), 4.74 (s, 1H, Cp-*H5*), 4.84 (s, 1H, Cp-*H4*), 4.86 (m, 1H, OCHCH_3), 7.37 (m, 9H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*), 7.83 (m, 6H, Ph-*H_o*, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 45.0\text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.2\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.6 MHz, CDCl_3): δ 23.4 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$), 23.7 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$), 23.9 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2\text{ Hz}$), 24.0 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2\text{ Hz}$), 24.0 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2\text{ Hz}$), 24.1 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4\text{ Hz}$), 24.1 (ps, OCHCH_3), 69.9 (d, Cp-*C2*, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 215\text{ Hz}$), 70.1 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6\text{ Hz}$), 70.2 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6\text{ Hz}$), 70.3 (d, Cp-*C4*, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6\text{ Hz}$), 72.3 (d, Cp-*C2'* or Cp-*C5'*, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15\text{ Hz}$), 73.2 (d, Cp-*C2'* or Cp-*C5'*, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15\text{ Hz}$), 74.1 (d, Cp-*C3'* or Cp-*C4'*, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14\text{ Hz}$), 75.0 (d, Cp-*C3'* or Cp-*C4'*, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14\text{ Hz}$), 74.4 (d, Cp-*C1'*, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 215\text{ Hz}$), 75.5 (d, Cp-*C5*, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15\text{ Hz}$), 80.7 (d, Cp-*C3*, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17\text{ Hz}$), 128.2 (s, Ph-*C_m*, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53\text{ Hz}$), 128.5 (s, Ph-*C_p*, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 10\text{ Hz}$), 137.6 (s, Ph-*C_o*, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39\text{ Hz}$), 140.0 (s, Ph-*C_i*). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (162.0 MHz, CDCl_3): δ 22.4 (s), 24.2 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -117 (d, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz). ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 1748$ $[2\text{M}+\text{K}]^+$, 887 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 887 $[\text{M}-\text{Ph}]^+$. IR: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1236$ cm^{-1} , 1244 cm^{-1} .

Fe{ η^5 -C₅H₃-1-SnPh₂I-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂} (**2**)

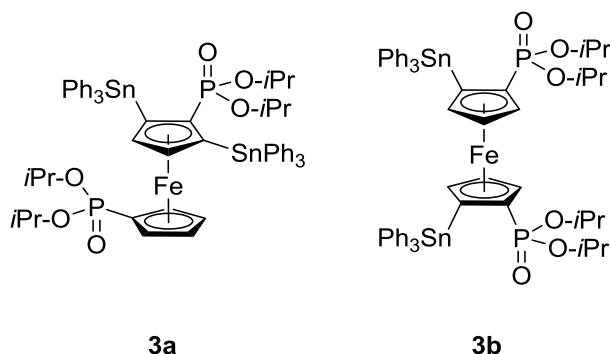


Zu einer Lösung von **1** (2.0 g, 2.32 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) wurde portionsweise elementares Iod (0.588 g, 2.32 mmol) über einen Zeitraum von 1 h bei Raumtemperatur hinzugegeben und für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *iso*-Hexan (3 x 30mL) gewaschen. Die Titelverbindung **2** resultierte als roter Feststoff. Kristallisation aus heißem *iso*-Hexan ergab für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Ausbeute (2.07 g, 98%). Smp: 196.3-197.3 °C. **Elementaranalyse** gefunden für C₃₄H₄₅FeIO₆P₂Sn (913.13 g/mol): C 44.72; H 4.97. Gefunden: C 44.8; H 5.0. ^1H NMR (400.3 MHz, CDCl_3): δ 0.76 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 0.90 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.25 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 1.30 (m, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 1.39 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.9$ Hz), 1.41 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.9$ Hz), 1.45 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 1.49 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 3.74 (m, 1H, OCHCH₃), 4.10 (m, 1H, Cp-H3' or Cp-H4'), 4.39 (m, 1H, Cp-H2' or Cp-H5'), 4.42 (m, 1H, Cp-H3' or Cp-H4'), 4.53 (s, 1H, Cp-H3), 4.56 (m, 1H, Cp-H2' or Cp-H5'), 4.63 (m, 1H, OCHCH₃), 4.74 (s, 1H, Cp-H5), 4.79 (m, 1H, OCHCH₃), 4.84 (s, 1H, Cp-H4), 4.86 (m, 1H, OCHCH₃), 7.28 (m, 4H, Ph-H_m), 7.49 (m, 2H, Ph-H_p), 7.80 (m, 2H, Ph-H, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 61.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 75.3$ Hz), 8.44 (m, 2H, Ph-H_o, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 65.5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 80.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.7 MHz, CDCl_3): δ 23.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.4 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.9 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.0 (ps, OCHCH₃), 24.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.1 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 24.3 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 70.4 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.5 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.7 (d, Cp-C2, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz), 71.8 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.8$ Hz), 72.7 (d, Cp-C4, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 73.8 (d, Cp-C2' or Cp-C5', $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 74.0 (d, Cp-C2' or Cp-C5', $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 74.1 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 74.4 (d, Cp-C1', $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 215$ Hz), 75.0 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 75.5 (d, Cp-C5, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 80.7 (d, Cp-C3, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz), 128.3 (s, Ph-C_m), 135.8 (s, Ph-C_p, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz), 137.6 (s, Ph-C_o, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz), 139.3 (s, Ph-C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 21.4

(s), 29.5 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 55$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -160 (d, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 55$ Hz). ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 787$ $[\text{M}-\text{I}]^+$, 745 $[\text{M}-\text{I}-i\text{Pr}]^+$. IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1211$ cm^{-1} , 1237 cm^{-1} .

Fe $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-SnPh}_3\text{-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]\}$ (**3a**) und **Fe** $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2]_2$ (**3b**)



n-BuLi (2.4 mL, 2.7 M in Hexan, 6.49 mmol) wurde zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von **1** (4.0 g, 4.63 mmol) und TMEDA (8.4 mL, 6.49 mmol) in THF (80 mL) getropft und für 1 h bei -50 °C gerührt. Im Anschluss daran wurde bei -78 °C SnPh_3Cl (2.68 g, 6.95 mmol) portionsweise

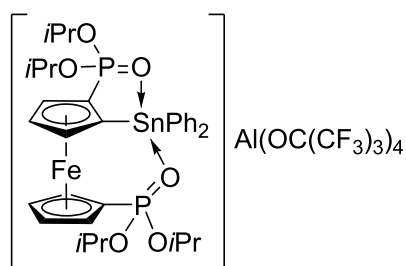
hinzugegeben und für weitere 10 h gerührt, wobei das Reaktionsgemisch unter Gewährleistung eines Druckausgleich auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan / THF 3:1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Titelverbindungen **3a** und **3b** als orangefarbene Feststoffe erhalten. Zugabe von *iso*-Hexan zu einer gesättigten Lösung von **3a/3b** in CH_2Cl_2 lieferte für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

3a: Ausbeute (2.03 g, 76%). **Smp:** 275.5 – 277.2 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1212.36 g/mol): C 57.46; H 5.32. Gefunden: C 57.7; H 5.6. ^1H NMR (400.3 MHz, CDCl_3): δ 0.81 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.00$ Hz), 0.82 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.00$ Hz), 1.10 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.00$ Hz), 1.24 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.00$ Hz), 4.15 (m, 2H, OCHCH_3), 4.19 (m, 2H, Cp-*H*), 4.33 (m, 2H, Cp-*H*), 4.60 (m, 2H, OCHCH_3), 4.89 (m, 2H, Cp-*H*), 7.38 (m, 18H, Ph-*H*_m, Ph-*H*_p), 7.81 (m, 6H, Ph-*H*_o, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 44.5$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.65 MHz, CDCl_3): δ 23.4 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz), 23.7 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz), 23.9 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz), 24.0 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz), 69.9 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 214$ Hz), 70.0 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.2 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 74.2 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 74.4 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 78.4 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 218$ Hz), 85.0 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 128.2 (s, $^3J(^{13}\text{C}-$

$^{117/119}\text{Sn}$) = 53 Hz, Ph- C_m), 128.6 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 11 Hz, Ph- C_p), 137.7 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 38 Hz, Ph- C_o), 140.0 (s, Ph- C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 22.8 (s), 26.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 8.0 Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -121 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ = 8 Hz). ESI-MS, positiver mode: m/z = 1235 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 1213 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 1135 [$\text{M}-\text{Ph}$] $^+$. IR: $\nu(\text{P}=\text{O})$ = 1222 cm^{-1} , 1251 cm^{-1} .

3b: Ausbeute (0.161 g, 6%). **Smp:** 277.4 – 278.8 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{FeO}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1212.36 g/mol): C 57.46; H 5.32. Gefunden: C 57.6; H 5.5. ^1H NMR (400.3 MHz, CDCl_3): δ 0.73 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.40 Hz), 0.90 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.40 Hz), 1.19 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 5.90 Hz), 1.25 (d, 24H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.4 Hz), 3.70 (m, 2H, OCHCH_3), 4.39 (m, 2H, Cp- H), 4.45 (m, 2H, Cp- H), 4.54 (m, 2H, Cp- H), 4.74 (m, 2H, OCHCH_3), 7.37 (m, 18H, Ph- H_m , Ph- H_p), 7.81 (m, 6H, Ph- H_o , $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ = 41.6 Hz; $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ = 56.3 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ 23.4 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 5 Hz), 23.8 (m, OCHCH_3), 24.1 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 5 Hz), 69.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH_3), 73.3 (d, Cp- $\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OCHCH}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 214 Hz), 75.8 (d, Cp- CH , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 16 Hz), 77.2 (d, Cp- CH , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 13 Hz), 82.5 (d, Cp- CH , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 16 Hz), 128.2 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 53 Hz, Ph- C_m), 128.5 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 12 Hz, Ph- C_p), 137.7 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 38 Hz, Ph- C_o), 140.3 (s, Ph- C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 24.9 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 7.8 Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.3 MHz, CDCl_3): δ -123.4 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ = 7 Hz; $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_i)$ = 569 Hz; $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_m)$ = 46 Hz). ESI-MS, positiver mode: m/z = 1235 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 1135 [$\text{M}-\text{Ph}$] $^+$. IR: $\nu(\text{P}=\text{O})$ = 1230 cm^{-1} .

[Fe{ η^5 -C₅H₃-1-SnPh₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂}]][Al{OC(CF₃)₃]₄] (4)



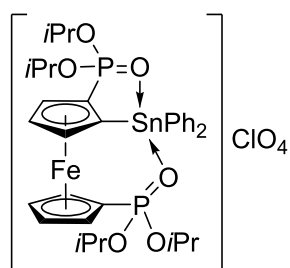
Zu einer Lösung von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (0.25 g, 0.24 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde bei Raumtemperatur **2** (0.22 g, 0.24 mmol) hinzugegeben für 1 h gerührt. Anschließend wurde der resultierende Feststoff abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Hälfte eingengt. Die Lagerung dieser Lösung für 2 d bei -30 °C ergab **4** als orangefarbenes,

luft- und feuchtigkeitsempfindliches, kristallines Material.

Ausbeute (0.38 g, 92%). **Smp:** 133.1-135.0 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{AlF}_{36}\text{FeO}_{10}\text{P}_2\text{Sn}$ (1753.33 g/mol): C 34.25; H 2.59. Gefunden: C 34.9; H 2.9. ^1H NMR (600.3 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.55 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.3 Hz), 0.88 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.3 Hz), 0.98 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.3 Hz), 1.08 (m, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 5.9 Hz), 1.15 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.3 Hz), 1.35 (d, 3H, OCHCH_3 ,

$^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.47 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz), 1.49 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz), 3.83 (m, 1H, OCHCH₃), 4.4 (m, 7H, Cp-H), 4.92 (m, 1H, OCHCH₃) 5.09 (m, 2H, Cp-H), 7.54 (m, 8H, Ph-H), 8.03 (m, 2H, Ph-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CD₂Cl₂): δ 22.9 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.3 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.5 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 23.6 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.7 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.4 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 25.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 64.9 (d, Cp-C2, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 219$ Hz), 71.7 (d, Cp-C1', $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz), 74.2 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz), 75.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 75.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 75.4 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 76.2 (pt, Cp-C4, Cp-C2', Cp-C5'), 76.5 (d, Cp-C5, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 78.8 (pt, Cp-C3' or Cp-C4'), 82.7 (d, Cp-C3, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz), 121.9 (q, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 293$ Hz), 129.9 (s, Ph-C_p), 135.5 (s, Ph-C_m), 136.5 (s, Ph-C_o), 141.9 (s, Ph-C_i). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (564.8 MHz, CD₂Cl₂): δ -75.7 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243.0 MHz, CD₂Cl₂): δ 25.0 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 93.9$ Hz), 30.7 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.9$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (223.9 MHz, CD₂Cl₂): δ -186 (dd, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 75$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 96$ Hz). ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 787$ [M - Al(OC(CF₃)₃)₄]⁺, 745 [M - Al(OC(CF₃)₃)₄ - 2*i*Pr]⁺, 667 [M - Al(OC(CF₃)₃)₃ - 2*Oi*Pr]⁺, 625 [M - Al(OC(CF₃)₃)₃ - P(O)(*Oi*Pr)₂]⁺; negativer Modus: $m/z = 967$ [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻. IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1136$ cm⁻¹, 1207 cm⁻¹.

[Fe{ η^5 -C₅H₃-1-SnPh₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂}]ClO₄ (5)

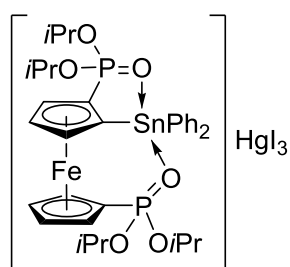


Zu einer Lösung von AgClO₄ (0.11 g, 0.52 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde bei Raumtemperatur **2** (0.48 g, 0.52 mmol) hinzugegeben für 1 h gerührt. Anschließend wurde der resultierende Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung **5** resultierte als brauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Ausbeute (0.45 g, 98%). **Smp:** 99.4-100.2 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₄₅ClFeO₁₀P₂Sn (885.68 g/mol): C 46.11; H 5.12. Gefunden: C 45.4; H 5.2. ^1H NMR (600.3 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.55 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 0.86 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 0.97 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.10 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.21 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.40 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.50 (m, 6H, OCHCH₃), 4.50 (nicht aufgelöst, 11H, Cp-H and OCHCH₃), 7.48 (m, 8H, Ph-H), 8.01 (m, 2H, Ph-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CD₂Cl₂): δ 23.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.3 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.5 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz),

23.8 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 23.9 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.1 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 25.1 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 64.8 (d, Cp-C2, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 219$ Hz), 71.3 (d, Cp-C1', $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz), 74.0 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18$ Hz), 74.7 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 75.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 75.7 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 76.0 (m, Cp-C4, Cp-C2', Cp-C5'), 76.3 (d, Cp-C5, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 78.6 (pt, Cp-C3' or Cp-C4'), 82.8 (d, Cp-C3, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 129.9 (s, Ph-C_p), 135.4 (s, Ph-C_m), 136.4 (s, Ph-C_o), 142.0 (s, Ph-C_i). **³¹P{¹H} NMR** (243.0 MHz, CD₂Cl₂): δ 25.2 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 95.4$ Hz), 30.9 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.9$ Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (223.9 MHz, CD₂Cl₂): δ -187 (dd, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 74$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 97$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 787$ [M - ClO₄]⁺, 745 [M - ClO₄ - 2·iPr]⁺, 667 [M - ClO₄ - 2·OiPr]⁺, 625 [M - ClO₄ - P(O)(OiPr)₂]⁺; negativer Modus: $m/z = 99$ [ClO₄]⁻. **IR** ν(P=O) = 1143 cm⁻¹, 1211 cm⁻¹.

[Fe{η⁵-C₅H₃-1-SnPh₂-2-P(O)(O-i-Pr)₂}{η⁵-C₅H₄P(O)(O-i-Pr)₂}]HgI₃ (6)

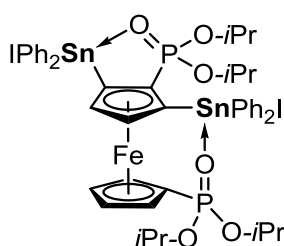


Zu einer Lösung von **2** (0.20 g, 0.22 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde bei Raumtemperatur HgI₂ (0.10 g, 0.22 mmol) hinzugegeben für 10 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung **6** resultierte als rotbraunes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl.

Ausbeute (0.28 g, 94%). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₄₅FeHgI₃O₆P₂Sn (1367.53 g/mol): C 29.86; H 3.32. Gefunden: C 30.1; H 3.5. **¹H NMR** (600.3 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.56 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz), 0.88 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz), 0.97 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz), 1.12 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.21 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz), 1.51 (m, 6H, OCHCH₃), 1.51 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz), 4.50 (nicht aufgelöst, 11H, Cp-H and OCHCH₃), 7.48 (m, 8H, Ph-H), 8.01 (m, 2H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, CD₂Cl₂): δ 22.9 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.3 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.5 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 23.6 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.7 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 24.4 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 25.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 64.9 (d, Cp-C2, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 219$ Hz), 71.7 (d, Cp-C1', $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 209$ Hz), 74.2 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz), 75.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 75.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 75.4 (d, Cp-C3' or Cp-C4', $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 76.2 (pt, Cp-C4, Cp-C2', Cp-C5'), 76.5 (d, Cp-C5, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 78.8 (pt, Cp-C3' or Cp-C4'), 82.7 (d, Cp-C3, $^2J(^{13}\text{C}-$

^{31}P) = 13 Hz), 129.9 (s, Ph- C_p), 135.4 (s, Ph- C_m), 136.3 (s, Ph- C_o), 141.8 (s, Ph- C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243.0 MHz, CD_2Cl_2): δ 25.2 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 93.9$ Hz), 30.9 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 71.9$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (223.9 MHz, CD_2Cl_2): δ -187 (dd, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 74$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 97$ Hz). ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 787$ [$\text{M} - \text{HgI}_3$] $^+$, 745 [$\text{M} - \text{HgI}_3 - 2 \cdot i\text{Pr}$] $^+$, 667 [$\text{M} - \text{HgI}_3 - 2 \cdot \text{O}i\text{Pr}$] $^+$, 625 [$\text{M} - \text{HgI}_3 - \text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2$] $^+$; negativer Modus: $m/z = 583$ [HgI_3] $^-$, 127 [I] $^-$. IR $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1213$ cm^{-1} , 1240 cm^{-1} .

Fe{[η^5 -C₅H₂-1,3-(SnPh₂I)₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂]{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂}} (7)



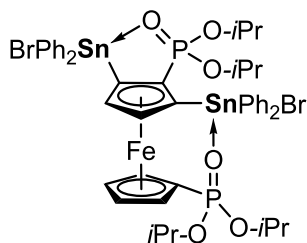
Zu einer Lösung von **3a** (0.3 g, 0.25 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) wurde portionsweise I_2 (0.126 g, 0.5 mmol) über einen Zeitraum von 1 h zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verblieb die Titelverbindung **7** als rotes Pulver. Für die

Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH_2Cl_2 /*iso*-Hexan erhalten.

Ausbeute (0.304 g, 94%). **Smp**: 188.0-189.0 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{FeI}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1313.89 g/mol): C 42.11; H 4.15. Gefunden: C 42.1; H 4.3. ^1H NMR (400.3 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ 0.23 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.4$ Hz), 0.56 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.9$ Hz), 0.66 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.9$ Hz), 1.03 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 1.13 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 1.20 (m, 6H, OCHCH_3), 1.37 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.4$ Hz), 3.56 (m, 1H, Cp-*H*), 3.75 (m, 1H, OCHCH_3), 4.19 (m, 1H, Cp-*H*), 4.22 (m, 1H, OCHCH_3), 4.30 (m, 1H, OCHCH_3), 4.40 (m, 2H, Cp-*H*), 4.50 (m, 1H, OCHCH_3), 4.90 (m, 1H, Cp-*H*), 5.38 (m, 1H, Cp-*H*), 7.38 (m, 12H, Ph- H_m , Ph- H_p), 7.82 (m, 4H, Ph- H_o , $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 91.0$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 103.2$ Hz), 8.32 (m, 4H, Ph- H_o , $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 135.7$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 152.4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ 23.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH_3), 68.1 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 214$ Hz), 72.0 (m, OCHCH_3), 72.6 (m, Cp-CH), 72.9 (m-Cp-CH), 73.6 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 73.9 (d, Cp-CH, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 74.1 (m, OCHCH_3), 75.0 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19$ Hz), 76.1 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19$ Hz), 76.5 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 216$ Hz), 83.2 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz), 84.1 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz), 127.6 – 129.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, Ph- C_m , Ph- C_p), 135.9 (m, Ph- C_o), 137.5 (m, Ph- C_o), 138.7 (s, Ph- C_i), 139.4 (s, Ph- C_i), 144.4 (s, Ph- C_i), 144.9 (s, Ph- C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ 22.2 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 91.9$ Hz), 28.5 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 64.6$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ -

179 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 66$ Hz), -226 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 90$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1185$ $[\text{M}-\text{I}]^+$, 1060 $[\text{M}-2\text{I}]^+$. **IR**: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1175$ cm^{-1} .

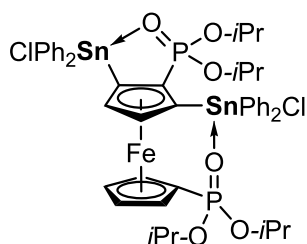
Fe{ η^5 -C₅H₅-1,3-(SnPh₂Br)₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂}{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂} (**8**)



Zu einer Lösung von **7** (0.3 g, 0.23 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde AgBr (0.43 g, 2.29 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels ergab die Titelverbindung **8** als braunen Feststoff.

Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Aceton und *cyclo*-Hexan ergab braune Kristalle von **8** als Aceton-Solvat **8**·2C(O)Me₂, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Das zur Elementaranalyse verwendete kristalline Material wurde vor Abgabe im Vakuum bei 50 °C für 10 h getrocknet.

Ausbeute (0.247 g, 89%). **Smp**: 194.3-195.0 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₆H₅₄FeBr₂O₆P₂Sn₂ (1217.95 g/mol): C 45.36; H 4.47. Gefunden: C 45.7; H 4.7. **¹H NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ 0.66 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 0.81 (m, 6H, OCHCH₃), 1.02 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.08 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 1.14 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 1.17 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.36 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.4$ Hz), 3.81 (m, 1H, Cp-H), 4.06 (m, 2H, OCHCH₃), 4.32 (m, 3H, Cp-H), 4.48 (m, 2H, OCHCH₃), 4.81 (m, 1H, Cp-H), 5.39 (m, 1H, Cp-H), 7.34 (m, 12H, Ph-H_m, Ph-H_p), 7.79 (m, 4H, Ph-H_o), 8.32 (m, 4H, Ph-H_o). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, CDCl₃): δ 22.6 (m, OCHCH₃), 23.3 (m, OCHCH₃), 23.8 (m, OCHCH₃), 24.1 (m, OCHCH₃), 66.8 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH₃)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 213$ Hz), 72.2 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 72.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-CH), 73.5 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 74.0 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 74.6 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20$ Hz), 76.4 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 78.0 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH₃)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 213$ Hz), 82.2 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 84.4 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz), 128.0 – 129.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, Ph-C_m, Ph-C_p), 135.8 (s, Ph-C_o), 136.0 (s, Ph-C_o), 136.9 (s, Ph-C_o), 137.4 (s, Ph-C_o), 140.0 (s, Ph-C_i), 140.5 (s, Ph-C_i), 143.9 (s, Ph-C_i), 146.2 (s, Ph-C_i). **³¹P{¹H} NMR** (162 MHz, CDCl₃): δ 21.9 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 73.4$ Hz), 28.5 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 61.6$ Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.2 MHz, CDCl₃): δ -178 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 64$ Hz), -191 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 76$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1137$ $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 973 $[\text{M}-2\text{Br}-2\text{iPr}]^+$. **IR**: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1156$ cm^{-1} .

Fe{[η^5 -C₅H₂-1,3-(SnPh₂Cl)₂-2-P(O)(O-*i*-Pr)₂]{ η^5 -C₅H₄P(O)(O-*i*-Pr)₂}} (9)

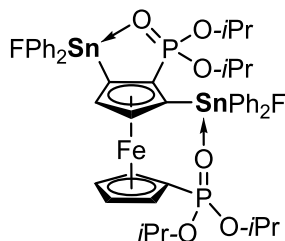
Zu einer Lösung von **7** (0.3 g, 0.23 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde AgCl (0.33 g, 2.29 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Titelverbindung **9** als roten Feststoff.

Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Aceton und *cyclo*-Hexan ergab rote Kristalle von **9** als Aceton-Solvat **9**·2C(O)Me₂, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Das zur Elementaranalyse verwendete kristalline Material wurde vor Abgabe im Vakuum bei 50 °C für 10 h getrocknet.

Ausbeute (0.227 g, 88%). **Smp:** 178.8-180.2 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₆H₅₄FeCl₂O₆P₂Sn₂ (1129.04 g/mol): C 48.94; H 4.82. Gefunden: C 49.6; H 4.4. **¹H NMR** (600.3 MHz, CDCl₃): δ 0.74 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz), 0.91 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 0.93 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 1.11 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz), 1.18 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 1.23 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 1.26 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 1.36 (d, 3H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 3.87 (m, 1H, Cp-*H*), 4.18 (m, 2H, OCHCH₃), 4.36 (m, 3H, Cp-*H*), 4.60 (m, 2H, OCHCH₃), 4.85 (m, 1H, Cp-*H*), 5.39 (m, 1H, Cp-*H*), 7.39 (m, 12H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*), 7.87 (m, 4H, Ph-*H_σ*, ³J(¹H-¹¹⁷Sn) = 63.1 Hz, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 74.8 Hz), 8.32 (m, 4H, Ph-*H_σ*, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 113.3 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, CDCl₃): δ 22.7 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 6 Hz), 23.2 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 2 Hz), 23.4 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 7 Hz), 23.6 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 6 Hz), 23.6 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 3 Hz), 23.9 (m, OCHCH₃), 24.1 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 4 Hz), 24.2 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 3 Hz), 66.6 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH₃)₂, ¹J(¹³C-³¹P) = 212 Hz), 72.0 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 6 Hz), 73.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-CH), 73.5 (d, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 13 Hz), 74.0 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 6 Hz), 74.5 (d, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 18 Hz), 76.6 (d, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 15 Hz), 78.1 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH₃)₂, ¹J(¹³C-³¹P) = 213 Hz), 81.8 (d, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 15 Hz), 85.0 (d, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 17 Hz), 128.0 – 129.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, Ph-*C_m*, Ph-*C_p*), 135.8 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 52 Hz, Ph-*C_σ*), 136.2 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 52 Hz, Ph-*C_σ*), 136.8 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 55 Hz, Ph-*C_σ*), 137.4 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 55 Hz, Ph-*C_σ*), 140.7 (s, Ph-*C_i*), 141.2 (s, Ph-*C_i*), 143.7 (s, Ph-*C_i*), 146.2 (s, Ph-*C_i*). **³¹P{¹H} NMR** (243.0 MHz, CDCl₃): δ 22.1 (s, ³J(³¹P-^{117/119}Sn) = 76.3 Hz), 29.9 (s, ³J(³¹P-^{117/119}Sn) = 63.1 Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (223.9 MHz, CDCl₃): δ -182 (d, ³J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 63 Hz),

–189 (d, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 79$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1095$ [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$, 973 [$\text{M}-2\text{Cl}-2i\text{Pr}$] $^+$. **IR**: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1157$ cm^{-1} .

Fe{ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(SnPh}_2\text{F)}_2\text{-2-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ }{ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2$ }] (**10**)

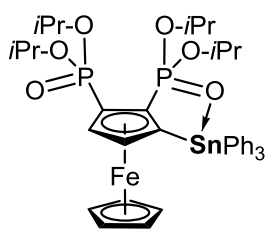


Zu einem Gemisch aus **7** (0.3 g, 0.23 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) und Wasser (2 mL) wurde KF (0.33 g, 2.29 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Titelverbindung **9** als orangefarbenen Feststoff. Kristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Aceton und *cyclo*-Hexan ergab organefarbene Kristalle von **10**, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

Ausbeute (0.227 g, 85%). **Smp**: 210.3-210.5 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{FeF}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1096.14 g/mol): C 50.40; H 4.97. Gefunden: C 50.0; H 5.0. **$^1\text{H NMR}$** (600.3 MHz, CDCl_3): δ 0.73 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.01 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.12 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.18 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.26 (m, 9H, OCHCH_3), 1.35 (d, 3H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 3.86 (m, 1H, Cp-*H*), 4.28 (m, 1H, OCHCH_3), 4.35 (m, 3H, Cp-*H*), 4.52 (m, 3H, OCHCH_3), 4.87 (m, 1H, Cp-*H*), 5.22 (m, 1H, Cp-*H*), 7.38 (m, 12H, Ph-*H*_m, Ph-*H*_p), 7.84 (m, 4H, Ph-*H*_o, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 86.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 99.8$ Hz), 8.23 (m, 4H, Ph-*H*_o, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 59.6$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (150.9 MHz, CDCl_3): δ 22.7 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 23.1 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH_3), 23.4 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 23.6 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.7 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.9 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 24.1 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 66.0 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 212$ Hz), 72.3 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 73.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-CH), 73.4 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 74.3 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19$ Hz), 74.5 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz), 76.4 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 78.3 (d, Cp-C-P(O)(OCHCH_3)₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 207$ Hz), 81.1 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 85.5 (d, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18$ Hz), 127.6–129.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, Ph-*C*_m, Ph-*C*_p), 135.7 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz, Ph-*C*_o), 136.2 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48$ Hz, Ph-*C*_o), 136.5 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53$ Hz, Ph-*C*_o), 137.1 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 54$ Hz, Ph-*C*_o), 141.3 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 12$ Hz, Ph-*C*_i), 142.1 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 14$ Hz, Ph-*C*_i), 143.0 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 12$ Hz, Ph-*C*_i), 144.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 18$ Hz, Ph-*C*_i). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (564.8 MHz, CDCl_3): δ –172.8 (d, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 1987.1$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 1992.3$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2085.0$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$)

= 2092.4 Hz, $^4J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 6.5$ Hz), -195.3 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 2078.2$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2174.4$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243.0 MHz, CDCl_3): δ 23.0 (d, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.0$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 46.2$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7.4$ Hz), 30.6 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})^{[2]} = 61.6$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (223.9 MHz, CDCl_3): δ -219 (dd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2174$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz), -223 (ddd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2084$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 88$ Hz, $^5J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 9$ Hz). ESI-MS, positive Modus: $m/z = 1077$ $[\text{M}-\text{F}]^+$, 1060 $[\text{M}-2\text{F}]^+$. IR: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1159$ cm^{-1} .

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,3-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (11)

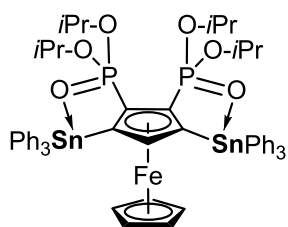


t-BuLi (14.7 mL, 1.9 M in Pentan, 27.85 mmol) wurde tropfenweise bei -78 °C zu einer Lösung des Bisphosphonsäureesters **N** (11.02 g, 4.63 mmol) in THF (200 mL) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisch für 2 h bei -50 °C wurde wiederum auf -78 °C gekühlt, SnPh₃Cl (10.74 g, 27.85 mmol) hinzugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (40 mL) beendet und das Reaktionsgemisch mit Et₂O (3 x 70 mL) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatigraphischer Aufreinigung unter Verwendung eines Laufmittelgemisches bestehend aus *iso*-Hexan und THF (1:1) wurde die Titelverbindung als dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute (16.31 g, 88%). **Elementaranalyse** berechnet für C₄₀H₅₀FeO₆P₂Sn (863.34 g/mol): C 55.65; H 5.84. Gefunden: C 55.5; H 6.1. ^1H NMR (600.3 MHz, CDCl_3): δ 0.82 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 0.96 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.33 (m, 6H, OCHCH₃), 1.39 (m, 6H, OCHCH₃), 1.48 (d, 3H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz), 1.52 (d, 3H, OCHCH₃), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 3.93 (m, 1H, OCHCH), 4.31 (s, 5H, Cp'-H), 4.43 (m, 1H, OCHCH₃), 4.73 (m, 1H, OCHCH₃), 4.86 (m, 2H), 7.34 (m, 9H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*), 7.76 (m, 6H, Ph-*H_o*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 23.5 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.7 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz), 23.8 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.0 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.1 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.2 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.4 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.6 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 69.9 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.2 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.6 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.9 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 72.0 (s, Cp'-CH), 74.4 (m, Cp-C), 80.8 (m, 2C, Cp-CH), 82.7 (m, Cp-C), 127.9 (s, Ph-*C_m*), 128.2 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 11$ Hz, Ph-*C_p*), 137.5 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39$ Hz, Ph-*C_o*), 141.9 (s, Ph-*C_i*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ 21.2 (s), 23.8 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.6$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.3 MHz,

CDCl₃): δ -134 (dd, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 63$ Hz, $^4J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 887$ [M+Na]⁺. **IR**: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1200$ cm⁻¹, 1216 cm⁻¹.

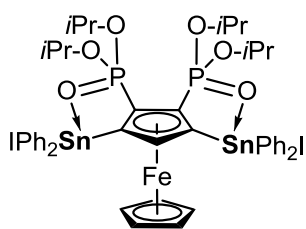
η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₃)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (12)



t-BuLi (6.0 mL, 1.9 M in Pentan, 11.44 mmol) wurde tropfenweise bei -78 °C zu einer Lösung aus **11** (7.60 g, 8.80 mmol) in THF (120 mL) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisch für 2 h bei -50 °C wurde wiederum auf -78 °C gekühlt, SnPh₃Cl (4.41 g, 11.44 mmol) hinzugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die

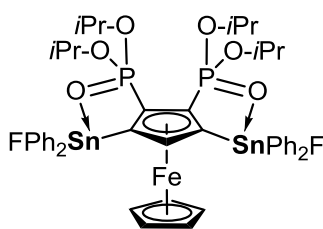
Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (40 mL) beendet und das Reaktionsgemisch mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung unter Verwendung eines Laufmittelgemisches bestehend aus *iso*-Hexan und THF (1.5:1) wurde die Titelverbindung als orangefarbenen Feststoff erhalten. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan erhalten.

Ausbeute (8.17 g, 77%). **Smp**: 235-236 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₅₈H₆₄FeO₆P₂Sn₂ (1212.36 g/mol): C 57.46; H 5.32. Gefunden: C 57.9; H 5.5. **¹H NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ 0.79 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 1.01 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 1.43 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 1.45 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz) 4.01 (m, 2H, OCHCH₃), 4.15 (s, 5H, Cp'-H), 4.65 (m, 1H, Cp-H), 4.91 (m, 2H, OCHCH₃), 7.32 (m, 18H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*), 7.74 (m, 12H, Ph-*H_{\sigma}*). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.9 (m, OCHCH₃), 24.1 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.6 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 70.2 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz), 70.5 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 72.2 (s, Cp'-CH), 77.0 (dd, Cp-C_P, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 215$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 85.7 (dd, Cp-C_{Sn}, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 23$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 88.9 (t, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19$ Hz), 128.0 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53$ Hz, Ph-C_m), 128.2 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, Ph-C_p), 137.6 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40$ Hz, Ph-C_o), 141.7 (s, Ph-C_i). **³¹P{¹H} NMR** (162.0 MHz, CDCl₃): δ 25.1 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.6$ Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.3 MHz, CDCl₃): δ -136 (d, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1235$ [M+Na]⁺, 1135 [M-Ph]⁺. **IR**: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1211$ cm⁻¹.

η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₂I)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**13**)

Zu einer Lösung von **12** (4 g, 3.30 mmol) in CH₂Cl₂ (80 mL) wurde portionsweise über einen Zeitraum von 1 h I₂ (1.67 g, 6.60 mmol) hinzugegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Volumen dieser Lösung auf etwa 10 mL reduziert und *iso*-Hexan (5 mL) langsam hinzugegeben. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der resultierende Niederschlag mit *iso*-Hexan gewaschen. Die Titelverbindung **13** resultiert als hellrotes kristallines Material. Das zur Elementaranalyse verwendete kristalline Material wurde vor Abgabe bei 30 °C für 10 h getrocknet.

Ausbeute (4.27 g, 99%). **Smp:** 250-251 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₆H₅₄FeI₂O₆P₂Sn₂·C₄H₁₆ (1311.95 g/mol): C 43.40; H 4.61. Gefunden: C 43.3; H 4.5. **¹H NMR** (600.3 MHz, CDCl₃): δ 0.76 (d, 6H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz), 1.06 (d, 6H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz), 1.43 (d, 6H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz), 1.45 (d, 6H, OCHCH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz) 4.05 (s, 5H, Cp'-H), 4.08 (m, 2H, OCHCH₃), 4.83 (m, 2H, OCHCH₃), 6.12 (m, 1H, Cp-H), 7.38 (m, 12H, Ph-H_m, Ph-H_p), 7.92 (m, 4H, Ph-H_o), 8.46 (m, 4H, Ph-H_o). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, CDCl₃): δ 23.5 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 4 Hz), 23.7 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 4 Hz), 24.1 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 3 Hz), 24.3 (d, OCHCH₃, ³J(¹³C-³¹P) = 5 Hz), 70.2 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 7 Hz), 72.5 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 8 Hz), 72.6 (d, OCHCH₃, ²J(¹³C-³¹P) = 7 Hz), 72.7 (s, Cp'-CH), 73.5 (dd, Cp-C_P, ¹J(¹³C-³¹P) = 213 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 15 Hz), 90.0 (t, Cp-CH, ³J(¹³C-³¹P) = 32 Hz), 92.1 (dd, Cp-C_{Sn}, ³J(¹³C-³¹P) = 23 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 8 Hz), 127.9 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 72 Hz, Ph-C_m), 128.3 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 74 Hz, Ph-C_m), 128.9 (s, ⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 15 Hz, Ph-C_p), 129.5 (s, ⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 17 Hz, Ph-C_p), 136.0 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 51 Hz, Ph-C_o), 137.5 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 55 Hz, Ph-C_o), 139.5 (s, Ph-C_i), 144.2 (s, Ph-C_i). **³¹P{¹H} NMR** (243.0 MHz, CDCl₃): δ 28.6 (s, ³J(³¹P-^{117/119}Sn) = 55.8 Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (223.8 MHz, CDCl₃): δ -175 (d, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 56 Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: *m/z* = 1185 [M-I]⁺. **IR:** ν(P=O) = 1159 cm⁻¹.

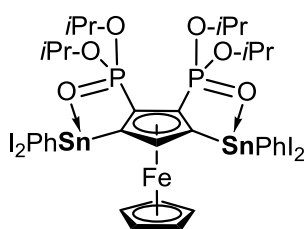
 η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPh₂F)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**14**)

Methode A: Zu einer Lösung von **13** (140mg, 0.107 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) wurde bei Raumtemperatur KF (62 mg, 1.07 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 4 d gerührt und im Anschluss daran filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **14** als amorpher, orangefarbener Feststoff erhalten (Ausbeute: 106 mg (91%)).

Methode B: Unter inerten Bedingungen wird AgPF_6 (116 mg, 0.457 mmol) zu einer Lösung aus **13** (300 mg, 0.229 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 1 h gerührt und im Anschluss daran filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **14** als amorpher, orangefarbener Feststoff erhalten (Ausbeute: 215 mg (87%)).

Smp: 250 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{FeF}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1098.08 g/mol): C 50.40; H 4.94. Gefunden: C 50.7; H 5.1. **^1H NMR** (600.3 MHz, CDCl_3): δ 0.79 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.7$ Hz), 1.14 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.7$ Hz), 1.52 (m, 12H, OCHCH_3), 3.97 (s, 5H, Cp'-H), 4.28 (m, 2H, OCHCH_3), 4.95 (m, 2H, OCHCH_3), 5.66 (m, 1H, Cp-H), 7.35 (m, 12H, Ph- H_m , Ph- H_p), 7.86 (m, 4H; Ph- H_o), 8.46 (m, 4H, Ph- H_o). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (150.9 MHz, CDCl_3): δ 23.6 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 23.8 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.1 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz), 24.4 (d, OCHCH_3 , $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 72.5 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz), 72.6 (d, OCHCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz), 72.7 (s, Cp'-CH), 128.1 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 70$ Hz, Ph- C_m), 128.4 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 76$ Hz, Ph- C_m), 129.1 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, Ph- C_p), 129.5 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, Ph- C_p), 135.9 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, Ph- C_o), 136.4 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 46$ Hz, Ph- C_o), 141.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 46$ Hz, Ph-C_i), 143.2 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 14$ Hz, Ph-C_i). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (564.8 MHz, CDCl_3): δ -199.8 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 2111$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2210$ Hz). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (243.0 MHz, CDCl_3): δ 30.4 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 55.8$ Hz). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR** (223.8 MHz, CDCl_3): δ -216 (ddd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2144$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 56$ Hz, $^6J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 8$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1077$ [$\text{M}-\text{F}$]⁺. **IR:** $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1164$ cm^{-1} .

η^5 -CpFe η^5 -C₅H-1,3-(SnPhI₂)₂-4,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**15**)



Zu einer Lösung von **12** (400 mg, 0.305 mmol) in CH_2Cl_2 (80 mL) wurde portionsweise über einen Zeitraum von 1 h I_2 (155 mg, 0.61 mmol) hinzugegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Volumen dieser Lösung auf etwa 10 mL reduziert und *iso*-Hexan (5 mL) langsam hinzugegeben. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der resultierende Niederschlag mit *iso*-Hexan gewaschen. Die Titelverbindung **15** resultierte als amorpher roter Feststoff. Umkristallisation aus CHCl_3 lieferte zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Das zur Elementaranalyse verwendete kristalline Material wurde vor Abgabe bei 30 °C für 10 h getrocknet.

Ausbeute (0.397, 92%). **Smp:** 223–224 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{FeI}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1411.55 g/mol): C 28.93; H 3.14. Gefunden: C 29.4; H 3.3. **^1H NMR** (600.3 MHz, CDCl_3): δ 1.10 (d, 6H, OCHCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.32 (d, 6H, OCHCH_3 ,

$^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$), 1.46 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$), 1.47 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$) 4.40 (s, 5H, Cp'-H), 4.77 (m, 2H, OCHCH₃), 4.90 (m, 2H, OCHCH₃), 5.92 (m, 1H, Cp-H), 7.44 (m, 6H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.12 (m, 4H, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 93.5 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 107.1 \text{ Hz}$, Ph-H_o). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ 23.9 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4 \text{ Hz}$), 24.1 (m, OCHCH₃), 24.3 (d, OCHCH₃, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6 \text{ Hz}$), 72.4 (d, OCHCH₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15 \text{ Hz}$), 73.6 (dd, Cp-C_P, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 75 \text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7 \text{ Hz}$), 73.7 (s, Cp'-CH), 86.9 (t, Cp-CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14 \text{ Hz}$), 90.3 (dd, Cp-C_{Sn}, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz}$), 128.3 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 98 \text{ Hz}$, Ph-C_m), 130.4 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 21 \text{ Hz}$, Ph-C_P), 135.0 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 69 \text{ Hz}$, Ph-C_o), 139.6 (s, Ph-C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243.0 MHz, CDCl₃): δ 26.8 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 70.4 \text{ Hz}$). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (223.8 MHz, CDCl₃): δ -420 (s, (broad)). ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 226 [\text{M}-4\text{I}]^{4+}$. IR: $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1162 \text{ cm}^{-1}$.

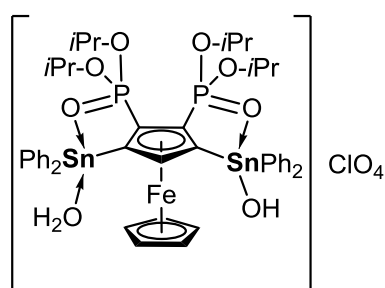
Reaktion von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H-1,3-(SnPh}_2\text{)}_2\text{-4,5-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2$ mit AgClO₄

Zu einer Lösung von **15** (300 mg, 0.212 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde AgClO₄ (176 mg, 0.85 mmol) hinzugegeben und für 1 h gerührt, wobei sich nach etwa 2 min die Farbe der entstandenen Suspension von dunkelrot zu hellorange änderte. Nach Filtration des Reaktionsgemischs wurde ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ 29.0 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 63.6 \text{ Hz}$). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, C₆D₆): δ -408 (s, (broad, $\nu_{1/2}$ 359 Hz)).

Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels unter Eiskühlung und vermindertem Druck wurde ein hellorangefarbenes Pulver erhalten. Alle Versuche, das entstandene Produkt umzukristallisieren, NMR-spektroskopisch zu untersuchen oder einfaches Umfüllen in ein Vorratsschlenkkolben scheiterten, da sich das Material bei mechanischer Einwirkung direkt unter intensiv roter Flammenfärbung entzündete.

$[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-(C}_5\text{H-1-SnPh}_2\text{OH-3-SnPh}_2\text{(H}_2\text{O)-4,5-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{)}]\text{ClO}_4$ (**16**)



AgClO₄ (632 mg, 3.05 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **13** (500 mg, 0.381 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) gegeben und für weitere 2h gerührt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trocknung eingengt. Umkristallisation aus MeOH lieferte die Titelverbindung als braunes kristallines

Material, welches sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignete.

Ausbeute (0.456 g, 95%). **Smp:** 102 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{46}H_{57}FeClO_{12}P_2Sn_2$ (1192.61 g/mol): C 46.33; H 4.82. Gefunden: C 45.2; H 4.9. **1H NMR** (600.3 MHz, CD_3CD): δ 0.86 (d, 3H, $OCHCH_3$, $^3J(^1H-^1H) = 6.2$ Hz), 1.10 (d, 3H, $OCHCH_3$, $^3J(^1H-^1H) = 5.9$ Hz), 1.12–1.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 21H, $OCHCH_3$, OH_2 , OH), 4.09–4.26 (komplexes Aufspaltungsmuster, 7H, $Cp'-H$, $OCHCH_3$), 5.05 (m, 2H, $OCHCH_3$), 5.36 (m, 1H, $Cp-H$), 7.60 (m, 20H, $Ph-H$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (150.9 MHz, CD_3CD): δ 24.0 (d, $OCHCH_3$, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz), 24.2 (d, $OCHCH_3$, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz), 24.6 (d, $OCHCH_3$, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz), 24.8 (d, $OCHCH_3$, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz), 72.5 (d, $OCHCH_3$, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 25$ Hz), 74.8 (s, $Cp'-CH$), 77.1 (dd, $Cp-C_P$, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 123$ Hz, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 6$ Hz), 129.5–132.4 (m, $Ph-C$), 137.5 (s, $Ph-C_i$). **$^{31}P\{^1H\}$ NMR** (243.0 MHz, CD_3CD): δ 28.3 (s, $^3J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 57.2$ Hz). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (223.8 MHz, CD_3CD): δ -198 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 787$ [$M-SnPh_2OH-H_2O-ClO_4$] $^+$. **IR:** $\nu(P=O) = 1131$ cm^{-1} , $\nu(H_2O/OH) = 3382$ cm^{-1} .

2.4 Literatur

- [1] B. Nayyar, R. Kapoor, M. Lutter, H. Alnasr, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3967.
- [2] B. Janssen, M. Lutter, H. Alnasr, I. Krossing, K. Jurkschat, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 319.
- [3] J. J. Bishop, A. Davidson, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241.
- [4] a) M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 115, 594; b) S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1989; c) S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 435; d) R. Horikoshi, T. Mochida, H. Moriyama, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3017; e) V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, C. K. Williams, D. J. Williams, M. Fontani, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3280; f) A. D. Russell, J. B. Gilroy, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4077; g) Y. Kishimoto, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 235; h) S. Patra, G. Whittell, S. Nagiah, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3240; i) J. A. Schachner, G. A. Orlowski, J. W. Quail, H.-B. Kraatz, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 454; j) B. Bagh, J. B. Gilroy, A. Staubitz, J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1794; k) J. Azizian, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 303, 397; l) I. R. Butler, W. R. Cullen, S. R. Rettig, *Organometallics* **1987**, 6, 872; m) H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, R. R. Whittle, M. Parvez, *Organometallics* **1986**, 5, 1626; n) M. T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, 4, 539; o) B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woollins, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1985**, 4, 1425; p) M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1995**, 14, 2683; q) F. Carré, C. Guérin, B. J. L. Henner, C. Uerpmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 210; r) I. R. Butler, S. J. McDonald, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **1990**, 14, 529; s) R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, 7, 2261; t) G. Cerveau, C. Chuit, E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1990**, 9, 2415.
- [5] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5931.
- [6] a) R. Gomez Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7674; b) S. Toma, J. Csizmadiov, M. Meciarova, R. Sebesta, *Dalton Trans* **2014**, 43, 16557; c) C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2377; d) O. B. Sutcliffe, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2297.
- [7] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1994**.
- [8] a) U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 584; b) T. J. Colacot, *Platinum Met. Rev.* **2001**, 45, 22.
- [9] T. Hayashi, K. Tamao, Y. Katsuro, I. Nakae, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21.
- [10] A. R. Seibert, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, C. Nataro, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 364, 30.
- [11] M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, M. D. Villacampa, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 316, 89.
- [12] W. Zhang, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10278.

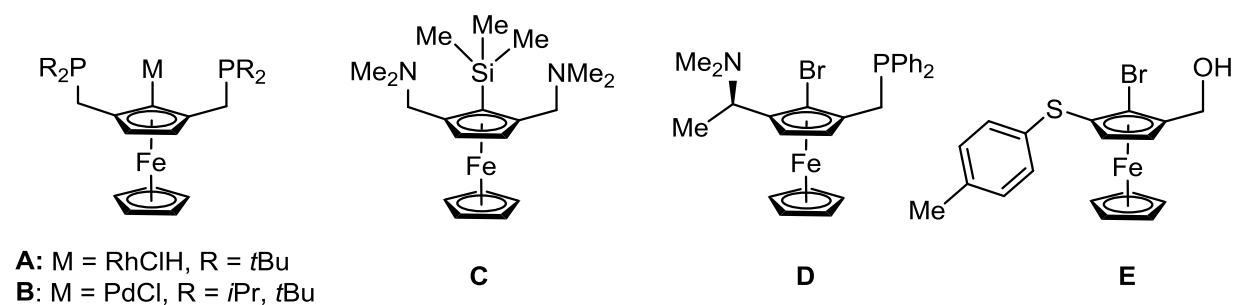
- [13] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196.
- [14] a) G. F. G. Wittig, *Chem. Ber.* **1940**, *73*, 1197; b) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109.
- [15] a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; b) R. Maggi, M. Schlosser, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5430.
- [16] a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; b) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307.
- [17] D. Marquarding, H. Klusaceck, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- [18] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 644.
- [19] O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733.
- [20] M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685.
- [21] C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906.
- [22] M. Gawron, C. Dietz, M. Lutter, A. Duthie, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16609.
- [23] Dissertation M. Henn, *TU Dortmund* **2004**.
- [24] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [25] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- [26] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [27] R. Willem, A. Delmotte, I. de Borger, M. Biesemans, M. Gielen, F. Kayser, E. R. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 255.
- [28] B. Jousseau, P. Villeneuve, M. Dräger, S. Roller, J. M. Chezeau, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, C1.
- [29] H. Pan, R. Willem, J. Meunier-Piret, M. Gielen, *Organometallics* **1990**, *9*, 2199.
- [30] F. Kayser, M. Biesemans, A. Delmotte, I. Verbruggen, I. De Borger, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1994**, *13*, 4026.
- [31] M. Mehring, M. Schirmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.
- [32] Dissertation M. Mehring, *TU Dortmund* **1998**.
- [33] C. C. Hsu, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 110.
- [34] A. H. Stoll, P. Mayer, P. Knochel, *Organometallics* **2007**, *26*, 6694.
- [35] a) J. Chiffre, Y. Coppel, G. G. A. Balavoine, J.-C. Daran, E. Manoury, *Organometallics* **2002**, *21*, 4552; b) M. Steurer, K. Tiedl, Y. Wang, W. Weissensteiner, *Chem. Commun.* **2005**, 4929; c) T. K. D. Enders, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 698; d) G. Ifetime, J.-C. Daran, E. Manoury, G. G. A. Balavoine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1698.
- [36] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.

3 Synthese, Struktur und Reaktivität von ferrocenbasierten Zangenproliganden

Große Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert. Der Inhalt wird wiedergegeben bzw. adaptiert mit freundlicher Genehmigung. Urheberrecht 2017 Wiley-VCH.^[1]

3.1 Einleitung

Seit den ersten Arbeiten von SHAW und MOULTON über die Synthese von P,C,P-kordinierten Organoplatinkomplexen vor mehr als 30 Jahren^[2] ist die Chemie von Ligandensystemen mit Zangenliganden (engl.: *pincer-type ligands*) und ihren Organoelementverbindungen unter anderem auf Grund der vielfältigen Anwendungsgebiete^[3] in den Fokus der chemischen Forschung gerückt.^[4] Eine Vielzahl dieser organometallischen Verbindungen bestehen aus einem aromatischen Rückgrat, welches in den meisten Fällen arylischer Natur ist. Analoge Derivate des Ferrocens sind vergleichsweise selten und nur unzureichend in der Literatur dokumentiert. Die wenigen literaturbekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind in Schema 1 aufgeführt.



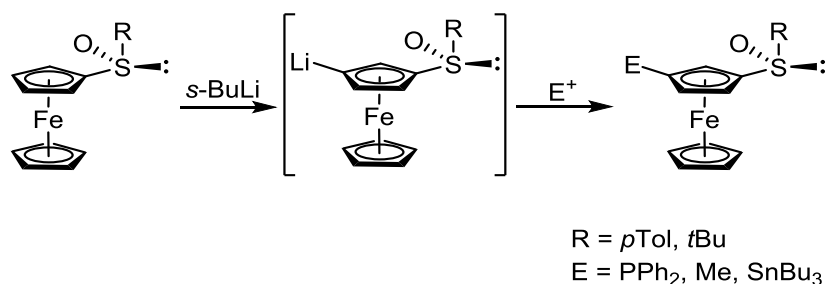
Schema 1: Beispiele symmetrischer und unsymmetrischer Zangenliganden mit Ferrocen als Grundgerüst.

Im Jahr 2002 präsentierten VAN KOTEN und BROWN die erste potentiell D,C,D-kordinierende (D = P) Ferrocenverbindung und demonstrierten die Anwendung dieses Systems anhand der Darstellung des Rhodiumkomplexes **A**.^[5] In Analogie dazu zeigte KORIDZE die Synthese des korrespondierenden Palladiumkomplexes **B**, wobei auch die Reaktivität von **B** gegenüber NaBH₄ und FcPF₆ untersucht wurde.^[6] BUTLER berichtete von der Darstellung von 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocens und isolierte das entsprechende Ferrocenylsilan

C.^[7] WEISSENSTEINER und Mitarbeiter beschäftigten sich ebenfalls intensiv mit der Synthese von 1,2,3-trisubstituierten Ferrocenverbindungen und präsentierten unter anderem die Darstellung der unsymmetrischen Zangenproliganden **D** und **E**.^[8] Die regioselektive Synthese dieser 1,2,3-tri- bzw. 1,3-disubstituierten Ferrocenverbindungen ist (anders als in der hinlänglich beschriebenen Chemie von arylischen Aromaten) kaum untersucht. Zur Darstellung dieser Verbindungsklasse kann im Wesentlichen zwischen drei in der Literatur geläufigen Synthesestrategien unterschieden werden:

1. Direkte *meta*-Lithiierung

Die formal einfachste Möglichkeit zur Generierung von 1,3-disubstituierte Ferrocenen ist die von KAGAN erstmalig und später von BROWN weiterentwickelte Methode der regioselektiven *meta*-Lithiierung von Ferrocenylsulfoxiden^[9] bzw. Ferrocenylsulfiden^[10] unter Verwendung von *sec*-Butyllithium (Schema 2).

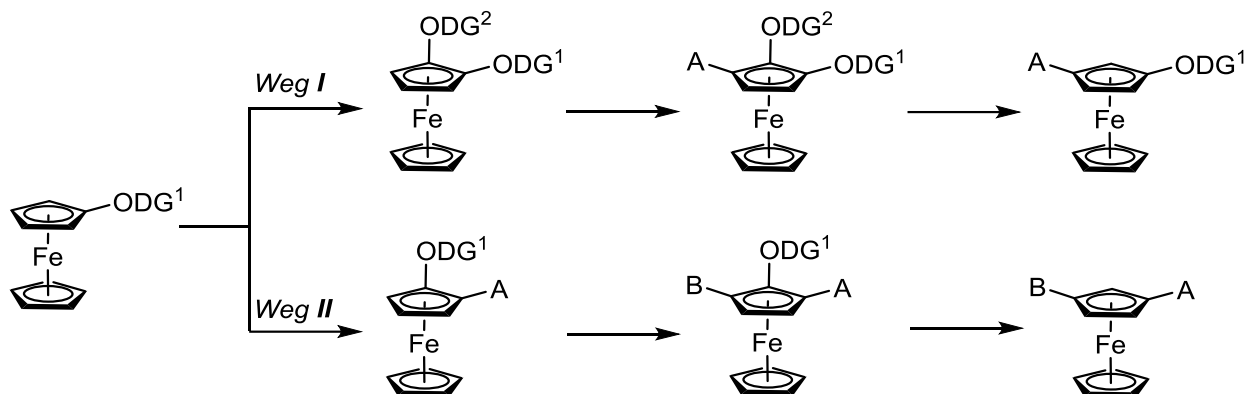


Schema 2: Reaktionsschema der *meta*-Lithiierung von Ferrocenylsulfoxiden nach KAGAN.^[9]

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Base, Reaktionszeit) werden Ausbeuten von bis zu 65% erreicht.^[10] Vorteile der beschriebenen Reaktionssequenz sind (i) die geringe Anzahl von nur zwei Reaktionsschritten bis zum gewünschten 1,3-disubstituierten Endprodukt und (ii) die Möglichkeit, je nach Wahl des entsprechenden Elektrophils die eingeführte funktionelle Gruppe in 3-Position zu variieren. Ein entscheidender Nachteil ist die Abhängigkeit bzw. Notwendigkeit von Sulfoxid- bzw. Sulfidgruppen als *meta*-dirigierende Gruppen, welche hinsichtlich der Regioselektivität alternativlos sind. Untersuchungen von analogen basenstabilen, Donorgruppen wie Aminen,^[7,8] Amiden,^[11] Phosphenen^[12,13] oder Oxazolinen^[14] zeigten eine deutlich geringere Selektivität bezüglich der Metallierung in 3-Position. Des Weiteren treten beim Einsatz von schwefelhaltigen Funktionalitäten neben dem 1,3-substituierten Produkt auch die analogen 1,2 und 1,1'-substituierten Isomere auf, welche nicht immer vollständig voneinander getrennt werden konnten.^[15]

2. Lineare, sukzessive Einführung der Substituenten mittels klassischer *ortho*-Metallierung

Eine weitere Möglichkeit der Synthese von 1,3-substituierten Ferrocenen liefert die sukzessive Einführung *ortho*-dirigierender Substituenten (ODG) mittels *ortho*-vermittelter Metallierung, wobei zwischen zwei verschiedenen Syntheserouten unterschieden wird (Schema 3).



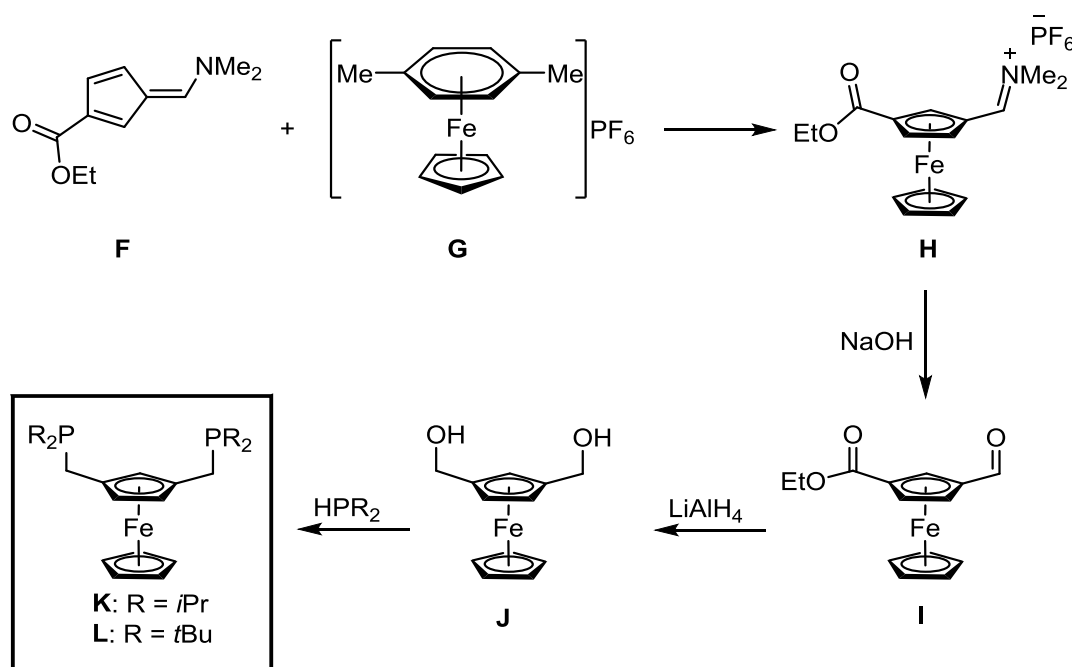
Schema 3: Synthesewege von 1,3-disubstituierten Ferrocenen unter Verwendung der *ortho*-vermittelten Metallierung.

In Weg **I** erfolgt im ersten Schritt die Einfuhr einer weiteren *ortho*-dirigierenden funktionellen Einheit. Im zweiten Schritt wird die gewünschte Funktionalität A in 3-Position generiert, gefolgt von der Eliminierung von ODG² am C₂-Atom.^[16,17] Basierend auf dieser Reaktionssequenz wurden beispielsweise die in Schema 1 aufgeführten Zangenliganden **C-E** erfolgreich dargestellt. Durch die lineare Abfolge ergibt sich allerdings die zwingende Notwendigkeit der selektiven Entfernung von ODG², welches vor dem Hintergrund von konkurrierenden Reaktionen anderer Funktionalitäten des Zielmoleküls (A bzw. ODG¹) mit dem Abspaltungsreagenz unter Umständen experimentell herausfordernd sein kann. Des Weiteren muss der *ortho*-dirigierende Effekt von ODG² deutlich ausgeprägter sein als im Falle von ODG¹, da ansonsten Produktgemische bestehend aus verschiedenen substituierten Isomeren auftreten können. Eine weitere Möglichkeit stellt der erst kürzlich von WEISSENSTEINER entwickelte Syntheseweg **II** da, in der unter Verwendung von nur einer *ortho*-dirigierenden Funktion das gewünschte 1,3-Substitutionsmuster erhalten wird.^[18] Die Funktionalisierung erfolgt hier in zwei Stufen jeweils am ODG¹-benachbarten C-Atom. Ein bedeutender Vorteil dieses Synthesewegs ist die Umgehung der oben beschriebenen Problematik beim Einsatz von mehr als einer *ortho*-dirigierenden Gruppe, wodurch mehrstufige Syntheseschritte ohne signifikante Ausbeuteeinbußen erzielt werden können. Zudem limitiert das Maß bzw. die Stärke des *ortho*-dirigierenden Effekts der verwendeten Funktionalität nicht zwingend die

regioselektive Bildung des gewünschten 1,3-substituierten Produkts, weshalb die Verwendung von verschiedenen funktionellen Donorgruppen denkbar ist. Der Nutzen dieser Syntheseroute wurde kürzlich an der Darstellung und Derivatisierung von 1,3-Diiodoferrocen demonstriert, welches als Ausgangsreagenz zur Synthese von 1,3-disubstituierten Ferrocenylaldehyden, -estern^[18] und -alkinen^[19] dient.

3. Verwendung von funktionalisierten Pentafulvenen

Eine exotischere Variante zur Darstellung von 1,3-disubstituierten Ferrocenen liefert die von BICKERT erstmalig präsentierte Verwendung von funktionalisierten Pentafulvenen und ihre Reaktion mit $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}p\text{-xyloyl})\text{Eisen(II)hexafluorophosphat}$ (Schema 4).^[20]



Schema 4: Pentafulven-basierte Synthese von 1-Formyl-3-(ethoxycarbonyl)ferrocen **I** und nachfolgende Funktionalisierung zu den P,C,P-koordinierenden Zangenproliganden **K** und **L**.

So reagiert beispielsweise 6-Dimethylamino-3-(ethoxycarbonyl)fulven **F** mit dem Eisen(II)hexafluorophosphat-Komplex **G** zum entsprechenden Ferrocenyliminiumsalz **H**. Durch anschließende Hydrolyse mit NaOH wird das 1,3-disubstituierte Derivat 1-Formyl-3-(ethoxycarbonyl)ferrocen **I** erhalten. Nachfolgend nutzte KORIDZE Verbindung **I** zur Synthese der aufgeführten Diphosphane, wobei **I** erst mittels LiAlH_4 zum Diol reduziert wird und

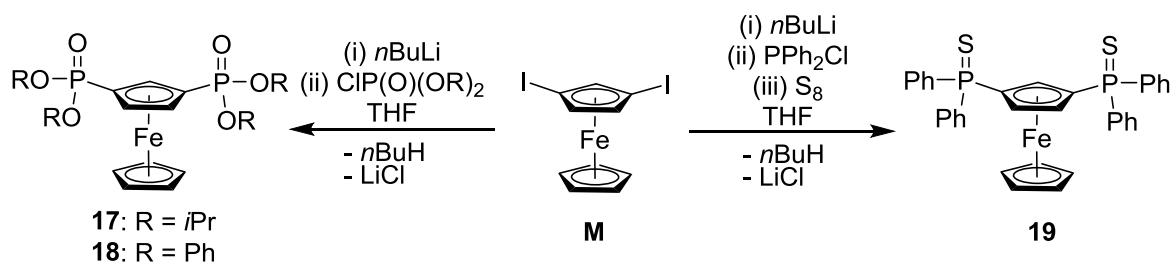
anschließend unter Säurekatalyse mit den entsprechenden sekundären Alkylphosphanen zu **K** bzw. **L** reagiert.^[21]

Die beschriebene Methode hat den Vorteil, dass die Bildung der entsprechenden 1,1'- und 1,2-disubstituierten Isomere vermieden wird. Da jedoch die Synthese der Ausgangsverbindungen, insbesondere der funktionalisierten Pentafulvene, sehr aufwendig ist, hat dieser Syntheseweg bislang wenig Anwendung gefunden. In Analogie dazu haben sich HIERSO und Mitarbeiter mit der Synthese von mehrfach substituierten Ferrocenylphosphanen beschäftigt, wobei die Darstellung dieser Verbindungen im Wesentlichen auf der Umsetzung von substituierten Cyclopentadienyl-Lithiumsalzen mit FeCl_2 beruht.^[22]

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Synthese und Reaktionsverhalten eines ferrocenbasierten potentiell O,C,O-koordinierenden Zangenproliganden

Eine Schlüsselverbindung zur Einführung beliebiger funktioneller Gruppen in 1,3-Position am Ferrocen-Grundgerüst ist das bereits erwähnte 1,3-Diiodoferrocen **M**.^[18] Die Reaktion von **M** in THF mit *n*-BuLi und anschließender Zugabe der Alkoxychlorophosphate ClP(O)(OR)₂ (R = *i*Pr, Ph) liefert die 1,3-disubstituierten Ferrocenyldiphosphonsäureester η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,3-[P(O)(OR)₂]₂ (**17**, R = *i*Pr; **18**, R = Ph) als braune Öle in guten Ausbeuten (Schema 6). Bei Verwendung von PPh₂Cl anstelle von ClP(O)(OR)₂ und nachfolgender Oxidation mittels elementarem Schwefel wird das Ferrocenyldiphosphansulfid η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,3-[P(S)Ph₂]₂ (**19**) erhalten.



Schema 6: Synthesen der 1,3-disubstituierten Ferrocenyldiphosphonsäureester η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,3-[P(O)(OR)₂]₂ (**17**; R = *i*Pr, **18**; R = Ph) und des Ferrocenyldiphosphansulfids η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1,3-[P(S)Ph₂]₂ (**19**).

Die Verbindungen **17** und **18** sind gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise CH₂Cl₂, THF, Et₂O und Aceton, aber schlecht löslich in unpolaren Kohlenwasserstoffen, wie *n*-Hexan und *n*-Pentan. Das Phosphansulfid **19** wird als gelber kristalliner Feststoff isoliert und zeigt eine moderate Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ und THF, und ist unlöslich in Et₂O und *n*-Hexan. Einkristalle von **19**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus siedendem THF erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

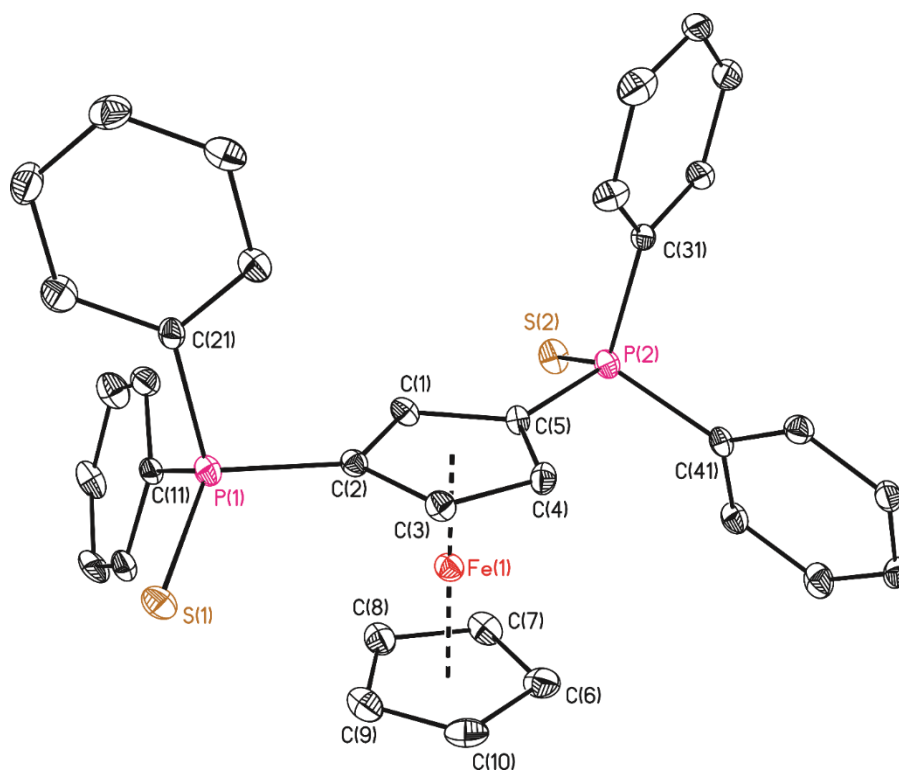


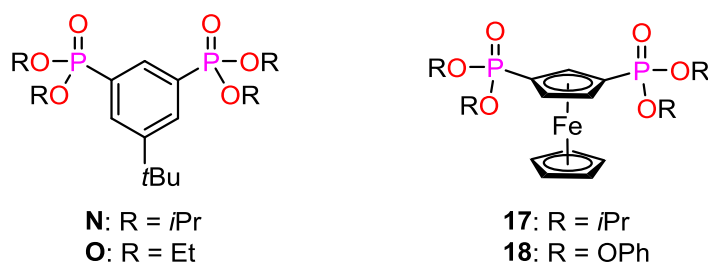
Abbildung 1: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ (**19**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–C(2) 1.470(5), P(1)–C(21) 1.808(6), P(1)–C(11) 1.810(6), P(1)–S(1) 1.957(2), P(2)–C(5) 1.795(5), P(2)–C(41) 1.795(6), P(2)–C(31) 1.810(6), P(2)–S(2) 1.9554(19); C(2)–P(1)–C(21) 103.9(3), C(2)–P(1)–C(11) 105.3(3), C(21)–P(1)–C(11), 106.0(3), C(2)–P(1)–S(1) 113.2(2), C(21)–P(1)–S(1) 113.1(2), C(11)–P(1)–S(1) 114.4(2), C(5)–P(2)–C(41) 103.8(3), C(5)–P(2)–C(31) 105.1(3), C(41)–P(2)–C(31) 105.3(3), C(5)–P(2)–S(2) 114.28(19), C(41)–P(2)–S(2) 114.52(19), C(31)–P(2)–S(2) 112.82(19).

Verbindung **19** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Phosphoratome sind tetrakoordiniert und zeigen verzerrt tetraedrische Umgebungen mit Winkeln im Bereich von $103.8(3)^\circ$ und $114.5(2)^\circ$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** zeigt drei Dubletts bei δ 1.25, 1.28 und 1.30 ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.8$ Hz) im Verhältnis 1:2:1, welche den Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe zugeordnet werden. In Lösung ist bei Raumtemperatur somit die Rotation der Methylgruppen um die O–CH-Bindungsachse in **17** deutlich langsamer verglichen mit der entsprechenden Rotation im Arylphosphonsäureester **N** (Schema 7), in der für die Methylprotonen lediglich zwei Dubletts beobachtet werden.^[23] Die Protonen des nicht substituierten Cyclopentadienylrings erscheinen als Singulett-Resonanz bei δ 4.38. Für die verbleibenden Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen und den drei Protonen des substituierten Cyclopentadienylrings wird ein komplexes Aufspaltungsmuster bei δ 4.68 beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** ist

vergleichbar mit dem von **17**. Im Falle des Phosphansulfids **19** wird für die Protonen des nicht substituierten Cp-Rings ein Singulett bei δ 4.12 und für die Protonen des substituierten Cp-Rings ein Multiplett bei δ 4.77 gefunden. Die Protonen der am Phosphor gebundenen Phenylgruppen werden den Multipletts bei δ 7.47 und 7.77 zugeordnet. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **17-19** in CDCl_3 weisen für diese Verbindungsklasse charakteristische Dublett von Dublett Resonanzen der phosphorsubstituierten Cp_{ipso} -Kohlenstoffatome bei δ 72.0 ($^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 214$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz; **17**), 69.7 ($^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 215$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz; **18**) bzw. 79.6 ($^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 194$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10$ Hz; **19**) auf. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **17-19** in CDCl_3 weisen für jede Verbindung je ein Singulett bei δ 20.8 (**17**), 16.3 (**18**) und 39.9 (**19**) ppm auf, wobei die chemischen Verschiebungen vergleichbar mit dem ^{31}P -NMR-Verschiebungsbereich bekannter P=O- bzw. P=S-funktionalisierter Ferrocene sind.^[24] Ein ESI Massenspektrum (positiver Modus) zeigt für **17** zwei Massecluster bei m/z 1051 [$2\text{M}+\text{Na}$] $^+$ und 515 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, für **18** zwei Massecluster bei m/z 673 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ und 651 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ und für **19** zwei Massecluster bei m/z 641 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 619 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Die Ferrocenyldiphosphonsäureester **17** und **18** sind neuartige, potentiell O,C,O-koordinierende Zangenproliganden und können als strukturelle Analoga zu den im Arbeitskreis JURKSCHAT entwickelten arylbasierten Proliganden des Typs 1,3-[P(O)(OR) $_2$] $_2$ -5-*t*Bu-C $_6$ H $_2$ N^[23,25] bzw. **O**^[26] interpretiert werden (Schema 7), deren Anwendungen in der Synthese von Organoelementverbindungen der XIV. und XV. Hauptgruppe bereits in den letzten beiden Dekaden intensiv untersucht wurde.^[25,26,27,28]

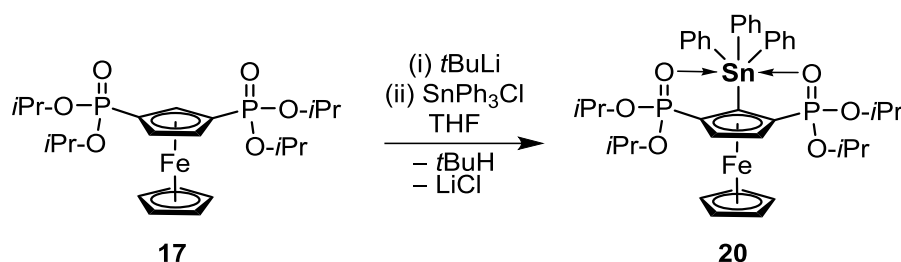


Schema 7: Vergleich P=O-funktionalisierter Zangenproliganden mit aromatischem Rückgrat.

Die strukturelle Ähnlichkeit der P=O-Funktionalität in beiden Ligandensystemen spiegelt sich sowohl in den NMR- als auch IR-spektroskopischen Daten wieder. So liegen beispielsweise die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verschiebungen (gemessen in CDCl_3) von **N** bei δ 18.9 (**N**) und von **17** bei δ 20.8 ppm und sind somit sehr ähnlich. Die magnetische und elektronische Vergleichbarkeit wird auch in den IR-Schwingungsbanden der jeweiligen P=O-Donorfunktionen von **N** ($\nu(\text{P}=\text{O}) = 1250$ cm^{-1}) und **17** ($\nu(\text{P}=\text{O}) = 1218$ cm^{-1}) deutlich.

Hinsichtlich ihrer Reaktivität unterscheiden sich die beiden Proliganden jedoch beträchtlich. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, sind die in diesem Zusammenhang erwähnten Arylphosphonsäureester instabil gegenüber starken Nucleophilen, weshalb die Metallierungsreaktionen mit schwach nucleophilen Basen (z.B. LDA; Lithiumdiisopropylamid oder LTMP; Lithiumtetramethylpiperidid) durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Verbindungen **17-19** keine Reaktion gegenüber LDA oder LTMP, weshalb zur Metallierung dieser Verbindungsklasse stark nucleophile Basen wie *n*- oder *t*-BuLi notwendig sind.

So liefert die Reaktion des Ferrocenylphosphonsäureesters **17** mit *t*-BuLi in THF und nachfolgender Zugabe von SnPh₃Cl die entsprechende Tetraorganozinnverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**20**) als roten Feststoff (Schema 8).



Schema 8: Synthese der Organozinnverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**20**).

Verbindung **20** wird in guten Ausbeuten erhalten und weist eine mit **17** vergleichbare Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus THF und *n*-Heptan erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

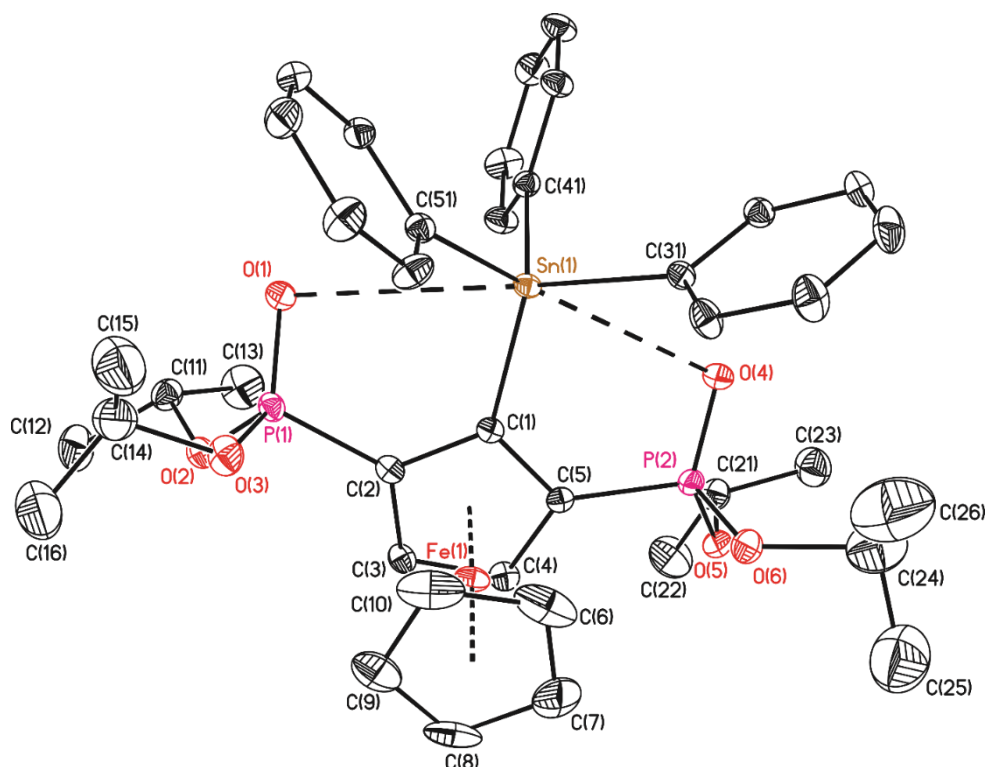


Abbildung 2: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-2,5-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2$ (**20**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–C(1) 2.132(3), Sn(1)–C(41) 2.132(3), Sn(1)–C(51) 2.142(3), Sn(1)–C(31) 2.153(3), Sn(1)–O(1) 3.353(3), Sn(1)–O(4) 3.355(3); C(1)–Sn(1)–C(41) 104.28(12), C(1)–Sn(1)–C(51) 116.45(13), C(41)–Sn(1)–C(51); 110.26(14), C(1)–Sn(1)–C(31) 116.30(13), C(41)–Sn(1)–C(31) 109.07(13), C(51)–Sn(1)–C(31) 100.45(13), C(1)–Sn(1)–O(1) 68.78(10), C(41)–Sn(1)–O(1) 79.17(11), C(51)–Sn(1)–O(1) 67.67(10), C(31)–Sn(1)–O(1) 167.69(10), C(1)–Sn(1)–O(4) 68.58(10), C(41)–Sn(1)–O(4) 79.54(10), C(51)–Sn(1)–O(4) 166.10(10), C(31)–Sn(1)–O(4) 66.40(10), O(1)–Sn(1)–O(4) 125.12(7), C(1)–C(2)–P(1) 125.7(3), C(1)–C(5)–P(2) 125.5(3).

Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom ist [4+2]-koordiniert und nahezu tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die generelle Geometrie ist vergleichbar mit anderen P=O→Sn koordinierten Tetraorganozinnverbindungen, wie beispielsweise [2,6-{P(O)(OEt)₂}₂-4-*t*Bu-C₆H₂]-1-SnPh₃.^[26] Bemerkenswerterweise sind die Sn–O Abstände von 3.353(3) Å und 3.355(3) Å in **20** wesentlich länger als in der arylbasierten Zinnverbindung (3.006(4)/3.022(3) Å), obwohl in beiden Verbindungen die Lewis-Acidität der Zinnatome sehr ähnlich sein sollte. Der Ursprung hierfür liegt in den signifikanten Unterschieden der C(1)–C(2)–P(1) und C(1)–C(5)–P(2) Winkel von 125.7(3)° und 125.5(3)° begründet, welche verglichen mit den Winkeln in [2,6-{P(O)(OEt)₂}₂-4-*t*Bu-C₆H₂]-1-SnPh₃ (119.2(5)°, 118.7(5)°)^[26] deutlich größer sind und somit die räumliche Nähe der P=O-Funktionen in **20** zu dem entsprechenden Zinnzentrum verringert ist. Nichtsdestotrotz sind die Abstände kürzer als die Summe der van

der Waals Radien der Sauerstoff- und Zinnatome ($3.69 \text{ \AA}^{[29]}/ 3.92 \text{ \AA}^{[30]}$). In dem in Abbildung 3 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetraorganostannans **20** wird für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen ein Dublett bei δ 0.91 und ein Pseudotriplett bei δ 1.26 beobachtet.

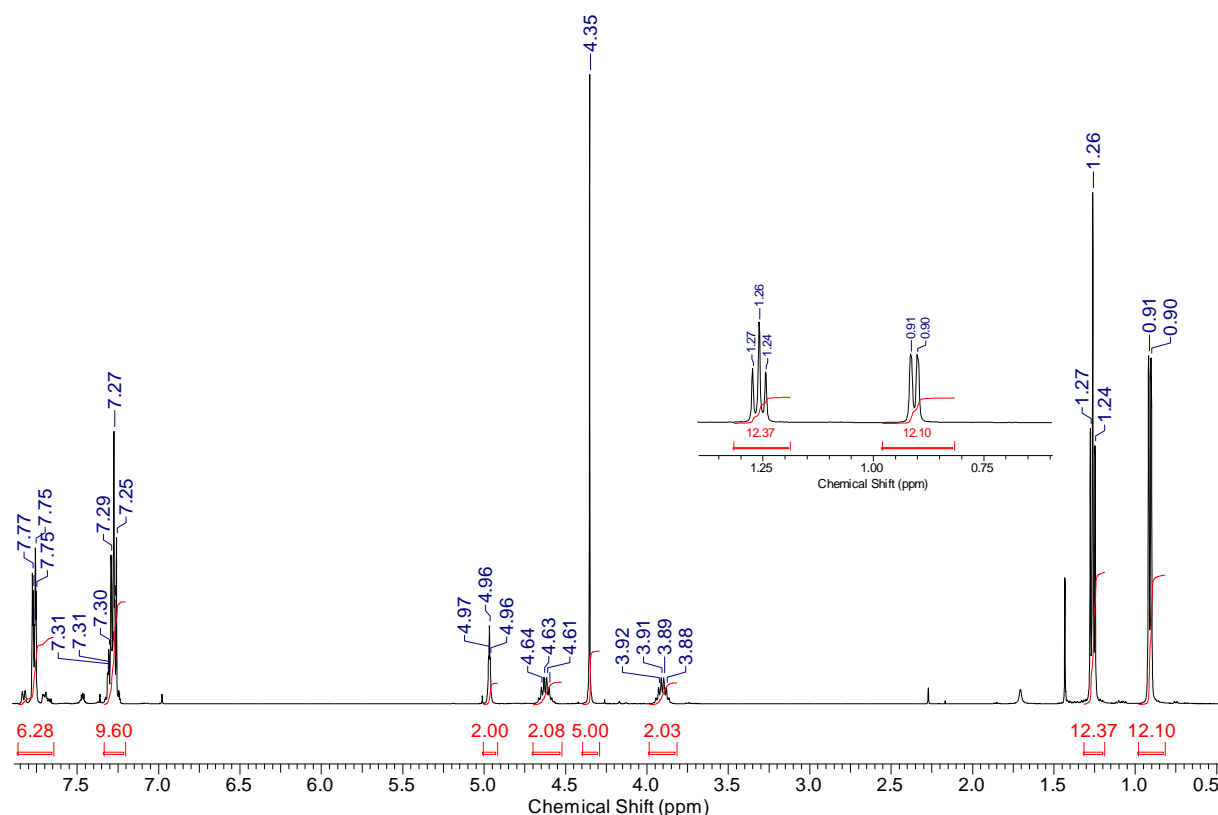
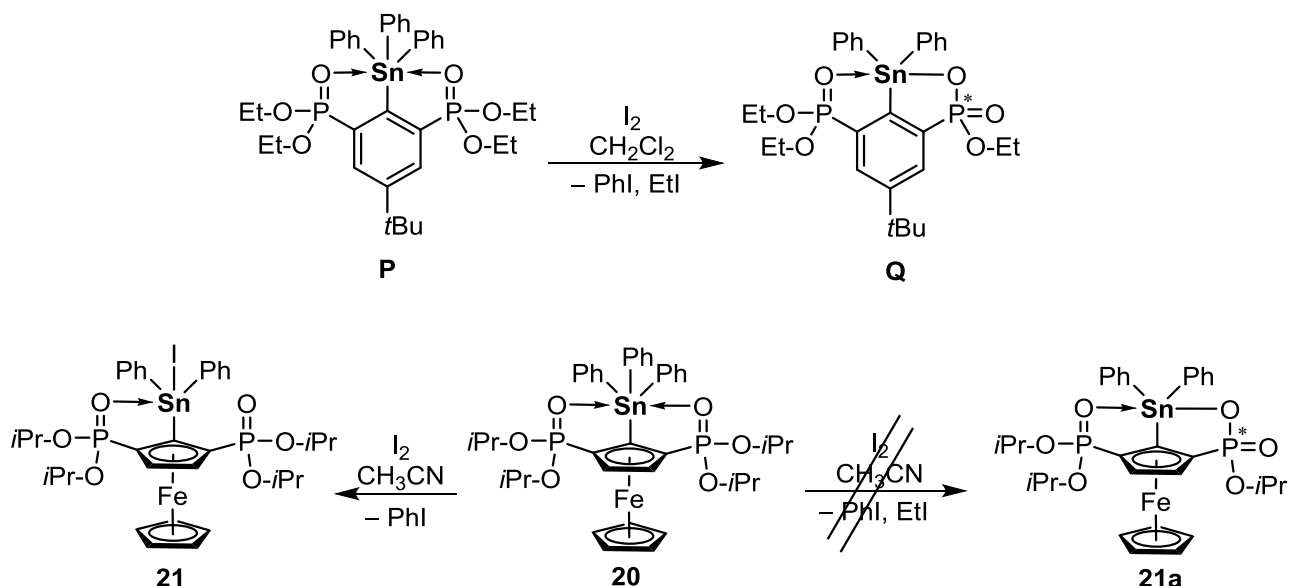


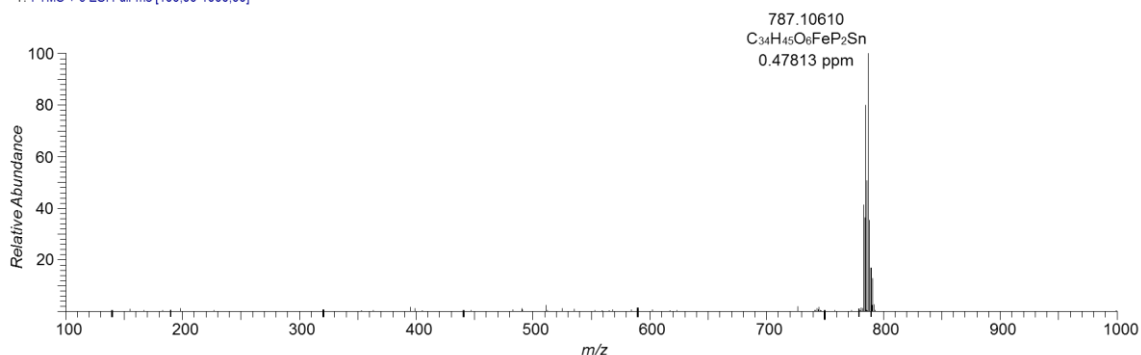
Abbildung 3: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **20** (CDCl_3).

Wie für die Ausgangsverbindung **17** bereits gezeigt wurde, sind die *iso*-Propylgruppen von **20** in Lösung magnetisch nicht äquivalent. Dies spiegelt sich auch in den Signalsätzen der Methinprotonen der entsprechenden *iso*-Propylsubstituenten wieder, welche den Resonanzen bei δ 3.90 und 4.63 zugeordnet werden. Die Cyclopentadienylprotonen treten als Singulett bei δ 4.35 bzw. als Multipllett bei δ 4.96 auf. Zudem sind im aromatischen Verschiebungsreich zwei Multiplletts bei δ 7.27 bzw. 7.77 zu finden, welche den Phenylprotonen zuzuordnen sind, wobei letztere Resonanz von Zinnsatelliten ($^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 42.9 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 55.8 \text{ Hz}$) flankiert ist. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** in CDCl_3 zeigt eine Singulett-Resonanz bei δ 22.2 ($^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 5 \text{ Hz}$). Das dazugehörige $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Probe weist ein Tripllett bei δ -133 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$) auf. Das ESI Massenspektrum (positiver Modus) einer Probe von **20** zeigt zwei Massecluster bei m/z 887 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ und 787 $[\text{M}-\text{Ph}]^+$. Die oben bereits diskutierten längeren Sn–O Abstände in Verbindung **20** haben interessanterweise einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität gegenüber elementarem Iod. Während das arylsubstituierte Organozinnanalogon $[2,6-\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2-4-t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2]-1-$

SnPh_3 **P** bei Zugabe von elementarem Iod bereitwillig und unter milden Bedingungen zum Benzoxaphosphastannol des Typs **Q** reagiert,^[28] liefert die Reaktion von **20** mit elementarem Iod nicht die erwartete heterozyklische Verbindung **21a**, sondern das entsprechende Triorganozinniodid $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{I-2,5-[P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2$ (**21**) als amorphes Feststoff (Schema 9), welcher schlecht löslich in CH_3CN , CH_2Cl_2 , THF und Dioxan ist.



BJ-377_161202150623#525-681 RT: 9.14-11.66 AV: 157 NL: 8.61E6
T: FTMS + c ESI Full ms [100,00-1000,00]



Schema 9: Oben: Darstellung der Unterschiede in der Reaktivität der Organozinnverbindungen **P** und **20** gegenüber I₂. Unten: ESI-HR-Massenspektrum des Rückstands der Reaktion von **20** mit I₂.

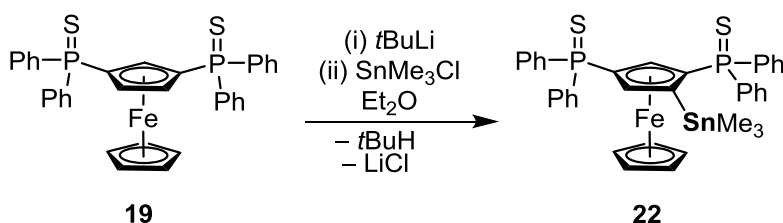
In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass **21** nicht über längere Zeit stabil ist. Auch bei Lagerung unter inerten Bedingungen wird nach einigen Tagen die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet, welcher unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einer frisch hergestellten Probe von **21** zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei δ 18.9 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.8$ Hz) und 27.6 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 50.8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 56.7$ Hz). Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe weist ein Dublett von Dublett bei δ -169 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 55$ Hz) auf. Ein

hochaufgelöstes ESI-Massenspektrum von **21** zeigt einen Massecluster bei m/z 787.10610 ($\delta = 0.47813$ ppm) auf und stimmt mit der exakten Masse des Kations $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{-2,5-}\{\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-Pr})_2\}_2]^+$ überein. Ein Massecluster des denkbaren Phosphastannol-Derivats **21a** wird nicht gefunden. Zudem deuten die NMR-spektroskopischen Daten auf eine Pentakoordination des Zinnatoms in Verbindung **21** hin, wobei nur ein P=O-Substituent in die Koordination involviert ist. Dieser Befund wird durch die im IR-Spektrum beobachteten Schwingungsbanden bei $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1206\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1167\text{ cm}^{-1}$ bekräftigt.

Eine Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **20** gegenüber Iod im Vergleich zu **P** sind die größeren C–C–P-Winkel von **20**, weshalb die Koordination von beiden P=O-Funktionen ungünstig ist, folglich das zur Zyklisierung postulierte Triorganozinnkation nicht gebildet wird und somit die Aktivierung der PO–C-Bindung vermindert ist.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von Verbindung **20** wurde diese auch mit Triphenylcarbeniumsalzen des Typs Ph_3CX ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$) umgesetzt. Wird beispielsweise zu einer Lösung von **20** in CH_2Cl_2 Triphenylcarboniumhexafluorophosphat ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$) gegeben, ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts ein Septett bei $\delta -143.8$ ppm ($J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 711.6$ Hz, PF_6^- , Integral 31) und ein Singulett bei 29.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 62$ Hz, Integral 41) ppm zu beobachten, welche dem Triorganostannylumhexafluorophosphat $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{-2,5-}\{\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-Pr})_2\}_2]\text{PF}_6$ zugeordnet werden. Zudem weist das Spektrum noch drei weitere Signale geringerer Intensität bei δ 20.0, 21.9, und 22.7 (Gesamtintegral 28) auf. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Probe zeigt ein Triplett bei $\delta -156$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) 60$ Hz, Integral 63) und bestätigt die Bildung von $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{-2,5-}\{\text{P}(\text{O})(\text{O-}i\text{-Pr})_2\}_2]\text{PF}_6$. Auch im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden weitere Resonanzen geringerer Intensität bei $\delta -121$ (Integral 14) und $\delta -136$ (Integral 23) beobachtet. Versuche, das gebildete Organostannylumsalz zu isolieren, misslingen jedoch.

Wird in analoger Reaktionsführung zur Synthese von **20** Ferrocenyldiphosphansulfid **19** mit $t\text{BuLi}$ umgesetzt, erfolgt die Lithiierung überraschenderweise nicht in Cp -2-Position sondern in Cp -4-Position. Anschließende Zugabe von SnMe_3Cl zur lithiierten Spezies liefert $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnMe}_3\text{-2,4-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ (**22**) als gelben Feststoff (Schema 10).



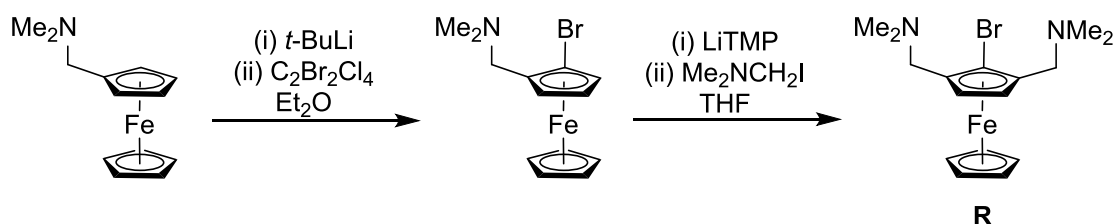
Schema 10: Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnMe}_3\text{-2,4-}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ (**22**).

Verbindung **22** weist eine schlechte Löslichkeit in THF, MeCN, CH₂Cl₂ und CHCl₃ und ist unlöslich in Aceton, Et₂O, Toluol und *n*-Hexan. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln blieben Versuche zur Züchtung von Einkristallen erfolglos. Ein ³¹P-NMR-Spektrum von **22** in CDCl₃ zeigt zwei Singulets gleicher Intensität bei δ 39.5 ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 87.1$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 11.7$ Hz) und 42.1 ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 82.2$ Hz). Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei δ -14 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 375$ Hz, $\nu_{1/2}$ 15 Hz) beobachtet. Verbindung **19** ist zudem sehr reaktionsträge gegenüber starken Basen. Unter Verwendung von LTMP, LDA, LHMDS oder *n*-Buli wurde auch bei langer Reaktionszeit (bis zu 10 d) und vergleichsweise hoher Temperatur (RT) keine Reaktion beobachtet. Auf Grund der zusätzlich festgestellten sehr schlechten Löslichkeit wurde die Folgechemie dieses potentiell S,C,S-koordinierenden Zangenproliganden nicht weiter untersucht.

Abschließend ist festzuhalten, dass die vorgestellten phosphorsubstituierten Zangenproliganden auf Grund der (i) zeitaufwendigen und nicht-skalierbaren Synthese der Ausgangsverbindung **M**, (ii) der latenten Instabilität analoger Organozinniodidderivate, (iii) der vergleichsweise schlechten bzw. unselektiven Metallierung und (iv) der geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, zur Stabilisierung intramolekular koordinierter Organoelementverbindungen tendenziell ungeeignet bzw. deutlich weniger effizient als ihre arylsubstituierten Analoga sind.

3.2.2 Organozinnverbindungen des „Butler“-Zangenproliganden η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-Br-2,5-(CH₂NMe₂)₂

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde ist das am Beispiel des Ferrocenylsilans **C** gezeigte und von BUTLER erstmalig dargestellte 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R**) eines der ersten Beispiele potentiell intramolekular koordinierender Zangenproliganden auf dem Gebiet der Ferrocenchemie. Unter Vernachlässigung von **C** sind Applikationen dieses Proliganden bislang jedoch nicht beschrieben, obwohl bereits VAN KOTEN^[31] und nachfolgend JAMBOR^[32] die Anwendung von isostrukturellen, dimethylaminomethyl-substituierten Aromaten an der Darstellung von intramolekular koordinierten Organoelementverbindungen demonstrierten. Des Weiteren ist **R** als Baustein insofern von Interesse, als das (im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten P=O- bzw. P=S-funktionalisierten Ferrocenen) diese Verbindung synthetisch leicht zugänglich ist (Schema 11).



Schema 11: Darstellung von 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R**).

Im ersten Schritt erfolgt durch Metallierung von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen mittels *t*-Buli und anschließender Zugabe von 1,2-Dibromtetrachlorethan die Einführung des Brom-Substituenten in 2-Position. Im nachfolgenden Schritt wird unter Verwendung von LiTMP und *N,N*-Dimethylmethylenammoniumiodid die zweite Dimethylaminomethyl-Funktion in 3-Position generiert. Obwohl die NMR-spektroskopischen Daten von **R** in diesem Zusammenhang dokumentiert sind, ist die entsprechende Kristallstruktur unbekannt. Durch Lagerung des Ferrocenylamins unter nicht inerten Bedingungen wird die Bildung von braunen, nadelförmigen Kristallen beobachtet, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Molekülstruktur des Aquasolvats **R**·2H₂O ist in Abbildung 4 bzw. 4a dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

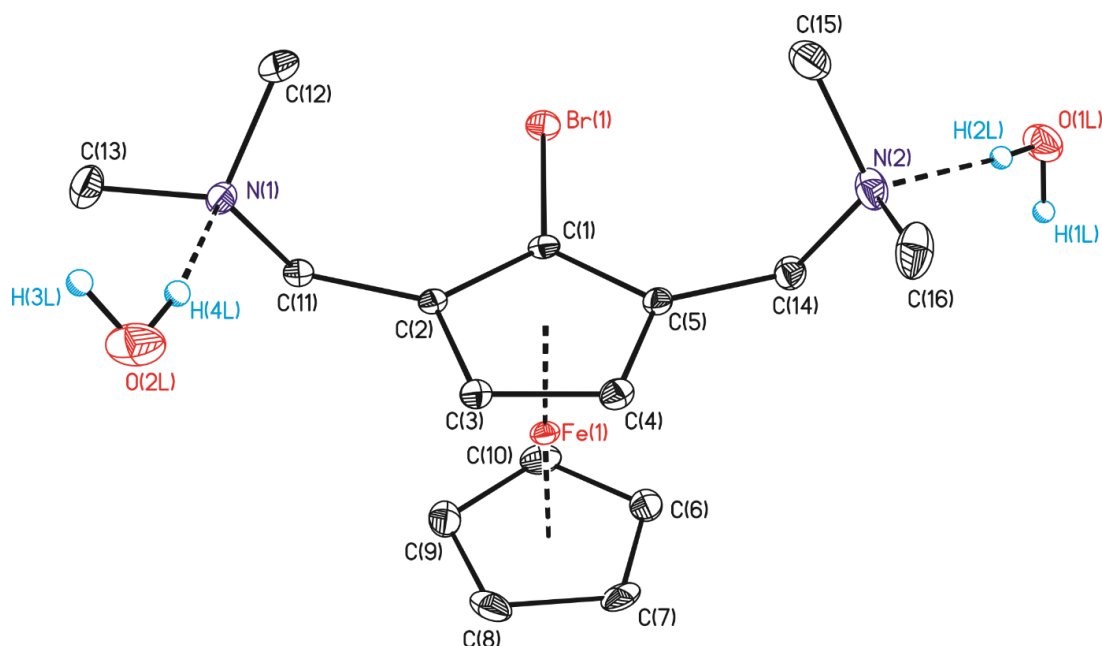


Abbildung 4: Molekülstruktur (SHELXTL) von 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R** · 2 H₂O). Die H-Atome (außer H₂O) sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–C(13) 1.458(5), N(1)–C(12) 1.462(5), N(1)–C(11) 1.467(4), N(2)–C(16) 1.453(6), N(2)–C(14) 1.467(5), N(2)–C(15) 1.471(5), O(1L)–H(1L)···O(2L)#1 2.829(4), O(1L)–H(2L)···N(2) 2.847(4), O(2L)–H(3L)···O(1L)#2 2.844(5), O(2L)–H(4L)···N(1) 2.879(5); C(13)–N(1)–C(12) 110.4(3), C(13)–N(1)–C(11) 109.8(3), C(12)–N(1)–C(11) 110.9(3), C(16)–N(2)–C(14) 112.7(3), C(16)–N(2)–C(15) 111.0(4), C(14)–N(2)–C(15) 112.0(3), O(1L)–H(1L)···O(2L)#1 171(4), O(1L)–H(2L)···N(2) 173(5), O(2L)–H(3L)···O(1L)#2 176(5), O(2L)–H(4L)···N(1) 161(4).

Die Verbindung **R** kristallisiert als Aqua-Komplex in der orthorhombischen Raumgruppe Pna2₁ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Stickstoffatome N(1) und N(2) weisen tetraedrische Umgebungen auf mit Winkeln zwischen 109.8(3)° [C(13)–N(1)–C(11)] und 112.7(3)° [C(16)–N(2)–C(14)].

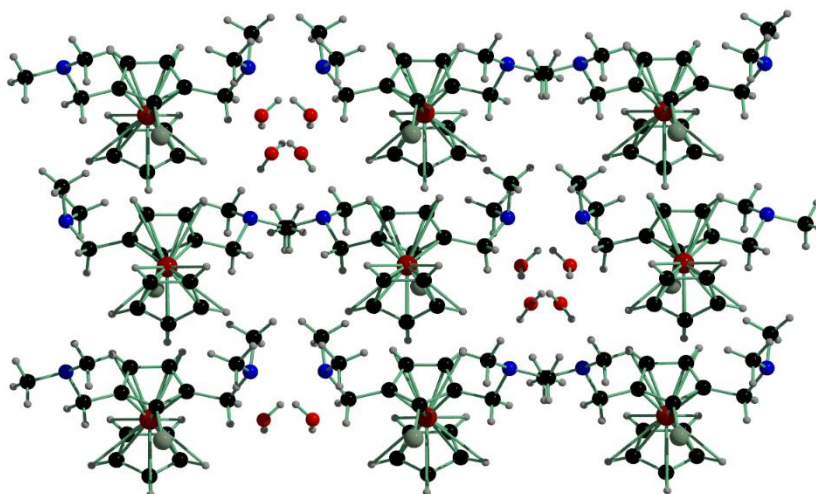
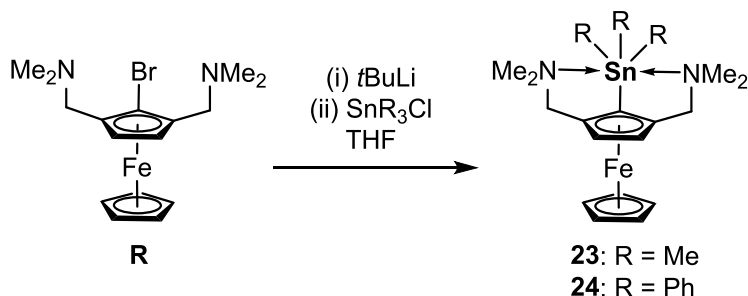


Abbildung 4a: Supramolekulare Struktur (DIAMOND) von 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R**: 2 H₂O).

Zudem bildet **R** Wasserstoffbrückenbindungen zum Kristallwasser aus [d(D⋯A): O(1L)–H(1L)⋯O(2L)#1 2.829(4), O(1L)–H(2L)⋯N(2) 2.847(4), O(2L)–H(3L)⋯O(1L)#2 2.844(5), O(2L)–H(4L)⋯N(1) 2.879(5)].

3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Tetraorganostannane LSnMe₃ (**23**) und LSnPh₃ (**24**)

Die Umsetzung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-Br-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**R**) in THF mit *t*-BuLi und anschließende Zugabe von SnR₃Cl (R = Me, Ph) erlaubt die Isolierung der Tetraorganozinnverbindungen **23** bzw. **24** in guten Ausbeuten (Schema 12).



Schema 12: Reaktionsschema zur Darstellung von **23** und **24**.

Diese Verbindungen sind gelbe Feststoffe und zeigen eine gute Löslichkeit in CH₂Cl₂, CHCl₃, Et₂O, THF, MeCN, Toluol und *iso*-Hexan. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle

wurden aus CH_2Cl_2 erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 5 und 6 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

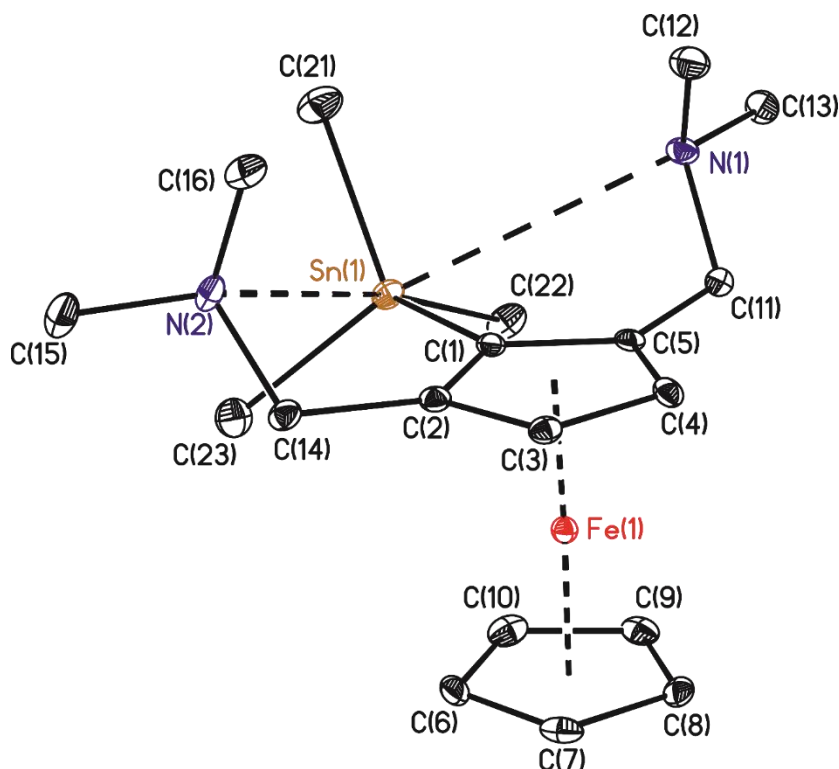
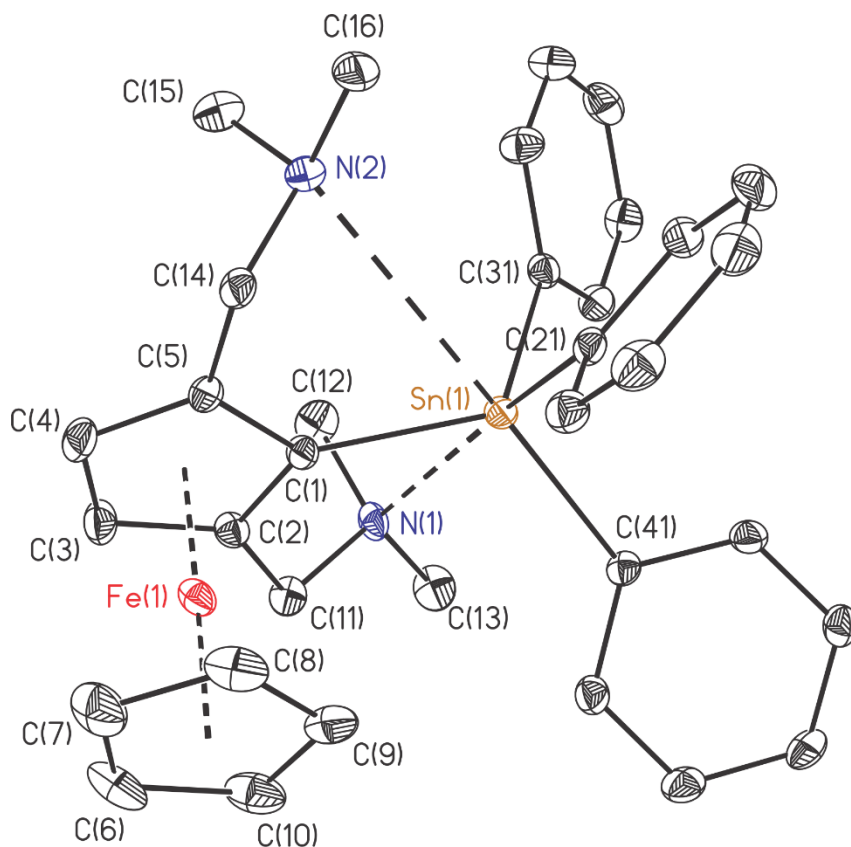


Abbildung 5:
Molekülstruktur
(SHELXTL) von η^5 -
 $\text{CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnMe}_3\text{-2,5-}$
 $(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**23**). Die H-
Atome sind nicht
dargestellt. Die
thermischen
Schwungungsellipsoide
entsprechen 30%.

Abbildung 6:
Molekülstruktur
(SHELXTL) von η^5 -
 $\text{CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-}$
 $2,5\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**24**). Die
H-Atome sind nicht
dargestellt. Die
thermischen
Schwungungsellipsoide
entsprechen 30%.



Sowohl **23** als auch **24** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit je zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Zinnatome in beiden Verbindungen sind [4+2]-koordiniert und weisen verzerrt tetraedrische Umgebungen auf. Die generelle Geometrie ist vergleichbar mit bereits dargestellten [4+2]-koordinierten Tetraorganozinnverbindungen, wie beispielsweise [2,6-(CH₂NMe₂)₂-C₆H₃]-1-SnPh₃.^[33,34] Die Sn–N Abstände von 3.529(1) Å/3.306(1) Å (**23**) und 3.237(4) Å/3.440(4) Å (**24**) sind länger als die Abstände der arylsubstituierten Verbindung [3.079(2) Å/3.165(2) Å]^[34], aber kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Zinn und Stickstoff (3.72 Å^[29]/ 4.08 Å^[30]). Die N→Sn-Wechselwirkungen in den genannten Verbindungen sind hauptsächlich elektrostatischer Natur.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23** und **24**.

	23	24
Sn(1)–C(1)	2.135(2)	2.115(5)
Sn(1)–N(1)	3.529(9)	3.237(4)
Sn(1)–N(2)	3.306(1)	3.440(4)
C(1)–Sn(1)–C(21)	112.36(1)	112.00(2)
C(1)–Sn(1)–C(22)/C(31)	108.68(1)	114.60(1)
C(1)–Sn(1)–C(23)/C(41)	110.62(1)	117.40(2)
N(1)–Sn(1)–N(2)	106.88(2)	112.14(8)

Die in CDCl₃ gemessenen ¹H-NMR-Spektren der Organozinn-derivate **23** und **24** weisen für *ortho*-substituierte Dimethylaminomethylferrocenverbindungen typische Signalsätze auf und stimmen im Wesentlichen mit denen der Ausgangsverbindung **R** überein. Interessanterweise übt jedoch die Organozinn(IV)-Funktion einen entscheidenden Einfluss auf den Spintyp der Methylenprotonen aus (Abbildung 7).

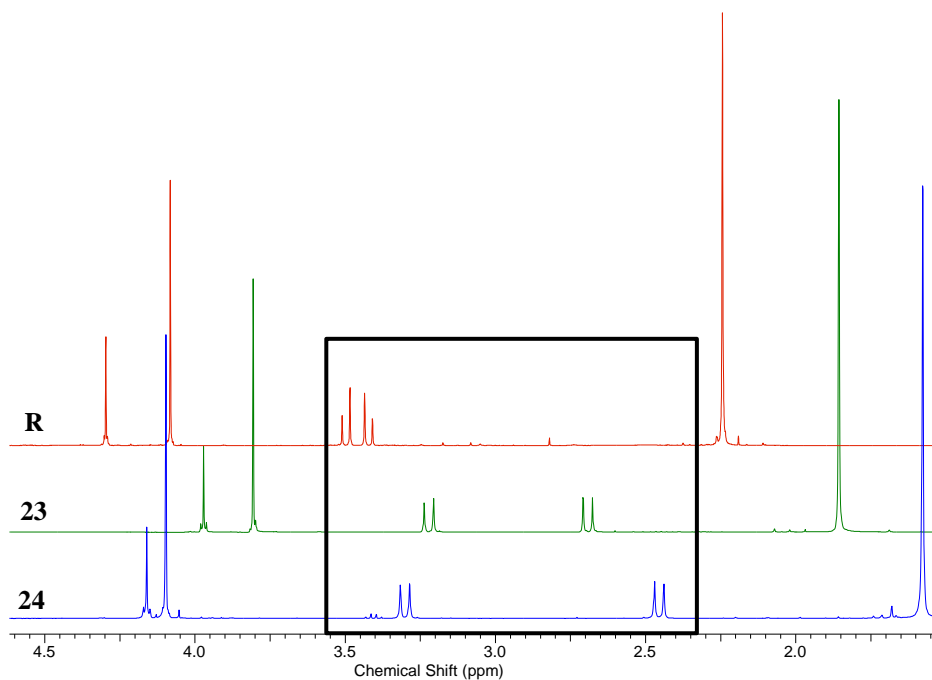


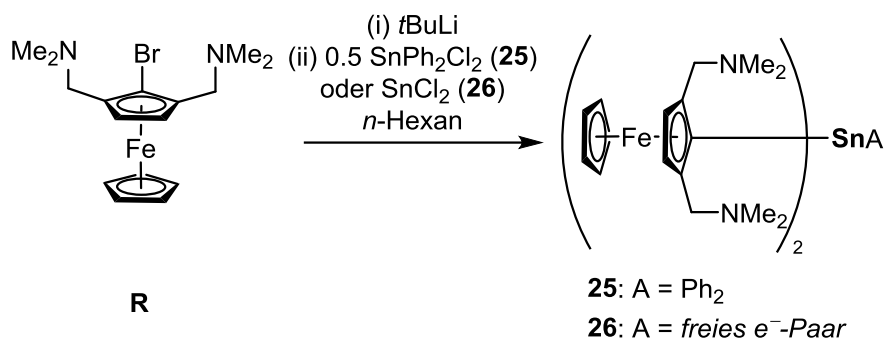
Abbildung 7: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **R**, **23** und **24** (CDCl_3). Die Aufspaltungsmuster der CH_2NMe_2 -Protonen sind mit einem schwarzen Kasten umrandet.

Die magnetisch nicht äquivalenten, diastereotopen Methylenprotonen sind im Falle der Ausgangsverbindung **R** als AB-Spinsystem („ $-\text{CH}_{\text{A,B}}$ “) aufgespalten. Durch Einführung eines Organozinnsubstituenten in *ortho*-Position zur CH_2NMe_2 -Funktion nimmt der Abstand der chemischen Verschiebungen für $-\text{CH}_{\text{A,X}}$ - zu und das Aufspaltungsmuster vereinfacht sich zu einem Spinsystem 1. Ordnung (AX-Spinsystem). In den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **23** und **24** werden erwartungsgemäß Singulettts bei $\delta -24$ (**23**) und -131 (**24**) beobachtet, wobei für **23** gut aufgelöste Kohlenstoff-Satelliten auftreten ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_i) = 366$ Hz). Die entsprechenden ESI Massenspektren weisen für **23** drei Massecluster bei m/z 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 449 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ und 420 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ und für **24** zwei Massecluster bei m/z 606 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ und 573 $[\text{M}-\text{Ph}]^+$ auf.

3.2.2.2 Synthese, Struktur und Reaktivität des Diphenyldiorganostannans L_2SnPh_2 (**25**) und des Diorganostannylen L_2Sn (**26**)

Wird in analoger Reaktionsführung zur Darstellung von **23** und **24** nach der Lithiierung von **R** ein halbes Äquivalent eines (Organo-)Zinndihalogenids als Abfangreagenz eingesetzt, so erhält man Bisferrocenylzinnverbindungen des Typs L_2SnA mit $\text{A} = \text{Ph}_2$ (**25**) bzw. $\text{A} =$ freies

Elektronenpaar (**26**) (Schema 13). Beide Verbindungen zeigen eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Et₂O, THF, Toluol, *n*-Hexan, CH₂Cl₂ und CHCl₃.



Schema 13: Darstellung des Diphenyldiorganostannans **25** und des Diorganostannylen **26**.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung der entsprechenden Lösungen aus CH₂Cl₂ (**25**) bzw. *n*-Hexan (**26**) bei -30 °C erhalten. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in den Abbildungen 8 und 9 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

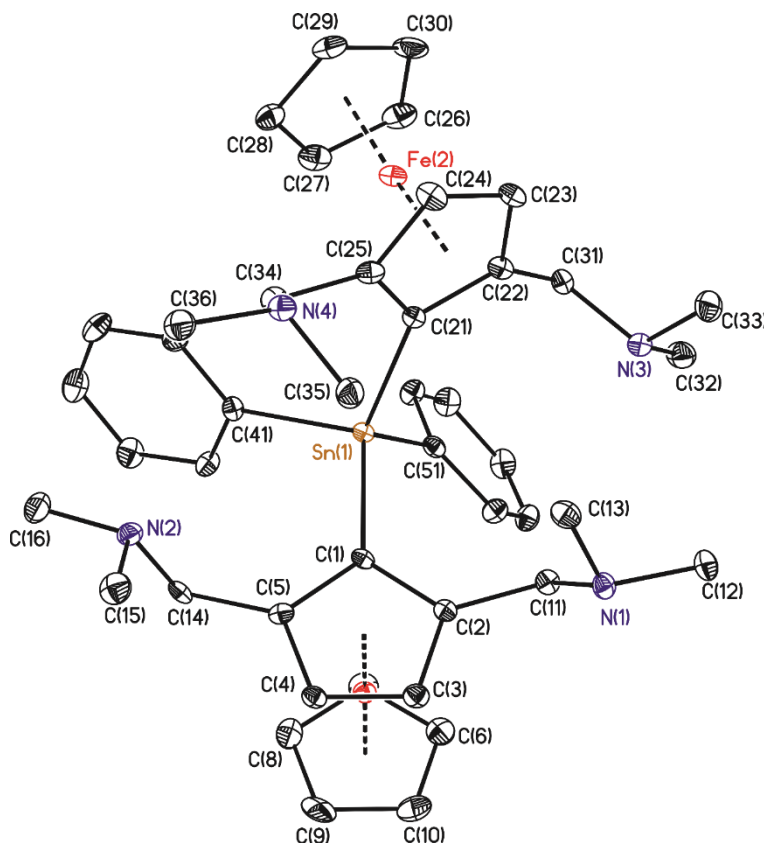


Abbildung 8: Molekülstruktur (SHELXTL) von [η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1,3-(CH₂NMe₂)₂]₂SnPh₂ (**25**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Die Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom weist eine tetraedrische Umgebung auf mit Bindungswinkeln im Bereich von $99.04(13)^\circ$ (C(51)–Sn(1)–C(41)) bis $112.66(12)^\circ$ (C(21)–Sn(1)–C(41)). Im Festkörper wird keine intramolekulare N→Sn-Koordination festgestellt, was möglicherweise auf den sterischen Einfluss der Phenyl- und Ferrocenylsubstituenten zurückzuführen ist. Gestützt wird diese Annahme durch die gefundenen Sn–N-Abstände (s. Tabelle 2), welche allesamt länger als die Summe der van der Waals Radien der involvierten Atome ($3.72 \text{ \AA}^{[29]}/ 4.08 \text{ \AA}^{[30]}$) sind. Das $^{119}\text{Sn-NMR}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum einer Probe von **25** in CDCl_3 zeigt ein Singulett bei $\delta -112 \text{ ppm}$. Das entsprechende ESI Massenspektrum im positiven Modus weist fünf Massecluster bei m/z 872 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 828 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$, 785 $[\text{M}-2\text{NMe}_2]^+$, 742 $[\text{M}-3\text{NMe}_2]^+$ und 699 $[\text{M}-4\text{NMe}_2]^+$ auf und deutet auf einen sukzessiven Verlust der Aminomethylfunktionen unter ESI-Bedingungen hin.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **25** und **26**.

	25	26
Sn(1)–N(1)	4.784(8)	4.346(5)
Sn(1)–N(2)	4.237(7)	4.014(2)
Sn(1)–N(3)	4.261(1)	2.387(2)
Sn(1)–N(4)	4.816(1)	4.442(1)
Sn(1)–C(1)	2.142(3)	2.198(3)
Sn(1)–C(21)	2.147(2)	2.186(3)
Sn(1)–C(41)	2.150(3)	-
Sn(1)–C(51)	2.148(3)	-
C(1)–Sn(1)–C(21)	110.83(1)	102.78(9)
C(1)–Sn(1)–C(41)	109.80(1)	-
C(1)–Sn(1)–C(51)	112.02(1)	-
C(21)–Sn(1)–C(41)	112.66(1)	-
C(21)–Sn(1)–C(51)	112.00(1)	-
C(41)–Sn(1)–C(51)	99.04(1)	-
C(1)–Sn(1)–N(3)	-	91.93(8)
C(21)–Sn(1)–N(3)	-	77.75(8)

Das Diorganostannylen **26** wird als rotes, kristallines Material isoliert und kristallisiert in der monoklinen Gruppe $P12_1/n1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom weist

eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Die Abweichung von der idealen Tetraeder-Geometrie spiegelt sich insbesondere in den C(1)–Sn(1)–N(3), C(1)–Sn(1)–N(3) und C(21)–Sn(1)–C(1) Winkeln von $91.93(8)^\circ$, $77.75(8)$ und $102.78(9)^\circ$ wieder. Der im Festkörper gefundene Sn(1)–N(3) Abstand von $2.387(2)$ Å ist nur etwas länger als die Summe der Kovalenzradien von Zinn- und Stickstoffatomen hin (2.11 Å^[35]) und weist auf eine starke N→Sn-Koordination hin. Zudem ist der Sn(1)–N(3) Abstand in **26** signifikant kürzer als beispielsweise in dem von JACOB publizierte Diorganostannylen (η^5 -CpFe η^5 -C₅H₄-CH₂NMe₂)₂Sn (Sn(1)–N(1) $2.585(2)$ Å, Sn(1)–N(2) $2.624(2)$ Å).^[36]

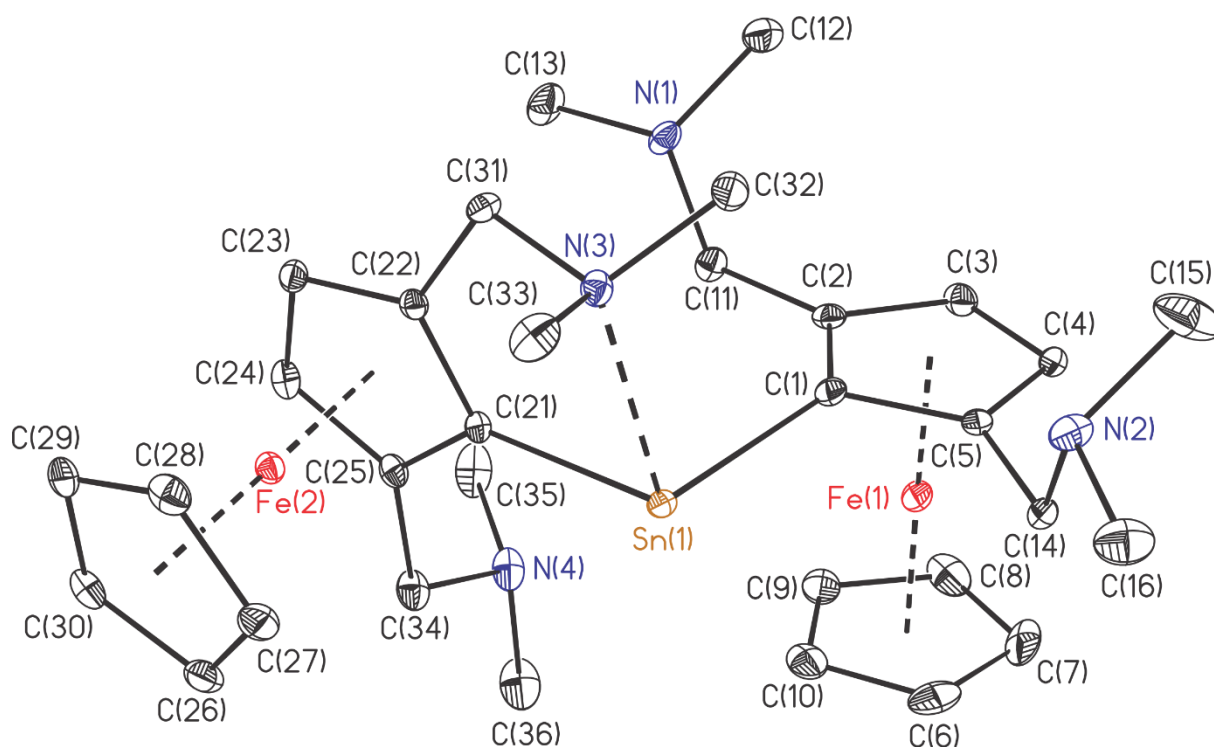
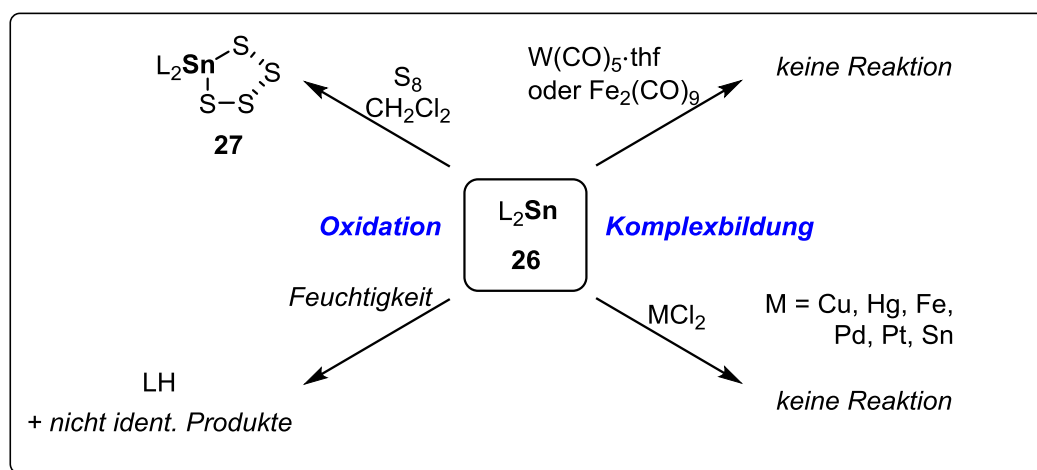


Abbildung 9: Molekülstruktur (SHELXTL) von $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2\text{Sn}$ (**26**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 weist ein Singulett bei $\delta -192$ und vier zusätzliche Resonanzen geringerer Intensität bei $\delta -219$, -154 , -148 und -138 auf, welche nicht zugeordnet werden. Im ESI Massenspektrum (positiver Modus) werden zwei Massecluster bei m/z 718 $[\text{M}+\text{H}]^+$ und 674 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ beobachtet.

Verbindung **26** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wird deshalb unter inerten Bedingungen aufbewahrt. Bei Lagerung unter einer Argon-Atmosphäre ist **26** stabil; das ^1H - bzw. ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer in C_6D_6 gelösten und abgeschmolzenen Probe von **26** zeigt auch nach Monaten keine zusätzlichen oder fehlenden Signalsätze. Strukturell kann **26** als Carben-analoges Stannylen interpretiert werden.^[37] Es ist durch quantenchemische

Betrachtungen bekannt, dass in den schweren Homologen des Kohlenstoffs die Hybridisierung aus energetischen und symmetrischen Aspekten der beteiligten Orbitale ungünstig ist, weshalb Silylene (Si), Stannylene (Sn) und Plumbylene (Pb) im Singulettzustand vorliegen.^[38] Konsequenterweise besitzt das in diesem Zusammenhang relevante Stannylene ein freies Elektronenpaar, was zur Bildung von Übergangsmetallkomplexen ausgenutzt werden kann,^[39] und ein freies p-Orbital. Auf Grund dessen liegt es nahe, die Reaktivität von **26** gegenüber verschiedener Übergangsmetallsalzen bzw. -komplexen zu untersuchen. Die in diesem Rahmen untersuchte Reaktivität von **26** ist in Schema 14 zusammengefasst. Experimente zum Komplexverhalten von **26** zeigen, dass unter den in diesen Rahmen gewählten Bedingungen Verbindung **26** keine Reaktion gegenüber FeCl₂, CuCl₂, PdCl₂, PtCl₂, HgCl₂ und SnCl₂ zeigt. In allen Fällen wird im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆) der entsprechenden Reaktionslösung ein dem Edukt zugeordnetes Singulett bei δ –192 ppm beobachtet. Röntgenkristallographische Untersuchungen von etwaig aus Toluol bzw. MeCN erhaltenen Kristallen bestätigen ebenfalls den Verbleib der Ausgangsverbindung. Auch die Umsetzung mit frisch hergestelltem W(CO)₅·thf bzw. Fe₂(CO)₉ führt zu keiner Komplexbildung. Im Falle der Reaktion mit W(CO)₅·thf sind im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Signale mit charakteristischen ¹⁸³W-Satelliten ersichtlich. Aus THF erhaltene Kristalle wurden als W(CO)₆ identifiziert.



Schema 14: Reaktivität des Diorganostannylens **26**.

Wird Verbindung **26** länger als etwa 15 Minuten der Luft(-Feuchtigkeit) ausgesetzt, ist ein Farbwechsel von intensiv rot nach dunkelbraun zu beobachten und es kommt zur Bildung eines beigen Feststoffs, welcher unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Das ¹H-NMR-Spektrum des braunen, löslichen Rückstands in CDCl₃ deutet auf die Bildung des protonierten Proliganden LH hin. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe weist zudem kein Signal

auf. Dieser Befund tritt auch bei direkter Zugabe von Wasser oder MeOH zu einer in THF gelösten Probe von **26** auf. Wird hingegen zu einer Lösung von **26** in CH_2Cl_2 elementarer Schwefel gegeben, so wird das Tetrathiozinnolan **27** als luftstabiler, orangefarbener Feststoff erhalten (Schema 14). Verbindung **27** zeigt eine gute Löslichkeit in THF, CH_2Cl_2 , MeCN, Dioxan, DMF und MeOH, ist aber unlöslich in Toluol, Et_2O und *iso*-Hexan. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus THF und CH_2Cl_2 erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

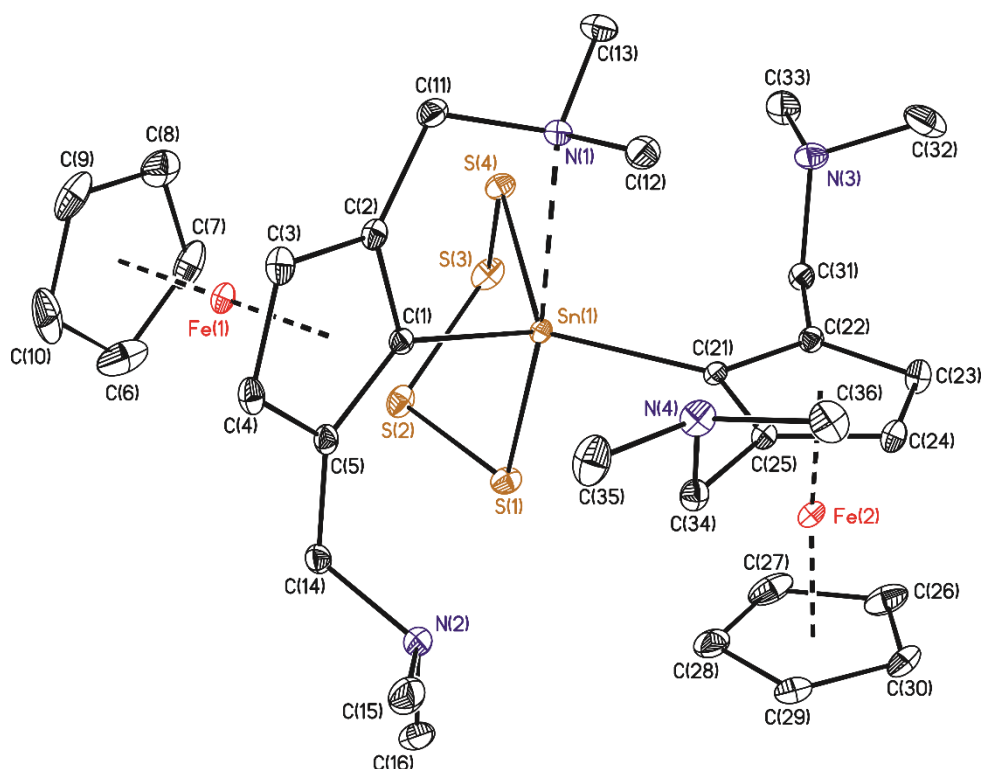


Abbildung 10: Molekülstruktur (SHELXTL) von $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2\text{SnS}_4$ (**27**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–N(1) 2.635(2), Sn(1)–N(2) 4.056(2), Sn(1)–N(3) 4.083(3), Sn(1)–N(4) 4.474(3), Sn(1)–C(1) 2.117(3), Sn(1)–C(21) 2.135(3), Sn(1)–S(4) 2.4759(7), Sn(1)–S(1) 2.5150(7), S(1)–S(2) 2.0499(10), S(2)–S(3) 2.0427(12), S(3)–S(4) 2.0595(11); C(1)–Sn(1)–C(21) 119.37(10), C(1)–Sn(1)–S(4) 110.06(7), C(21)–Sn(1)–S(4) 122.08(7), C(1)–Sn(1)–S(1) 106.64(8), C(21)–Sn(1)–S(1) 100.08(7), S(4)–Sn(1)–S(1) 92.54(3), S(2)–S(1)–Sn(1) 99.75(4), S(3)–S(2)–S(1) 99.75(5), S(2)–S(3)–S(4) 102.58(4), S(3)–S(4)–Sn(1) 103.61(4).

In der Zinnverbindung **27** liegt das Sn(1)-Atom pentakoordiniert vor und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf, in der das Schwefelatom S(1) und das Stickstoffatom N(1) die axialen Positionen besetzen und die äquatorialen Positionen von den Kohlenstoffatomen C(1) und C(21) und dem Schwefelatom S(4) besetzt werden. Der Sn(1)–

N(1) Abstand von 2.635(2) Å ist kürzer als in LSnPh_3 (**24**) (Sn–N: 3.237(4) Å/3.440(4) Å). Demzufolge ist die intramolekulare N→Sn-Koordination im Thiostannolan **27** deutlich intensiver ausgeprägt. Die übrigen Sn–N Abstände liegen im Bereich von 4.056(2) Å bis 4.474(3) Å. Die Stickstoffatome N(2), N(3) und N(4) sind somit nicht in die Koordinationsgeometrie des Zinnzentrums involviert. Die Sn(1)–S(1)- und Sn(1)–S(4)-Abstände von 2.515(7) Å und 2.476(7) Å sind nicht äquivalent und vergleichbar mit denen die für 5-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-5-{2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl}-1,2,3,4,5-tetrathia-stannolan [2.438(3) Å/2.481(2) Å]^[40] gefunden wurden. Die S–S Abstände liegen zwischen 2.0427(12) Å und 2.0595(11) Å und sind von vergleichbarer Länge wie im orthorhombischen Allotrop des Schwefels, S₈ (2.047 Å).^[41] Die chemische Äquivalenz der nichtkoordinierenden -CH₂NMe₂-Substituenten in **27** spiegelt sich auch in den im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten Signalsätzen wieder (Abbildung 11).

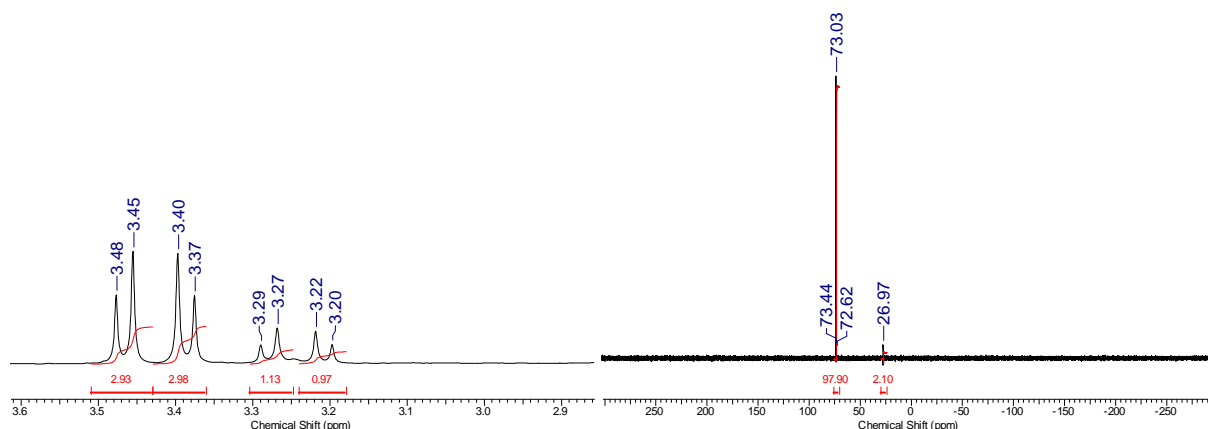
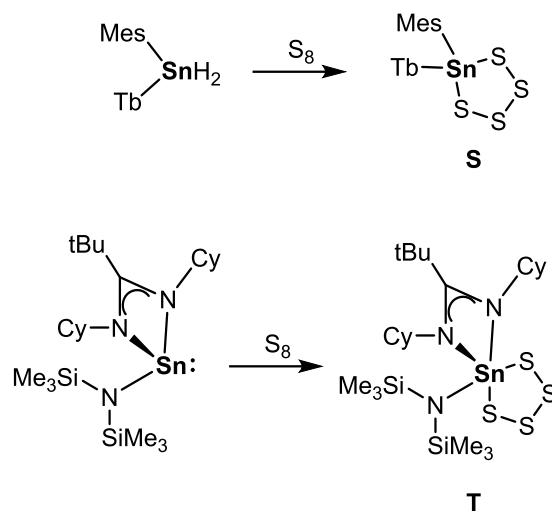


Abbildung 11: Ausschnitt der NMR-Spektren (CDCl_3) des Thiastannolans **27** (links: ¹H-NMR; rechts: ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR).

Die Methylenprotonen der nicht in die Koordination involvierten Aminomethylgruppen von N(2), N(3) und N(4) werden dem AB-Signalsatz bei δ 3.39 und 3.47 ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.9$ Hz) zugewiesen. Die Methylenprotonen der intramolekular koordinierenden Aminfunktion des N(1) Stickstoffs erscheinen dazu im vergleichsweise hohen Feld bei δ 3.21 und 3.28 ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.9$ Hz). Analog wird im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe für **27** ein Singulett bei δ +73 beobachtet, welches von Kohlenstoff-Satelliten flankiert wird ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 184$ Hz). Zudem weist das Spektrum ein Singulett geringerer Intensität bei δ +27 (Integral 2) auf, welches nicht zugeordnet wurde. Die N→Sn-Koordination ist somit sowohl im Festkörper als auch in Lösung nachweisbar.

Interessanterweise wird **27** auch dann ausschließlich isoliert, wenn äquimolare Mengen an Schwefel zu L_2Sn (**26**) hinzugegeben. Selbst bei Mengen von weniger als 0.5 Äq wird nur L_2SnS_4 erhalten, weshalb das gezeigte Tetrathia-stannolan **27** ein thermodynamisches Minimum

der Oxidationsreaktion darstellt und das bei Zugabe von äquimolaren Mengen erwartete $(L_2Sn)_2S_2$ Dimer nicht gebildet werden kann. Die Organozinnverbindung **27** ist der strukturell bekannten Verbindungsklasse der 1,2,3,4,5-Tetrathiametallolane zuzuordnen.^[42] Die Synthese und Struktur der beiden weiteren bekannten Vertreter dieses Strukturtyps sind in Schema 15 dargestellt.

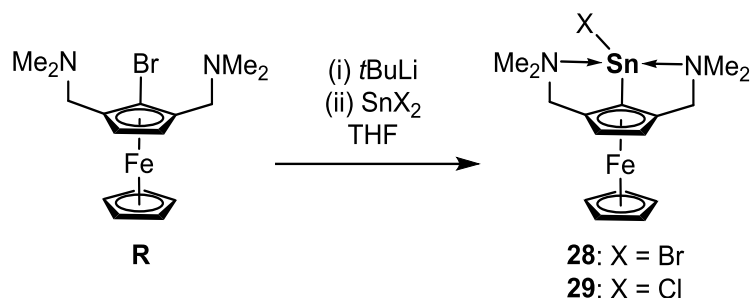


Schema 15: Darstellung der Stannolane **S** und **T**.

OKAZAKI und Mitarbeiter stellten das erste vollständig charakterisierte Tetrathiaorganotin **S** ausgehend vom analogen Diarylzinnhydrid dar.^[40,43] Die Arbeitsgruppe von RICHESON nutzte das Alkylamidinatoamidostannolen als Ausgangsreagenz und oxidierte dieses nachfolgend mit elementarem Schwefel zum analogen Alkylamidinatoamidotetrathiaorganotin **T**.^[44] In beiden Beispielen wird von einer deutlich bevorzugten Bildung der cyclischen Stannolan-Derivate gegenüber den ebenfalls denkbaren Disulfidostannanen berichtet mit der Begründung, dass durch die sterische Abschirmung des reaktiven Zinnzentrums die eigentlich thermodynamisch bevorzugte Ausbildung des Disulfidostannans verhindert wird. Die im Rahmen der Darstellung von Verbindung **27** gemachten Beobachtungen stützen diese Aussage.

3.2.2.3 Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Organozinn(II)-halogeniden des Typs $LSnX$ ($X = Br, Cl$)

Wird ähnlich zur Darstellung von **23** und **24**, nach Lithiierung von **R** das entstandene Reaktionsgemisch zu einer Suspension aus Zinn(II)bromid bzw. -chlorid in Et_2O gegeben, so sind die entsprechenden heteroleptischen Organostannylene **28** und **29** in guten Ausbeuten isolierbar (Schema 16).



Schema 16: Darstellung der Ferrocenylbromo- und chlorostannylene **28** und **29**.

Die Organozinn(II)halogenide **28** und **29** sind seltene Beispiele niedervalenter, ferrocenbasierter Organoelementverbindungen der XIV. Gruppe und zudem die ersten Vertreter des Strukturmotivs FcSn(II)X (Fc = Ferrocen, X = Halogen).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **28** und **29** wurden durch langsames Abkühlen der entsprechenden Et_2O Lösungen erhalten. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt.

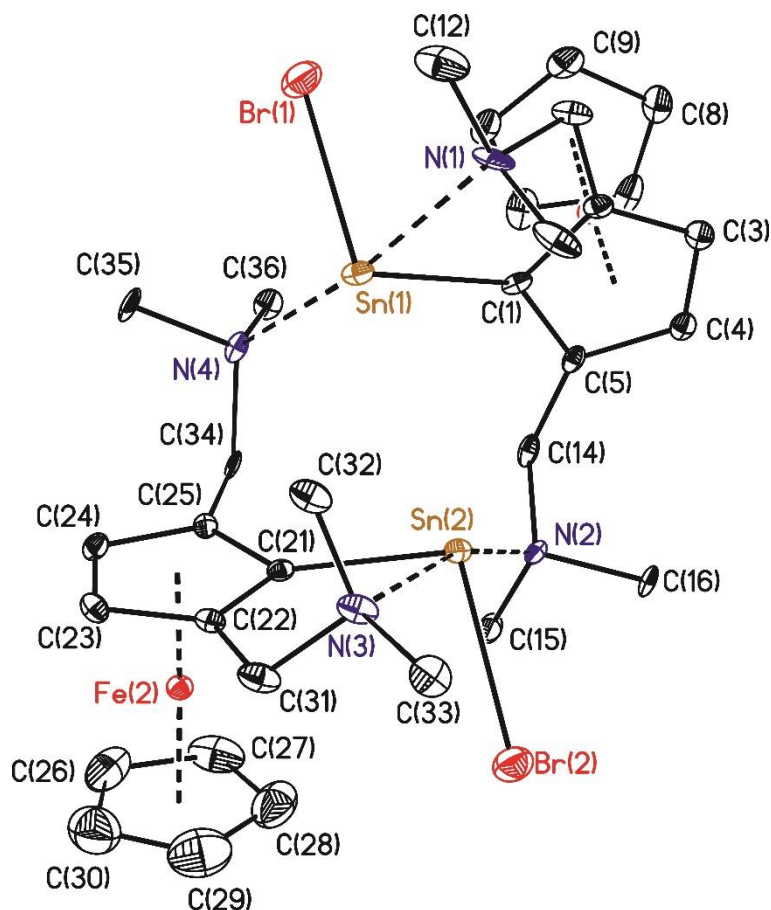


Abbildung 12: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBr-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**28**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

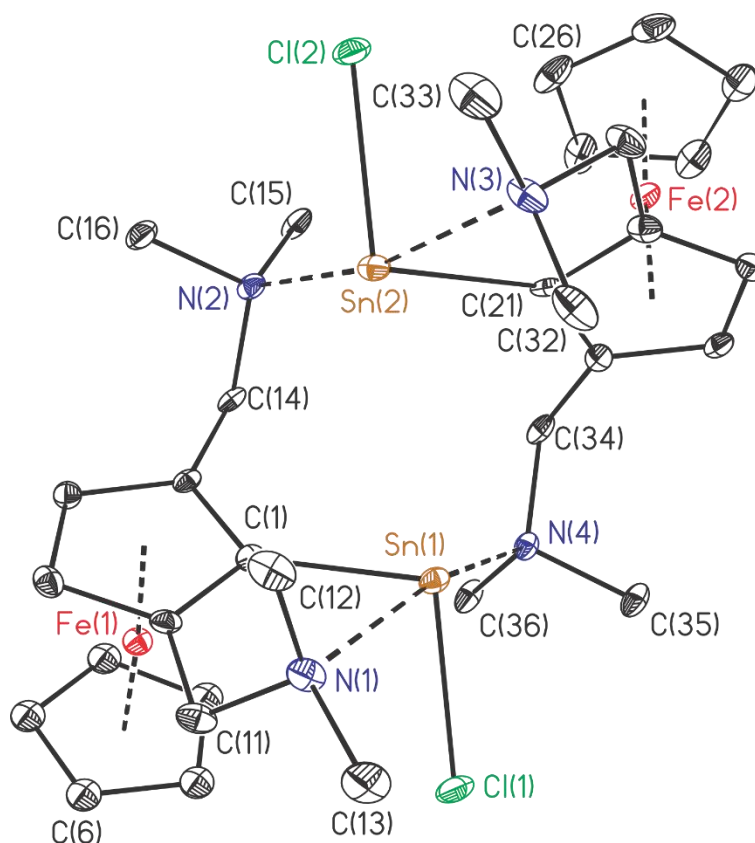


Abbildung 13: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnCl-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**29** · 1/2Et₂O). Das Solvat-Molekül und die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Die Verbindungen **28** und **29** kristallisieren jeweils als Kopf-Schwanz-Dimer in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit jeweils vier Molekülen in der Elementarzelle. Ein strukturell charakteristisches Merkmal beider Verbindungen ist das Vorhandensein von sekundären Sn...Sn-Bindungen, welche mit 3.596(1) (**28**) und 3.611(3) (**29**) Å kürzer als das Doppelte des van der Waals Radius von Zinn sind (4.34 Å,^[29] 4.84 Å^[30]). Diese Beobachtung ist insbesondere für **29** ungewöhnlich. Im Gegensatz zu dem im Arbeitskreis JURKSCHAT gut untersuchten P=O-kordinierten Chlorostannylen [2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂]₂-4-*t*Bu-C₆H₂]SnCl,^[25] welches im Festkörper ausschließlich in monomerer Form vorliegt, wird offensichtlich für das Ferrocenanalogue **29** die dimere Struktur bevorzugt. Erwähnenswert ist zudem die Tatsache, dass sowohl das Bromostannylen [2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂]₂-4-*t*Bu-C₆H₂]SnBr als auch die vergleichbare Ferrocenverbindung **28** eine dimere Struktur aufweisen, jedoch der Sn...Sn Abstand von 3.596(1) Å in **28** signifikant kürzer als im arylbasierten Derivat (3.680(9))^[25] ist.

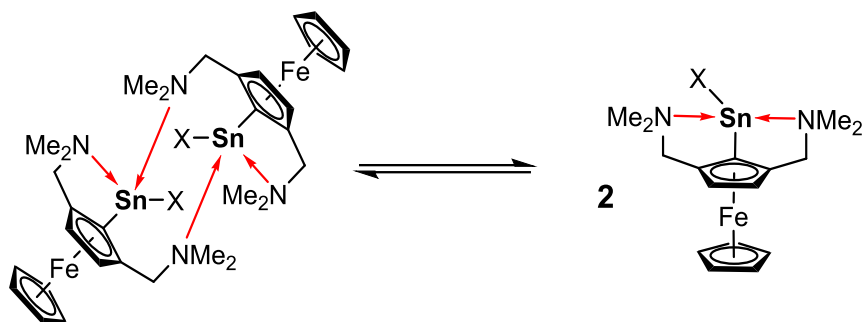
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **28** und **29**.

	28 (X = Br)	29 (X = Cl)		28 (X = Br)	29 (X = Cl)
Sn(1)···Sn(2)	3.596(1)	3.611(7)	C(1)–Sn(1)–X(1)	97.2(2)	97.67(2)
Sn(1)–N(1)	2.505(9)	2.544(6)	C(1)–Sn(1)–N(1)	74.2(2)	74.2(2)
Sn(1)–N(4)	2.699(8)	2.617(5)	X(1)–Sn(1)–N(1)	83.6(2)	82.44(2)
Sn(1)–X(1)	2.641(2)	2.506(2)	C(1)–Sn(1)–N(4)	98.5(3)	99.1(2)
Sn(1)–C(1)	2.220(1)	2.220(7)	N(1)–Sn(1)–N(4)	164.9(3)	162.94(2)
Sn(2)–N(2)	2.655(8)	2.688(5)	C(21)–Sn(2)–N(3)	73.9(3)	74.2(2)
Sn(2)–N(3)	2.561(9)	2.507(6)	C(21)–Sn(2)–X(2)	97.9(3)	96.82(2)
Sn(2)–X(2)	2.647(2)	2.513(2)	N(3)–Sn(2)–X(2)	82.7(2)	83.50(2)
Sn(2)–C(21)	2.216(1)	2.220(7)	C(21)–Sn(2)–N(2)	98.5(2)	98.5(2)
			X(2)–Sn(2)–N(2)	83.58(2)	83.16(1)
			N(2)–Sn(2)–N(3)	163.7(3)	163.94(2)

Das jeweilige Sn(1)-Atom weist in den Organostannylenen **28** und **29** eine *pseudo*-trigonal-bipyramidale Umgebung auf in denen jeweils das C(1) Kohlenstoffatom, das Halogenatom X(1) und das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen und die Stickstoffatome N(1) und N(4) die axialen Positionen besetzen. Die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares wird insbesondere durch die C(1)–Sn(1)–X(1) Bindungswinkel zum Ausdruck gebracht, welche 97.2(2)° (**28**) und 96.82(2)° (**29**) betragen. Der Sn(1)–Br(1) Abstand von 2.641(2) Å in **28** ist vergleichbar mit dem jeweiligen Abstand, welcher für [2,6-{P(O)(OiPr)₂}₂-4-*t*Bu-C₆H₂]₂SnBr (2.6286(3) Å)^[25] gefunden wird. Auf Grund der dimeren Natur ist der Sn(1)–Cl(1) Abstand von 2.506(2) Å in **29** länger als im arylsubstituierten Chlorostannylen [2,6-{P(O)(OiPr)₂}₂-4-*t*Bu-C₆H₂]₂SnCl (2.4708(8) Å)^[25] Die Geometrie des Sn(2)-Atoms ist in beiden Verbindungen vergleichbar mit dem jeweiligen Sn(1)-Atom und wird deshalb nicht detailliert diskutiert.

Bedingt durch die moderate bis schlechte Löslichkeit der Organozinn(II)-Verbindungen **28** und **29** in CD₂Cl₂ und C₆D₆ werden strukturellen Untersuchungen in Lösung mit Hilfe von in THF-d₈ gelösten Proben durchgeführt. Überraschenderweise sind die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten dieser Proben konsistent mit den bereits diskutierten Organozinn(IV)-Verbindungen LSnMe₃ (**23**) und LSnPh₃ (**24**) und bestätigen die chemische und magnetische Äquivalenz der intramolekular koordinierenden Dimethylaminomethyl-Substituenten. So werden beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum der gemessenen Proben je zwei AB-Signalsätze (-CH₂-) eine Singulett (-CH₃) beobachtet. Dieser Befund steht im Widerspruch mit den im

Festkörper gefundenen dimeren Strukturen dieser Verbindungen, in den *inter-* und *intramolekulare* N→Sn-Wechselwirkungen vorliegen, weshalb in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedliche Signalsätze für die involvierten Donorfunktionen zu erwarten sind. Ein weiterer überraschender Aspekt ist die Tatsache, dass in den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Stannylene **28** und **29** in THF- d_8 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) im Verschiebungsbereich von +1500 bis -1500 ppm keine Signale beobachtet werden. Ein Grund für diese NMR-spektroskopischen Befunde könnten etwaig in Lösung ablaufende dynamische Prozesse sein, welche auf der entsprechenden NMR-Zeitskala nicht abgebildet werden. Denkbar ist zum Beispiel ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht dieses Strukturtyps in Lösung (Schema 17), in denen die Temperaturkonstante dieses Prozesses sehr hoch ist, sodass der Austausch sehr schnell abläuft und somit entsprechende ^{119}Sn -Resonanzen im gemessenen NMR-Spektrum nicht aufgelöst werden.



Schema 17: mögliches Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Ferrocenylstannylene **28** ($\text{X} = \text{Br}$) und **29** ($\text{X} = \text{Cl}$) in Lösung; N→Sn-Wechselwirkungen sind aus Übersichtsgründen in rot dargestellt.

Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur dokumentiert. Konkret beobachteten ROESKY und POWER bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Distannynen^[45–47] ebenfalls keine ^{119}Sn -NMR-Verschiebung und begründeten dies mit der hohen magnetischen Anisotropie der Zinnverschiebung, welche durch die chemische Umgebung induziert wird und konsequenter Weise die Intensität der ^{119}Sn -NMR-Resonanz durch die resultierende Linienverbreiterung auf ein „nichtdetektierbares Level“ sinkt.^[46]

In dem ESI Massenspektrum (positiver Modus) von **28** werden zwei Massecluster bei m/z 419 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ und 375 $[\text{M}-\text{Br}-3\text{Me}]^+$ beobachtet. Das ESI Massenspektrum von **29** ist etwas komplexer und weist sechs Massecluster bei m/z 419 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 403 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{Me}]^+$, 375 $[\text{M}-\text{Cl}-3\text{Me}]^+$, 335 $[\text{M}-\text{Cl}-2\text{NMe}_2]^+$, 315 $[\text{M}-\text{Cl}-\text{CH}_2\text{NMe}_2-\text{NMe}_2]^+$ und 297 $[\text{M}-\text{Cl}-3\text{Me}]^+$ auf. Zudem sind in dem Spektrum vier weitere Massecluster geringerer Intensität bei m/z 754, 735, 717 und 674 ersichtlich.

Wie es für niedervalente Zinnverbindungen zu erwarten ist, sind die genannten Organostannylene **28** und **29** luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Zudem sind sie sowohl im gelösten als auch im festen Zustand ebenfalls nicht stabil und können nicht über längere Zeit gelagert werden. Zur Illustration dieses Befundes sind in Abbildung 14 Photographien einer in trockenem THF gelösten Probe von **28** in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

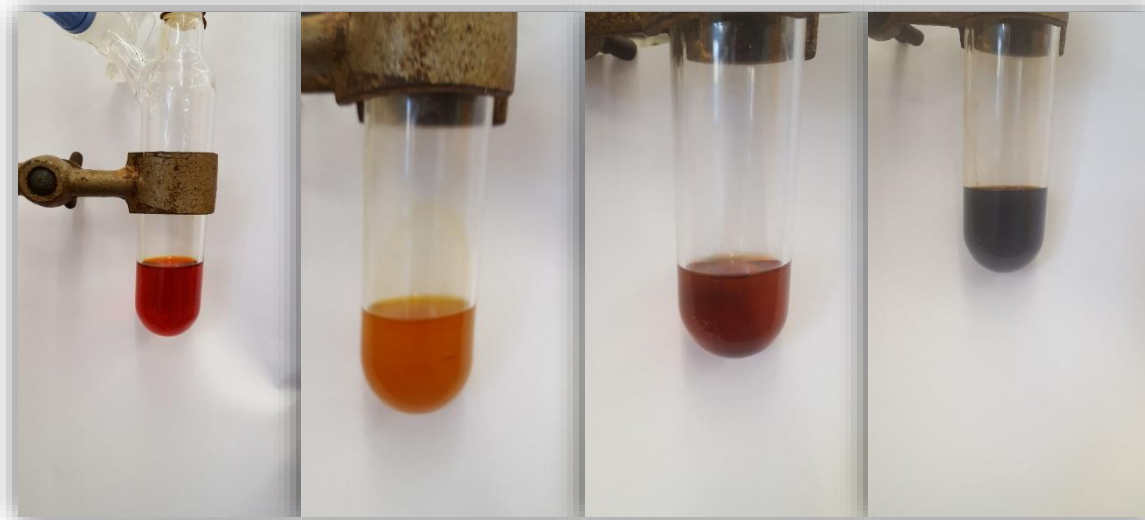
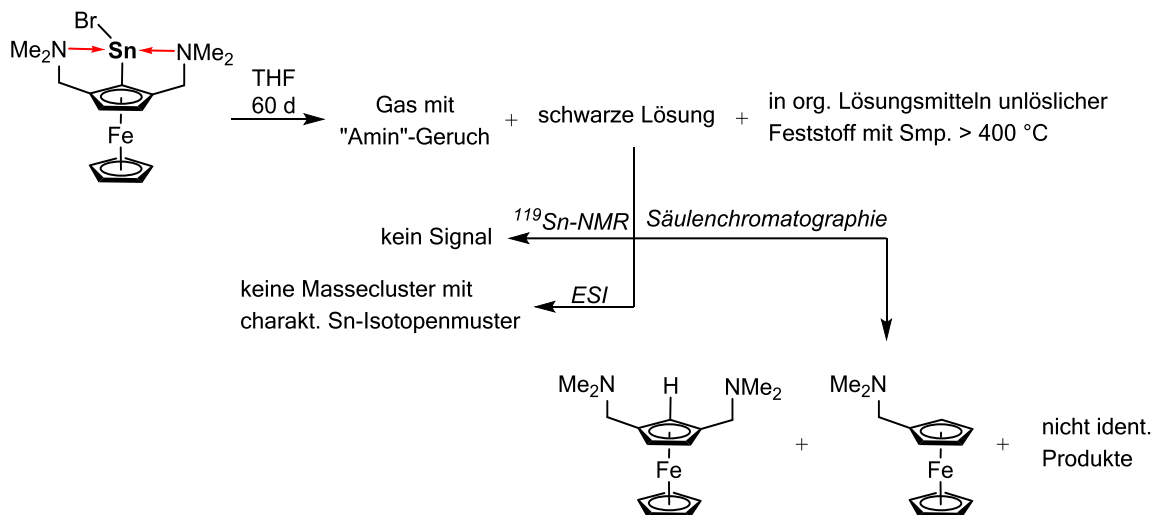


Abbildung 14: Photographien einer Lösung von **28** in THF in Abhängigkeit von der Zeit.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, erfolgt im Zeitraum von etwa 60 Tagen ein Farbwechsel der Lösung von rot nach schwarz. Die aus frisch synthetisiertem, kristallinem Material von **28** hergestellte THF-Lösung weist nach Isolierung eine rote Farbe auf. Schon nach 3 d wird ein Wechsel zu gelb-braun beobachtet. Nach 14 d weist die nun braune Lösung einen Niederschlag auf. Nach 60 d ist die für Ferrocenverbindungen charakteristische Färbung verschwunden, eine Schwarzfärbung der Lösung wird beobachtet und der Anteil des Niederschlags hat sichtlich zugenommen (im Bild nicht erkennbar).

Zwecks Untersuchung in Lösung wird eine weitere Probe von **28** in THF präpariert und nach 1 d, nach 3 d, nach 14 d und nach 60 d je ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF- d_8 aufgenommen, wobei in keinem der aufgenommenen Spektren eine ^{119}Sn -Resonanz zu beobachten ist. Nach Öffnung der bis dahin verschlossenen, 60 d alten Probe ist ein intensiver „Amin“-Geruch wahrnehmbar. Der beobachtete Niederschlag wird abfiltriert, zeigt allerdings keine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und schmilzt nicht unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$. Zur Untersuchung des verbleibenden Filtrats wird dieses im Vakuum getrocknet. Vom resultierenden Rückstand wird ein ESI Massenspektrum aufgenommen, in welchem jedoch keine Massecluster mit charakteristischem Zinn-Isotopenmuster zu beobachten sind. Der Rückstand wird wiederum in siedendem THF aufgenommen, filtriert, getrocknet und

säulenchromatographisch gereinigt, wobei beträchtliche Mengen an freiem Proligand LH und geringe Mengen von *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen isoliert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Schema 19 zusammengefasst.



Schema 19: Untersuchung des Zersetzungsverhaltens der Organozinn(II)-Verbindung **28** in THF.

Für das Organostannylene **29** sind analoge Aussagen zu treffen. Lagerung der Stannylene in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie z.B. CH_2Cl_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ beschleunigt die Zersetzung. Kühlung der Proben sorgt für eine geringfügige Verlangsamung, aber nicht zur Vermeidung des Prozesses. Zudem sind **28** und **29**, wie oben bereits erwähnt, auch im festen Zustand nicht stabil; das anfangs orange-rote kristalline Material verfärbt sich unter inerten Bedingungen nach längerer Zeit braun. Ein ESI Massenspektrum von **28** nach Lagerung von 30 d zeigt keine substanzspezifischen Massecluster.

Nachfolgend werden Experimente zur Reaktivität der Organostannylene beispielhaft unter Verwendung von LSnBr (**28**) diskutiert. Auf Grund der oben beschriebenen kinetischen Labilität dieser Strukturklasse unter Normalbedingungen ist bei den untersuchten Reaktionen ausschließlich frisch hergestelltes, maximal 2 d altes Material verwendet worden. Alle durchgeführten Versuche zur Funktionalisierung sind im Folgenden stichpunkthaft zusammengefasst (experimentelle und analytische Details sind zusätzlich dem experimentellen Teil s. 2.3.2 zu entnehmen):

- Oxidation von LSnBr (**28**) mit elementarem Schwefel oder Selen führt zur Bildung eines braunen Feststoffs, welcher eine moderate Löslichkeit in DMSO, Dioxan, DMF und siedendem MeOH aufweist und gänzlich unlöslich in gängigen Kohlenwasserstoffen ist.

Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in DMSO- d_6 zeigt kein Signal. Kristallisation der/des gebildeten Produkte(s) aus den genannten Lösungsmitteln scheiterte.

- Zugabe von H_2O_2 (1 M) zu **28** in THF ruft eine Grünfärbung der Lösung hervor, was auf die Ausbildung eines paramagnetischen LFe^{3+} -Komplexes deutet. Nachfolgende Zugabe einer Natriumthiosulfat-Lösung sorgt für einen erneuten Farbumschlag von grün zu braun. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Gemisches in C_6D_6 weist keine Signale auf. Kristallisation möglicher Produkte scheiterte.
- Oxidationsreaktionen von **28** mit elementarem Iod oder Brom führten zu analogen, im vorherigen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen zur Zersetzung von LSnBr . Eine Erhöhung oder Erniedrigung der Äquivalente X_2 führte zu keiner signifikanten Änderung. Etwaig aufgenommene $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 zeigen keine Signale.
- Die Umsetzung von LSnBr (**28**) in THF mit LDA bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung eines dunkelroten Feststoffs, dessen $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF- d_8 ein Singulett bei $\delta +335$ und ein breites Signal bei $\delta -431$ ($\nu_{1/2}$ 27.611 Hz) aufweist (Abbildung 15).

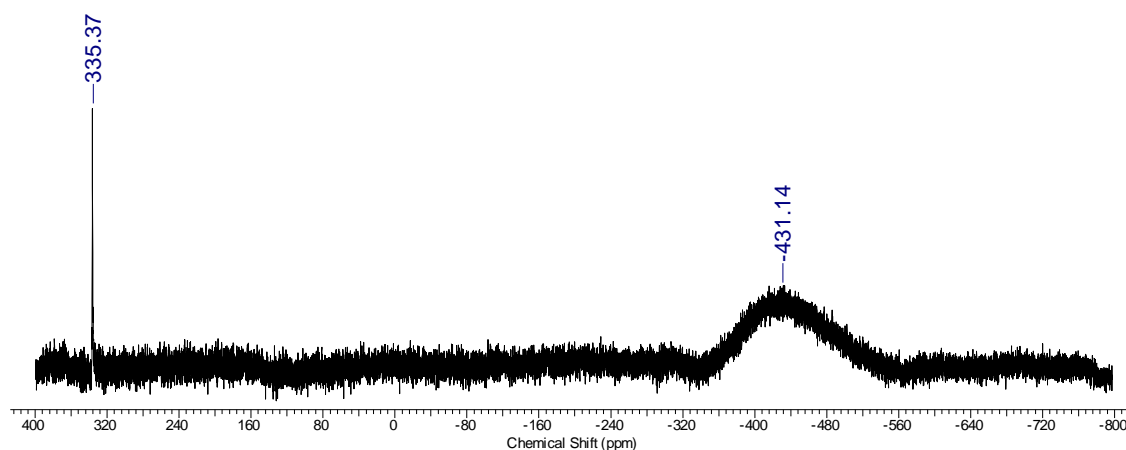


Abbildung 15: Ausschnitt des ^{119}Sn -NMR-Spektrums (THF- d_8) vom Rückstand der Reaktion von **28** und LDA.

Versuche, das entsprechende Organozinn(II)-Amid zu isolieren, blieben erfolglos. Zudem ist das entstandene Produkt temperaturempfindlich. Die Handhabung einer THF-Lösung des Produkts bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ resultiert in der Bildung eines weißen Feststoffs, welcher unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des auf Raumtemperatur erwärmten Materials zeigt keine Zinnverschiebung. Eine säulenchromatographische Aufreinigung dieses Rückstands liefert (bezogen auf LSnBr) den freien Proliganden LH in fast quantitativer Ausbeute.

- Experimente zum Komplexierungsverhalten von LSnBr (**28**) gegenüber $\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) deuteten nicht auf eine Reaktion von **28** mit den genannten Übergangsmetallverbindungen. Im Falle von $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}$ wurden rote Einkristalle isoliert, welche

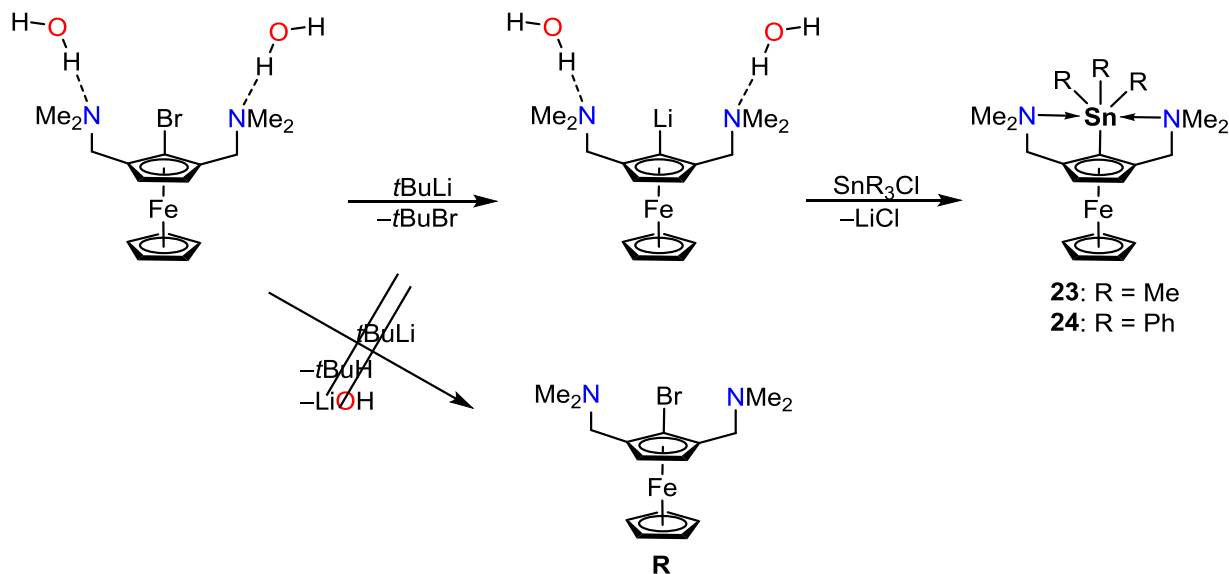
kristallographisch als $W(CO)_6$ identifiziert wurden. In allen Versuchen wurde in den aufgenommenen $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der entsprechenden Reaktionslösungen keine ^{119}Sn -Resonanz beobachtet.

- Experimente zur Darstellung des korrespondierenden Organozinn(II)-Salzes durch Zugabe von MX ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$; $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{SbF}_6, \text{BAr}^{\text{F}}$) zu LSnBr (**28**) lieferten in allen Fällen einen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, gelben Feststoff, welcher gänzlich unlöslich in polaren organischen Lösungsmitteln ist und sich bei Luftkontakt augenblicklich braun färbt. Optionale Zugabe eines starken Donors wie beispielsweise DippIPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) oder DMAP (4-*N,N*-Dimethylaminopyridin) zum Reaktionsgemisch reduziert die Luftempfindlichkeit des resultierenden Feststoffs. Auf Grund der schlechten Löslichkeit scheiterten allerdings Versuche zur Kristallisierung des erhaltenen Produkts.

3.2.2.4 Metall-Halogen-Austausch vs. Hydrolyse – Darstellung und Struktur der Organozinnnoxoverbindung (**30**)

Wie bereits am Anfang des Kapitels erläutert ist, wird durch Lagerung des „Butler“-Proliganden 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R**) an der Luft bzw. unter nicht inerten Bedingungen der Aqua-Komplex $\text{R}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet, in dem zwei H_2O -Moleküle Wasserstoff-Brückenbindungen zu den beiden Amin-Stickstoffatomen ausbilden (s. Molekülstruktur im Festkörper, Abbildung 4). Es liegt auf der Hand, dass zur Synthese der diskutierten Organozinn-derivate **23-29** auf strikte Abwesenheit von Wasser und Luft geachtet werden muss, da zur Einführung der entsprechenden Funktionalität Organolithiumverbindungen wie *t*-BuLi zum Einsatz kommen, sodass nach erfolgter Metall-Halogen-Austauschreaktion von **R** die *in situ* synthetisierte LLi -Spezies mit einem geeigneten (Triorgano-)Zinnchlorid unter Bildung von Lithiumchlorid abgefangen wird. Konsequenterweise ist es auch naheliegend, dass auch das Ferrocenylamin **R** in wasserfreier Form eingesetzt wird. In der Tat sind die Organostannylene L_2Sn (**26**), LSnBr (**28**) und LSnCl (**29**) nur bei Verwendung des wasserfreien Amins **R** darstellbar. Interessanterweise sind jedoch die Tetraorganozinnverbindungen **23** ($\text{R} = \text{Me}$) und **24** ($\text{R} = \text{Ph}$) unter Verwendung des Aqua-Komplexes $\text{R}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in (im Vergleich zu eingesetztem wasserfreiem Material **R**) analogen Ausbeuten isolierbar. Dieser Befund impliziert zwingend die Auseinandersetzung mit der Frage

nach dem Konkurrenzverhalten von (i) Metall-Halogen-Austausch von *t*-BuLi mit LBr (**R**) und (ii) Hydrolyse von *t*-BuLi durch das im kristallinen Material befindliche H₂O (Schema 20).



Schema 20: Reaktivität von $\mathbf{R} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegenüber *t*BuLi und Darstellung resultierender Organozinnverbindungen **23** und **24**.

Die Tatsache, dass sowohl beim Einsatz von wasserfreiem Ausgangsmaterial als auch bei Verwendung des Aqua-Komplexes vergleichbare Ausbeuten von **23** und **24** erzielt werden, ist durchaus bemerkenswert und stützt die Interpretation, dass die Lithium-Brom-Austauschreaktion kinetisch günstiger als die Hydrolyse des Lithiumorganyls durch das im Reaktionsmedium befindliche Wasser ist.

Zur näheren Untersuchung des in Schema 20 dargestellten Sachverhalts wird im Folgenden der Produkturnsatz in Abhängigkeit zur Menge an Wasser illustriert. Als Testreaktion dient die Darstellung von LSnMe_3 (**23**). In Tabelle 4 sind die aufgeführten Parameter aufgeführt. Reaktionsbedingungen wie Äq. $\mathbf{R} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Äq. *t*-BuLi, Temperatur, Reaktionszeit und Äq. SnMe_3Cl wurden konstant gehalten. In diesem Zusammenhang wird folglich nur der Einfluss von Wasser evaluiert. Zur Vermeidung von Messungenauigkeiten bei der Einwaage des Wassers wurde diesbezüglich eine 0.1 M H₂O-Lösung in THF verwendet. Zudem wurde der Proligand LBr (**R**) vor Reaktionsbeginn für 2 d bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Das Verhältnis von Ausgangsmaterial und Produkt wurde auf Basis der Signalintensitäten der Aminomethyl-Protonen ermittelt (Abbildung 16, für **R**: δ 2.22; für **23**: δ 2.04).

Tabelle 4: Wassereinfluss der Lithiierung von **R**.

Eintrag	Äq. H ₂ O	Verhältnis R : 23 (%)	Eintrag	Äq. H ₂ O	Verhältnis R : 23 (%)
1	0.2	0:100	9	1.8	7:93
2	0.4	0:100	10	2.0	9:91
3	0.6	5:95	11	2.4	29:71
4	0.8	0:100	12	2.6	32:68
5	1.0	0:100	13	2.8	66:34
6	1.2	6:94	14	3.0	82:18
7	1.4	5:95	15	3.2	100:0
8	1.6	10:90			

Nach jedem Versuch wurde das THF entfernt, der Rückstand mit Et₂O extrahiert, filtriert, das Filtrat getrocknet und vom verbleibenden Öl ein ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) aufgenommen. In Abbildung 16 sind die erhaltenen Spektren aufgeführt.

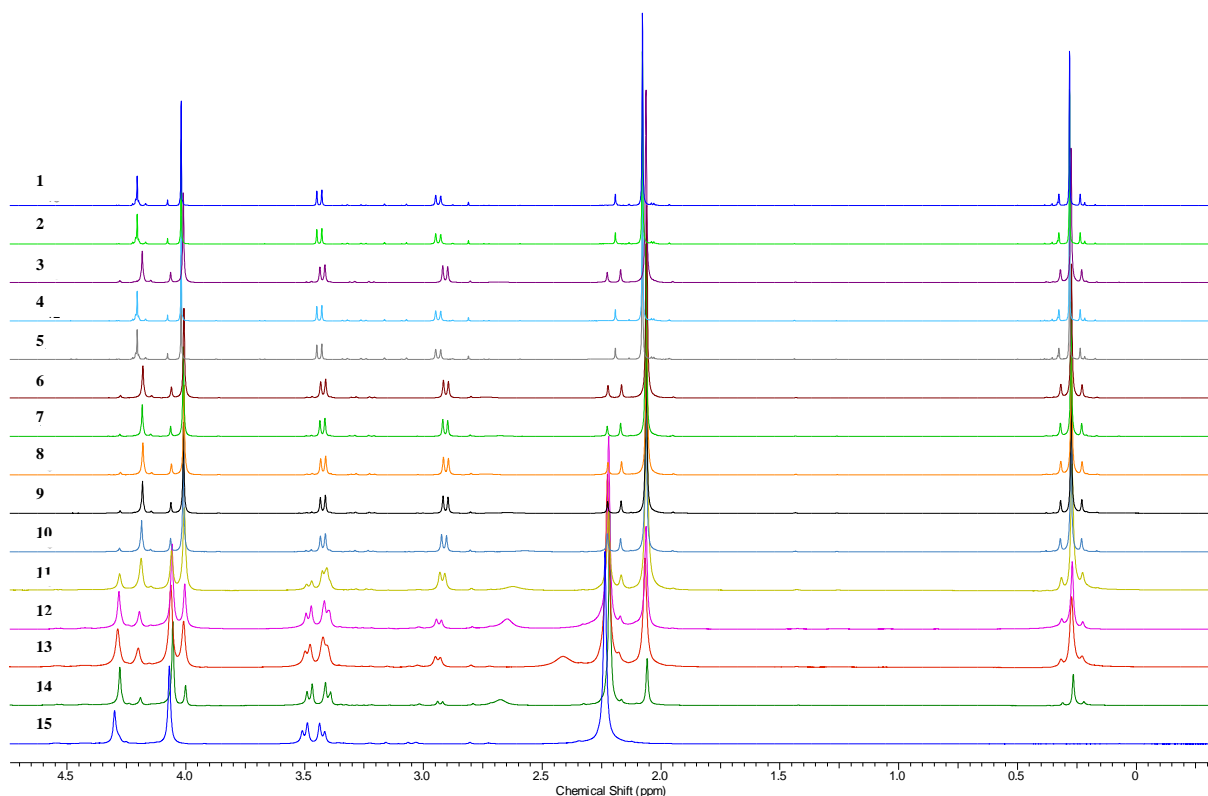


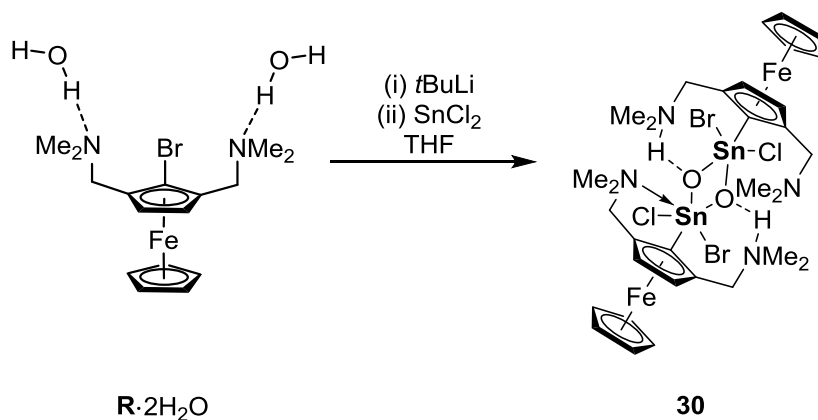
Abbildung 16: ¹H-NMR-Spektren des Rückstands aus der Umsetzung von **R**, *t*-BuLi und SnMe₃Cl in Abhängigkeit zur Menge an Wasser.

Aus den aufgeführten Daten wird ersichtlich, dass beim Einsatz von bis zu 2 Äq. H₂O, **R** nahezu vollständig mit *t*-BuLi reagiert (Umsatz an LSnMe₃ (**23**) konstant). Erst bei mehr als 2 Äq. H₂O im Reaktionsmedium bricht der Produktumsatz ein. Bei >3 Äq. H₂O wird kein Produkt mehr

detektiert. Folglich hängt die „Wasserresistenz“ des Metall-Halogen-Austauschs eng vom Koordinationsvermögen von **R** gegenüber H_2O ab. Möglicherweise inhibiert die Ausbildung der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrücken-Bindungen die Hydrolyse von *t*-BuLi.

Dieses ambivalente Reaktionsverhalten von Lithiumorganyle wird schon seit längerem in der Fachliteratur diskutiert. Beispielsweise belegen quantenchemische Berechnungen von GILBERT die (zeitlich begrenzte) Persistenz von Alkylolithiumreagenzien in Gegenwart von aciden Protonenquellen durch Co-Aggregation der Organolithiumspezies mit stark polaren Koordinationspartnern.^[48] BONDE und Mitarbeiter beschäftigten sich zudem mit der auch in diesem Sachverhalt relevanten Konkurrenzreaktion von Li-X- gegenüber Li-H-Austausch. Sie zeigten am Beispiel der Darstellung von 2-Deuterio-3-(hydroxymethyl)quinolin ausgehend von 2-Iodo-3-(deuteriooxymethyl)quinolin und *n*-BuLi, dass Organolithiumverbindungen bevorzugt mit C-X-Bindungen reagieren.^[49] Zudem wird von den Autoren ein radikalischer Reaktionsmechanismus postuliert. Die allgemeine Reaktionsführung unter nicht inerten Bedingungen von synthetisch relevanten Prozessen, in denen Lithiumorganyle eine essentielle Rolle spielen, ist von großem wissenschaftlichem Interesse. Konkret stellte GARCIA-ÁLVAREZ erst kürzlich Additionsreaktionen von Lithium- und Magnesiumorganyle an Ketonen und Iminen unter Verwendung von eutektischen Lösungsmittelgemischen in Gegenwart von Luft vor.^[50,51] Die Arbeitsgruppe um FERINGA beschäftigte sich überdies mit solvensfreien Kreuz-Kupplungsreaktionen von Alkylolithiumverbindungen mit Arylhalogeniden unter aeroben Bedingungen.^[52]

Analog zur Darstellung von **23** und **24** ausgehend vom Aqua-Komplex **R**·2H₂O, ist es auch möglich, die lithiierte Spezies mit SnCl₂ umzusetzen. Wird folglich eine THF Suspension der in Schema 20 gezeigten lithiierten Verbindung LLi·2H₂O zu einer Suspension aus SnCl₂ in Et₂O gegeben, so wird die Organozinnverbindung **30** in moderaten Ausbeuten als intensiv roter Feststoff isoliert (Schema 21).



Schema 21: Darstellung der Zinn-Oxo-Verbindung **30**.

Verbindung **30** zeigt eine gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 , THF und Toluol, ist allerdings unlöslich in Et_2O und *iso*-Hexan. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden aus der entsprechenden Toluol-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 16 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

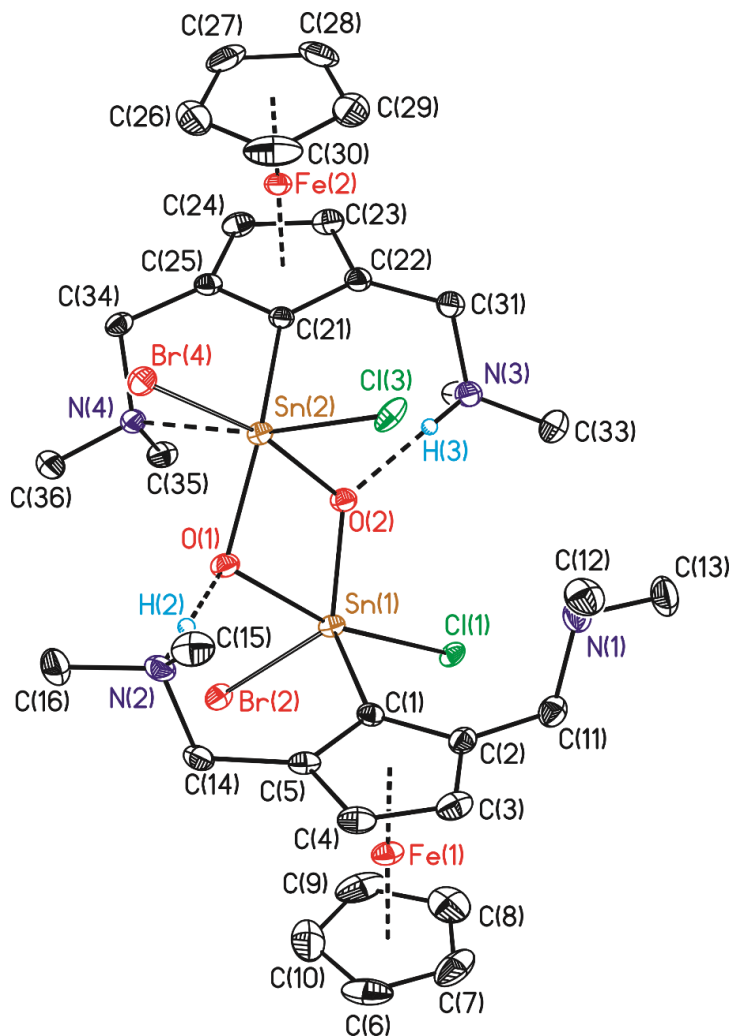


Abbildung 16: Molekülstruktur (SHELXTL) von $[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBrClO-2-CH}_2\text{NHMe}_2\text{-5-CH}_2\text{NMe}_2\text{]}_2$ (**30**). Die H-Atome (außer NH) sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)···Sn(2) 3.201(3), Sn(1)–O(2) 1.959(2), Sn(1)–C(1) 2.127(4), Sn(1)–O(1) 2.138(2), Sn(1)–Br(2) 2.498(8), Sn(1)–Cl(1) 2.598(2), Sn(2)–O(1) 2.017(2), Sn(2)–O(2) 2.091(2), Sn(2)–C(21) 2.118(3), Sn(2)–N(4) 2.448(3), Sn(2)–Cl(3) 2.450(2), Sn(2)–Br(4) 2.587(8), N(2)–H(2) 0.906(2), N(3)–H(3) 0.856(2); O(2)–Sn(1)–C(1) 135.14(1), O(2)–Sn(1)–O(1) 76.29(1), C(1)–Sn(1)–O(1) 92.14(1), O(2)–Sn(1)–Br(2) 112.82(8), C(1)–Sn(1)–Br(2) 109.96(1), O(1)–Sn(1)–Br(2) 88.50(8), O(2)–Sn(1)–Cl(1) 88.6(3), O(1)–Sn(2)–O(2) 76.15(1), O(1)–Sn(2)–C(21) 153.54(1), O(2)–Sn(2)–C(21) 88.17(1), O(1)–Sn(2)–N(4) 97.43(1), C(21)–Sn(2)–N(4) 94.25(1), O(1)–Sn(2)–Cl(3) 102.9(3), C(21)–Sn(2)–Cl(3) 98.2(4), N(4)–Sn(2)–Cl(3) 169.1(3), O(1)–Sn(2)–Br(4) 91.61(7), O(2)–Sn(2)–Br(4) 167.32(7), C(21)–Sn(2)–Br(4) 104.44(1), N(4)–Sn(2)–Br(4) 84.95(8).

In der Organozinnverbindung **30** sind die Zinnatome im Festkörper chemisch nicht äquivalent. Während im Falle des Sn(2)-Atoms eine intramolekulare N(4)→Sn(2)-Koordination vorliegt, wird zwischen dem Sn(1)-Atom und den Stickstoffatomen N(1) und N(2) keine Wechselwirkung gefunden. Dies spiegelt sich insbesondere in den interatomaren Sn–N-Abständen wieder, welche 3.971(8) Å (Sn(1)–N(1)) und 3.900(1) Å (Sn(1)–N(2)) betragen und somit länger als die Summe der van der Waals Radien der involvierten Atome sind (3.72 Å^[29]/4.08 Å^[30]). Das Sn(1)-Atom ist pentakoordiniert und weist eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung auf, in denen das Chloratom Cl(1) und das Sauerstoffatom O(1) die axialen Positionen und das Kohlenstoffatom C(1), das Bromatom Br(2) und das Sauerstoffatom O(2) die äquatorialen Positionen besetzen. Die Abweichung von der idealen Geometrie wird vor allem durch den Cl(1)–Sn(1)–O(1) Winkel von 165.19(2)° zum Ausdruck gebracht, welcher stark von 180° abweicht. Das Sn(2)-Atom ist hexakoordiniert und weist eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung auf mit Cl(3) und N(4) auf den axialen und Br(4), O(1), O(2) und C(21) auf den äquatorialen Positionen.

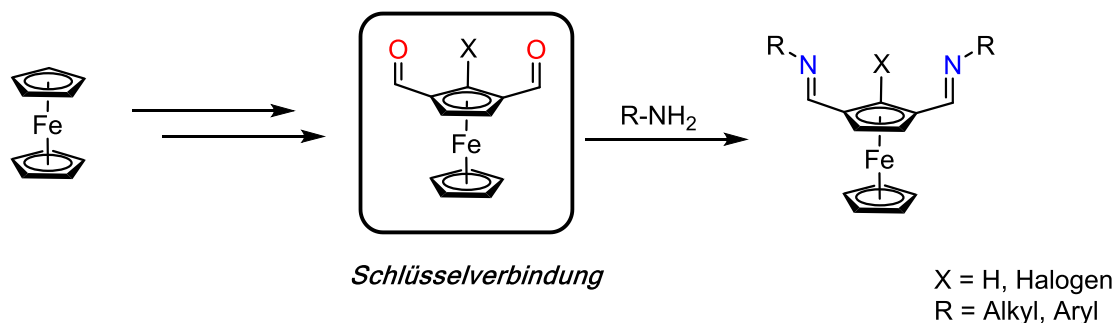
Die Bildungsreaktion von **30** stützt den oben bereits diskutierten Sachverhalt der Lithiierung von **R** in Gegenwart von Kristallwasser. Die Tatsache, dass sowohl Bromid als auch Chlorid-Substituenten vorliegen, ist mit dem Redistributionsverhalten von Organozinnhalogeniden zu erklären. Da im Verlauf der Lithiierung von **R** auch LiBr gebildet wird, ist eine Salzmetathese-Reaktion des anfangs gebildeten Organozindichlorids mit dem in Lösung befindlichen LiBr denkbar. Zudem kann **30** als Dimer interpretiert werden, welches durch intramolekulare Sn–O(H)→Sn-Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Im Festkörper ist die Struktur durch N–H⋯O Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert [d(D⋯A): N(2)–H(2)⋯O(1) 2.522(4), N(3)–H(3)⋯O(2) 2.604(4)]. Das Organozinnhalogenid **30** ist somit als Modellverbindung zu verstehen, welche die baseninduzierte Deprotonierung eines Organozinnhydroxids illustriert. JAMBOR und Mitarbeiter beobachteten eine vergleichbare Reaktivität bei der Synthese des Organozinnhydroxid-Chrompentacarbonyl-Komplexes $[\{2,6\text{-CH}_2\text{NMe}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{CO})_5\text{]}_2$ durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure, TfOH, zum entsprechenden Organostannylen.^[53] Zudem wurde im Arbeitskreis JURKSCHAT von einem ähnlichen Reaktionsverhalten innerhalb der Reaktion des Wolframpentacarbonyl-Komplexes 2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃(Cl)SnW(CO)₅ mit AgCB₁₁H₁₂ und Wasser unter Ausbildung von analogen O⋯H–N Wasserstoffbrücken-Bindungen berichtet.^[54]

Die dimere Struktur von **30** wird vom entsprechenden ESI Massenspektrum gestützt, welches einen Massecluster bei *m/z* 1020 [M–Br]⁺ zeigt. In Analogie zu den Organostannylenen **28** und **29** wird im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **30** (in THF-d₈) kein Signal beobachtet.

3.2.3 Aldiminsubstituierte Ferrocenverbindungen als potentiell intramolekular koordinierende Zangenproliganden – Synthesen, Strukturen, Organozinnverbindungen

Neben den bereits gezeigten phosphonyl- und aminbasierten Zangenproliganden ist auch die Verwendung anderer Donorfunktionen denkbar. So könnte die Einfuhr anderer, potentiell intramolekular koordinierender Substituenten ein Lösungsansatz der oben diskutierten Herausforderungen bezüglich der (i) Regioselektivität der Metallierung in 2-Position und (ii) der kinetischen Stabilität der erhaltenen Organozinnverbindungen darstellen. DOSTÁL zeigte bereits unter Verwendung von 2,6-Bis[N-(2',6'-dimethylphenyl)ketimino]phenyl-1-bromid, dass funktionalisierte Aryldiimine exzellente Ausgangsverbindungen zur Darstellung von niedervalenten Organoantimon(I)- und Bismuth(I)spezies sind.^[55] Zudem nutzten STALKE und ROESKY denselben Liganden zur Isolierung eines Distannyns, in welcher die Zinnatome formal in der Oxidationsstufe +I vorliegen.^[45]

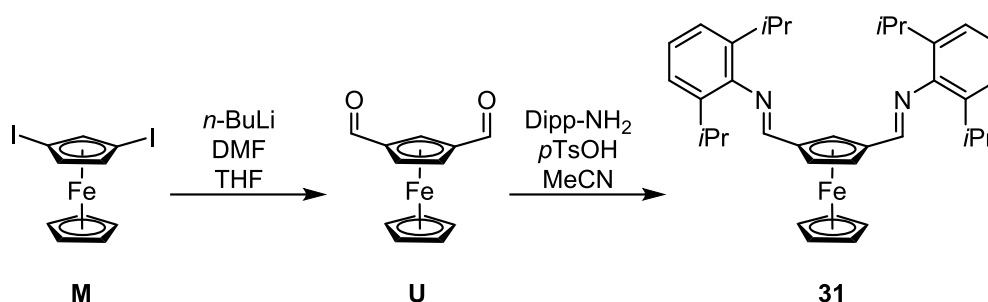
Die Einführung von Aryliminsubstituenten und folglich die Synthese von sogenannten Schiffischen Basen^[56] erfolgt üblicherweise durch Kondensation von primären Aminen und Aldehyden.^[57] Überraschenderweise treten analoge Ferrocenyyliminverbindungen in der Literatur vergleichsweise kaum auf. YANG stellte die Synthese und *ortho*-Mercurierung von Ferrocenyyliminen vor,^[58] ŠTĚPNIČKA beschäftigte sich mit Alkylierungs- und Reduktionsreaktionen von Phenyliminomethylferrocen^[59] und ERKER und Mitarbeiter präsentierten optisch aktive Salicylaldiminferrocene und deren Zirconiumkomplexe.^[60,61] In allen Fällen dient Formylferrocen als Ausgangsreagenz, welches nachfolgend mit dem entsprechenden primären Amin zum Ferrocenyylimin kondensiert wird. Aus retrosynthetischer Sicht ist somit zur Darstellung von ferrocenbasierten Zangenproliganden mit intramolekular koordinierenden Iminfunktionen die analoge Aldehydverbindung von Nöten (Schema 22).



Schema 22: Denkbare Weg zur Darstellung von potentiell intramolekular koordinierenden 1,3-Iminomethylferrocenen.

3.2.3.1 Strategien zur Darstellung von (*N*-2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl-substituierten Ferrocenen

Analog zur Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_2$ (**17**; R = *i*Pr, **18**; R = Ph) wird ausgehend von 1,3-Diiodoferrocen durch Einsatz von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) das bekannte 1,3-Diformylferrocen (**U**) hergestellt,^[18] welches nachfolgend unter Säurekatalyse mit dem primären Amin 2,6-Diisopropylanilin (Dipp-NH₂) zum gewünschten 1,3-Dialdiminiferrocen $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-}[\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**31**) kondensiert wird (Schema 23).



Schema 23: Darstellung von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-}[\text{CH}=\text{N}-(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**31**) ausgehend von 1,3-Diiodoferrocen (**M**).

Verbindung **31** wird als hellorangefarbener Feststoff in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert und zeigt eine gute Löslichkeit in THF, MeOH, Aceton und chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CH₂Cl₂ und CHCl₃. Sie ist jedoch schlecht löslich in MeCN, Et₂O, *iso*-Hexan und *n*-Pentan. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen Lösung aus **31** in *n*-Pentan erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 17 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

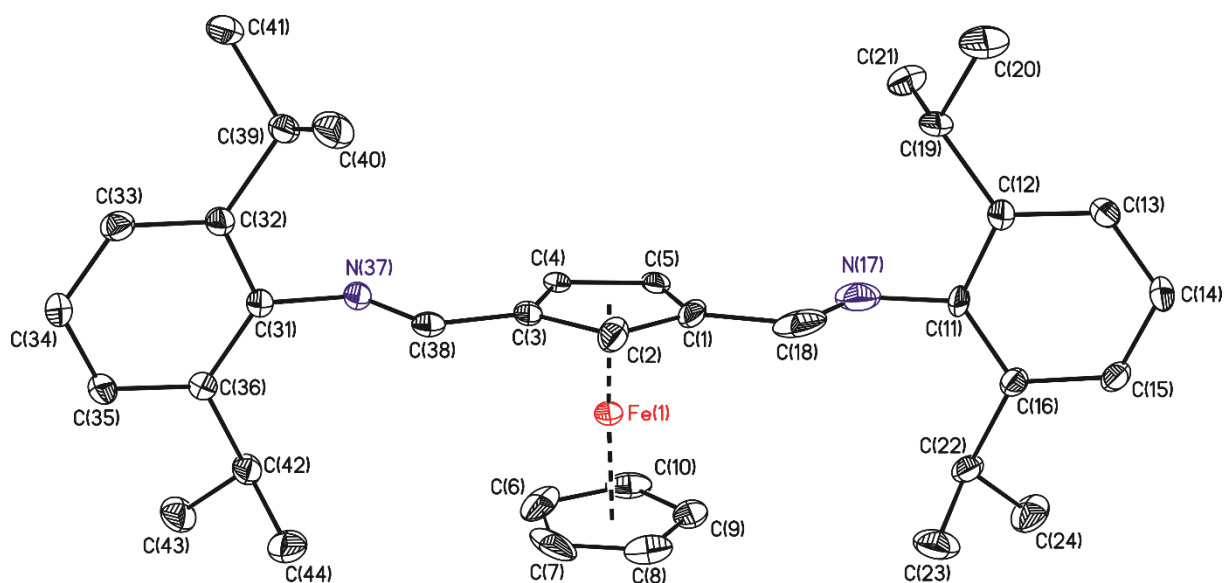


Abbildung 17: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**31**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(17)=C(18) 1.155(5), N(17)–C(11) 1.470(5), N(37)=C(38) 1.273(8), N(37)–C(27) 1.442(4); C(11)–N(17)–C(18) 114.4(5), C(31)–N(37)–C(38) 117.6(6).

Das Ferrocenyldiimin **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Stickstoffatome weisen stark verzerrt trigonal planare Umgebungen auf mit Winkeln, die deutlich von 120° abweichen (C(18)–N(17)–C(11) $114.4(5)$, C(38)–N(37)–C(31) $117.6(6)$). Die Ebene der Diisopropylphenyl-Substituenten steht nahezu senkrecht zur Ebene des substituierten Cp-Rings.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** in CDCl_3 (Abbildung 18) zeigt drei Singulets für die Cyclopentadienylprotonen bei δ 4.42 (5H), 5.15 (2H) und 5.41 (1H). Die Aldiminprotonen erscheinen bei δ 8.36 (2H), wobei die chemische Verschiebung im Bereich anderer, bekannter $-\text{CH}=\text{NR}$ -funktionalisierter Ferrocene liegt.^[60] Die aromatischen Protonen der Diisopropylphenyl-Substituenten werden der Multipllett-Resonanz bei δ 7.18 (6H) ppm zugeordnet. Die dazugehörigen, alkylichen Protonen erscheinen zum einen als Septett bei δ 3.09 (4H, CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), zum anderen als Dublett bei δ 1.26 (24H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz).

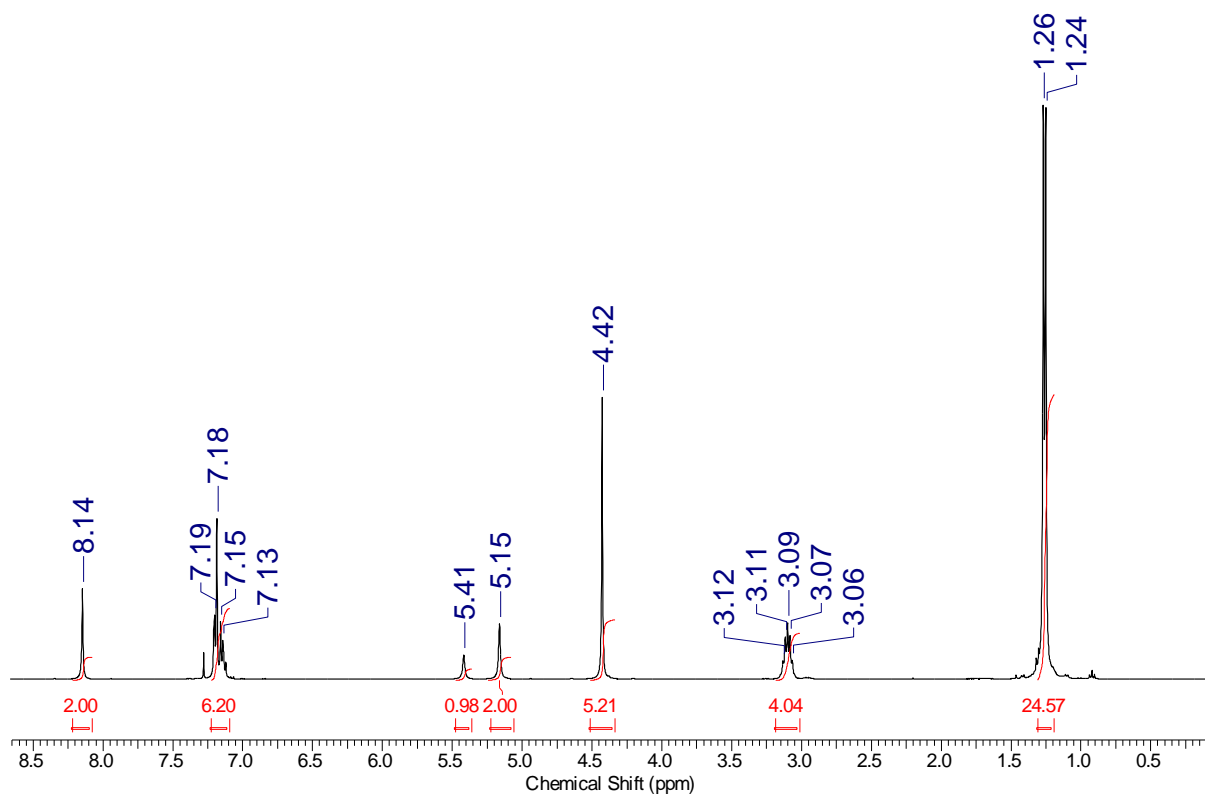
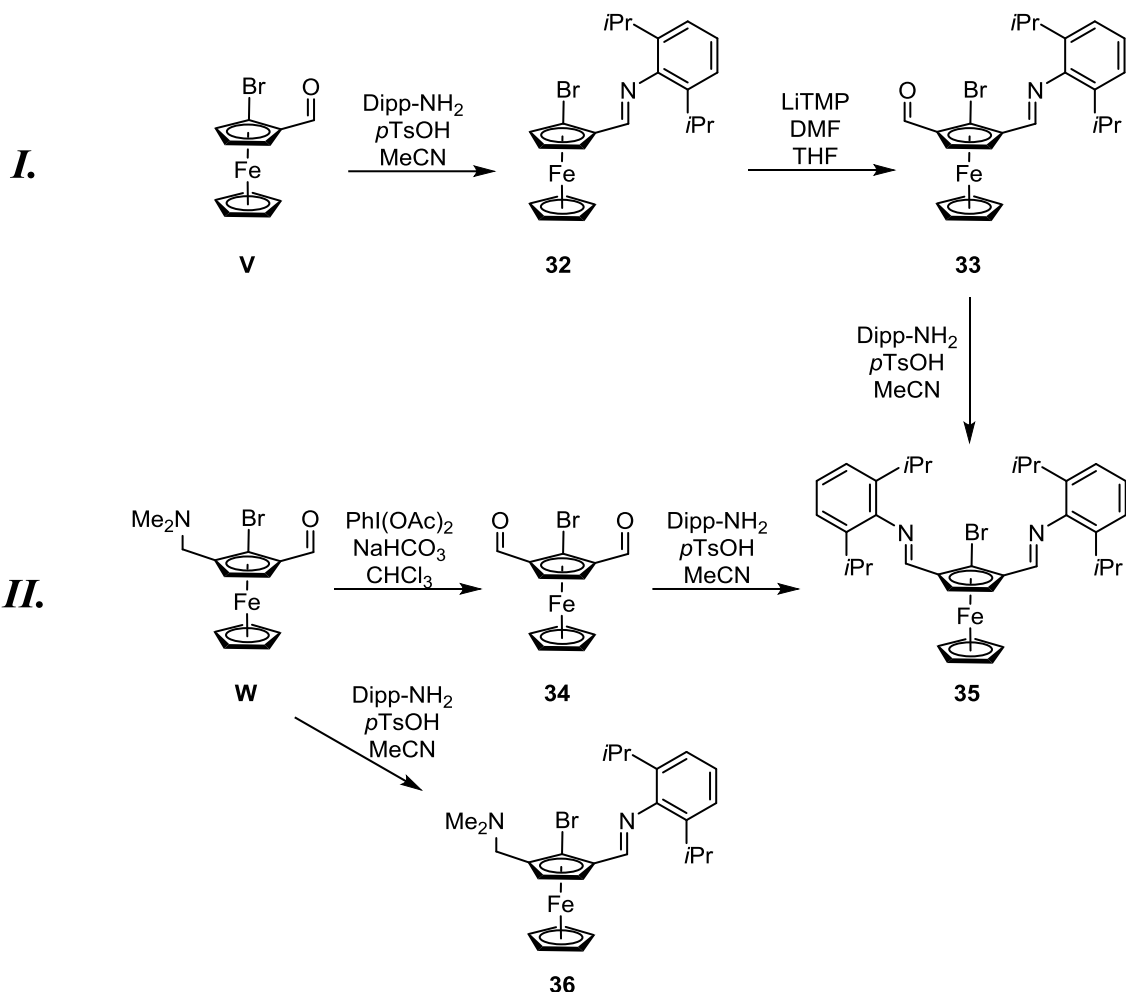


Abbildung 18: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **31** in CDCl_3 .

Der Verwendung von 1,3-Diiodoferrocen (**M**) als Ausgangsreagenz ermöglicht somit den Zugang zu funktionalisierten 1,3-Diiminoferrocenen. Da die Synthese von **M** jedoch sehr zeit- und arbeitsintensiv ist (fünf Stufen ausgehend von Ferrocen) und folglich die Synthese von **31** insgesamt sieben Reaktionsschritte beinhaltet, ist der hier dargestellte Syntheseweg nicht von Vorteil. Zudem ist die Erhaltung der Brom-Funktion in *ortho*-Position zu den Donorsubstituenten nicht möglich, weshalb die Regioselektivität nachfolgender Lithierungsreaktionen tendenziell geringer ist.

Im Folgenden werden zwei im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheserouten zur Darstellung der gewünschten bromierten Form von **31** näher vorgestellt. In Route I wird 1-Bromo-2-formylferrocen (**V**)^[62–64] im ersten Schritt zum Iminomethylferrocen **32** kondensiert. Nachfolgende Umsetzung mit LiTMP und DMF liefert 1-Bromo-2-formyl-5-(2',6'-diisopropylphenyl)iminomethylferrocen **33** in moderaten Ausbeuten. Im letzten Schritt wird die zuvor generierte Aldehyd-Funktion wiederum zum Imin kondensiert, wodurch 1-Bromo-2,5-bis[2',6'-diisopropylphenyl]iminomethyl]ferrocen **35** in Form eines roten Feststoffes resultiert (Schema 24).



Schema 24: Vorgestellte Syntheserouten I und II zur Darstellung des ferrocenbasierten Zangenproliganden $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-Br-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**35**).

Im Gegensatz zur Synthese des 1,3-Diodoferrocens **M** ist die in Route I benötigte Ausgangsverbindung **V** relativ simpel mittels zweistufiger Lithierungssequenz auch in größeren Mengen darstellbar. Ein wesentlicher Nachteil besteht jedoch im verhältnismäßig komplexen Aufreinigerungsverfahren des Zwischenprodukts **32**. Die Abtrennung des im Reaktionsmedium befindlichen primären Amins ist herausfordernd, da die Polarität von Amin und **32** nahezu gleich ist, weshalb säulenchromatographische Aufreinigerungsversuche fehlschlagen. Zudem führten Versuche zur Abtrennung des überschüssigen Dipp-NH₂ mittels Kugelrohrdestillation zur partiellen Zersetzung von **32** und folglich zu erheblichen Ausbeuteeinbußen. Umkristallisationsversuche des öligen Rückstands scheiterten ebenfalls.

Die effektivste Methode zur Darstellung von **35** ist die in Route II vorgestellte Reaktionssequenz. Hierbei wird Verbindung **W**^[17] zuerst mittels Bis(acetoxy)iodbenzol (PhI(OAc)₂) und NaHCO₃ zum Diformylferrocen **34** oxidiert und anschließend zum

gewünschten Diimin **35** kondensiert. Die nötigen Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich oder (im Falle von **W**) in einfacher Reaktionsführung herstellbar. Im Gegensatz zur Aufreinigung von **32** lassen sich überschüssiges Dipp-NH₂ und **35** durch einfaches Waschen mit *n*-Pentan voneinander abtrennen. Zudem ermöglicht **W** einen Zugang zu unsymmetrischen, potentiell N,C,N'-koordinierenden Zangenproliganden. So ist beispielsweise Verbindung **36** durch einfache Kondensation von **W** mit Dipp-NH₂ in guten Ausbeuten synthetisierbar.

Die Verbindungen **32-34** und **36** werden je als dunkelrotes bis schwarzes Öl erhalten. Sie zeigen eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, Et₂O, MeCN, Aceton, *iso*-Hexan oder CH₂Cl₂ und sind mittels NMR-spektroskopischen und ESI-HR-massenspektrometrischen Methoden charakterisiert (s. experimenteller Teil). Die Zielverbindung **35** wird als intensiv roter Feststoff isoliert und zeigt eine zu **31** vergleichbare Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35** wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden *n*-Pentan-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

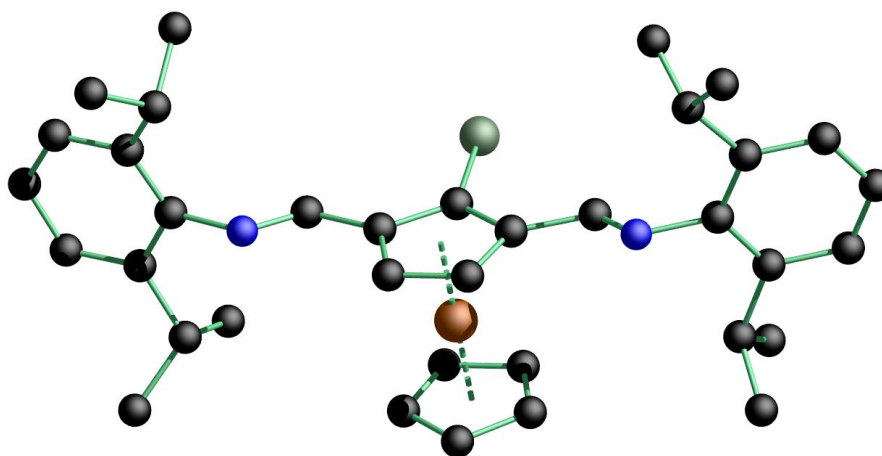


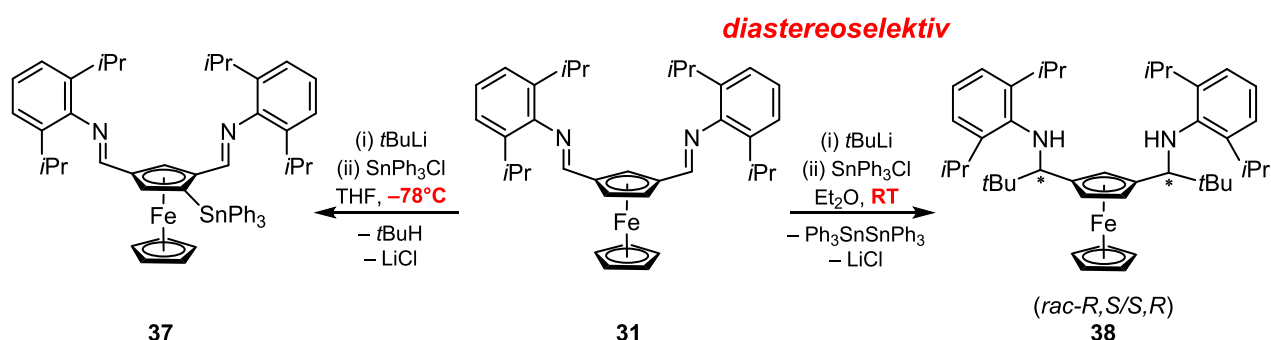
Abbildung 19: Molekülstruktur (DIAMOND) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-Br-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**35**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)=C(14) 1.262(9), N(1)–C(1) 1.425(8), N(2)=C(25) 1.273(8), N(2)–C(27) 1.423(7); C(1)–N(1)–C(14) 120.5(6), C(25)–N(2)–C(27) 117.6(6).

Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Wie im Falle von **31** weisen die Stickstoffatome verzerrt trigonal planare Umgebungen auf, wobei die jeweiligen C–N–C-Winkel im Gegensatz zu **31** nur gering von

120° abweichen (C(1)–N(1)–C(14) 120.5(6), C(25)–N(2)–C(27) 117.6(6)). In CDCl₃ aufgenommene NMR-Spektren von Verbindung **35** sind vergleichbar denen von **31** und werden deshalb nicht im Detail diskutiert.

3.2.3.2 Organozinnverbindungen der aldiminsubstituierten Ferrocen-Liganden

Experimente zum Metallierungsverhalten der protonierten Form **31** zeigen eine ambivalente Reaktivität von **31** auf, welche in hohem Maße von der gewählten Temperatur abhängt. Wird Verbindung **31** in THF mit *t*-BuLi bei –78°C umgesetzt und anschließend SnPh₃Cl zugegeben, so ist die Tetraorganozinnverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,4-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**37**) in guten Ausbeuten isolierbar (Schema 25).



Schema 25: Reaktivität des Diiminoferrocens **31**.

Wird in analoger Reaktionsführung **31** in Et₂O bei Raumtemperatur umgesetzt, so wird Hexaphenyldistannan (Ph₃SnSnPh₃) und das Ferrocenyldiamin η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1,3-[CH*t*BuNH-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**38**) erhalten. Die Carbolithierung des Aldimin- α -Kohlenstoffatoms verläuft zudem regio- und diastereoselektiv, da ausschließlich das Enantiomerpaar *R,S*-**38** bzw. *S,R*-**38** isoliert wird. Überdies ist **38** bei Verwendung von zwei Äquivalenten *t*-BuLi und anschließender Zugabe von H₂O in nahezu quantitativen Ausbeuten darstellbar. Die Nutzung von nukleophilen Basen zur Überführung von Iminen in die entsprechenden Amine ist von wissenschaftlichem Interesse und wird bereits seit einiger Zeit intensiv untersucht.^[51,65]

Die Tetraorganozinnverbindung **37** wird als orangefarbener Feststoff isoliert und zeigt eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, THF, Et₂O und *iso*-Hexan. Einkristalle, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus einem

Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH_2Cl_2 und *iso*-Hexan erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 20 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

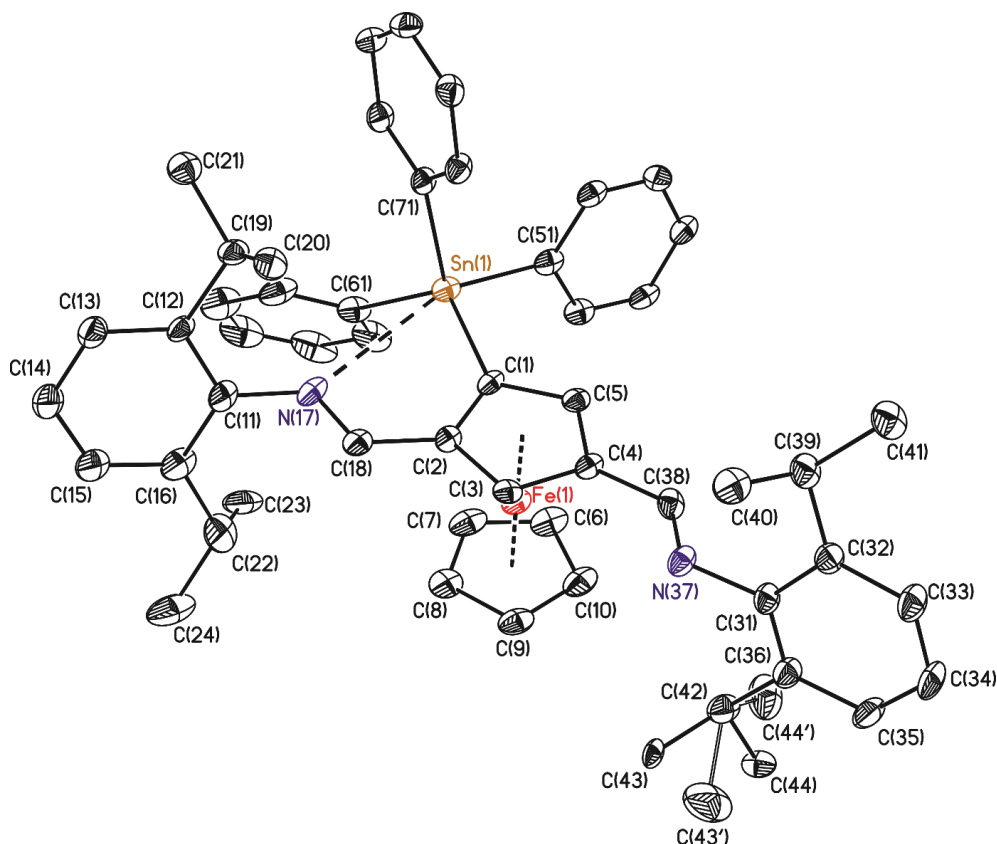


Abbildung 20: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-2,4-[CH=N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**37**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–N(17) 3.215(5), Sn(1)–C(1) 2.120(6), Sn(1)–C(51) 2.135(6), Sn(1)–C(71) 2.141(6), Sn(1)–C(61) 2.147(5); C(1)–Sn(1)–N(17) 62.68(18), C(51)–Sn(1)–N(17) 160.72(19), C(71)–Sn(1)–N(17) 91.19(17), C(61)–Sn(1)–N(17) 76.2(2), C(1)–Sn(1)–C(51) 100.6(2), C(1)–Sn(1)–C(71) 108.9(2), C(51)–Sn(1)–C(71) 104.0(2), C(1)–Sn(1)–C(61) 122.0(2), C(51)–Sn(1)–C(61) 108.3(2), C(71)–Sn(1)–C(61) 111.0(2).

Die Verbindung **37** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Wie erwartet ist das Zinnatom [4+1]-koordiniert von den Kohlenstoffatomen C(1), C(51), C(61) und C(71) und dem Stickstoffatom N(17). Die allgemeine Geometrie ist vergleichbar mit anderen im Rahmen dieser Arbeit bereits diskutierten Tetraorganostannanen und wird deshalb nicht weiter diskutiert. Der Sn(1)–N(17) Abstand von 3.215(5) Å ist kleiner als die Summe der van der Waals Radien von Zinn und Stickstoff (3.72 Å^[29]/ 4.08 Å^[30]), aber deutlich größer als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien (2.11 Å^[35]), weshalb die N→Sn-Wechselwirkung von schwach elektrostatischer Natur ist.

Das Ferrocenyldiamin **38** resultiert als gelber Feststoff, welcher sich sehr gut in allen gängigen

organischen Lösungsmitteln löst. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden Et₂O-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 21 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

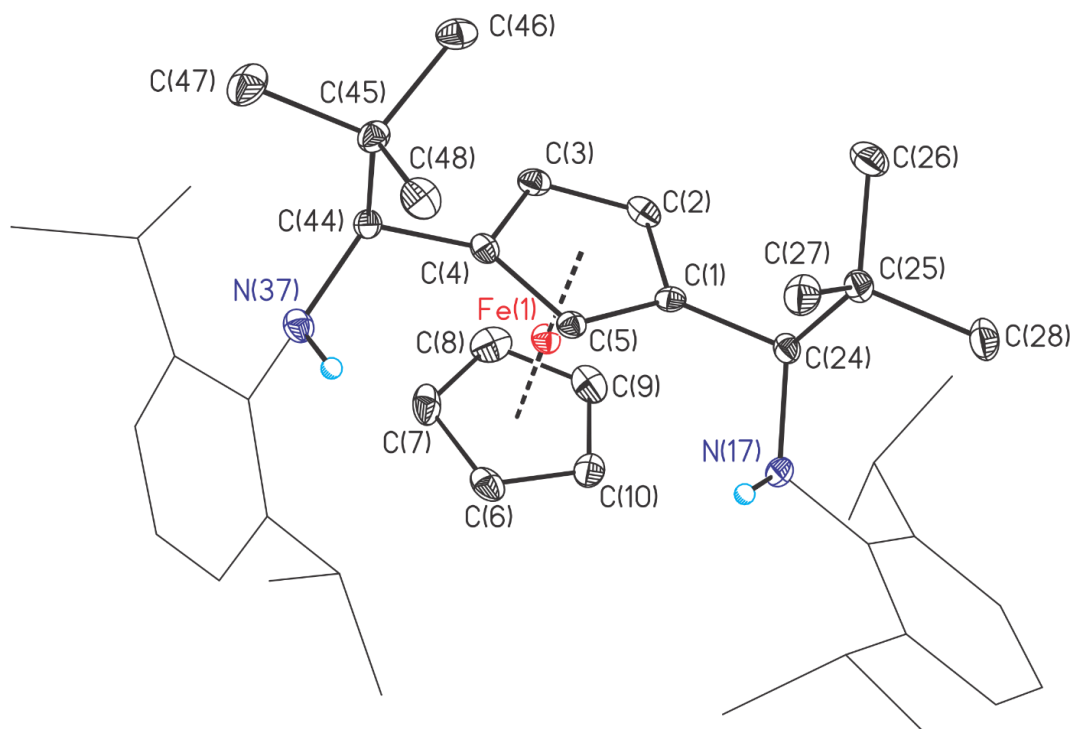


Abbildung 21: Molekülstruktur (SHELXTL) des Diamins $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-[CHtBuNH-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**38**). Die H-Atome (außer NH) sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(17)–C(24) 1.478(4), N(17)–C(11) 1.409(4), N(17)–H(17) 0.83(3), N(37)–C(44) 1.475(3), N(37)–C(31) 1.425(3), N(37)–H(37) 0.93(3); C(24)–N(17)–H(17) 111.0(2), C(11)–N(17)–C(24) 123.7(2), C(11)–N(17)–H(17) 112.0(2), C(44)–N(37)–H(37) 111.8(17), C(31)–N(37)–C(44) 124.7(2), C(31)–N(37)–H(37) 110.9(18).

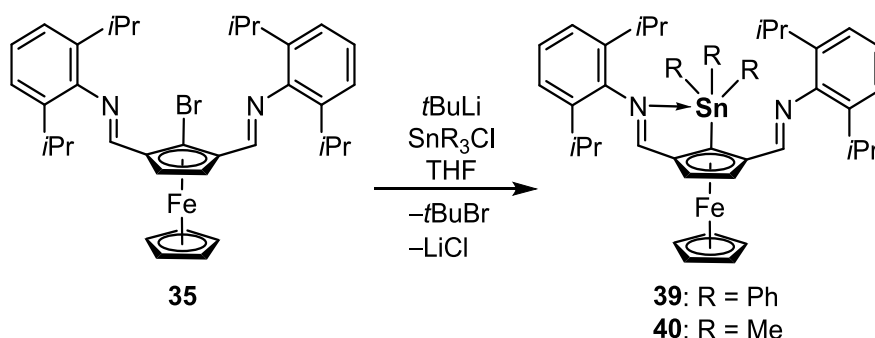
Die Verbindung **38** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Stickstoffatome sind sp²-hybridisiert und weisen, bedingt durch den hohen sterischen Einfluss der Dipp-Substituenten, verzerrt trigonal planare Umgebungen auf mit Winkeln, die deutlich über 120° liegen (C(11)–N(17)–C(24) 123.7(2), C(31)–N(37)–C(44) 124.7(2)).

Es ist erwähnenswert, dass die Verbindung **38** das erste ferrocenbasierte Beispiel eines sterisch gehinderten Diamins darstellt. Sekundäre Amine mit sterisch anspruchsvollen funktionellen Gruppen und insbesondere deren deprotonierte Form sind in der organischen Synthesechemie weit verbreitet.^[66] Bedingt durch sterische Aspekte weisen entsprechende Lithiumamide exzellente Eigenschaften bezüglich ihrer Substratselektivität in vielen verschiedenen

organischen Reaktionen auf.^[67] 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ist beispielsweise ein weit verbreitetes und kommerziell erhältliches sekundäres Amin, welches sich vor allem durch eine hohe Protonenselektivität und dem nichtnukleophilen Charakter der entsprechenden, oft *in situ* generierten, Lithiumbase LiTMP auszeichnet.^[68]

Analog zum Ferrocenylphosphansulfid **19** findet unter Verwendung der protonierten Form **31** die Metallierung in 4-Position statt. Zur regioselektiven Einführung von Organozinnfunktionen in 2-Position wird somit die bromierte Form **35** (N,C,N) bzw. **36** (N,C,N') benötigt.

Wird **35** mittels *t*-BuLi lithiiert und anschließend SnR₃Cl (R = Ph, Me) zugegeben, so werden die Tetraorganozinnverbindungen η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnR₃-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**39**; R = Ph, **40**; R = Me) in guten Ausbeuten isoliert (Schema 26).



Scheme 26: Darstellung der Organozinnderivate **39** und **40**.

Sowohl **39** als auch **40** sind rote Feststoffe, welche eine gute Löslichkeit in THF, Et₂O, MeCN, CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan. Einkristalle von **39**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan erhalten. Die dazugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 22 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

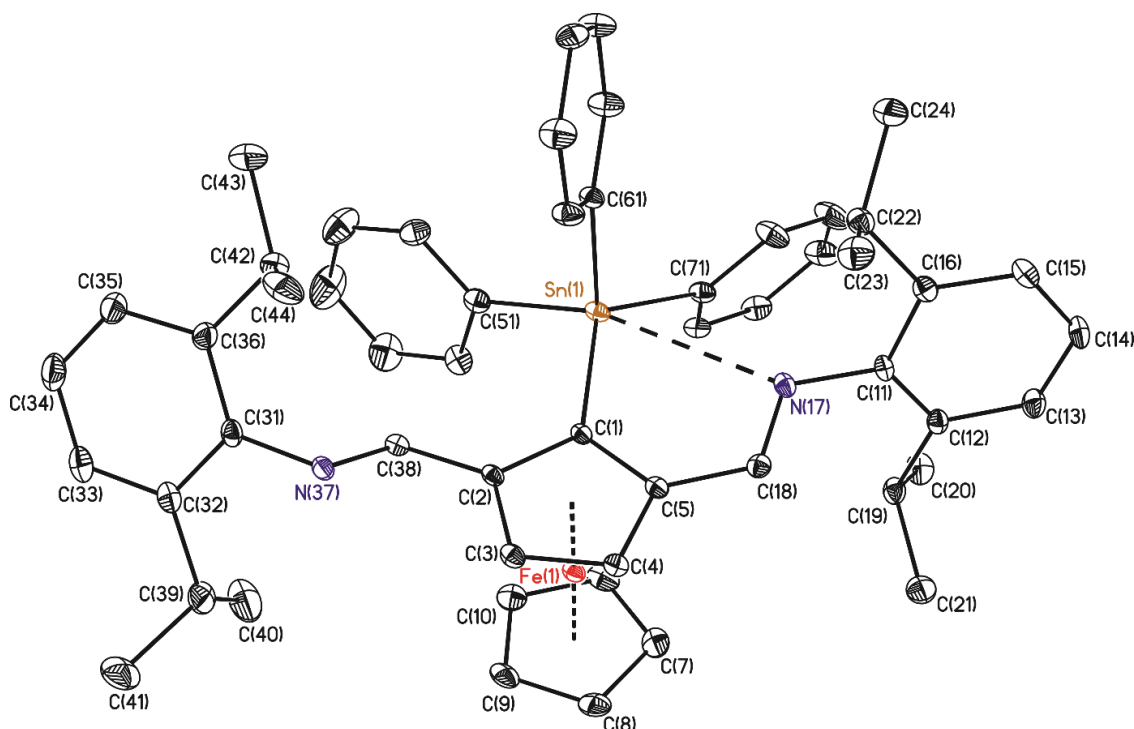
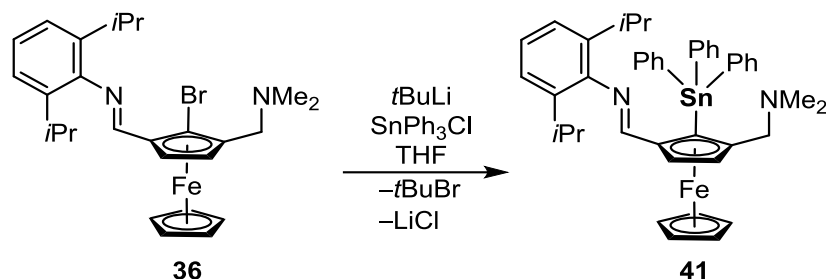


Abbildung 22: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**39**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–N(1) 3.113(7), Sn(1)–C(1) 2.135(2), Sn(1)–C(61) 2.137(2), Sn(1)–C(51) 2.162(3), Sn(1)–C(71) 2.145(2); C(1)–Sn(1)–N(17) 65.29(7), C(61)–Sn(1)–N(17) 90.49(7), C(71)–Sn(1)–N(17) 71.81(7), C(51)–Sn(1)–N(17) 163.55(7), C(1)–Sn(1)–C(61) 102.81(8), C(1)–Sn(1)–C(71) 124.58(8), C(61)–Sn(1)–C(71) 111.13(8), C(1)–Sn(1)–C(51) 106.47(8), C(61)–Sn(1)–C(51) 105.51(9), C(71)–Sn(1)–C(51) 104.95(9).

Die Zinnverbindung **39** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Wie im Falle von **37** ist das Zinnatom [4+1]-koordiniert und weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Der Sn–N Abstand von 3.113(7) Å in **39** ist kürzer als der Abstand in **37**, nichtsdestotrotz aber immer noch deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien von Zinn und Stickstoff (2.11 Å^[35]). Die NMR-spektroskopischen Daten einer Probe von **39** in CDCl₃ deuten darauf hin, dass in Lösung keine N→Sn-Wechselwirkung vorliegt. Im Festkörper sind die beiden Aldiminsubstituenten chemisch nicht äquivalent, da nur bei einem Substituenten eine gerichtete Wechselwirkung beobachtet wird. In Lösung sind jedoch beide Donorfunktionen äquivalent. Das ¹H-NMR-Spektrum von **39** ist dem Spektrum des Edukts sehr ähnlich und zeigt infolgedessen beispielsweise nur ein aufgelöstes Singulett bei δ 8.36 (2H) für die CH=N-Dipp-Protonen. Auch die *iso*-Propylprotonen des Dipp-Substituenten weisen mit **35** vergleichbare Signalsätze auf. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe zeigt zudem ein scharfes Singulett bei δ –129 ppm, weshalb die im Festkörper

gefundene N→Sn-Wechselwirkung als schwach elektrostatisch zu interpretieren ist und unter den gewählten Bedingungen NMR-spektroskopisch nicht detektiert wird.

Analog zu **35** ist auch der unsymmetrische, potentiell N,C,N'-koordinierende Zangenproligand **36** in 2-Position lithierbar. Wird folglich Verbindung **36** mit *t*-BuLi und SnPh₃Cl umgesetzt, so ist die entsprechende Organozinnverbindung η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2-[CH=N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]₂-5-CH₂NMe₂ (**41**) in guten Ausbeuten isolierbar (Schema 27).



Schema 27: Darstellung der Organozinnverbindung **41**.

Verbindung **41** resultiert als brauner Feststoff, welcher eine gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln zeigt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden Aceton-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

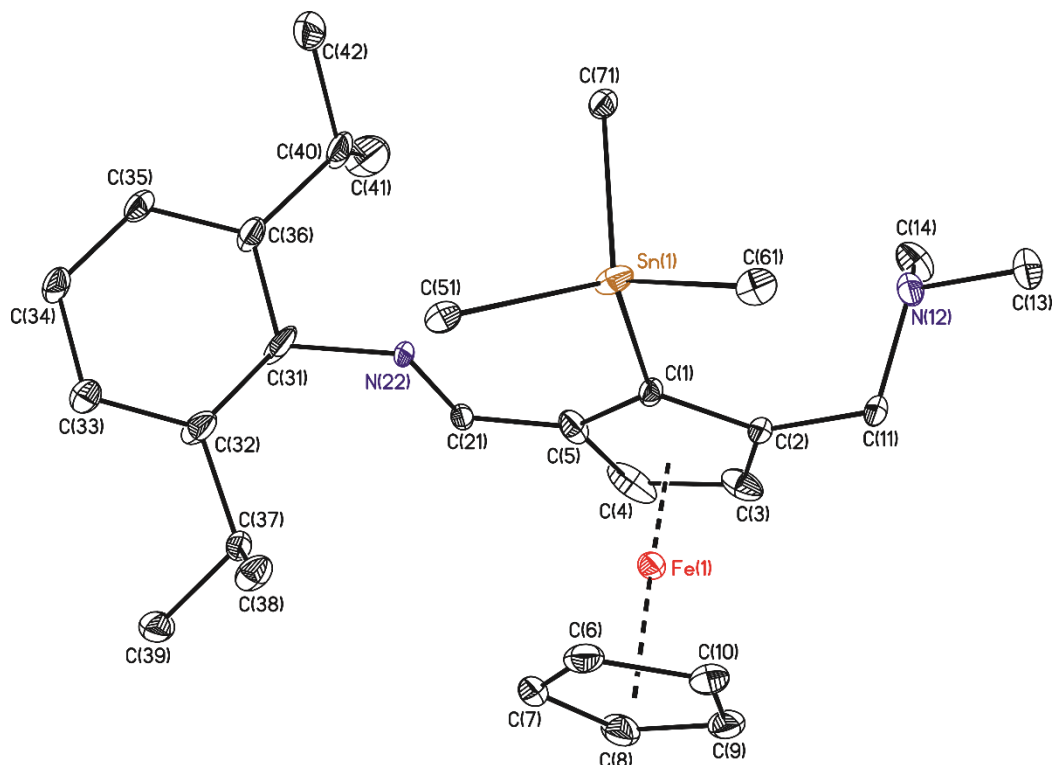


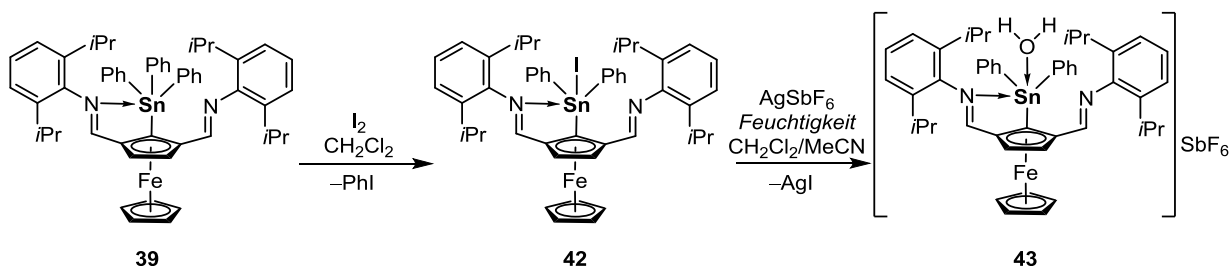
Abbildung 23: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2-[CH=N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]₂-5-CH₂NMe₂ (**41**). Die Phenylgruppen des Zinnsubstituenten (außer C_i) und die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–N(12) 3.742(1), Sn(1)–N(22) 3.399(3), Sn(1)–C(1) 2.128(2), Sn(1)–C(51) 2.149(2), Sn(1)–C(61) 2.146(3), Sn(1)–C(71) 2.140(2); C(1)–Sn(1)–C(51) 115.97(8), C(1)–Sn(1)–C(61) 112.83(8), C(1)–Sn(1)–C(71) 108.21(8), C(61)–Sn(1)–C(51) 102.90(9), C(71)–Sn(1)–C(51) 107.43(8), C(71)–Sn(1)–C(61) 109.21(9).

Die Organozinnverbindung **41** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf mit C–Sn–C-Winkeln, die im Bereich von 102.90(9) (C(61)–Sn(1)–C(51)) bis 115.97(8) (C(1)–Sn(1)–C(51)) liegen. Die Sn–N-Abstände sind mit 3.742(1) Å (Sn(1)–N(12)) und 3.399(3) Å (Sn(1)–N(22)) im Bereich der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Stickstoff (3.72 Å^[29]/ 4.08 Å^[30]). Im Festkörper ist somit eine gerichtete Wechselwirkung zwischen beiden Atomen zu beobachten, wobei allerdings (bedingt durch die verhältnismäßig langen Abstände) die intramolekulare N→Sn-Koordination sehr schwach ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum einer Probe von **41** in CDCl₃ zeigt Signalsätze, welche vergleichbar mit der Ausgangsverbindung **36** sind. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum derselben Probe wird ein Signal bei δ –126 beobachtet, welches im Bereich anderer, in dieser Arbeit bereits diskutierter Tetraorganostannane liegt.

Nachfolgend wird die Reaktivität der symmetrischen, 2,5-bis[2',6'-dipp]iminomethyl]-ferrocensubstituierten Tetraorganozinnverbindung **39** näher diskutiert. Die Umsetzung von **39** mit elementarem Iod in CH₂Cl₂ ermöglicht den Zugang zum Triorganozinniodid η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₂I-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**42**). Anschließende Umsetzung von Verbindung **42** mit AgSbF₆ liefert das Organozinn(IV)-Salz [(η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₂-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂)SbF₆] \cdot H₂O (**43**) (Schema 28).



Schema 28: Darstellung der Organozinn(IV)-Derivate **42** und **43**.

Das Triorganozinniodid **42** wird als schwarzer Feststoff isoliert, welcher in Lösung eine tiefrote Farbe hervorruft. **42** ist löslich in THF und in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃, aber unlöslich in MeCN, Toluol, *iso*-Hexan und Et₂O. Einkristalle, welche sich zur Röntgenbeugung eigneten, wurden durch Überschichten einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung von

NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Triorganozinniodids **42** deuten darauf hin, dass die intramolekulare N→Sn-Wechselwirkung kinetisch labil ist. Infolgedessen weisen die ¹H-NMR-Spektren von **42** bei Raumtemperatur sowohl in CDCl₃ als auch in CD₂Cl₂ eine erhebliche Signalverbreiterung auf. Wird hingegen ein ¹H-NMR-Spektrum der in CD₂Cl₂ gelösten Probe von **42** bei –80 °C aufgenommen, sind alle charakteristischen Signalsätze aufgelöst. In den analogen ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren wird je ein scharf aufgelöstes Signal bei δ –180 beobachtet. Die N→Sn-Koordination ist somit bei Raumtemperatur auf der ¹¹⁹Sn-NMR-Zeitskala stabil, auf der ¹H-NMR-Zeitskala hingegen kinetisch labil.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **42** und **43**.

	42 (X = I)	43 (X = OH ₂)
Sn(1)–X	2.799(6)	2.075(8)
Sn(1)–N(17)	2.674(3)	3.855(7)
Sn(1)–N(37)	5.050(3)	2.467(9)
Sn(1)–C(1)	2.127(4)	2.131(1)
Sn(1)–C(51)	2.144(4)	-
Sn(1)–C(61)	2.140(4)	2.124(1)
Sn(1)–C(71)	-	2.129(1)
C(1)–Sn(1)–C(51)	105.55(14)	-
C(1)–Sn(1)–C(71)	-	114.8(4)
C(1)–Sn(1)–C(61)	136.44(15)	129.2(4)
C(51)–Sn(1)–C(61)	111.57(16)	-
C(61)–Sn(1)–C(71)	-	115.9(4)
C(1)–Sn(1)–N(17)/N(37)	71.37(12)	75.5(3)
C(51)–Sn(1)–N(17)	99.43(12)	-
C(71)–Sn(1)–N(37)	-	101.2(4)
C(61)–Sn(1)–N(17)/N(37)	80.66(13)	91.1(4)
C(1)–Sn(1)–X	99.88(10)	90.1(3)
C(61)–Sn(1)–X	93.87(12)	89.9(3)
N(17)/N(37)–Sn(1)–X	158.15(7)	162.2(3)

Das Organostannyliumsalz **43** wird als Aqua-Komplex aus einer wässrigen MeCN-Lösung in Form von schwarzen kristallinen Blöcken erhalten. Verbindung **43** ist unter nicht inerten

Bedingungen handhabbar und zeigt eine gute Löslichkeit in THF, Dioxan, MeCN und CH_2Cl_2 . Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 25 dargestellt. Relevante interatomare Abstände und Winkel sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

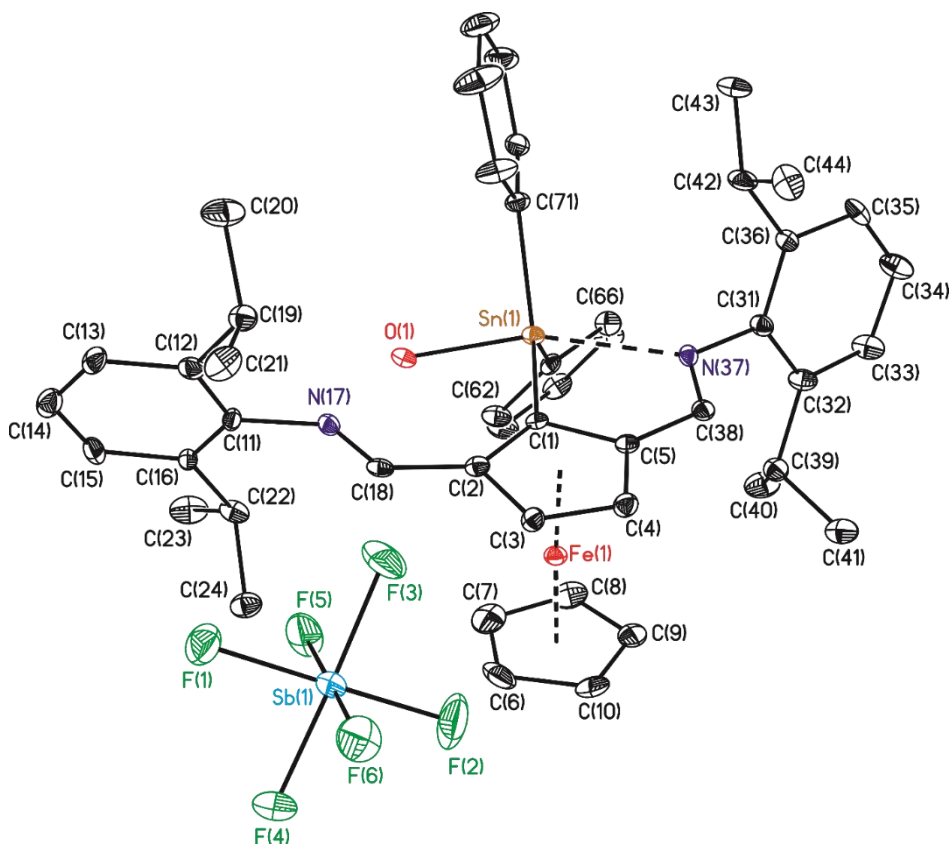


Abbildung 24: Molekülstruktur (SHELXTL) von $[(\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{-2,5-}\{\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2)\text{SbF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**43**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Verbindung **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Wie im Falle der Ausgangsverbindung **42**, ist in **43** das Zinnatom pentakoordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf. Die axialen Positionen sind von dem koordinierenden Iminstickstoffatom N(37) und dem Sauerstoffatom O(1) des Wassermoleküls besetzt. Die äquatorialen Positionen werden von den Kohlenstoffatomen C(1), C(61) und C(71) besetzt. Der axiale O(1)–Sn(1)–N(37)-Winkel beträgt $162.2(3)^\circ$ und ist somit größer als in **42** (N(17)–Sn(1)–I(1) $158.15(7)^\circ$), aber immer noch deutlich kleiner als 180° .

Die N→Sn-Koordination im Organostannyliumsalz **43** ist stärker als die analoge Wechselwirkung, welche für das Organozinniodid **42** gefunden wird und unterstreicht den ionischen Charakter des Zinnzentrums. Die erhöhte Lewis-Acidität des Zinnatoms in **43** wird insbesondere in dem gefundenen Sn(1)–N(37)-Abstand von $2.467(9)$ Å ausgedrückt, welcher kürzer als in **42** ist (Sn(1)–N(17) $2.674(3)$ Å). Der Sn(1)–O(1) Abstand beträgt $2.075(8)$ Å und

ist vergleichbar mit den Sn–O–Abständen vom Aqua-Komplex des P=O-funktionalisierten Distannylsalzes **16** (Sn(1)–O(7) (2.134(10) Å und Sn(2)–O(8) (2.116(11) Å). Wie in **42** ist für die zweite Aldimin-Donorfunktion keine signifikante Wechselwirkung mit dem Zinnatom zu beobachten. Der Sn(1)–N(17)-Abstand von 3.855(7) Å liegt im Bereich der Summe der van der Waals Radien von Zinn und Stickstoff (3.72 Å^[29]/ 4.08 Å^[30]). Aus der abgebildeten Molekülstruktur wird zudem deutlich, dass der N(17)-Aldiminsubstituent die Koordinationsgeometrie des Zinnatoms nicht beeinflusst.

Analog zur Triorganozinnverbindung **42** ist die N→Sn-Wechselwirkung des Stannylsalzes **43** auf der NMR-Zeitskala in Lösung kinetisch labil. Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum des kristallinen Materials von **43** in CD₂Cl₂ zeigt bei Raumtemperatur kein Signal. Das analoge ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum weist bei –80 °C ein scharfes Signal bei δ –114 und eine breite Resonanz bei δ –393 (ν_{1/2} 21.123 Hz) auf (Abbildung 25).

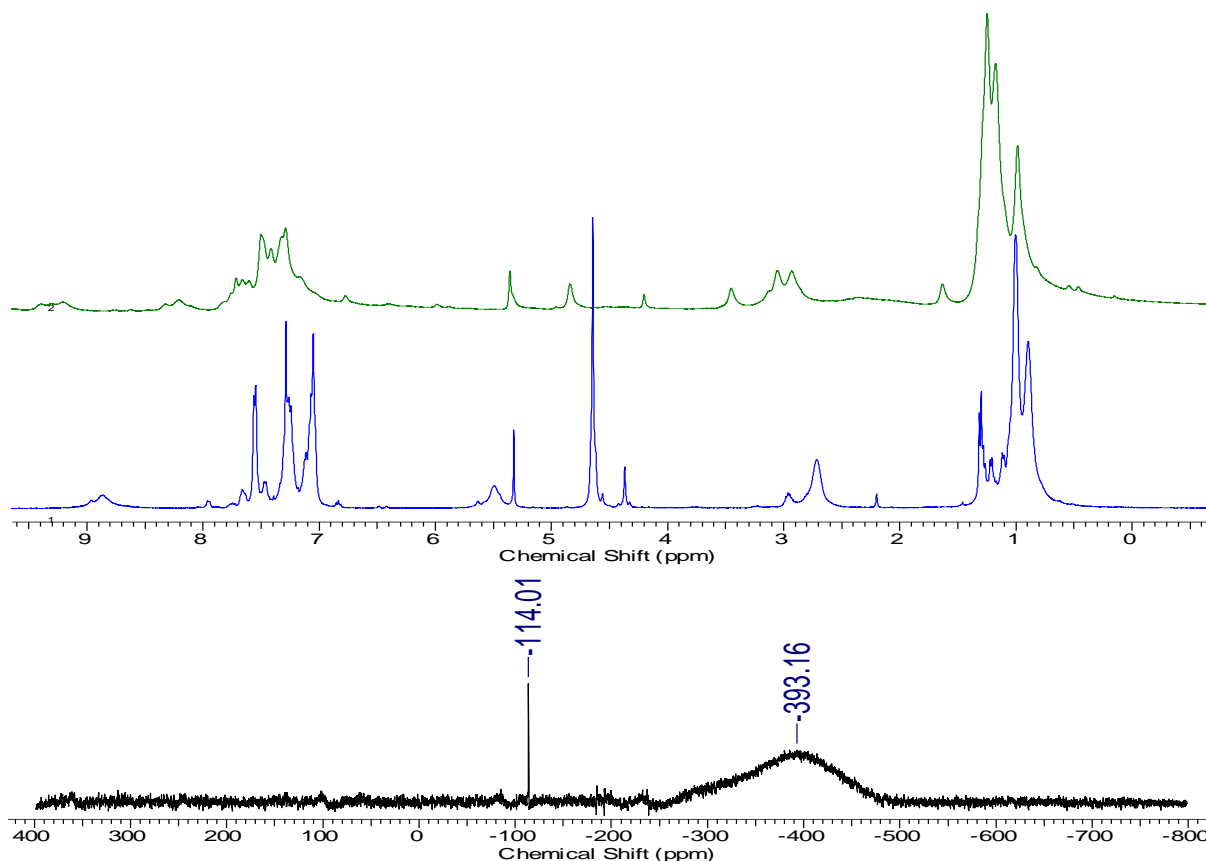
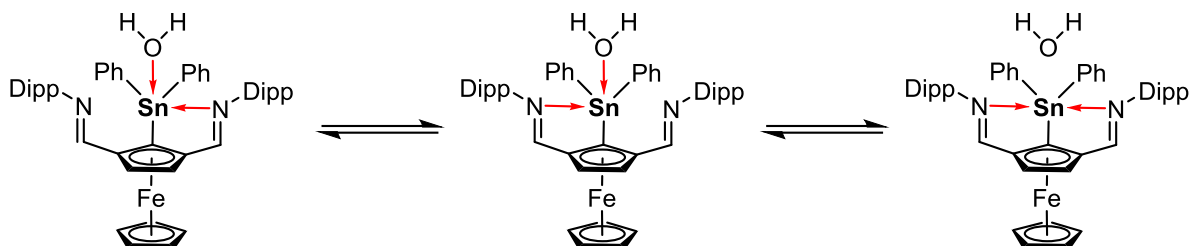


Abbildung 25: In CD₂Cl₂ aufgenommene NMR-Spektren von Verbindung **43** (grün: ¹H-NMR bei RT, blau: ¹H-NMR bei –80 °C, schwarz: ¹¹⁹Sn-NMR bei –80 °C).

Das in grüner Farbe dargestellte ¹H-NMR-Spektrum von **43** bei Raumtemperatur weist eine erhebliche Verbreiterung der entsprechenden Signalsätze auf und erlaubt keine sinnvolle Auswertung. Das in blauer Farbe abgebildete ¹H-NMR-Spektrum bei –80 °C zeigt deutlich besser aufgelöste Signale, wobei jedoch beispielsweise die formal als Dubletts aufgespaltenen

Signale der Methylprotonen des Dipp-Substituenten zu einem breiten Multipllett überlagern. Eine Begründung dafür könnte das in Schema 29 gezeigten Gleichgewicht sein.



Schema 29: Dynamisches Gleichgewicht von **43** in Lösung (SbF₆⁻-Anion nicht abgebildet).

Die NMR-spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den in rot dargestellten koordinativen Bindungen vorliegt und der Austausch auf der ¹H- und ¹¹⁹Sn-NMR-Zeitskala sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur sehr schnell ist. Entsprechende Untersuchungen der wasserfreien Spezies zeigen in Lösung analoge Ergebnisse. Da Verbindung **43** in wasserfreier Form eine ionische Flüssigkeit ist, scheiterten Versuche der Züchtung von geeigneten Einkristallen, weshalb der Einfluss des in diesem Fall als intermolekularer Donor fungierenden Wasser-Moleküls nicht detailliert untersucht ist. Die generelle Existenz von Wasser wurde anhand eines IR-Spektrums von **43** verifiziert. Es zeigt eine breite Absorptionsbande bei $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3347 cm⁻¹.

3.3 Experimentelles

3.3.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Trocknung mit P₄O₁₀/Molekularsieb 4 Å Trockenturm) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die Lösungsmittel inklusive NMR-Lösungsmittel wurden vom entsprechenden Trockenmittel unter Argon abdestilliert und auf Molekularsieb aufbewahrt. 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**R**)^[13], 1,3-Diformylferrocen (**U**)^[18], 1,3-Diiodoferrocen (**M**)^[18], 1-Bromo-2-formylferrocen (**V**)^[62–64] und 1-Bromo-2-formyl-5-*N,N*-dimethylaminomethylferrocen (**W**)^[17] wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. 2,6-Diisopropylanilin, Bis(acetoxy)iodbenzol, Diphenylchlorophosphan, Diphenylzinndichlorid, *N,N*-Dimethylmethylenammoniumiodid, Silberhexafluoroantimonat, Trimethylzinnchlorid, Triphenylcarbeniumhexafluorophosphat, Triphenylzinnchlorid, Zinn(II)bromid und Zinn(II)chlorid wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt.

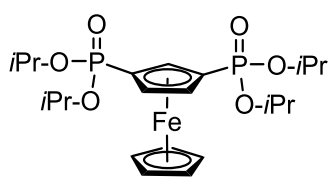
Die NMR-Spektren wurden an Bruker Avance III HD 400 MHz, Bruker Avance III HD 500 MHz (mit Prodigy-Probenkopf), Bruker Avance III HD 600 MHz (mit Cryo-Probenkopf) und Agilent DD2 500 MHz Spektrometern bei Raumtemperatur, soweit nicht anders angegeben, gemessen. NMR-Verschiebungen werden in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf SiMe₄ mithilfe des Lösungsmittelsignals (*CDCl*₃ ¹H 7.27 ppm, ¹³C 77.0 ppm; *CD*₂*Cl*₂ ¹H 5.32 ppm, ¹³C 54.0 ppm; *C*₆*D*₆ ¹H 7.16 ppm, ¹³C 128.39 ppm; *CD*₃*CN* ¹H 1.94 ppm, ¹³C 1.39 ppm; *CD*₃*OD* ¹H 3.31 ppm, ¹³C 49.0 ppm; *THF-d*₈ ¹H 1.72 ppm, ¹³C 67.2 ppm; *Toluol-d*₈ ¹H 2.08 ppm, ¹³C 20.4 ppm) referenziert. Die Referenzierung der NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger-H₃PO₄ (³¹P), SnMe₄ (¹¹⁹Sn), BF₃·OEt₂ (¹¹B), CFC₃ (¹⁹F) und CH₃NO₂ (¹⁵N).

Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest-Finnigan Gerät von Acetonitril-Lösungen aufgenommen. Die Konzentration betrug 0.1 mg/mL mit einer Flussrate von 10 µL/min. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Die hochauflösenden ESI-MS wurden mit einem Thermo Electron LTQ Orbitrap gemessen. Das Lösungsmittel bestand aus Acetonitril/Ameisensäure mit einer Flussrate von 250 µL/min. Die Quellenspannung betrug 3.8 kV mit einer Kapillarenspannung von 41 V (tube lens: 140 V). Die Temperatur der Kapillare betrug 275°C.

Die IR-Spektren (cm^{-1}) wurden mit einem ATR Perkin Elmer Spectrum Two Spektrometer gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren an einem Büchi M-560 Schmelzpunktmessgerät gemessen. Die Elementaranalysen wurden an LECO-CHNS-932 mit Einwaage an der Luft durchgeführt.

3.3.2 Durchgeführte Synthesen

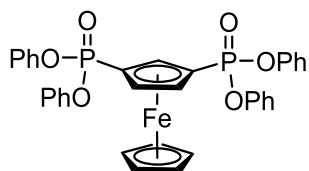
$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[P(O)(OiPr)}_2\text{]}_2$ (**17**)



$n\text{-BuLi}$ (5.6 mL, 2.7 M in Hexan, 15.06 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu 1,3-Diodoferrocen **M** (1.57 g, 3.59 mmol) in THF (40 mL) getropft und für 15 min bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und ClP(O)(OiPr)_2 (4.32 g, 21.52 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über einen Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur wurde für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch ($n\text{-Hexan}$ / THF 1:2) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck resultierte die Titelverbindung **17** als braunes Öl.

Ausbeute (1.32 g, 72%). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{FeO}_6\text{P}_2$ (514.32 g/mol): C 51.38; H 7.06. Gefunden: C 51.3; H 7.2. $^1\text{H NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): δ 1.28 (m, 24H, OCHCH_3), 4.38 (s, 5H, $\text{Cp}'\text{-H}$), 4.62 (m, 2H, Cp-H), 4.68 (m, 4H, OCHCH_3), 4.74 (m, 1H, Cp-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH_3), 70.1 – 70.3 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH_3) 71.6 (s, $\text{Cp}'\text{-C}$), 72.0 (dd, Cp-C , $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 214\text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 12\text{ Hz}$), 74.0 (AXY, Cp-C4 , $J_{\text{AXY}}(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 15\text{ Hz}$), 74.5 (t, Cp-C2 , $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}) = 16\text{ Hz}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 20.8 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 1051$ [$2\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 515 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. **IR** $\nu(\text{P=O}) = 1218\text{ cm}^{-1}$.

$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-[P(O)(OPh)}_2\text{]}_2$ (**18**)

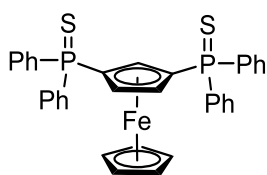


$n\text{-BuLi}$ (3.2 mL, 2.7 M in Hexan, 8.63 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu 1,3-Diodoferrocen **M** (0.90 g, 2.06 mmol) in THF (40 mL) getropft und für 15 min bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die resultierende Suspension wurde im Anschluß auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und ClP(O)(OPh)_2 (3.31 g,

12.33 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über einen Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur wurde für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Durch Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan / THF 1:2) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck resultierte die Titelverbindung **18** als braunes Öl.

Ausbeute (0.496 g, 37%). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₂₈FeO₆P₂ (650.38 g/mol): C 62.8; H 4.3. Gefunden: C 62.6; H 4.6. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 4.38 (s, 5H, Cp'-H), 4.86 (m, 2H, Cp-H), 5.06 (m, 1H, Cp-H), 7.17-7.22 (m, 10H, Ph-H), 7.31-7.36 (m, 10H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 69.7 (dd, Cp-C, ¹J(¹³C-³¹P) = 215 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 14 Hz), 72.2 (s, Cp'-CH), 74.4 (m, Cp-CH), 75.1 (t, Cp-CH, ²J(¹³C-³¹P) = 15 Hz), 120.6 (m, Ph-C), 125.2 (m, Ph-C), 129.8 (m, Ph-C). **³¹P{¹H} NMR** (162 MHz, CDCl₃): δ 16.3 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: *m/z* = 673 [M+Na]⁺, 651 [M+H]⁺. **IR**: ν(P=O) = 1235 cm⁻¹.

η⁵-CpFeη⁵-C₅H₃-1,3-[P(S)Ph₂]₂ (19**)**

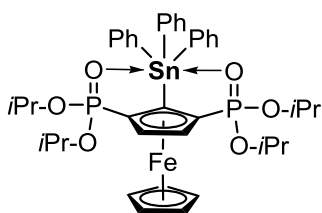


n-BuLi (3.55 mL, 2.7 M in Hexan, 9.59 mmol) wurde bei -78 °C zu 1,3-Diodoferrocen **M** (1.00 g, 2.28 mmol) in THF (40 mL) getropft und für 15 min bei -50 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde anschließend auf -78 °C gekühlt und ClPPh₂ (2.50 g, 13.70 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über einen Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur wurde Schwefel (0.44g, 13.70 mmol) hinzugegeben und für weitere 24 h gerührt. Durch Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Toluol) gereinigt. Umkristallisation des eingeeengten Rückstands mittels siedendem THF lieferte **19** als gelbes, kristallines Material.

Ausbeute (1.22 g, 87%). **Smp**: 200.7-201.9 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₂₈FeP₂S₂ (618.51 g/mol): C 66.03; H 4.56. Gefunden: C 66.4; H 4.9. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 4.12 (s, 5H, Cp'-H), 4.76 (m, 3H, Cp-H), 7.46 (m, 8H, Ph-H_m), 7.52 (m, 4H, Ph-H_p), 7.75 (m, 8H, Ph-H_o). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 71.8 (s, Cp'-CH), 75.9 – 76.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-CH), 79.6 (dd, Cp-C, ¹J(¹³C-³¹P) = 94 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 10 Hz), 128.2 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 2 Hz, Ph-C_m), 128.3 (d, ¹J(¹³C-³¹P) = 2 Hz, Ph-C_m), 131.4 – 131.6 (komplexes

Aufspaltungsmuster, Ph- C_{σ} , Ph- C_p), 133.7 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 87$ Hz, Ph- C_i), 134.0 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 87$ Hz, Ph- C_i). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 39.9 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 88.0$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11.7$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 641$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 619 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 553 [$\text{M}-2\text{S}$] $^+$. **IR** $\nu(\text{P}=\text{S}) = 1101$ cm^{-1} .

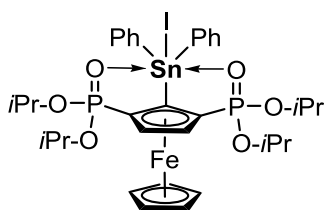
η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**20**)



t-BuLi (1.2 mL, 1.9 M in Pentan, 2.33 mmol) wurde bei -78 °C zu **17** (1.00 g, 1.94 mmol) in THF (40 mL) getropft und für 36 h bei -50 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf -78 °C gekühlt und SnPh₃Cl (0.90 g, 2.33 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs über einen

Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan / THF 1:1.5) gereinigt. Umkristallisation aus *n*-Heptan/THF ergab rote, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20**.

Ausbeute (0.52 g, 31%). **Smp**: 199.3 – 200.4 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₀H₅₀FeO₆P₂Sn·2THF (1007.55 g/mol): C 57.22; H 6.60. Gefunden: C 57.1; H 6.2. ^1H NMR (400.25 MHz, CDCl_3): δ 0.93 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5$ Hz), 0.94 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5$ Hz), 1.28 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 1.30 (d, 6H, OCHCH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz), 3.92 (m, 2H, OCHCH₃), 4.38 (s, 5H, Cp'-*H*), 4.64 (m, 4H, OCHCH₃), 4.99 (m, 2H, Cp-*H*), 7.30 (m, 9H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*), 7.78 (m, 6H, Ph-*H_o*, $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 42.9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 55.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH₃), 24.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH₃), 70.6 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH₃), 70.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH₃), 72.6 (s, Cp'-*C*), 78.8 (pt, Cp-*CH*, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz), 127.9 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 53$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 56$ Hz, Ph-*C_m*), 128.2 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, Ph-*C_p*), 138.3 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz, Ph-*C_o*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 22.2 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 5$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -133 (t, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 38$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 55$ Hz, $^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 14$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 887$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 787 [$\text{M}-\text{Ph}$] $^+$, 745 [$\text{M}-\text{Ph}-i\text{Pr}$] $^+$, 703 [$\text{M}-\text{Ph}-2i\text{Pr}$] $^+$, 661 [$\text{M}-\text{Ph}-3i\text{Pr}$] $^+$, 618 [$\text{M}-\text{Ph}-4i\text{Pr}$] $^+$. **IR** $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1221$ cm^{-1} .

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₂I-2,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ (**21**)

Zu einer Lösung von **20** (0.200 g, 0.231 mmol) in MeCN (5 mL) wird über einen Zeitraum von 1h portionsweise Iod (0.059 g, 0.231 mmol) hinzugegeben und für weitere 24 h bei RT gerührt.

Anschließend wird die Lösung auf etwa 1 mL eingeeengt und iso-Hexan (10 mL) hinzugegeben. Nach Abdekantieren des resultierenden Feststoffs. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 20 °C für etwa 2 d resultierte die Titelverbindung **21** als temperaturempfindlicher brauner Feststoff.

Ausbeute (0.191 g, 91%). **Smp**: 73 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₄H₄₅FeIO₆P₂Sn (913.14 g/mol): C 44.72; H 4.97. Gefunden: C 45.8; H 5.3. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 0.64-1.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 24H, OCHCH₃), 3.67-5.23 (komplexes Aufspaltungsmuster, 11H, OCHCH₃, Cp'-H, Cp-H), 7.27-8.34 (m, 10H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 24.0 (m, OCHCH₃), 70.6 (komplexes Aufspaltungsmuster, OCHCH₃), 70.9 (m, OCHCH₃), 72.7 (s, Cp'-C), 73.1 (m, Cp-CH), 74.1 (m, OCHCH₃), 127.9 (s, ³J(¹³C-¹¹⁷Sn) = 53 Hz, ³J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 56 Hz, Ph-C_m), 128.0-130.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, Ph-C). **³¹P{¹H} NMR** (162 MHz, CDCl₃): δ 18.9 (d, J(³¹P-³¹P) = 2.9 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 7.8 Hz), 27.6 (d, J(³¹P-³¹P) = 2.9 Hz, J(³¹P-¹¹⁷Sn) = 50.8 Hz, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 56.7 Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.2 MHz, CDCl₃): δ -169 (dd, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 9 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 55 Hz). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M-I]⁺ berechnet 787.1063 für C₃₄H₄₅FeO₆P₂Sn, gefunden 787.1061 (δ 0.4781 ppm). **IR** ν(P=O) = 1206 cm⁻¹, 1167 cm⁻¹.

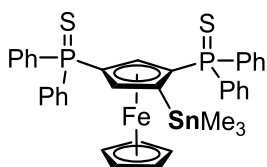
Anmerkung: Die Lagerung von **21** für einige Tage oder Erhitzen auf 50 °C führt zur Bildung eines schwarzen Feststoffs, welcher unlöslich in CH₂Cl₂, CHCl₃, Aceton, Et₂O, THF und Dioxan ist und eine moderate Löslichkeit in MeOH und DMF zeigt. Ein aufgenommenes ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum in MeOD zeigt keine Signale. Elementaranalyse: C 38.6; H 4.8. ESI-MS, positiver Modus: *m/z* 178, 256, 276, 358, 758.

Reaktion von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,5-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂ mit Ph₃CPF₆

Zu einer Lösung von **20** (0.249 g, 0.288 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde Ph₃CPF₆ (0.112 g, 0.288 mmol) hinzugegeben und für 3 d gerührt, wobei sich nach etwa 1 d die Farbe der entstandenen Suspension von tiefrot zu orange änderte. Nach Filtration des Reaktionsgemischs wurde ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Das gewünschte Organostannyliumsalz konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bzw. Erhöhung der Äquivalente Ph₃CPF₆ führte zu keiner signifikanten Veränderung der NMR-Spektren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ -143.8 ppm (sep, $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 711.6$ Hz, PF_6^- , Integral 31), 29.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 62$ Hz, integral 41), 20.0, 21.9, 22.7 (s, Gesamtintegral 28). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, C_6D_6): δ -156 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 60$ Hz, Integral 63), -121 (Integral 14), -136 (Integral 23).

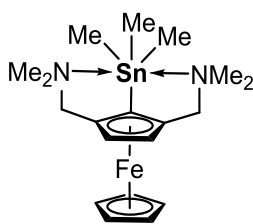
$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnMe}_3\text{-2,4-[P(S)Ph}_2\text{]}_2$ (**22**)



$t\text{-BuLi}$ (0.4 mL, 1.9 M in Pentan, 0.78 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension aus **19** (0.4 g, 0.66 mmol) in Et_2O (60 mL) getropft und für 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnMe_3Cl (0.155 g, 0.78 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch ($n\text{-Hexan}$ / Toluol 1:10) gereinigt. Die Titelverbindung **22** resultierte als amorpher gelber Feststoff.

Ausbeute (0.066 g, 13%). Smp: 247 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{FeP}_2\text{S}_2\text{Sn}$ (781.32 g/mol): C 56.88; H 4.64. Gefunden: C 57.3; H 5.0. ^1H NMR (400.25 MHz, CDCl_3): δ 0.23 (s, 9H, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 56.2$ Hz, Me-*H*), 4.16 (s, 5H, Cp'-*H*), 4.47 (m, 1H, Cp-*H*), 4.52 (m, 1H, Cp-*H*), 7.37-7.89 (m, 20H, Ph-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ -6.6 (s, $\text{SnMe}_3\text{-C}$), 69.1 (s, Cp'-CH), 71.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, Cp-CH), 125.5 (Sn-C_i) 127.3 (m, Ph-C), 127.4 (m, Ph-C), 132.3 (m, Ph-C), 132.6 (m, Ph-C), 134.0 (m, Ph-C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 39.5 ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 87.1$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 11.7$ Hz) and 42.1 ($^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 82.2$ Hz). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -14 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 375$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 804$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. **IR** $\nu(\text{P}=\text{S}) = 1137$ cm^{-1} , 1112 cm^{-1} .

$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnMe}_3\text{-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)}_2$ (**23**)

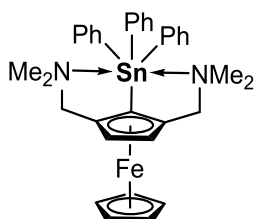


$t\text{-BuLi}$ (2.9 mL, 1.9 M in Pentan, 5.54 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus **R** (1.00 g, 2.64 mmol) in THF (20 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnMe_3Cl (0.63 g, 3.17 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$ 20:1) gereinigt. Die Titelverbindung **23** resultierte als braunes Öl. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **23** in CH_2Cl_2 erhalten.

Ausbeute (1.01 g, 82%). **Smp**: 138 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{FeN}_2\text{Sn}$ (463.03 g/mol): C 49.29; H 6.97; N 6.05. Gefunden: C 49.4; H 7.0; N 7.1. **^1H NMR** (400.25 MHz, CDCl_3): δ 0.28 (s, 9H, SnMe_3 , $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 52.8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 54.8$ Hz), 2.07 (s, 12H, NMe_2), 2.91 (AX, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.7$ Hz), 3.43 (AX, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.7$ Hz), 4.02 (s, 5H, $\text{Cp}'\text{-H}$), 4.18 (s, 2H, Cp-H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.6 MHz, CDCl_3): δ -6.5 (SnMe_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 349$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 365$ Hz), 44.7 (NMe_2), 59.5 (CH_2NMe_2), 69.1 ($\text{Cp}'\text{-CH}$), 71.5 (Cp-CH , $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 91.5 ($\text{Cp-C}_i\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 44$ Hz). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR** (150 MHz, CDCl_3): δ -24 (s, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_i) = 366$ Hz). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 465$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 449 [$\text{M}-\text{Me}$] $^+$, 420 [$\text{M}-\text{NMe}_2$] $^+$.

$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_3\text{-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**24**)



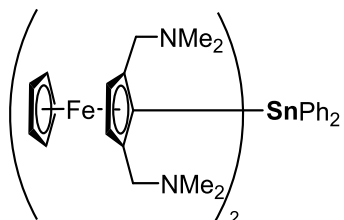
$t\text{-BuLi}$ (2.9 mL, 1.9 M in Pentan, 5.54 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus **R** (1.00 g, 2.64 mmol) in THF (20 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnPh_3Cl (1.22 g, 3.17 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet

und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$ 20:1) gereinigt. Die Titelverbindung **24** resultierte als orangefarbenes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **24** in CH_2Cl_2 erhalten.

Ausbeute (1.59 g, 93%). **Smp**: 159 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{FeN}_2\text{Sn}$ (649.25 g/mol): C 62.90; H 5.90; N 4.31. Gefunden: C 62.9; H 6.2; N 4.4. **^1H NMR** (400.25 MHz, CDCl_3): δ 1.67 (s, 12H, NMe_2), 2.56 (AX, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.7$ Hz), 3.40 (AX, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.7$ Hz), 4.19 (s, 5H, $\text{Cp}'\text{-H}$), 4.26 (s, 2H, Cp-H), 7.35 (m, 9H, Ph-H_m , Ph-H_p), 7.79 (m, 6H, Ph-H_o , $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 39.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 54.3$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.6 MHz, CDCl_3): δ 44.5 (NMe_2), 59.1 (CH_2NMe_2), 69.5 ($\text{Cp}'\text{-CH}$), 71.9 (Cp-CH , $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 92.3 ($\text{Cp-C}_i\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 127.9 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, Ph-C_m), 128.0 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 11$ Hz, Ph-C_p), 137.3 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz, Ph-C_o),

141.6 (Ph- C_i). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ -131 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: m/z = 606 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$, 573 $[\text{M}-\text{Ph}]^+$.

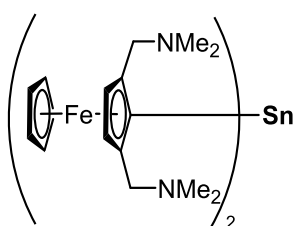
$[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2\text{SnPh}_2$ (25**)**



$t\text{-BuLi}$ (2.9 mL, 1.9 M in Pentan, 5.54 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus **R** (1.00 g, 2.64 mmol) in THF (20 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnPh_2Cl_2 (0.453 g, 1.32 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des Feststoffs und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$ 20:1) gereinigt. Die Titelverbindung **25** resultierte als rotes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **25** in CH_2Cl_2 erhalten.

Ausbeute (1.35 g, 59%). **Smp.:** $176\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Sn}$ (871.36 g/mol): C 60.65; H 6.48; N 6.43. Gefunden: C 60.7; H 6.5; N 6.5. ^1H NMR (400.25 MHz, CDCl_3): δ 1.94 (s, 24H, NMe_2), 2.87 (AB, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.7$ Hz), 3.13 (AB, 2H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.7$ Hz), 4.05 (s, 5H, $\text{Cp}'\text{-H}$), 4.43 (s, 2H, $\text{Cp}\text{-H}$), 7.42 (m, 6H, Ph- H_m , Ph- H_p), 7.94 (m, 4H, Ph- H_o , $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 41.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 55.3$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 45.6 (NMe_2), 59.9 (CH_2NMe_2), 70.2 ($\text{Cp}'\text{-C}$), 71.4 ($\text{Cp}\text{-CH}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 91.3 ($\text{Cp}\text{-C}_i\text{CH}_2\text{NMe}_2$), 127.9 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, Ph- C_m), 128.3 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, Ph- C_p), 137.9 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz, Ph- C_o), 142.3 (Ph- C_i). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ -112 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: m/z = 872 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 828 $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$, 785 $[\text{M}-2\text{NMe}_2]^+$, 742 $[\text{M}-3\text{NMe}_2]^+$ and 699 $[\text{M}-4\text{NMe}_2]^+$.

$[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2\text{Sn}$ (26**)**

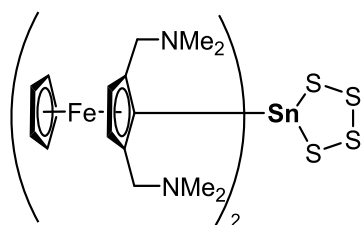


$t\text{-BuLi}$ (5.7 mL, 1.9 M in Pentan, 10.81 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus **R** (2.00 g, 5.27 mmol) in *iso*-Hexan (100 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnCl_2 (0.5 g, 2.64 mmol) portionsweise hinzugegeben und für weitere 15 h gerührt. Nach Filtration aller unlöslichen Bestandteile über Kieselgur wurde das resultierende tiefrote Filtrat unter vermindertem Druck

auf etwa 15 mL reduziert. Lagerung dieser Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte nach 2 d das Diorganostannylen **26** als hellorangefarbenes kristallines Material, welches sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignete. Die zur Elementaranalyse benötigte Probe wurde für 2 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (1.65 g, 87%). **Smp.:** $244\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Sn}$ (716.14 g/mol): C 53.67; H 6.33; N 7.82. Gefunden: C 53.3; H 6.5; N 8.0. $^1\text{H NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6): δ 2.18 (s, 24H, NMe_2), 3.00 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ nicht aufgelöst), 4.08 (s, 4H, Cp-*H*), 4.21 (s, 10H, Cp'-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ 45.2 (NMe_2), 62.2 (CH_2NMe_2), 69.1 (Cp'-CH), 73.3 (Cp-CH). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): -192 (s). **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 718$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ und 674 [$\text{M}-\text{NMe}_2$] $^+$.

$[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1,3-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{]}_2\text{SnS}_4$ (**27**)



Methode A: Zu einer Lösung aus **26** (0.715 g, 1.00 mmol) in 8 mL CH_2Cl_2 wird elementarer Schwefel, S_8 (0.032 g, 1.00 mmol), zugegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 24 h gerührt, wobei nach etwa 30 min ein Farbumschlag von dunkelrot nach orange auftrat. Anschließend wird das Volumen

der Lösung unter vermindertem Druck auf etwa 1 mL reduziert, 0.5 mL davon entnommen und zusammen mit 0.2 mL C_6D_6 in ein NMR-Röhrchen überführt.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C_6D_6): $+70$ (s, Integral 19), -192 (s, Integral 81). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *iso*-Hexan (3 x 30 mL) gewaschen. Verbindung **27** resultiert als amorpher, orangefarbener Feststoff (**Ausbeute:** 0.181 g, 22%).

Methode B: Zu einer Lösung aus **26** (0.500 g, 0.70 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 wird elementarer Schwefel, S_8 (0.220 g, 6.86 mmol), im Überschuss portionsweise gegeben und das resultierende für 24 h gerührt. Nach Filtration von nicht reagiertem Schwefel und langsamen Abdampfen des Lösungsmittels resultierte das Tetrathiaannolan **27** in nahezu quantitativer Ausbeute (0.582 g, 99%) als orangefarbenes kristallines Material.

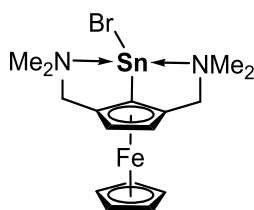
Smp.: $191\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{SnS}_4$ (844.38 g/mol): C 45.52; H 5.38; N 6.64. Gefunden: C 45.5; H 5.4; N 6.9. $^1\text{H NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3): δ 2.14 (s, 6H, NMe_2), 2.19 (s, 18H, NMe_2), 3.19 (AB, 1H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz), 3.27 (AB, 1H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz), 3.38 (AB, 3H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz), 3.45 (AB, 3H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz), 4.03 (s, 10H, Cp'-*H*), 4.25 (s, 4H, Cp'-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ 44.5 (NMe_2), 44.7 (NMe_2), 57.0 (CH_2NMe_2), 58.9 (CH_2NMe_2), 67.9 (Cp-

CH, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 44$ Hz), 71.5 (Cp'-CH), 82.2 (Cp-CCH₂NMe₂), 84.0 (Cp-CSn, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ nicht aufgelöst). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, C₆D₆): +73 (s, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 184$ Hz).

ESI-MS, positiver Modus: $m/z = 846$ [M+H]⁺ und 717 [M-S₄]⁺.

Anmerkung: Das Tetrathiaorganostannolan **27** ist extrem geruchsintensiv und übelriechend! Zudem ruft die Verbindung bei einer inhalativen Expositionszeit von mehr als 15 min Schwindel und Übelkeit hervor, weshalb **27** zwingend im Abzug bzw. in einem geschlossenen Gefäß gelagert werden sollte.

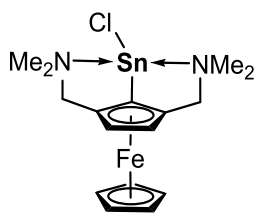
η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnBr-2,5-(CH₂NMe₂)₂ (**28**)



t-BuLi (13.9 mL, 1.9 M in Pentan, 26.38 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus **R** (5.00 g, 13.19 mmol) in Et₂O (400 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende orangefarbene Suspension wurde im Anschluss daran über einen Zeitraum von 20 min zu einer auf -50 °C vorgekühlten Suspension aus

SnBr₂ (4.04 g, 14.51 mmol) in Et₂O (40 mL) gegeben. Nach weiterem Rühren für 15 h, währenddessen sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmte, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der braune Rückstand in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und THF (10:1, 300 mL) aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck getrocknet und gründlich mit *iso*-Hexan (5 x 100 mL) gewaschen, wobei sich die Farbe des Rückstands von braun zu hellrot änderte. Der verbliebende Feststoff wurde anschließend in Et₂O (70 mL) gelöst. Lagerung dieser Lösung über Nacht bei -30 °C lieferte das Bromostannylen **28** in Form von hellroten Nadeln, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung, erneutem Waschen der Einkristalle mit *iso*-Hexan (2 x 100 mL) und Trocknen im Vakuum, resultiert **28** als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Ausbeute (4.78 g, 72%). **Smp:** 192 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₂₃FeN₂SnBr (497.83 g/mol): C 38.60; H 4.66; N 5.63. Gefunden: C 39.1; H 4.8; N 5.7. ^1H NMR (400.25 MHz, THF-*d*₈): δ 2.08 (s, 12H, NMe₂), 3.00 (AX, 2H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.3$ Hz), 3.45 (AB, 2H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.3$ Hz), 3.80 (s, 5H, Cp'-H), 4.37 (s, 2H, Cp-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈): δ 44.5 (NMe₂), 59.8 (CH₂NMe₂), 70.4 (Cp'-CH). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-*d*₈): kein Signal gefunden. **ESI-MS**, positiver Modus: $m/z = 419$ [M-Br]⁺ und 375 [M-Br-3Me]⁺.

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnCl-2,5-(CH₂NMe₂)₂ (29**)**

Das Chlorostannylen **29** wurde in analoger Reaktionsführung zu **28** durch Umsetzung von **R** (3.00 g, 7.91 mmol) mit *t*-BuLi (8.7 mL, 1.9 M in Pentan, 16.62 mmol) bei -78 °C und anschließender Zugabe dieser Suspension zu SnCl₂ (1.65 g, 8.7 mmol) in Et₂O (250 mL). Die Titelverbindung resultierte als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher hellorangefarbener Feststoff. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Lösung von **29** in Et₂O bei -30 °C erhalten.

Ausbeute (2.85 g, 79%). **Smp.:** 179 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₂₃FeN₂SnCl (453.38 g/mol): C 42.39; H 5.11; N 6.18. Gefunden: C 43.5; H 5.5; N 6.7. **¹H NMR** (400.25 MHz, THF-d₈): δ 2.17 (s, 12H, NMe₂), 3.18 (AB, 2H, CH₂NMe₂, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz), 3.27 (AB, 2H, CH₂NMe₂, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz), 3.93 (s, 5H, Cp'-H), 4.09 (s, 2H, Cp-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, THF-d₈): δ 46.4 (NMe₂), 62.2 (CH₂NMe₂), 69.0 (Cp'-CH). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (THF-d₈): kein Signal gefunden. **ESI-MS**, positiver Modus: m/z = 419 [M-Cl]⁺, 403 [M-Cl-Me]⁺, 375 [M-Cl-3Me]⁺, 335 [M-Cl-2NMe₂]⁺, 315 [M-Cl-CH₂NMe₂-NMe₂]⁺, 297[M-Cl-3Me]⁺.

Anmerkung: Es wurden zusätzliche Signale im entsprechenden ¹H-NMR- (δ 2.17, 2.31, 3.98, 4.15, 4.19, 4.40) und ¹³C-NMR-Spektrum (δ 46.0, 77.9, 89.7) gefunden, dessen Zuordnung jedoch nicht erfolgte. Zudem wurden im ESI Massenspektrum von **29** vier Massecluster geringerer Intensität bei m/z 754, 735, 717 und 674 beobachtet. Diese wurden nicht zugeordnet.

Reaktion von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnBr-2,5-(CH₂NMe₂)₂ mit S₈

Zu einer Lösung von **28** (0.610 g, 1.23 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wurde S₈ (0.039 g, 1.23 mmol) hinzugegeben und für 20 h gerührt, wobei sich nach etwa 10 min die Farbe der entstandenen Suspension von rot zu braun änderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein NMR-Spektrum des braunen Rückstands wurde aufgenommen. Umkristallisation des erhaltenen Feststoffs in MeOH, Dioxan, DMF, DMSO und THF scheiterte. Analoge Befunde wurden auch beim Einsatz von elementarem Selen beobachtet.

¹¹⁹Sn{¹H} NMR (149.2 MHz, DMSO-d₆): kein Signal gefunden.

Reaktion von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnBr-2,5-(CH₂NMe₂)₂ mit H₂O₂

Zu einer Lösung von **28** (0.293 g, 0.59 mmol) in THF (3 mL) wurden wenige Tropfen einer 1 M H₂O₂-Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch nahm direkt nach Zugabe eine grüne Farbe an. Nach Rühren für weitere 30 min wurde mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung (20 mL) extrahiert,

die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und alle volatilen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Vom erhaltenen orangefarbenen Rückstand wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Züchtung von zur Röntgenbeugung geeigneten Einkristallen aus dem Rohprodukt scheiterte.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, C_6D_6): kein Signal gefunden.

Reaktion von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBr-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ mit X_2 ($\text{X} = \text{I, Br}$)

Beispielhafte Durchführung für $\text{X} = \text{I}$: Zu einer Lösung von **28** (0.467 g, 0.94 mmol) in THF (4 mL) wurde portionsweise elementares Iod (0.119 g, 0.47 mmol) gegeben und für weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Von dem resultierenden schwarzen Reaktionsgemisch wird ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum aufgenommen, welches jedoch kein Signal aufweist. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Zwei saubere Fraktionen wurden erhalten, welche mittels ^1H -NMR-Spektroskopie dem freien Proliganden LH und dem Zersetzungsprodukt *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen zugeordnet wurden. Die analoge Reaktion von **28** mit Br_2 liefert analoge Ergebnisse.

Reaktion von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBr-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ mit LDA

Lithiumdiisopropylamid (1.20 mL, 2.0 M in THF, 2.34 mmol) wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus **28** (1.06 g, 2.13 mmol) in THF (60 mL) getropft und für 7 h gerührt, wobei die Temperatur unterhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Nach Zugabe von vorgekühltem Et_2O (50 mL) und Filtration in der Kälte, wurde bei etwa $-30\text{ }^\circ\text{C}$ das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Vom resultierenden, dunkelroten Feststoff wurde ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum aufgenommen. Umkristallisation aus THF, Et_2O , Toluol, *n*-Hexan und *n*-Heptan lieferte kein kristallines Material. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur nahm das Material eine orange Farbe an und die Bildung eines farblosen Feststoffs wurde beobachtet. Der Rückstand wurde wiederum in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Der isolierte Filterkuchen zeigte keine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck getrocknet und mittels Säulenchromatographie (unter Verwendung eines Laufmittelgemisches bestehend aus Et_2O und Et_2NH , 20:1) gereinigt. Eine Hauptfraktion wurde erhalten, welche NMR-spektroskopisch dem freien Proliganden LH zugeordnet wurde.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, THF-d_8) des erhaltenen Feststoffs: +335 (s, Integral 4), -431 (s, Integral 96).

Reaktion von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBr-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}$ ($\text{M} = \text{W, Mo, Cr}$)

Beispielhafte Durchführung für $\text{M} = \text{W}$: Zu einer Lösung von **28** (0.422 g, 0.85 mmol) in THF (10 mL) wurde $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}$ (hergestellt aus $\text{W}(\text{CO})_6$, 0.313 g/ 0.89 mmol in 20 mL THF) zugegeben und für 90 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe annahm. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation von überschüssigem $\text{W}(\text{CO})_6$ resultierte ein dunkelroter Feststoff, dessen ^{119}Sn -NMR-Spektrum in THF-d_8 keine Resonanz aufweist. Umkristallisation des Rückstands aus siedendem THF lieferte für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, welche sich als Ausgangsmaterial $\text{W}(\text{CO})_6$ erwiesen.

$^{119}\text{Sn}\{\text{^1H}\}$ NMR (149.2 MHz, THF-d_8): kein Signal gefunden.

Reaktion von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBr-2,5-(CH}_2\text{NMe}_2)_2$ mit MX ($\text{M} = \text{Li, Na; X} = \text{ClO}_4, \text{SbF}_6, \text{BArF}$)

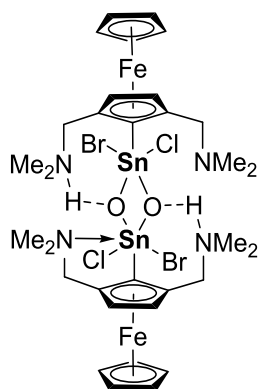
Beispielhafte Durchführung LiBAr^{F} : Zu einer Lösung von **28** (0.270 g, 0.54 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) wird 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, $\text{D}^{\text{ipp}}\text{IPr}$ (0.212 g, 0.54 mmol), gegeben und für 30 min gerührt. Anschließend wird, Lithiumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat, LiBAr^{F} (0.472 g, 0.54 mmol) hinzugegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach Zugabe ein gelber Feststoff bildete. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit siedendem THF (3 mL) extrahiert. Vom erhaltenen gelben Extrakt wird ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum (C_6D_6) aufgenommen. Bedingt durch die extrem schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln scheiterten Versuche, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten.

$^{119}\text{Sn}\{\text{^1H}\}$ NMR (149.2 MHz, C_6D_6): kein Signal gefunden.

Experimente zur Lithiierung von 1-Bromo-2,5-bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (R**) in Abhängigkeit vom Wassergehalt**

R (1.00 g, 2.64 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst, X eq. einer 1M H_2O -Lösung in THF hinzugegeben und das Gemisch auf -40°C gekühlt. Im Anschluss daran wurde *t*-BuLi (2.9 mL, 1.9 M in Pentan, 5.54 mmol) langsam zugetropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde SnMe_3Cl (0.63 g, 3.17 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h wurde das Lösungsmittel entfernt, in Et_2O (50 mL) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde vom Rückstand ein ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) aufgenommen. Dies wurde für $\text{X} = 0.2$ bis 3.4 Äquivalente H_2O durchgeführt und NMR-spektroskopisch ausgewertet.

$[\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnBrClO-2-CH}_2\text{NHMe}_2\text{-5-CH}_2\text{NMe}_2]_2$ (**30**)

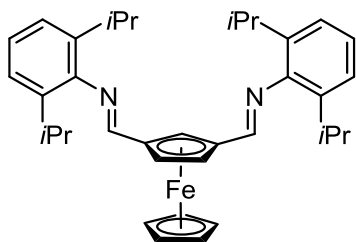


t-BuLi (1.30 mL, 1.9 M in Pentan, 2.53 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus $\mathbf{R}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 1.20 mmol) in Et_2O (40 mL) getropft und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende orangefarbene Suspension wurde im Anschluss daran über einen Zeitraum von 20 min zu einer auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Suspension aus SnCl_2 (0.25 g, 1.32 mmol) in Et_2O (10 mL) gegeben. Nach weiterem Rühren für 15 h, währenddessen sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmte, wurden alle flüchtigen Bestandteile im

Vakuum entfernt. Anschließend wurde der braune Rückstand in Toluol aufgenommen, über Kieselgur filtriert und das Volumen des erhaltenen dunkelroten Filtrats im Vakuum auf etwa 20 mL reduziert. Die Lagerung dieser Lösung über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte dunkelrote Kristalle der Titelverbindung, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute (0.54 g, 41%). **Smp.:** $209\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Sn}_2$ (1100.58 g/mol): C 34.92; H 4.4; N 5.09. Gefunden: C 34.8; H 4.5; N 5.2. $^1\text{H NMR}$ (400.25 MHz, THF-d_8): δ 2.13 (m, 12H, NMe_2), 3.24 (m, 4H, CH_2NMe_2), 3.93-4.40 (komplexes Aufspaltungsmuster, 7H, $\text{Cp-H} + \text{Cp}'\text{-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, THF-d_8): δ 47.3 (NMe_2), 48.0 (NMe_2), 61.6 (CH_2NMe_2), 64.3 (CH_2NMe_2), 69.7-74.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{Cp-CH} + \text{Cp}'\text{-CH}$). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d_8): kein Signal gefunden. **ESI-MS**, positiver Modus: m/z 1020 [$\mathbf{M-Br}$] $^+$. IR $\nu(\text{OH}) = 3321\text{ cm}^{-1}$.

$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ (**31**)



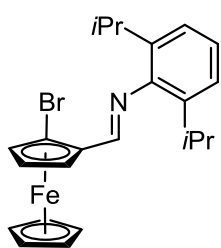
2,6-Diisopropylanilin (5.6 mL, 29.97 mmol) und *p*-TsOH (0.128 g, 0.747 mmol) wurden zu einer Lösung von frisch hergestelltem 1,3-Diformylferrocen (**U**) (1.81 g, 7.48 mmol) in MeCN (10 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen

aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (*iso*-Hexan/ Et_3N 10:1) gereinigt. Die resultierende Hauptfraktion, welche neben der Titelverbindung auch das im Überschuss eingesetzte primäre Amin enthielt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Nach Zugabe von *n*-Pentan (3 mL) fiel **31** als roter, amorpher Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, der Feststoff gründlich mit *n*-Pentan (6 x 10 mL) gewaschen und getrocknet. Die Titelverbindung resultierte als orangefarbenes Pulver. Für

die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden *n*-Pentan-Lösung erhalten.

Ausbeute (4.03 g, 96%). Smp.: 226 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₆H₄₄FeN₂ (560.61 g/mol): C 77.13; H 7.91; N 5.00. Gefunden: C 77.5; H 8.0; N 4.9. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.26 (d, 24H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 3.09 (sep, 4H, CH, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 4.42 (s, 5H, Cp'-H), 5.15 (s, 2H, Cp-H), 5.41 (s, 1H, Cp-H), 7.18 (m, 6H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.14 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (CH₃), 27.7 (CH), 69.5 (Cp-CH), 70.1 (Cp'-CH), 71.0 (Cp-CH), 83.2 (Cp-C-CHN), 123.0 (Ph-C_m), 124.1 (Ph-C_p), 137.8 (Ph-C_o), 149.1 (Ph-C_i), 161.4 (CH=N). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 561.2932 für C₃₆H₄₃FeN₂, gefunden: 561.2928 (δ 0.7126 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-Br-2-CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃) (32)

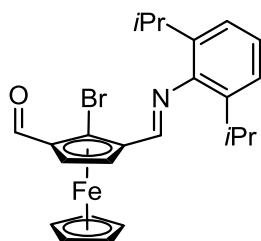


2,6-Diisopropylanilin (5.1 mL, 27.22 mmol) und *p*-TsOH (0.187 g, 1.09 mmol) wurden zu einer Lösung von frisch hergestelltem 1-Bromo-2-formylferrocen (**V**) (3.19 g, 10.89 mmol) in MeCN (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum

Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im

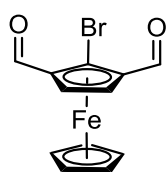
Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (*iso*-Hexan/ Et₃N 20:1) gereinigt. Die resultierende Hauptfraktion, welche neben der Titelverbindung auch das im Überschuss eingesetzte primäre Amin enthielt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Das überschüssige Amin wurde mittels Kugelrohrdestillation (90 °C, 1.3·10⁻³ mbar) entfernt, wobei sich jedoch ein beträchtlicher Teil des zuvor tiefroten Öls schwarz färbte. Der Destillationsrückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und gefiltert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck resultierte die Titelverbindung als tiefrotes Öl.

Ausbeute (0.443 g, 9%). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₃H₂₆FeNBr (452.22 g/mol): C 61.09; H 5.80; N 3.10. Gefunden: C 61.1; H 5.9; N 3.4. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.4 Hz), 1.26 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.4 Hz), 3.08 (m, 2H, CH), 4.33 (s, 5H, Cp'-H), 4.51 (m, 1H, Cp-H), 4.73 (m, 1H, Cp-H), 5.03 (m, 1H, Cp-H), 7.17 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.27 (s, 1H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.6 (CH₃), 23.8 (CH₃), 27.7 (CH), 65.2 (Cp-CH), 69.2 (Cp-CH), 71.6 (Cp'-CH), 72.6 (Cp-CH), 78.5 (Cp-C-Br), 83.6 (Cp-C-CHN), 123.0 (Ph-C_m), 124.1 (Ph-C_p), 137.9 (Ph-C_o), 149.4 (Ph-C_i), 161.4 (CH=N). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 452.0676 für C₂₃H₂₇FeNBr, gefunden: 452.0691 (δ 3.3181 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-Br-2-CHO-5-CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃) (**33**)

Zu einer Lösung von **32** (1.40 g, 3.00 mmol) in THF (50 mL) wurde tropfenweise bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von LiTMP (hergestellt aus *n*-BuLi (2.40 mL, 2.5 M in Hexan, 6.01 mmol) und TMP (1.00 mL, 6.01 mmol)) in THF (10 mL) gegeben und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde für weitere 5 h gerührt. Anschließend wurde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ DMF (0.70 mL, 9.00 mmol) hinzugegeben und für 18 h gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf RT erwärmte. Nach Zugabe von Wasser (20 mL), Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O (3 x 30 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstands (Et₂O/ Et₂NH 20:1) lieferte die Titelverbindung **33** als tiefrotes Öl.

Ausbeute (1.16 g, 78%). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₅H₂₈FeNOBr (494.25 g/mol): C 60.75; H 5.71; N 2.83. Gefunden: C 60.9; H 5.8; N 2.8. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.9 Hz), 1.25 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 3.08 (sep, 2H, CH, ³J(¹H-¹H) = 6.9 Hz), 4.42 (s, 5H, Cp'-H), 5.19 (d, 1H, Cp-H, ³J(¹H-¹H) = 2.9 Hz), 5.47 (d, 1H, Cp-H, ³J(¹H-¹H) = 2.9 Hz), 7.18 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.33 (s, 1H, CH=N), 10.28 (s, 1H, CHO). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.4 (CH₃), 23.6 (CH₃), 28.1 (CH), 64.9 (Cp-CH), 65.4 (Cp-CH), 70.9 (Cp'-CH), 78.5 (Cp-C-Br), 79.3 (Cp-CHO), 84.0 (Cp-C-CHN), 123.0 (Ph-C_m), 124.0 (Ph-C_p), 138.0 (Ph-C_o), 149.3 (Ph-C_i), 161.2 (CH=N), 190.1 (CHO). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 494.0782 für C₂₅H₂₉FeNOBr, gefunden: 494.0763 (δ 3.8456 ppm).

 η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-Br-2,5-(CHO)₂ (**34**)

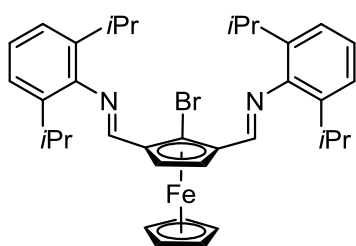
PhI(OAc)₂ (27.61 g, 85.71 mmol) und NaHCO₃ (4.32 g, 51.42 mmol) wurden zu einer Lösung von 1-Bromo-2-formyl-5-*N,N*-dimethylaminomethylferrocen (**W**) (15.00 g, 42.85 mmol) in CHCl₃ (200 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Die resultierende schwarze Suspension wurde im Vakuum getrocknet, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH₂Cl₂/EtOAc 20:1) gereinigt. Die Titelverbindung **34** resultierte als zweite Fraktion in Form eines tiefroten Öls. Anschließend wurde das Laufmittelgemisch auf

Et₂O/Et₂NH (10:1) gewechselt, wodurch 12% der Ausgangsverbindung **W** zurückgewonnen wurden.

Anmerkung: Alternativ ist auch die Verwendung von aktiviertem MnO₂ als Oxidationsmittel möglich. Wird eine Lösung von **W** in Toluol zusammen mit >25 eq. MnO₂ für 2 d zum Rückfluss erhitzt, ist Verbindung **34** in moderater Ausbeute (29%) isolierbar.

Ausbeute (10.35 g, 75%). **Smp.:** 97 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₉FeBrO₂ (320.92 g/mol): C 44.91; H 2.83. Gefunden: C 50.7; H 3.3. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 4.43 (s, 5H, Cp'-H), 5.23 (s, 2H, Cp-H), 10.27 (s, 2H, CHO). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 70.3 (Cp-CH), 73.7 (Cp'-CH), 79.5 (Cp-C-CHO), 82.3 (Cp-C-Br), 191.7 (CHO). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+H]⁺ berechnet 320.9214 für C₁₂H₁₀FeBrO₂, gefunden: 320.9221 (δ 2.1812 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-Br-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**35**)



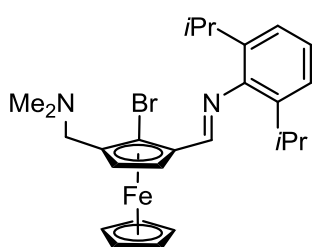
Verbindung **35** ist sowohl ausgehend von **33** als auch unter Verwendung von **34** darstellbar. *Beispielhaft für 34:* 2,6-Diisopropylanilin (18.8 mL, 99.7 mmol) und *p*-TsOH (0.429 g, 2.49 mmol) wurden zu einer Lösung von **34** (8.00 g, 24.93 mmol) in MeCN (50 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter

Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (*iso*-Hexan/ Et₃N 10:1) gereinigt. Die resultierende Hauptfraktion, welche neben der Titelverbindung auch das im Überschuss eingesetzte primäre Amin enthielt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Nach Zugabe von *n*-Pentan (20 mL) fiel **35** als roter, amorpher Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, der Feststoff gründlich mit *n*-Pentan (6 x 30 mL) gewaschen und getrocknet. Die Titelverbindung resultierte als orangefarbenes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden *n*-Pentan-Lösung erhalten.

Ausbeute (11.09 g, 70%). **Smp.:** 213 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₆H₄₃FeBrN₂ (639.50 g/mol): C 67.61; H 6.78; N 4.38. Gefunden: C 67.9; H 6.8; N 4.4. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.25 (d, 12H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.8 Hz), 1.27 (d, 12H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.8 Hz), 3.07 (sep, 4H, CH, ³J(¹H-¹H) = 6.8 Hz), 4.42 (s, 5H, Cp'-H), 5.40 (s, 2H, Cp-H), 7.19 (m, 6H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.36 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (CH₃), 23.8 (CH₃), 27.8 (CH), 67.6 (Cp-CH), 72.6 (Cp'-CH), 80.8 (Cp-C-CHN), 83.1 (Cp-C-Br), 123.1 (Ph-C_m), 124.3 (Ph-C_p), 137.7 (Ph-C_o), 149.2 (Ph-C_i), 160.6 (CH=N). **HR-MS** (ESI,

MeCN): m/z $[M+H]^+$ berechnet 639.2037 für $C_{36}H_{44}FeBrN_2$, gefunden: 639.2024 (δ 2.0337 ppm).

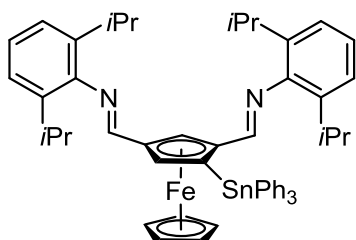
η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-Br-2-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂-5-CH₂NMe₂ (**36**)



2,6-Diisopropylanilin (18.8 mL, 99.7 mmol) und *p*-TsOH (0.429 g, 2.49 mmol) wurden zu einer Lösung von **W** (8.00 g, 24.93 mmol) in MeCN (50 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Et₂O/Et₂NH 10:1) gereinigt. Die Titelverbindung **36** resultierte als dunkelrotes, wachstartiges Material.

Ausbeute (11.09 g, 70%). **Smp.:** 213 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{26}H_{33}FeBrN_2$ (509.31 g/mol): C 61.32; H 6.53; N 5.50. Gefunden: C 60.9; H 6.3; N 5.9. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (d, 6H, Ph-CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.27 (d, 6H, Ph-CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 2.31 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3.07 (sep, 2H, CH, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 3.35 (AB, 1H, CH₂N(CH₃)₂, $^2J(^1H-^1H) = 13.2$ Hz), 3.62 (AB, 1H, CH₂N(CH₃)₂, $^2J(^1H-^1H) = 13.2$ Hz), 4.24 (s, 5H, Cp'-H), 4.63 (m, 1H, Cp-H), 5.05 (m, 1H, Cp-H), 7.16 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.28 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (*i*Pr-CH₃), 23.8 (*i*Pr-CH₃), 27.8 (CH), 43.2 (NMe₂), 59.8 (CH₂NMe₂), 67.6 (Cp-CH), 72.6 (Cp'-CH), 80.8 (Cp-C-CHN), 83.1 (Cp-C-Br), 123.1 (Ph-C_m), 124.3 (Ph-C_p), 137.7 (Ph-C_o), 149.2 (Ph-C_i), 160.6 (CH=N). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[M+H]^+$ berechnet 509.1255 für $C_{26}H_{34}FeBrN_2$, gefunden: 509.1261 (δ 1.1785 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,4-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**37**)

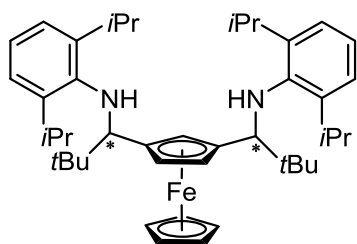


Zu einer Lösung von **31** (0.50 g, 0.891 mmol) in THF (10 mL) wurde tropfenweise *t*-BuLi (0.52 mL, 1.9 M in Pentan, 0.981 mmol) bei -78 °C gegeben und die resultierende schwarze Suspension für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach anschließender Zugabe von SnPh₃Cl (0.378 g, 0.981 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für weitere 12 h gerührt, währenddessen es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach Zugabe von Wasser (5 mL), und Extraktion mit Et₂O (3 x 10 mL), wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch

(*iso*-Hexan/Et₃N 15:1) gereinigt. Verbindung **37** resultierte als hellrotes Pulver. Einkristalle von **37**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan erhalten.

Ausbeute (0.365 g, 45%). **Smp.:** 223 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₅₄H₅₈FeN₂Sn (910.29 g/mol): C 71.30; H 6.43; N 3.08. Gefunden: C 71.3; H 6.4; N 3.0. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 0.95 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 0.97 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 1.26 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 1.31 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 2.69 (sep, 2H, CH, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 3.09 (sep, 2H, CH, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz), 4.42 (s, 5H, Cp'-H), 5.15 (s, 1H, Cp-H), 5.51 (s, 1H, Cp-H), 5.55 (s, 1H, Cp-H), 7.18 (komplexes Aufspaltungsmuster, 15H, Sn-Ph-H_m, Sn-Ph-H_p), 7.56 (m, 6H, Sn-Ph-H_o), 7.86 (s, 1H, CH=N), 8.14 (s, 1H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 22.1 (CH₃), 22.9 (CH₃), 23.4 (CH₃), 23.6 (CH₃), 27.1 (CH), 27.5 (CH), 69.8 (Cp'-CH), 70.7 (Cp-CH), 71.1(Cp-CH), 73.4 (Cp-CH), 89.4 (Cp-C-CHN), 90.2 (Cp-CHN), 122.1 (N-Ph-C_m), 122.3 (N-Ph-C_m), 123.7 (N-Ph-C_p), 124.0 (N-Ph-C_p), 128.5 (s, ³J(¹³C–^{117/119}Sn) = 51 Hz, Sn-Ph-C_m), 129.0(s, Sn-Ph-C_p), 137.4 (s, ²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 33 Hz, Sn-Ph-C_o), 137.5 (N-Ph-C_o), 138.1 (¹J(¹³C–¹¹⁷Sn) = 535 Hz, ¹J(¹³C–¹¹⁹Sn) = 513 Hz, Sn-Ph-C_i), 148.4 (N-Ph-C_i), 148.5 (N-Ph-C_i), 157.4 (CH=N), 163.1 (CH=N). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.2 MHz, CDCl₃): δ –129 (s). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+H]⁺ berechnet 911.3050 für C₅₄H₅₉FeN₂Sn, gefunden 911.3043 (δ 0.7681 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1,3-[CH*t*BuNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]₂ (**38**)



Zu einer Lösung von **31** (0.97 g, 1.73 mmol) in Et₂O (50 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*-BuLi (1.9 mL, 1.9 M in Pentan, 3.63 mmol) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 2 h wurde Wasser (20 mL) hinzugegeben. Nach anschließender Extraktion mit Et₂O (3 x

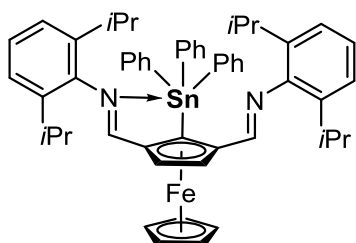
10 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO₄, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus Et₂O lieferte das Diamin **38** als gelbes, kristallines Material, welches sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignete. Die Kristalle wurden für 2 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

Anmerkung: Aus den NMR-spektroskopischen und kristallographischen Daten ist ersichtlich, dass ausschließlich ein Diastereomer bestehend aus dem Enantiomer in Lösung und im Festkörper vorliegt.

Ausbeute (1.15 g, 97%). **Smp.:** 167 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₄₄H₆₄FeN₂ (676.86 g/mol): C 78.08; H 9.53; N 4.14. Gefunden: C 78.2; H 9.5; N 4.3. **¹H NMR** (400.25 MHz,

CDCl₃): δ 0.85 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.39 (m, 24H, Ar-CH₃), 3.34 (sep, 2H, Ar-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz), 3.67 (sep, 2H, Ar-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz), 3.85 (s, 5H, Cp'-H), 3.95 (s, 1H, Cp-H), 4.03 (m, 2H, Cp-H), 6.91 (t, 2H, Ar-H_p, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz), 7.06 (d, 2H, Ar-H_m, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz), 7.14 (d, 2H, Ar-H_m, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.0 (Ar-CH₃), 23.8 (Ar-CH₃), 24.4 (Ar-CH₃), 25.2 (Ar-CH₃), 27.8 (C(CH₃)₃), 28.3 (Ar-CH), 28.4 (Ar-CH), 38.1 (C(CH₃)₃), 61.8 (Cp-CH), 64.8 (Cp-CHN), 67.4 (Cp-CH), 69.3 (Cp'-CH), 90.6 (Cp-C-CHN), 120.3 (N-Ph-C_p), 122.7 (N-Ph-C_m), 125.4 (N-Ph-C_m), 124.0 (N-Ph-C_p), 143.4 (N-Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+H]⁺ berechnet 677.4494 für C₅₄H₆₅FeN₂, gefunden 677.4510 (δ 2.3620 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (39)

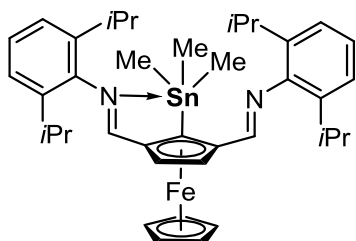


Zu einer Lösung von **35** (5.00 g, 7.82 mmol) in THF (150 mL) wurde bei -78 °C tropfenweise *t*-BuLi (4.3 mL, 1.9 M in Pentan, 8.21 mmol) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 30 min wurde SnPh₃Cl (0.525 g, 8.21 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h, währenddessen sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmte, wurde Wasser (40 mL) hinzugegeben. Nach anschließender Extraktion mit Et₂O (3 x 50 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO₄, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachfolgende säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstands (*iso*-Hexan/Et₃N 15:1) lieferte die Titelverbindung **39** als hellrotes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂ und *iso*-Hexan erhalten.

Ausbeute (4.83 g, 68%). **Smp.:** 202 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₅₄H₅₈FeN₂Sn (910.29 g/mol): C 71.30; H 6.43; N 3.08. Gefunden: C 71.4; H 6.4; N 3.3. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 0.94 (d, 12H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.1$ Hz), 0.95 (d, 12H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.1$ Hz), 2.68 (sep, 4H, CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz), 4.47 (s, 5H, Cp'-H), 5.54 (s, 2H, Cp-H), 6.98 (m, 6H, N-Ph-H_m, N-Ph-H_p), 7.20 (m, 9H, Sn-Ph-H_m, Sn-Ph-H_p), 7.55 (m, 6H, Sn-Ph-H_o, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.4$ Hz), 7.85 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.4 (CH₃), 23.6 (CH₃), 27.5 (CH), 70.3 (Cp'-CH), 73.4 (Cp-CH), 89.4 ($^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36$ Hz, Cp-C-CHN), 122.5 (N-Ph-C_m), 123.7 (N-Ph-C_p), 128.6 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53$ Hz, Sn-Ph-C_m), 128.9 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$ Hz, Sn-Ph-C_p), 136.9 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39$ Hz, Sn-Ph-C_o), 137.5 (N-Ph-C_o), 139.9 ($^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 53.5$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 55.9$ Hz, Sn-Ph-C_i), 148.9 (N-Ph-

C_i), 163.1 (CH=N). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -129 (s). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ berechnet 911.3050 für $\text{C}_{54}\text{H}_{59}\text{FeN}_2\text{Sn}$, gefunden 911.3059 (δ 0.9875 ppm).

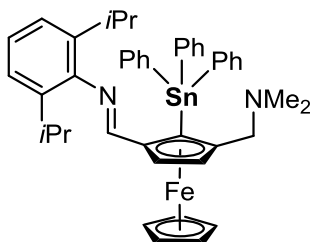
η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnMe₃-2,5-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂ (**40**)



Zu einer Lösung von **35** (0.500 g, 0.781 mmol) in THF (10 mL) wurde bei -78 °C tropfenweise t -BuLi (0.45 mL, 1.9 M in Pentan, 0.860 mmol) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 30 min wurde SnMe_3Cl (0.171 g, 0.860 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 12 h, währenddessen sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmte, wurde Wasser (5 mL) hinzugegeben. Nach anschließender Extraktion mit Et_2O (3 x 10 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 , wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachfolgende säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstands (*iso*-Hexan/ Et_3N 15:1) lieferte die Titelverbindung **40** als hellrotes Pulver.

Ausbeute (0.487 g, 86%). **Smp.:** 192 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{FeN}_2\text{Sn}$ (910.29 g/mol): C 64.75; H 7.25; N 3.87. Gefunden: C 64.9; H 7.2; N 4.0. ^1H NMR (400.25 MHz, CDCl_3): δ 0.34 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.3$ Hz), 1.24 (m, 24H, CH_3), 3.09 (m, 4H, CH), 4.39 (s, 5H, Cp'-H), 5.40 (s, 2H, Cp-H), 7.17 (m, 6H, N-Ph- H_m , N-Ph- H_p), 8.17 (s, 2H, CH=N). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ -5.2 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 23.8 (CH_3), 24.0 (CH_3), 27.6 (CH), 69.9 (Cp'-CH), 73.9 (Cp-CH), 89.4 (Cp-C-CHN), 123.0 (N-Ph- C_m), 124.0 (N-Ph- C_p), 137.9 (N-Ph- C_o), 148.9 (N-Ph- C_i), 163.0 (CH=N). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -20 (s). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ berechnet 725.2580 für $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{FeN}_2\text{Sn}$, gefunden 725.2593 (δ 1.7925 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₃-2-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂-5-CH₂NMe₂ (**41**)

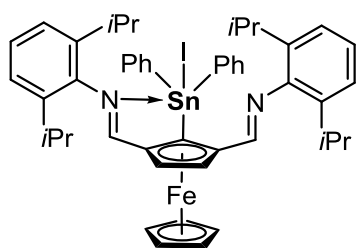


Zu einer Lösung von **36** (4.56 g, 8.95 mmol) in THF (80 mL) wurde bei -78 °C tropfenweise t -BuLi (5.20 mL, 1.9 M in Pentan, 9.85 mmol) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 30 min wurde SnPh_3Cl (3.80 g, 9.85 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 20 h, währenddessen sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmte, wurde Wasser (20 mL) hinzugegeben. Nach anschließender Extraktion mit Et_2O (3 x 25 mL) und Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 , wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachfolgende säulenchromatographische Aufreinigung

des Rückstands ($E_{12}O/Et_3N$ 20:1) lieferte die Titelverbindung **41** als dunkelrotes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH_2Cl_2 und *iso*-Hexan erhalten.

Ausbeute (2.65 g, 38%). **Smp.:** 134 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{44}H_{48}FeN_2Sn$ (779.44 g/mol): C 67.80; H 6.21; N 3.59. Gefunden: C 67.5; H 6.1; N 3.8. **1H NMR** (400.25 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87 (d, 12H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 0.89 (d, 12H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.65 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.62 (AX, 1H, $CH_2N(CH_3)_2$, $^2J(^1H-^1H) = 12.2$ Hz), 2.67 (sep, 2H, CH , $^3J(^1H-^1H) = 6.8$ Hz), 3.35 (AX, 1H, $CH_2N(CH_3)_2$, $^2J(^1H-^1H) = 12.2$ Hz), 4.30 (s, 5H, $Cp'-H$), 4.60 (s, 1H, $Cp-H$), 5.15 (s, 1H, $Cp-H$), 6.94 (m, 4H, N-Ph- H_m , N-Ph- H_p), 7.27 (m, 9H, Sn-Ph- H_m , Sn-Ph- H_p), 7.60 (m, 6H, Sn-Ph- H_o , $^3J(^1H-^{117/119}Sn) = 52.8$ Hz), 7.87 (s, 1H, $CH=N$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 23.3 (CH_3), 23.5 (CH_3), 26.9 (CH), 44.5 (NMe_2), 60.0 (CH_2NMe_2), 68.7 ($Cp-CH$), 70.0 ($Cp'-CH$), 73.4 ($Cp-CH$), 122.3 (N-Ph- C_m), 123.8 (N-Ph- C_p), 128.4 (s, $^3J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 56$ Hz, Sn-Ph- C_m), 129.1 (s, $^4J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 9$ Hz, Sn-Ph- C_p), 136.6 (s, $^2J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 35$ Hz, Sn-Ph- C_o), 137.8 (N-Ph- C_o), 141.4 ($^1J(^{13}C-^{117}Sn) = 52.1$ Hz, $^1J(^{13}C-^{119}Sn) = 54.9$ Hz, Sn-Ph- C_i), 148.8 (N-Ph- C_i), 161.7 ($CH=N$). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (149.2 MHz, $CDCl_3$): δ -126 (s). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[M+H]^+$ berechnet 781.2267 für $C_{44}H_{49}FeN_2Sn$, gefunden 781.2245 (δ 2.8161 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SnPh₂I-2-[CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)]₂-5-CH₂NMe₂ (**42**)

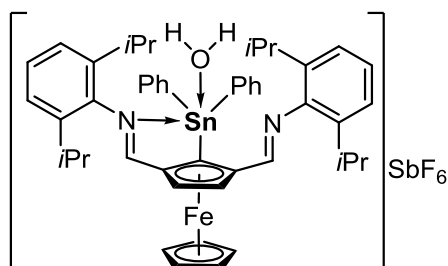


Zu einer Lösung von **39** (0.500 g, 0.55 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde über einen Zeitraum von 1 h portionsweise elementares Iod (0.140 g, 0.55 mmol) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 20 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende Öl wurde in 0.5 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und *iso*-Hexan wurde hinzugegeben. Der resultierende Niederschlag wurde durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert und gründlich mit *iso*-Hexan (3 x 30 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Titelverbindung **42** resultierte als dunkelroter Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH_2Cl_2 und *n*-Heptan erhalten.

Ausbeute (0.493 g, 94%). **Smp.:** 146 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{48}H_{53}FeN_2SnI$ (959.43 g/mol): C 60.09; H 5.57; N 2.92. Gefunden: C 60.5; H 5.5; N 3.1. **1H NMR** (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ 0.99 (m, 24H, CH_3), 2.70 (m, 4H, CH), 4.63 (s, 5H, $Cp'-H$), 5.48 (s, 2H, $Cp-H$), 6.98 (m, 6H, N-Ph- H_m , N-Ph- H_p), 7.04-7.65 (komplexes Aufspaltungsmuster, 10H, Sn-Ph- H), 8.85 (s, 2H, $CH=N$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 22.4 (CH_3), 23.4 (CH_3),

27.9 (CH), 71.1 (Cp'-CH), 71.6 (Cp-CH), 122.9 (N-Ph- C_m), 124.8 (N-Ph- C_p), 128.5 (Sn-Ph- C_m), 129.4 (Sn-Ph- C_p), 135.8 (Sn-Ph- C_o), 138.6 (N-Ph- C_o), 141.5 (Sn-Ph- C_i), 164.6 (CH=N). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, CDCl_3): δ -180 (s). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet 961.1703 für $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{FeN}_2\text{SnI}$, gefunden 961.1713 (δ 1.0404 ppm).

$[(\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SnPh}_2\text{-2,5-}\{\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2)\text{SbF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (43**)**



AgSbF_6 (0.072 g, 0.208 mmol) wurde zu einer Lösung von **42** (0.200 g, 0.208 mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (3 mL 1:1) gegeben und unter Ausschluss von Licht für weitere 2 h gerührt. Nach Filtration von entstandenem AgI und langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich schwarze Einkristalle des Stannyliumsalses **43**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Kristalle wurden manuell vom amorphen Material entfernt, mit Et_2O (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (0.201 g, 91%). **Smp.**: 99 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{FeN}_2\text{SnOSbF}_6$ (1086.29 g/mol): C 53.07; H 5.10; N 2.58. Gefunden: C 52.3; H 5.3; N 1.9. ^1H NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ 1.14 (m, 24H, CH_3), 2.99 (m, 4H, CH), 4.20 (s, 2H, Cp-H), 4.84 (s, 5H, Cp'-H), 6.71-7.77 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16H, Ph-H), 8.21 (s, 1H, CH=N), 9.20 (s, 1H, CH=N). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 22.6 (CH_3), 22.8 (CH_3), 23.3 (CH_3), 23.8 (CH_3), 28.6 (broad, CH), 67.9 (Cp-CH), 70.5 (Cp'-CH), 73.5 (Cp-CH), 120.7 (N-Ph- C_m), 124.6 (N-Ph- C_p), 128.5 (Sn-Ph- C_m), 130.5 (Sn-Ph- C_p), 136.2 (Sn-Ph- C_o), 145.0 (N-Ph- C_o), 150.0 (Sn-Ph- C_i), 152.4 (N-Ph- C_i), 157.6 (CH=N), 159.4 (CH=N). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, C_2DCl_2 , -80 °C): δ -114 (s), -393 (broad, $\nu_{1/2}$ 21.123 Hz). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[\text{M}-\text{SbF}_6-\text{H}_2\text{O}]^+$ berechnet 833.2580 für $\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{FeN}_2\text{Sn}$, gefunden 833.2554 (δ 3.1203 ppm).

3.4 Literatur

- [1] a) B. Nayyar, R. Kapoor, M. Lutter, H. Alnasr, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3967; b) B. Nayyar, S. Koop, M. Lutter, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3233.
- [2] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 9, 1020.
- [3] a) R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Noelle Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, 745; b) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 743; c) J. Yao, W. T. Wong, G. Jia, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 228; d) M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3708; e) H. A. Y. Mohammad, J. C. Grimm, K. Eichele, H.-G. Mack, B. Speiser, F. Novak, M. G. Quintanilla, W. C. Kaska, H. A. Mayer, *Organometallics* **2002**, 21, 5775; f) K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, N. Summa, K. B. Renkema, P. D. Achord, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11404; g) F. Liu, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655; h) M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083; i) W.-W. Xu, G. P. Rosini, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1997**, 2273.
- [4] a) M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17432; b) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, C. T. Knaap, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, A. L. Spek, *Organometallics* **1986**, 5, 1551; c) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750; d) M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6325; e) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759; f) G. van Koten, D. Milstein (Hrsg.) *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 40*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [5] E. J. Farrington, E. Martinez Viviente, B. S. Williams, G. van Koten, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2002**, 308.
- [6] A. A. Koridze, S. A. Kuklin, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, V. Y. Lagunova, I. I. Petukhova, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, P. V. Petrovskii, E. V. Vorontsov et al., *Organometallics* **2004**, 23, 4585.
- [7] I. R. Butler, B. Woldt, M.-Z. Oh, D. J. Williams, *Inorg Chem Commun* **2006**, 9, 1255.
- [8] M. Steurer, K. Tiedl, Y. Wang, W. Weissensteiner, *Chem. Commun.* **2005**, 4929.
- [9] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 644.
- [10] C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 598.
- [11] a) R. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 356; b) R. S. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2000**, 2, 629; c) M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 685.
- [12] a) T. Hayashi, K. Kanehira, T. Jagihara, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 113; b) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 313.
- [13] I. R. Butler, S. Müssing, M. Plath, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 424.
- [14] a) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, 60; b) E. Manoury, J. S. Fossey, H. At-Haddou, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Organometallics* **2000**, 19, 3736; c) T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1629.
- [15] a) D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, 32, 5668; b) I. R. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4387.

- [16] a) N. DeAntona, D. Lambusta, R. Morrone, G. Nicolosi, F. Secundo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3835; b) B. Ferber, S. Top, R. Welter, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2081.
- [17] M. Steurer, Y. Wang, K. Mereiter, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2007**, *26*, 3850.
- [18] A. Zirakzadeh, A. Herlein, M. A. Groß, K. Mereiter, Y. Wang, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2015**, *34*, 3820.
- [19] J. Y. C. Lim, P. D. Beer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 220.
- [20] P. Bickert, B. Hildebrandt, K. Hafner, *Organometallics* **1984**, *3*, 653.
- [21] A. A. Koridze, A. M. Sheloumov, S. A. Kuklin, V. Y. Lagunova, I. I. Petukhova, F. M. Dolgushin, M. G. Ezerniskaya, P. V. Petrovskii, A. A. Macharashvili, R. V. Chedia, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*.
- [22] a) R. Broussier, E. Bentabet, P. Mellet, O. Blacque, P. Boyer, M. M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 365; b) V. V. Ivanov, J.-C. Hierso, R. Amardeil, P. Meunier, *Organometallics* **2006**, *25*, 989; c) R. V. Smaliy, M. Beaupérin, H. Cattey, P. Meunier, J.-C. Hierso, J. Roger, H. Doucet, Y. Coppel, *Organometallics* **2009**, *28*, 3152; d) M. Beaupérin, R. Smaliy, H. Cattey, P. Meunier, J. Ou, P. H. Toy, J.-C. Hierso, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9505.
- [23] Dissertation M. Henn, *TU Dortmund* **2004**.
- [24] a) Z.-G. Fang, T. S. A. Hor, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2403; b) R. Broussier, S. Ninoreille, C. Bourdon, O. Blacque, C. Ninoreille, M. M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 85; c) S. R. Alley, W. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 216; d) M. Gawron, C. Dietz, M. Lutter, A. Duthie, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16609.
- [25] M. Henn, V. Deaky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *211*.
- [26] M. Mehring, M. Schirmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.
- [27] a) K. Dannappel, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2005**, *24*, 1031; b) K. Jurkschat, K. Peveling, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3563; c) M. Wagner, K. Drogorov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839; d) K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2004**, *23*, 1501; e) K. Peveling, M. Schürmann, S. Herres-Pawlis, C. Silvestru, K. Jurkschat, *Organometallics* **2011**, *30*, 5181; f) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martinová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695; g) M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmam, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851; h) M. Wagner, T. Zöllner, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925.
- [28] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *887*.
- [29] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [30] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- [31] a) G. D. Batema, K. T. L. van de Westelaken, J. Guerra, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1422; b) S. Bonnet, M. A. Siegler, J. H. van Lenthe, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4667; c) G. M. Kapteijn, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 72; d) G. M. Kapteijn, I. C. M.

- Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *105*, 88; e) M. Gagliardo, D. J. M. Snelders, P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 8558; f) H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, D. M. Grove, E. Horn, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1046; g) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; h) M. P. Hogerheide, D. M. Grove, J. Boersma, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 343; i) P. Steenwinkel, S. L. James, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1440; j) P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 219.
- [32] a) R. Jambor, B. Kasná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650; b) M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, A. Lyčka, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, R. Jambor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478; c) M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics* **2014**, *33*, 6778; d) M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7820.
- [33] P. Steenwinkel, J. T. B. H. Jastrzebski, B.-J. Deelman, D. M. Grove, H. Kooijman, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 5486.
- [34] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, I. Císařová, J. Holeček, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 35.
- [35] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [36] K. Jacob, N. Seidel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *6*, 574.
- [37] a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic compounds of low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb. From phantom species to stable compounds*, Wiley-Blackwell, Oxford, **2010**; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354; c) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016; d) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311; e) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463; f) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5165.
- [38] a) A. Bundhun, P. Ramasami, P. P. Gaspar, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 851; b) M.-D. Su, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6073.
- [39] a) Z. Rappoport (Hrsg.) *The Chemistry of Functional Groups*, John Wiley Sons Ltd, Chichester, **2002**; b) H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7949; c) L. Wesemann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1349; d) J. Martinová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzíček, F. A. Almeida Paz, *Organometallics* **2009**, *28*, 4778; e) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11; f) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267.
- [40] N. Tokitoh, H. Suzuki, T. Matsumoto, Y. Matsushashi, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7047.
- [41] S. C. Abrahams, *Acta Cryst* **1955**, *8*, 661.
- [42] R. Steudel, *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.

- [43] a) Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, *12*, 1351; b) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1996**, *15*, 4531; c) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15572.
- [44] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1999**, *18*, 4700.
- [45] S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17889.
- [46] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444.
- [47] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [48] Y. Gimbert, D. Lesage, C. Fressigné, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.* **2017**.
- [49] N. S. Narasimhan, N. M. Sunder, R. Ammanamanchi, B. D. Bonde, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4431.
- [50] C. Vidal, J. García-Álvarez, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5969.
- [51] C. Vidal, J. García-Álvarez, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16145.
- [52] E. B. Pinxterhuis, M. Giannerini, V. Hornillos, B. L. Feringa, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 11698.
- [53] L. Dostál, A. Růžicka, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 5266.
- [54] R. Jambor, B. Kašná, S. G. Koller, C. Strohmam, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 902.
- [55] P. Simon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 5468.
- [56] M. Nič, J. Jirá, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [57] K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr, **2011**.
- [58] S. Q. Huo, Y. J. Wu, Y. Zu, L. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 17.
- [59] T. Baše, I. Císařová, P. Štěpnička, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 46.
- [60] J. Niemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9499.
- [61] J. Niemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 3716.
- [62] O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733.
- [63] M. Akiyama, K. Akagawa, H. Seino, K. Kudo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7893.
- [64] J. García, A. Moyano, M. Rosol, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1907.
- [65] a) D. A. Cogan, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 268; b) J. L. Rutherford, D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264; c) G. Wu, M. Huang, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2596; d) P. Liu, Z.-J. Liu, F. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 818.
- [66] a) I. E. Kopka, Z. A. Fataftah, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4616; b) I. Gallardo, N. Vilà, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6647.
- [67] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046; b) R. N. Salvatore, C. H. Yoon, K. W. Jung, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7785; c) B. Zhao, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744; d) T. Laaksonen, S. Heikkinen, K. Wähälä, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 10548; e) J.-S. Yu, F.-M. Liao, W.-M. Gao, K. Liao, R.-L. Zuo, J. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7381.

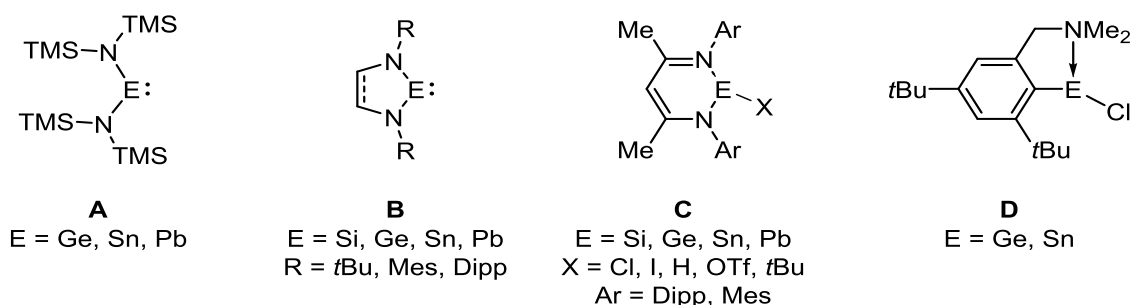
- [68] a) D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 761; b) P. I. Arvidsson, G. Hilmersson, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1883; c) S. H. Wiedemann, A. Ramírez, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15893.

4 N-funktionalisierte, 1,2-disubstituierte Ferrocene - nützliche Bausteine in der Organoelementchemie

4.1 Einleitung

Die Isolierung und Stabilisierung von carben-analogen Metallylenen der vierten Hauptgruppe ist von fundamentalem Interesse in der modernen Hauptgruppenchemie.^[1] Diese sogenannten Tetrylene, in der das Zentralatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt, besitzen sowohl ein freies Elektronenpaar als auch ein vakantes p-Orbital.^[2] Als Konsequenz dieses Lewis-amphoteren Charakters sind zahlreiche Reaktionen bekannt, in denen entsprechende Verbindungen sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil reagieren können.^[3] Insbesondere die Befähigung zur Ausbildung von Donor-Akzeptor Lewis-Addukten (beispielsweise mit Übergangsmetallen, welche ein Elektronendefizit aufweisen) ist in der Literatur vielfach beschrieben.^[4]

Die thermodynamische Stabilisierung solcher Verbindungen erfolgt zumeist durch direkt gebundene, elektronenziehende Substituenten, welche häufig ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen können und mit entsprechenden Zentralatom intramolekular wechselwirken.^[5] Eine weitere Möglichkeit zur Isolierung entsprechender Verbindungen besteht in der Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten in räumlicher Nähe zum niedervalenten Metallzentrum, wodurch dieses kinetisch stabilisiert wird.^[6] Neben den bereits in Kapitel 2 vorgestellten, tridentaten Zangenliganden treten zudem häufig Struktur motive in Erscheinung, in denen Stickstoff-funktionalisierte Proliganden verwendet werden, wobei das Zentralatom sowohl direkt am Stickstoff gebunden als auch intramolekular von einem Stickstoff-Donorsubstituenten koordiniert sein kann (Schema 1).^[7]

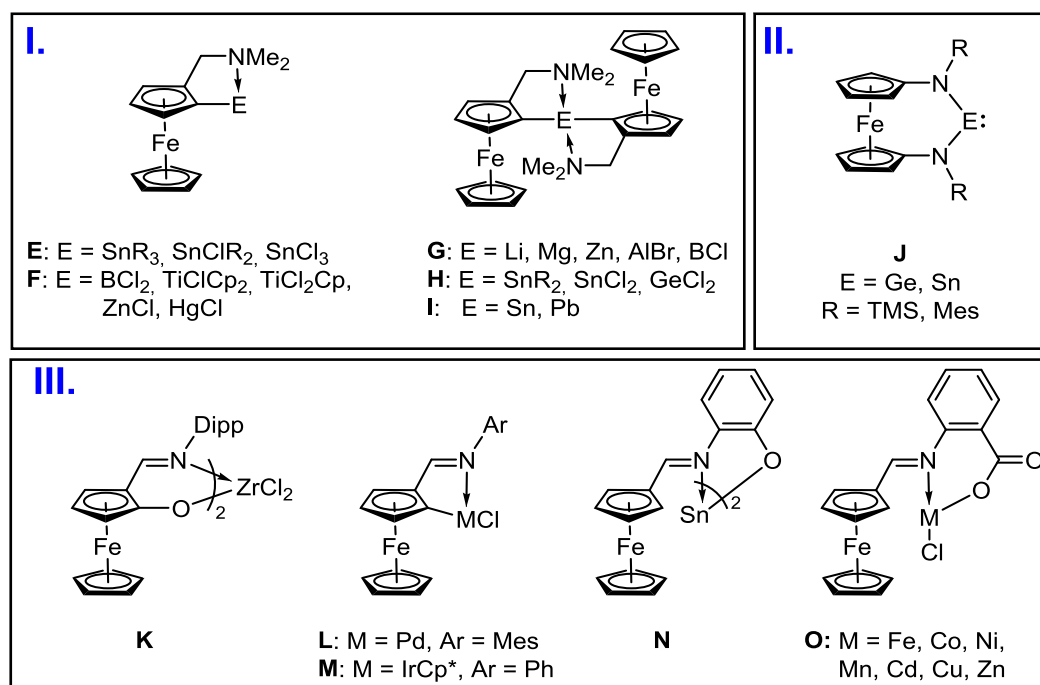


Schema 1: Repräsentative Vertreter N-funktionalisierter Tetrylene.

Bereits in den 1970er Jahren leisteten LAPPERT und Mitarbeiter mit der Synthese und Charakterisierung der ersten Diaminotetrylene **A** (E = Ge, Sn, Pb)^[8] Pionierarbeit auf dem

Gebiet der Hauptgruppenelementchemie. Seitdem hat vor allem das entsprechende Zinn(II)amid Erwähnung in zahlreichen Veröffentlichungen gefunden^[9] und ist zudem mittlerweile kommerziell erhältlich.^[10] In Analogie zum Arduengo-Carben erfolgte in späteren Jahren die Isolierung der schwereren Homologen **B** (E = Si^[11], Ge^[12], Sn^[13], Pb^[14]), wobei insbesondere das von WEST erstmalig dargestellte Diamidosilylen hervorzuheben ist, welches als Meilenstein in der modernen, niedervalenten Siliciumchemie interpretiert werden kann. Ein weiteres, intensiv untersuchtes System stellt der in **C** dargestellte monoanionische, bidentate β -Diketiminato-Ligand (^{Me}ArNacNac)^[15,16] dar, mit welchem sich vor allem DRIESS, JONES und ROESKY beschäftigen und bereits eine Vielzahl von funktionalisierten Organoelementverbindungen der XIII und XIV. Gruppe präsentierten.^[16,17] Das phenylsubstituierte System **D** ist kürzlich von JAMBOR vorgestellt worden und als exemplarischer Vertreter eines Organotetrylens aufgeführt, in dem das Zentralatom nicht direkt am Stickstoffatom gebunden ist, sondern durch die Aminfunktion intramolekular koordiniert und so thermodynamisch stabilisiert wird.^[18]

Überraschenderweise sind analoge Organoelementverbindungen, welche ein Ferrocen-Grundgerüst enthalten, vergleichsweise rar. Einige geläufige Strukturmotive sind in Schema 2 beispielhaft zusammengefasst.



Schema 2: Übersicht, N-funktionalisierter Elementverbindungen mit Ferrocen-Rückgrat.

Der wohl am meisten untersuchte, ferrocenbasierte Proligand mit einem intramolekular koordinierenden Stickstoffsubstituenten ist *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen. Bereits seit den

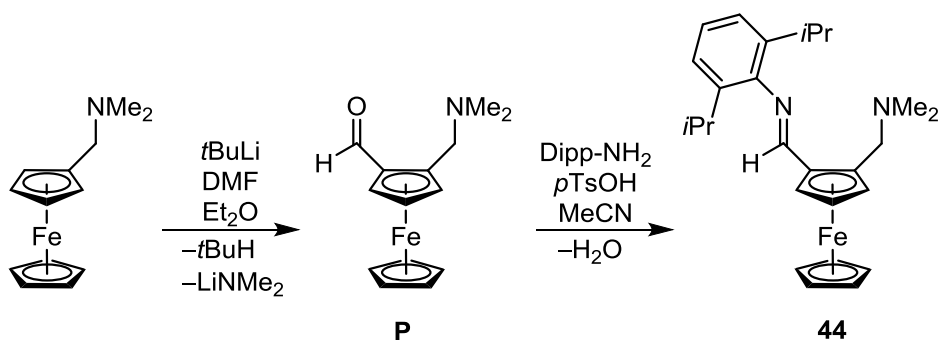
späten 1970er bzw. frühen 1980er Jahren sind entsprechende Derivate des vierwertigen Zinns (**E**) bekannt.^[19] Insbesondere JACOB und Mitarbeiter erweiterten in späteren Jahren die Chemie dieses Liganden mit der Isolierung einer Vielzahl an Haupt- und Nebengruppenmetallderivaten, wobei vor allem Organoelementverbindungen der I., II., XIII. und XIV. Gruppe (**F-H**) erwähnenswert sind und sowohl in Lösung als auch im Festkörper hinreichend charakterisiert wurden.^[20] Die ersten zweiwertigen Germanium- bzw. Zinnamide mit einem Ferrocen-Grundgerüst (**J**)^[21,22] wurden von BREHER und SIEMELING erst kürzlich isoliert, wobei die gezeigten Tetrylene als ferrocenbasierte, N-heterocyclische Carben-Analoga interpretiert werden. In Analogie dazu nutzten WRACKMEYER und DIACONESCU die trimethylsilyl- bzw. (ditert-butylmethyl)silyl-substituierten Ferrocenyldiamine zur Darstellung von entsprechenden Selen- und Tellur-^[23], sowie einer Reihe von Organoscandiumderivaten.^[24] Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von N-funktionalisierten, ferrocenbasierten Metallkomplexen liefert die Verwendung von intramolekular koordinierenden Aryliminsubstituenten. In den in Schema 2 gezeigten Verbindungen **K-O**^[25,26] liegt der C=NAr-gebundene Substituent, welcher meist einen sterisch anspruchsvollen arylischen Rest beinhaltet, in räumlicher Nähe zum Metallatom und schirmt dieses ab, wodurch neben der thermodynamisch stabilisierenden intramolekularen N→M-Wechselwirkung auch eine kinetische Stabilisierung erfolgt.

Trotz der oben beschriebenen Vielzahl an Stickstoff-substituierten Koordinationsverbindungen sind niedervalente Vertreter ferrocenbasierter Elementverbindungen der vierten Hauptgruppe selten. In diesem Kapitel wird die Synthese eines neuartigen, ferrocenbasierten Proliganden vorgestellt, welcher die Isolierung von bislang unbekanntem arylamidverbrückten, heterobimetallischen Elementhalogeniden erlaubt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von *N*-Aryliminomethyl-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenen

Frühere Arbeiten von JACOB belegen die ausgezeichnete Donorkapazität von *N,N*-Dimethylaminomethyl-funktionalisierten Ferrocenen, welche zur Stabilisierung von subvalenten Metallorganyle herangezogen werden kann. Sperrige Aldiminfunktionen können zudem die Rigidität des Ferrocen-Rückgrats erhöhen und die Ausbildung von definierten, monomeren Koordinationsmodi ermöglichen. Konsequenterweise wird die Darstellung eines Proliganden angestrebt, welcher sowohl sperrige Arylaldimin- als auch gut koordinierende Aminomethylsubstituenten beinhaltet. Zur Einführung von Aldiminfunktionalitäten am Ferrocenmolekül sind (gemäß Kapitel 2.2.3) vor allem analoge Ferrocenylcarbaldehyde geeignet, welche nachfolgend mit einem primären Arylamin zum entsprechenden Imin kondensiert werden können. Die in diesem Zusammenhang gewählte Ausgangsverbindung 1-Formyl-2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocen (**P**)^[27] wurde von MATHIEU erstmalig synthetisiert und ist durch Modifikation der Reaktionsbedingungen im Multi-Gramm-Maßstab darstellbar. Anschließende Kondensation von **P** mit 2,6-Diisopropylanilin erlaubt die Isolierung von 1-(2',6'-diisopropylphenyl)iminomethyl-2-dimethylaminomethylferrocen (**44**) als tiefroten Feststoff in exzellenten Ausbeuten (Schema 3).



Schema 3: Darstellung des 1,2-substituierten Arylaldiminoaminomethylferrocens **44**.

Verbindung **44** zeigt eine gute Löslichkeit in gängigen polaren Lösungsmitteln wie Et₂O, THF, Aceton, CHCl₃ und CH₂Cl₂. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus *n*-Heptan erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

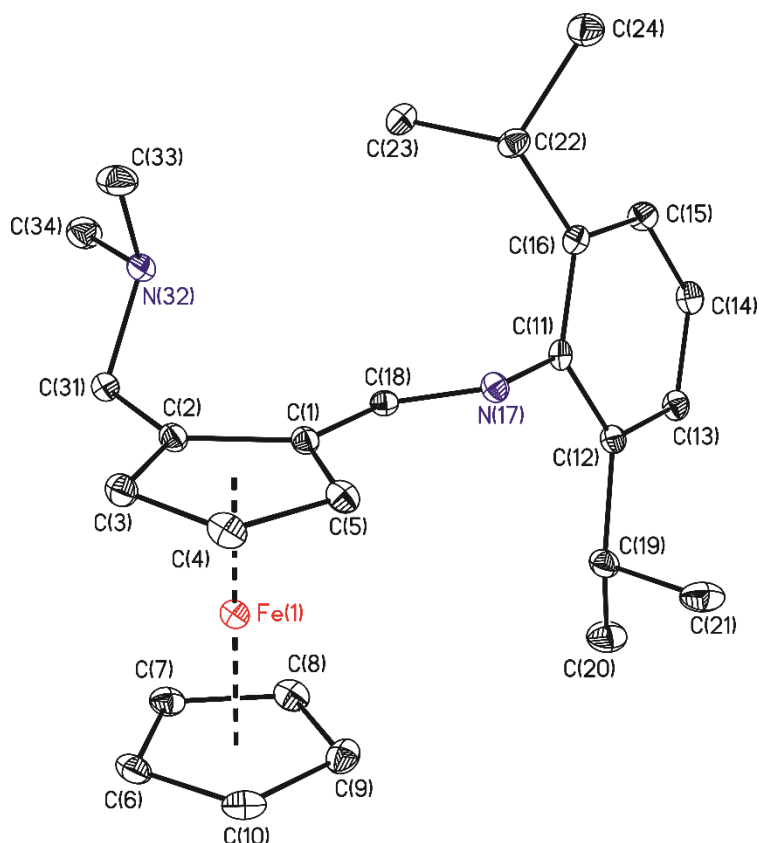


Abbildung 1: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-[CH=N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**44**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(17)=C(18) 1.270(5), N(17)–C(11) 1.424(9), N(32)–C(31) 1.146(6), N(32)–C(33) 1.457(2), N(32)–C(34) 1.450(2); C(11)–N(17)–C(18) 119.67(1), C(31)–N(32)–C(33) 111.99(1), C(31)–N(32)–C(34) 110.18(1), C(33)–N(32)–C(34) 110.20(1).

Die Ferrocenverbindung **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Aldiminstickstoffatom N(17) ist sp^2 -hybridisiert und weist eine trigonal planare Umgebung auf, in dem der C(11)–N(17)–C(18)-Winkel $119.67(1)^\circ$ beträgt und somit nur gering von 120° abweicht. Das sp^3 -hybridisierte Aminstickstoffatom N(32) weist eine tetraedrische Umgebung auf mit Winkeln im Bereich von $110.18(1)^\circ$ [C(31)–N(32)–C(34)] bis $111.99(1)^\circ$ (C(31)–N(32)–C(33)).

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **44** in CDCl_3 sind in Abbildung 2 dargestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden vier Resonanzen für die Cyclopentadienylprotonen bei δ 4.22–4.98 beobachtet. Das Aldiminproton erscheint bei δ 8.22, wobei die chemische Verschiebung im Bereich anderer, bekannter $-\text{CH}=\text{NR}$ -funktionalisierter Ferrocene liegt.^[25]

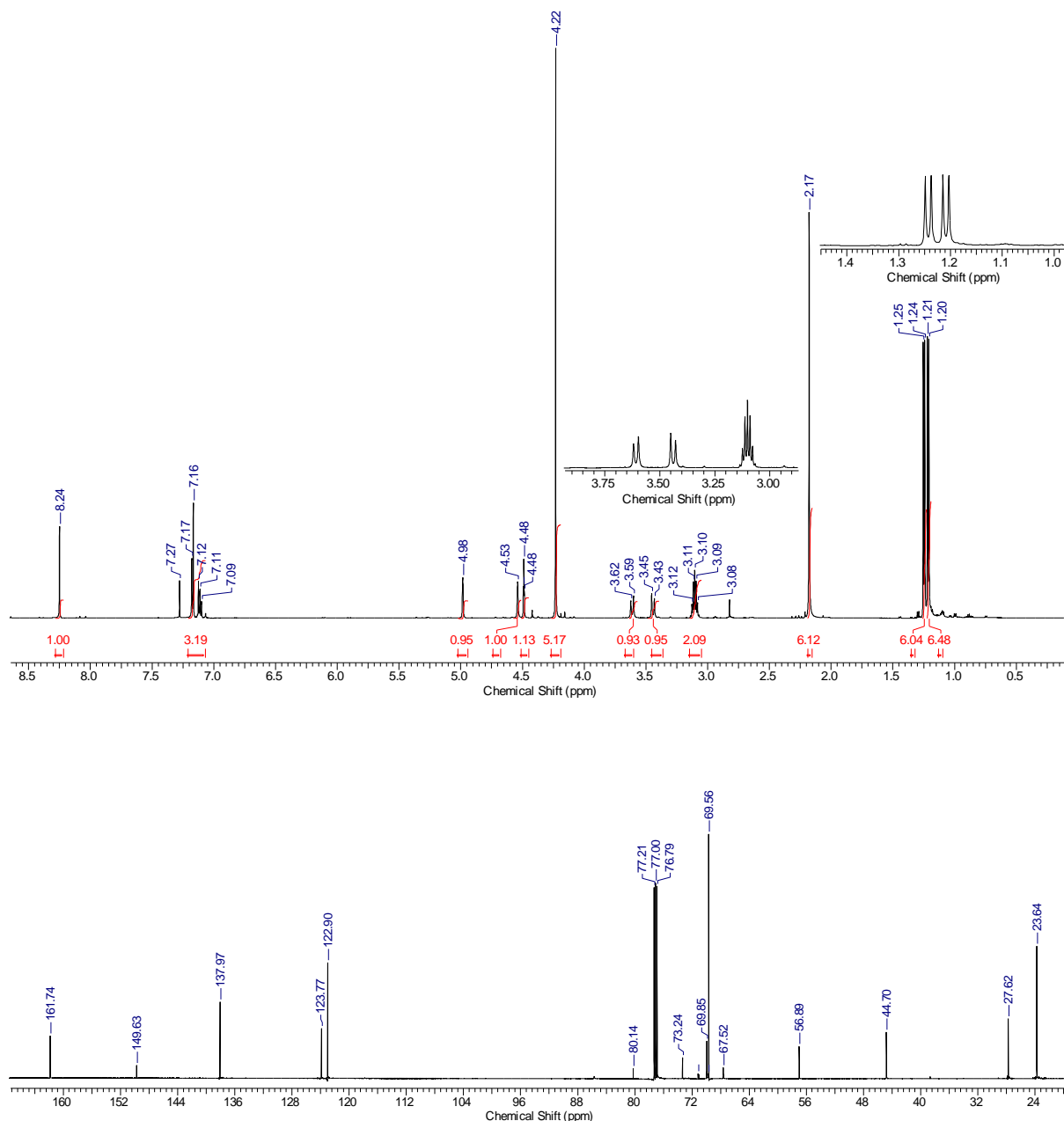
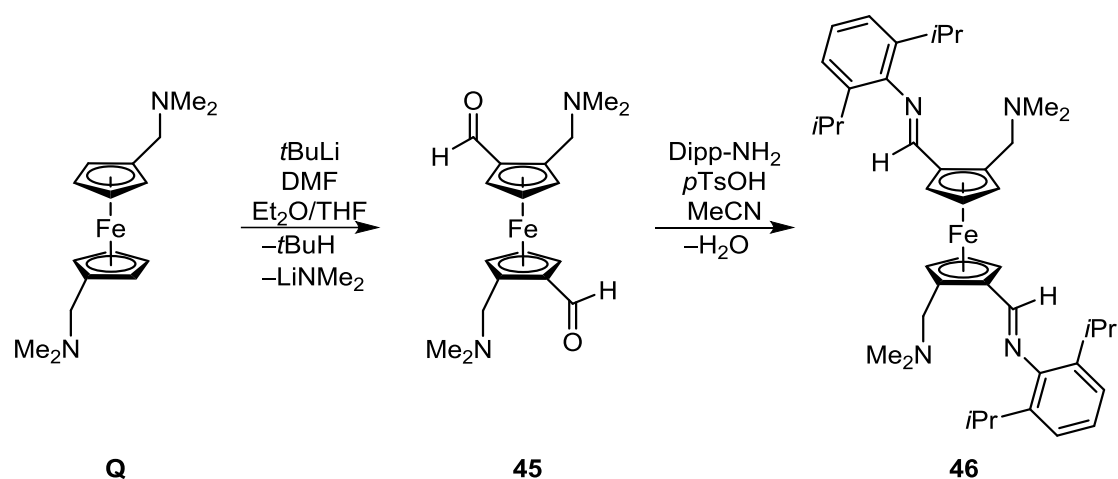


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum des Proliganden **44** in CDCl_3 .

Die aromatischen Protonen der *Diisopropylphenyl*-Substituenten werden der Multipllett-Resonanz bei δ 7.16 zugeordnet. Die *iso*-Propylprotonen erscheinen zum einen als Septett bei δ 3.10 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, CH), zum anderen als Dubletts bei δ 1.21 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz) und 1.25 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, CH_3). Die diastereotopen Methylenprotonen des Aminomethylsubstituenten sind als AB-Spinsystem bei δ 3.44 (H_a , $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.8$ Hz) und 3.60 (H_b , $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.8$ Hz) aufgespalten, die entsprechenden Dimethylaminprotonen erscheinen als Singulett bei δ 2.17. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für das $\text{C}=\text{NAr}$ -Kohlenstoffatom eine Resonanz bei δ 161.7 beobachtet. Die arylischen Kohlenstoffatome der

Diisopropylphenyl-Funktionalität erscheinen bei δ 149.3 (C_i), 138.0 (C_o), 123.8 (C_p) und 122.9 (C_m). Entsprechende Resonanzen der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome werden bei δ 80.1 (Cp-C-C=N), 73.2 (Cp-CH), 69.9 (Cp-CH), 69.6 (Cp'-CH) und 67.5 (Cp-CH) gefunden. Die Signale bei δ 56.9 und 44.7 werden den Dimethylaminomethyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die *iso*-Propyl-Kohlenstoffatome erscheinen bei δ 27.6 und 23.6.

In vergleichbarer Reaktionsführung zu Verbindung **44** ist auch das 1,2,1',2'-substituierte Ferrocen-Analogon darstellbar (Schema 4).



Schema 4: Synthese von $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}\{\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2\text{]}_2$ (**46**).

Die tetrasubstituierte Ferrocenverbindung **46** kann ausgehend von dem Ferrocendiamin **Q**^[28] in einer zweistufigen Reaktionssequenz hergestellt werden. Hierbei wird im ersten Schritt **Q** mittels *t*-BuLi in 2- und 2'-Position lithiiert. Anschließende Umsetzung des dilithiierten Intermediats mit DMF in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Et₂O und THF liefert die Aldehydverbindung **45** als schwarzes Öl in moderaten Ausbeuten. Nachfolgende Kondensation von **45** mit 2,6-Diisopropylanilin führt zur Bildung des Ferrocenyldiaryldiminodiamins **46**, welches als tiefroter Feststoff in guten Ausbeuten isoliert wird. Versuche Einkristalle des Ferrocenyldicarbaldehyds **45** zu züchten, scheiterten. Allerdings wurde **45** vollständig mittels NMR-spektroskopischen und ESI-HR-massenspektrometrischen Methoden charakterisiert (s. Experimentelles). Die Verbindung **46** kann ohne weiteres an der Luft gelagert werden, weist jedoch einen übelriechenden Geruch auf. Zudem zeigt **46** nur in sehr polaren organischen Lösungsmitteln wie THF, Dioxan, Aceton und DMF eine gute Löslichkeit und ist nahezu unlöslich in MeCN und Et₂O. Einkristalle von **46**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden durch Lagerung einer gesättigten Aceton-Lösung bei -30 °C erhalten. Die

Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3 dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

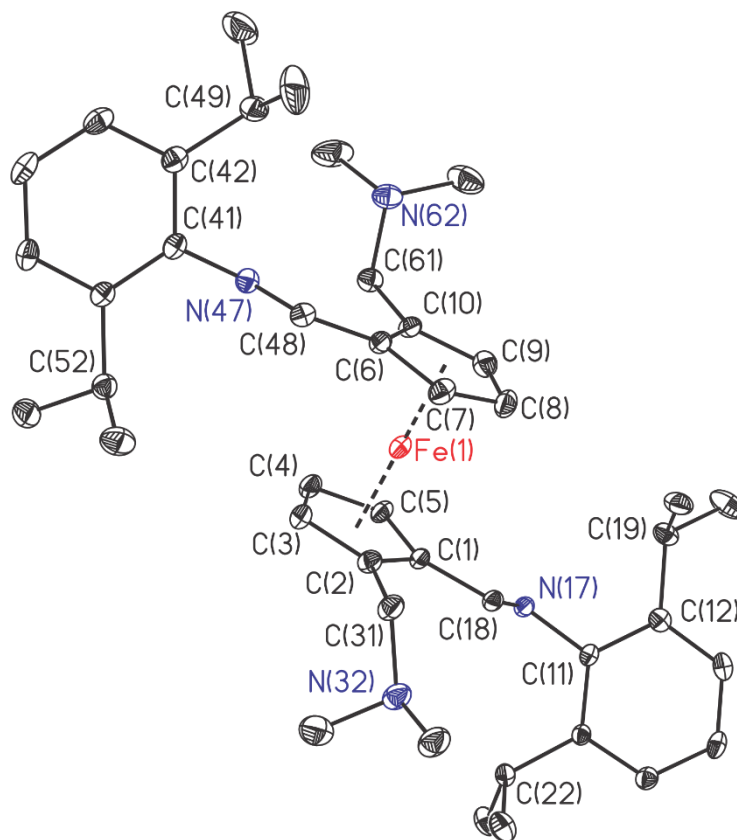


Abbildung 3: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-}\{\text{CH}=\text{N}-(2',6'\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2\text{]}_2$ (**46**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(17)=C(18) 1.271(5), N(47)=C(48) 1.265(4), N(17)–C(11) 1.425(4), N(47)–C(41) 1.424(5), N(32)–C(31) 1.460(5), N(32)–C(33) 1.457(6), N(32)–C(34) 1.451(5), N(62)–C(61) 1.474(5), N(62)–C(63) 1.453(6), N(62)–C(64) 1.451(6); C(11)–N(17)–C(18) 118.0(3), C(41)–N(47)–C(48) 120.3(3), C(31)–N(32)–C(33) 110.9(3), C(31)–N(32)–C(34) 110.3(3), C(33)–N(32)–C(34) 110.3(3), C(61)–N(62)–C(63) 109.9(3), C(61)–N(62)–C(64) 111.7(3), C(63)–N(62)–C(64) 111.4(4).

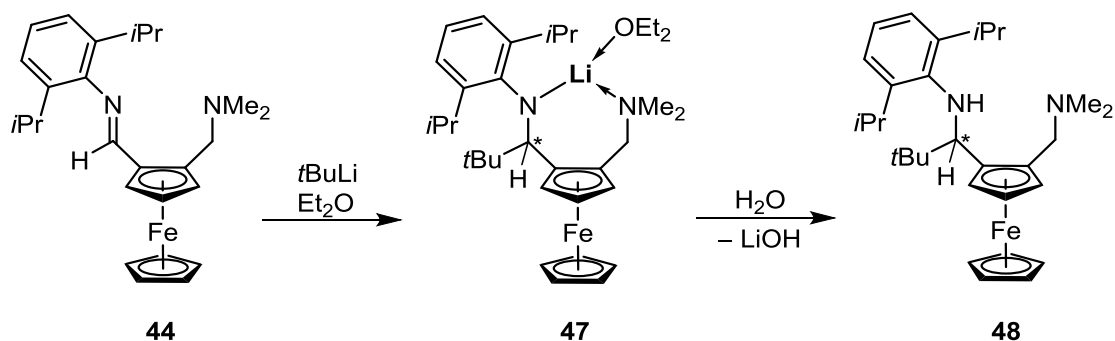
Das Ferrocenderivat **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P12_11$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die generelle Geometrie und chemische Umgebung der Stickstoffatome ist vergleichbar mit den Stickstoffatomen aus Verbindung **44** und wird deshalb nicht im Detail diskutiert. Auch die in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gefundenen chemischen Verschiebungen stimmen im Wesentlichen mit **44** überein.

4.2.2 Carbolithierungsreaktionen des 1,2-disubstituierten Aldiminoaminomethylferrocens (**44**)

Die nukleophile Addition von Organolithiumreagenzien an Carbonylverbindungen (beispielsweise an Ketonen oder Aldehyden) ist in der organischen Synthesechemie ein häufig genutzter Reaktionstyp zur C–C-Bindungsknüpfung und wird unter anderem in der Synthese von funktionalisierten Alkoholen häufig verwendet.^[29] In Analogie dazu ist auch die Überführung von Iminen in die entsprechenden sekundären Amine mittels nukleophiler Organolithiumbasen^[30] möglich, wobei jedoch insbesondere die geringere Elektrophilie der C=N-Bindung und konkurrierende Abstraktionsreaktionen von α -aciden Wasserstoffen und den infolgedessen unerwünschten Umlagerungsprodukten problematisch sein können.^[31] Zur Verbesserung dieser vergleichsweise geringen Chemoselektivität wurden in den letzten Jahren verschiedene Strategien präsentiert, wie beispielsweise dem Zusatz von Lewis-sauren Additiven (AlMe₃, LiBr). Diese werden dem Reaktionsmedium hinzugefügt, um das entsprechende organische Substrat zu aktivieren.^[32] In diesem Kapitel wird die Carbolithierung des 1,2-disubstituierten Aldiminoaminomethylferrocens **44** vorgestellt, welches die regio- und diastereoselektive Überführung von **44** in die entsprechenden Ferrocenylamine erlaubt. Zudem ermöglicht die Reaktion die Isolierung einer Reihe von neuen, ferrocenbasierten Organoelementamiden, deren Synthese und Charakterisierung in den nachfolgenden Unterkapiteln näher diskutiert wird.

4.2.2.1 Synthesen und Strukturen der Ferrocenyldiamine **48-50**

Die Umsetzung von Verbindung **44** mit *t*-BuLi in Et₂O liefert das Ferrocenyllithiumamid η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)Li·OEt₂]-2-CH₂NMe₂ **47** (Schema 5).



Schema 5: Lithierungsreaktion von Verbindung **44**.

Nachfolgende Zugabe von Wasser ergibt das Ferrocenyldiamin η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**48**) in nahezu quantitativen Ausbeuten. Verbindung **47** wird als orangefarbener Feststoff isoliert, welcher empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist, allerdings unter inerten Bedingungen über längere Zeit im Kühlschrank gelagert werden kann. Das Lithiumamid **47** zeigt eine gute Löslichkeit in THF, Benzol und Toluol. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Et₂O erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

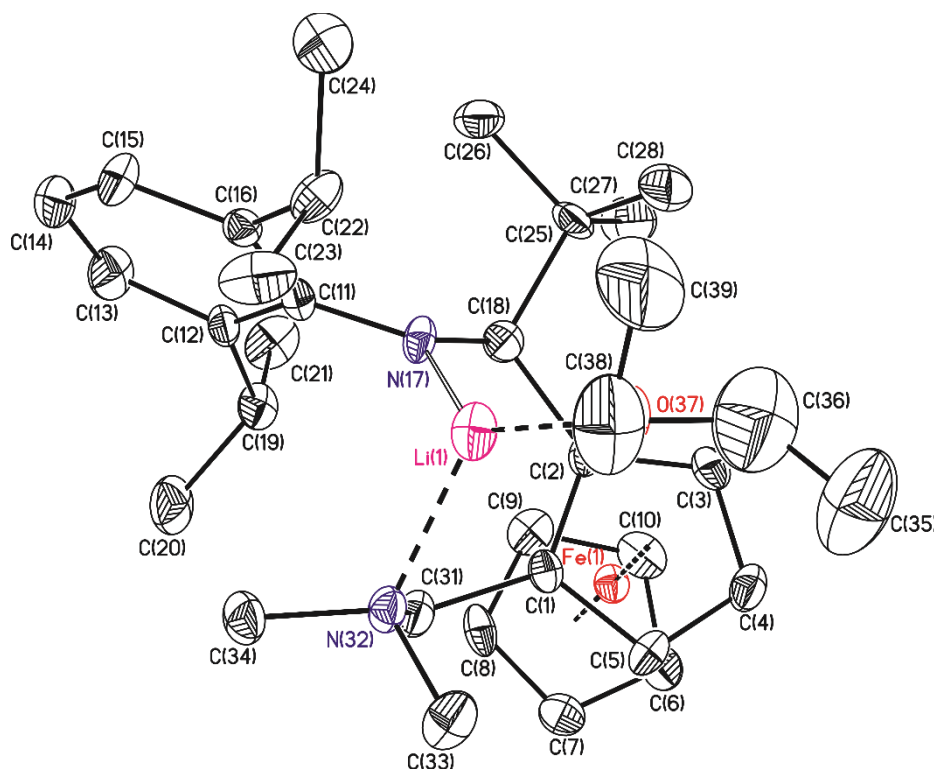


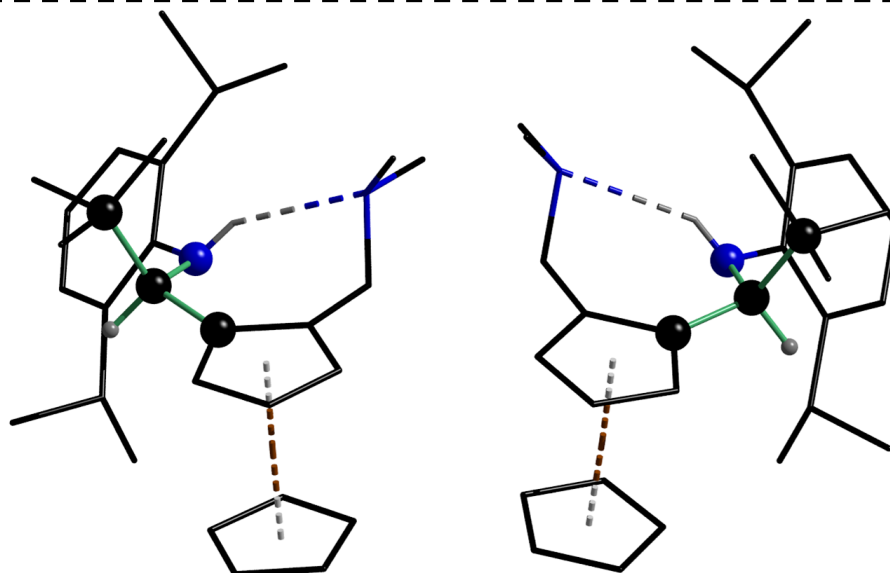
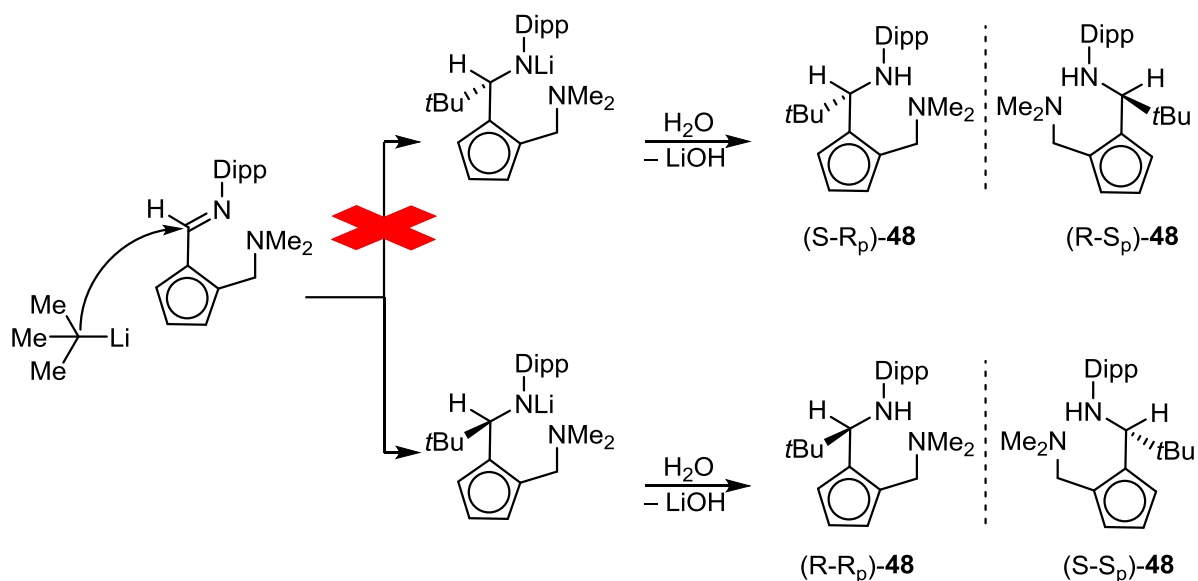
Abbildung 4: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]Li·OEt₂]-2-CH₂NMe₂ (**47**). Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li(1)–N(17) 1.891(1), Li(1)–O(37) 1.949(1), Li(1)–N(32) 2.046(1), N(17)–C(18) 1.489(7), N(32)–C(33) 1.469(7), N(32)–C(34) 1.476(7), O(37)–C(38) 1.447(9); N(17)–Li(1)–O(37) 137.0(7), N(17)–Li(1)–N(32) 104.7(6), O(37)–Li(1)–N(32) 116.1(6), C(11)–N(17)–C(18) 120.6(5), C(11)–N(17)–Li(1) 121.7(5), C(18)–N(17)–Li(1) 116.3(5), C(33)–N(32)–C(31) 112.3(4), C(33)–N(32)–C(34) 108.9(5), C(31)–N(32)–C(34) 108.1(5), C(33)–N(32)–Li(1) 113.6(5), C(31)–N(32)–Li(1) 95.7(5), C(34)–N(32)–Li(1) 117.7(5), C(36)–O(37)–C(38) 114.7(7), C(36)–O(37)–Li(1) 121.7(7), C(38)–O(37)–Li(1) 123.4(6).

Das Ferrocenyllithiumamid **47** kristallisiert als monomeres Et₂O-Addukt in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Lithiumatom weist eine stark

verzerrte, trigonal-planare Umgebung auf und ist trikoordiniert von den beiden Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom des Et₂O-Solvats. Das Maß der Verzerrung wird insbesondere durch die N(17)–Li(1)–N(32)- (104.7(6)), N(17)–Li(1)–O(37)- (137.0(7)) und N(32)–Li(1)–O(37)-Bindungswinkel (116.1(6)°) zum Ausdruck gebracht, welche stark von 120° abweichen. Der Li(1)–N(17)-Abstand von 1.891(1) Å ist vergleichbar mit den entsprechenden Li–N-Abständen anderer Lithiumamide wie beispielsweise Lithiumdiisopropylamid (1.934(5) Å)^[33] oder Lithiumhexamethyldisilazid (2.00(4) Å).^[34] Der gefundene Li(1)⋯N(32)-Abstand von 2.046(1) Å ist zudem deutlich kürzer als in dem bekannten, homochiralen Lithioferrocen $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-Li}\cdot\text{OEt}_2\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (2.236(5) Å)^[35] und nur unwesentlich größer als die Summe der Kovalenzradien von Lithium und Stickstoff (2.04 Å).^[36]

Im ⁷Li{¹H}-NMR-Spektrum einer Probe des kristallinen Materials von **47** in C₆D₆ wird ein breites Signal bei δ 0.45 ($\nu_{1/2}$ 119.7 Hz) und stimmt der chemischen Verschiebung des oben genannten Lithioferrocens (δ 0.34)^[35] überein. Die Linienverbreiterung ist mit dem elektrischen Quadrupolmoment von Kernen mit einer Kernspin-Quantenzahl von $I > 3/2$ zu erklären.^[37] Ein ¹H-NMR-Spektrum derselben Probe weist ebenfalls erheblich verbreitete Resonanzen auf, welche jedoch im erwarteten Verschiebungsbereich liegen (s. Experimentelles). Auf Grund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Lithiumamids **47** weichen die gefundenen Werte der Elementaranalyse deutlich von den theoretischen ab. Im entsprechenden ESI-HR Massenspektrum wird ein Massecluster bei m/z 511.2759 beobachtet, welcher der Masse des Natrium-Addukts vom freien Amin **48** entspricht.

Hydrolytische Aufarbeitung der Lithiumverbindung **47** liefert quantitativ das Ferrocenyldiamin **48**. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass der nukleophile Angriff der Organolithiumbase diastereoselektiv verläuft. Zur Veranschaulichung dieses Befunds ist in Schema 6 die Carbolithiierungsreaktion des Imins **44** mittels *t*-BuLi unter Illustration aller möglichen Stereoisomere veranschaulicht. Aus Übersichtsgründen ist jeweils nur der obere, 1,2-disubstituierte Cyclopentadienylring abgebildet. Zudem ist im Falle von **44** und des Lithiumamids **47** nur das entsprechende R_p-Isomer dargestellt.

NICHT BEOBACHTET

Schema 6: Oben; schematischer Verlauf der Carbolithierung von **44**. Unten; DIAMOND-Abbildungen der im Einkristall gefundenen Enantiomere von **48**.

Aus dem Schema wird ersichtlich, dass die Addition der *tert*-Butylfunktion an die C=N-Doppelbindung des Imins **44** ausschließlich in zum Imin-Stickstoff *trans*-ständiger Position erfolgt und infolgedessen nur das Enantiomerpaar (R,R_p)-**48** und (S,S_p)-**48** gebildet wird.

Das Ferrocenyldiamin **48** wird nach erfolgter hydrolytischer Aufarbeitung als gelber, übelriechender Feststoff isoliert, welcher eine gute Löslichkeit in allen gängigen organischen

Lösungsmitteln zeigt. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignetes Material wurde durch langsames Abdampfen einer gesättigten *iso*-Hexan-Lösung von **48** erhalten. Zusätzlich zur DIAMOND-Darstellung in Schema 6 ist die Molekülstruktur im Festkörper als SHELXTL-Bild in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

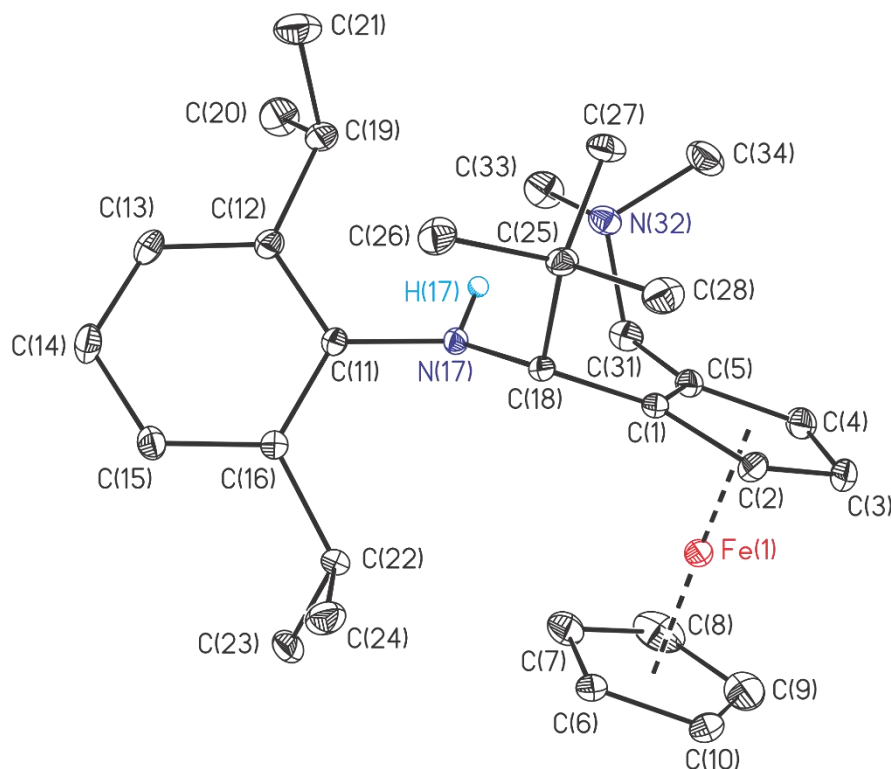


Abbildung 5: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**48**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (R,R_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome (bis auf NH) sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(17)–C(11) 1.412(4), N(17)–C(18) 1.471(8), N(17)–H(17) 0.831(19), N(32)–C(31) 1.463(2), N(32)–C(33) 1.460(2), N(32)–C(34) 1.455(2), N(17)–H(17)···N(32) 3.108(5); C(11)–N(17)–C(18) 124.55(1), C(11)–N(17)–H(17) 112.5(1), C(18)–N(17)–H(17) 110.4(1), C(33)–N(32)–C(31) 109.78(1), C(34)–N(32)–C(31) 111.24(1), C(34)–N(32)–C(33) 109.08(1).

Verbindung **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Stickstoffatome weisen tetraedrische Umgebungen auf, wobei insbesondere im Fall von N(17) diese stark verzerrt ist. Das Maß der Verzerrung spiegelt sich vor allem in dem gefundenen C(11)–N(17)–C(18)-Bindungswinkel von 124.55(1)° wieder, welcher erheblich von 109.5° abweicht. Zudem weist **48** im Festkörper eine N–H···N Wasserstoffbrücken-Bindung auf (d(D···A): N(17)–H(17)···N(32) 3.108(5)). In Lösung sind im Falle von **48** dynamische Austauschprozesse zu beobachten. In Abbildung 6 sind ¹H-NMR-Spektren von **48** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

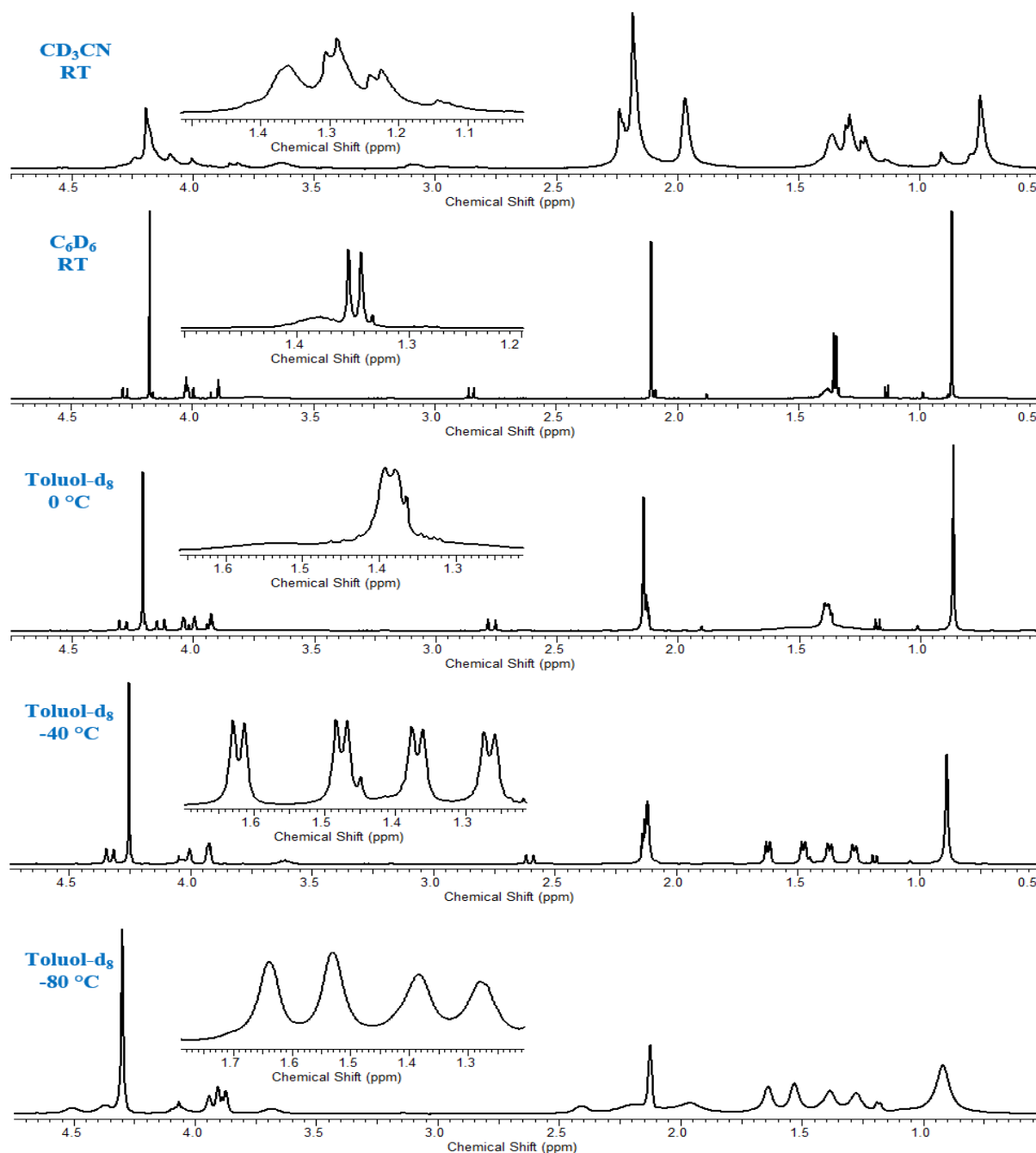
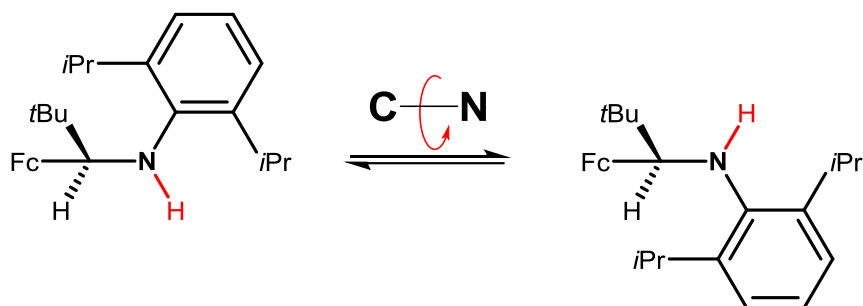


Abbildung 6: Lösungsmittel- und temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren des Diamins **48**. Die Konzentration beträgt in allen Proben etwa 20 mg/mL.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass in polaren Lösungsmitteln wie CD_3CN die erhaltenen Resonanzen sehr breit sind. Vergleichbare Beobachtungen werden auch unter Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen wie CDCl_3 oder CD_2Cl_2 gemacht. Ursächlich für diese Signalverbreiterung könnte das im Molekül befindliche acide NH-Proton sein, wodurch sowohl intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können, als auch intermolekulare Wechselwirkungen mit dem entsprechenden Lösungsmittel denkbar sind. Das in C_6D_6 aufgenommene Spektrum weist deutlich besser aufgelöste Resonanzen auf und auch die Verhältnisse der Integralintensitäten stimmen überein. So lassen sich die

Cyclopentadienylprotonen den Resonanzen bei δ 4.28 (1H), 4.18 (5H), 4.02 (1H), die Methylenprotonen des Aminomethylsubstituenten den Resonanzen bei δ 4.01 (1H, überlappt mit Cp-H) bzw. 2.85 (1H, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.8$ Hz), die Dimethylaminprotonen dem Singulett bei δ 2.11 (6H) und die Methylprotonen der *t*Butylfunktion dem Singulett bei δ 0.87 (9H) zuordnen. In Abbildung 6 nicht dargestellt ist die Resonanz des NH-Protons, welches bei δ 5.02 (1H) beobachtet wird. Aus der Auswertung entsprechender zweidimensionaler $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -HMBC-Spektren kann das tertiäre Proton des *t*Bu- α -Kohlenstoffatoms der Resonanz bei δ 3.76 zugeordnet werden, welches bei Raumtemperatur (C_6D_6) nicht aufgelöst ist und bei -80 °C (Toluol-d_8) als breites Signal erscheint, welches mit den tertiären Protonen des Diisopropylphenyls substituenten überlappt. Die Methylprotonen des Diisopropylphenyls substituenten sind im Falle des ^1H -NMR-Spektrums einer Probe von **48** in C_6D_6 als breites Signal aufgelöst. Dies spricht für einen Austausch der am Stickstoffsubstituierten Reste, wodurch der Austausch beider Substituenten bei Raumtemperatur auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnell abläuft und die Resonanzen der diastereotopen Methylprotonen gemittelt abgebildet werden (Schema 7).



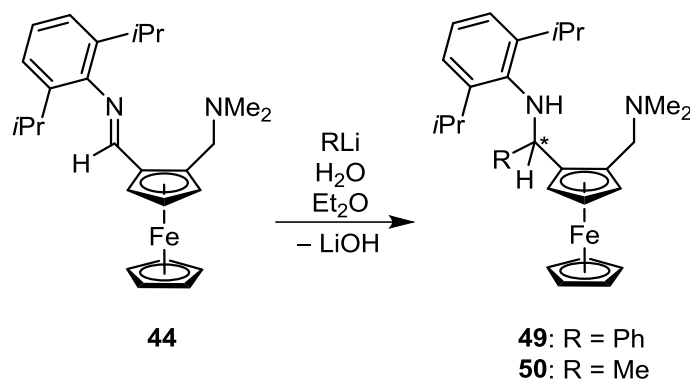
Schema 7: Darstellung des Rotamergleichgewichts von **48**.

Im konkreten Fall wird bei einer Temperatur von -40 °C (Toluol-d_8) das abgebildete Rotamergleichgewicht entscheidend eingefroren und die entsprechenden Methylprotonen erscheinen als separierte Dublett-Resonanzen bei δ 1.62, 1.48, 1.37 und 1.27 (je 3H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz). Aus Abbildung 6 wird zudem eine Koaleszenztemperatur des diskutierten Prozesses von $T_c = 0$ °C bestimmt.

Die in diesem Zusammenhang diskutierte stereoselektive Addition von Metallorganen an eine C=N-Doppelbindung ist ein in der Literatur häufig diskutierter Reaktionstyp zur Darstellung von chiralen, α -verzweigten Aminen^[38,39] und findet beispielsweise Anwendung in der Naturstoffsynthese oder auch in der Darstellung von Pharmazeutika.^[39,40] Quantenchemische Betrachtungen der Reaktion von Methylmagnesiumbromid bzw. Methylolithium mit chiralen *N*-Sulfinyliminen stützen die generelle Präferenz der Ausbildung von nur einem Diastereomer und begründen dies unter anderem mit der hohen Lewis-Basizität der entsprechenden Imin-

Funktion, weshalb nichtkovalente Wechselwirkungen in den Übergangszuständen vorherrschend sind und somit der Energieunterschied der mit der nukleophilen Addition konkurrierenden *E/Z*-Isomerisierung sehr hoch ist und deshalb praktisch nicht abläuft.^[41]

In analoger Reaktionsführung zur Synthese von **48** liefert die Umsetzung des Imins **44** mit PhLi bzw. MeLi und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung die Ferrocenyldiamine $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CHRNH-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**49**: R = Ph, **50**: R = Me) in exzellenten Ausbeuten (Schema 8).



Schema 8: Umsetzung des Aldiminoamins **44** mit RLi (R = Ph, Me) und H₂O.

Verbindung **49** wird als hellgelber Feststoff isoliert, währenddessen Verbindung **50** eine wachsartige Konsistenz hat. Beide Diamine zeigen eine gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Wie im Falle der Reaktion von **44** mit *t*BuLi verläuft der nukleophile Angriff bei Verwendung von PhLi bzw. MeLi ebenfalls diastereoselektiv. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **49** wurden durch Abdampfen der entsprechenden *iso*-Hexan-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

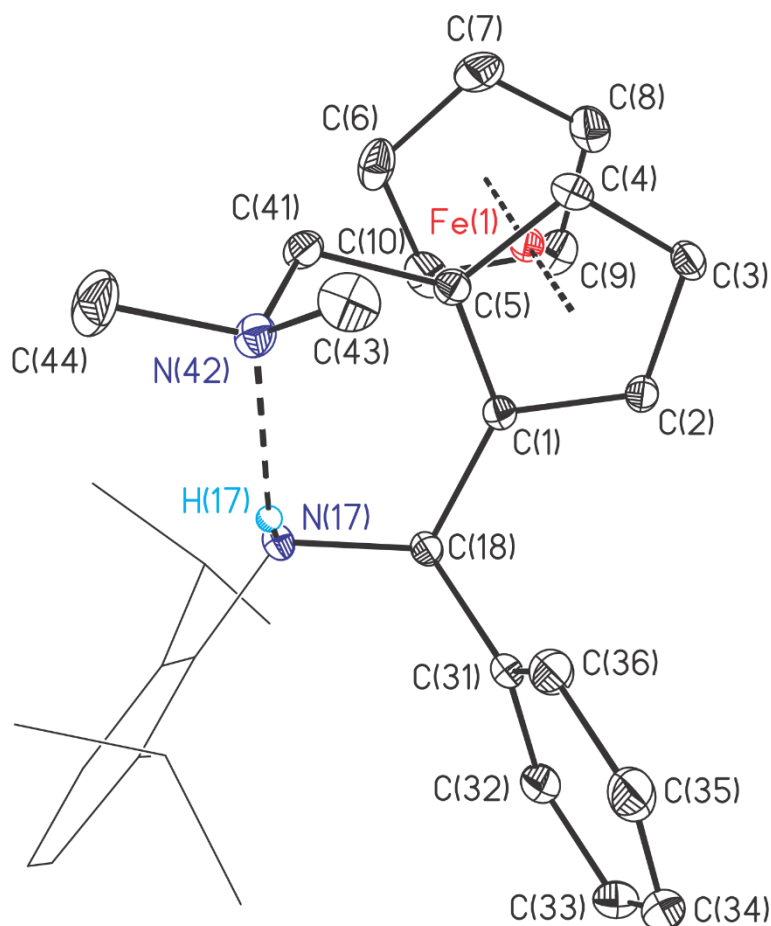


Abbildung 7: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CHPhNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**49**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (R,R_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome (bis auf NH) sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(42)–C(41) 1.472(2), N(42)–C(43) 1.457(2), N(42)–C(44) 1.459(2), N(17)–C(18) 1.472(5), N(17)–C(11) 1.426(6), N(17)–H(17) 0.822(2), N(17)–H(17)···N(42) 2.953(2); C(43)–N(42)–C(41) 111.54(3), C(43)–N(42)–C(44) 109.83(1), C(44)–N(42)–C(41) 109.41(1), C(18)–N(17)–H(17) 108.5(1), C(11)–N(17)–C(18) 117.65(1), C(11)–N(17)–H(17) 113.2(1).

Das Ferrocenyldiamin **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Wie im Diamin **48** weisen die Stickstoffatome in **49** tetraedrische Umgebungen auf. Die geometrische Verzerrung des Diisopropylphenyl-Stickstoffes ist mit einem C(11)–N(17)–C(18)-Winkel von 117.65(1)° etwas geringer als im Falle von **48** (124.55(1)°). Konsequenterweise ist die gefundene N–H···N Wasserstoffbrückenbindung von d(D···A) N(17)–H(17)···N(42) = 2.953(2) Å kürzer als in **48** (3.108(5) Å).

Im Gegensatz zum Amin **48** sind die Resonanzen der alkyliischen Diisopropylphenyl-Protonen im Falle von **49** und **50** bei Raumtemperatur scharf aufgelöst. Zur Veranschaulichung dieses Befunds sind in Abbildung 8 relevante Ausschnitte der in CDCl₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren aufgeführt.

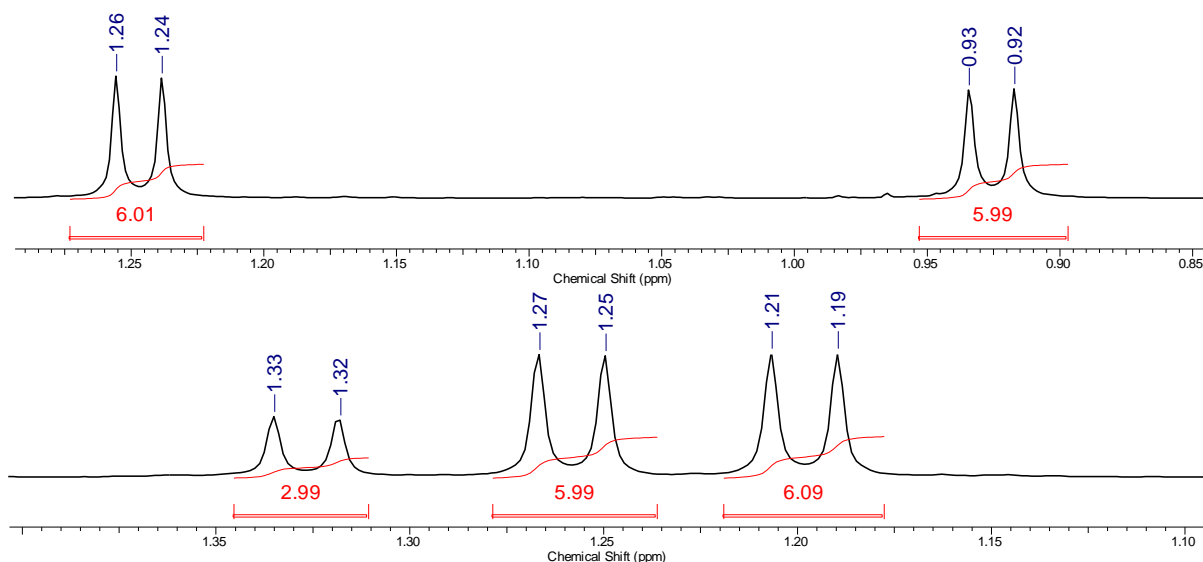
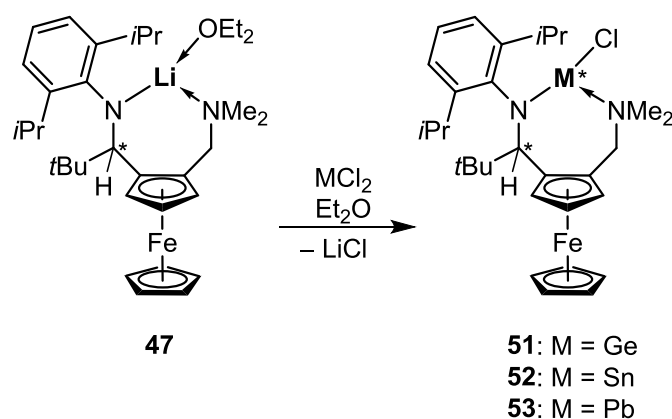


Abbildung 8: Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, RT) beobachtete Aufspaltungsmuster der Methylprotonen von **49** (oben) und **50** (unten).

Im phenylierten Amin **49** erscheinen die diastereotopen Methylprotonen als Dubletts bei δ 1.25 und 0.93 (je 6H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz). Im methylierten Analogon **50** werden entsprechende Dubletts bei δ 1.26 und 1.20 (je 6H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz) beobachtet. Zudem ist im Falle von **50** ein Dublett bei δ 1.33 (3H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz) dargestellt, welches der Methylfunktion am chiralen α -Kohlenstoff zugeordnet wird. Währenddessen im Falle des butyliertenamins **48** erst bei -40 °C das Rotamergleichgewicht auf der ¹H-NMR-Zeitskala eingefroren wird, ist die Signalaufspaltung in **49** und **50** bereits bei Raumtemperatur zu beobachten.

4.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von intramolekular koordinierten, niedervalenten Amidoelementchloriden der vierten Hauptgruppe

Die Reaktion des Ferrocenyllithiumamids **47** mit Elementsalzen des Typs $M(II)Cl_2$ in Et_2O erlaubt die Isolierung der neuartigen, subvalenten Ferrocenylamidoelementchloride $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}t\text{BuN-(2',6'-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)MCl]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**51**, $M = \text{Ge}$; **52**, $M = \text{Sn}$; **53**, $M = \text{Pb}$) in moderaten bis guten Ausbeuten (Schema 9).



Schema 9: Synthese der intramolekular koordinierten Elementchloride **51-53**.

Zur Vermeidung von Ausbeuteeinbußen wird zur Darstellung MCl_2 mit in einer *in situ* hergestellten Suspension von Verbindung **47** umgesetzt. Die Tetrylene **51-53** werden als grellrote, feuchtigkeits- und luftempfindliche Feststoffe isoliert, wobei die Empfindlichkeit entlang der vierten Hauptgruppe von unten nach oben zunimmt. Die Verbindungen **51** und **52** zeigen eine gute Löslichkeit in THF und sind moderat löslich in Toluol, Benzol und Et_2O . Die Bleiverbindung **53** ist nahezu unlöslich in Et_2O , Benzol und Toluol; lediglich in THF und Dioxan ist es bedingt löslich. Alle genannten Verbindungen sind in halogenierten Lösungsmitteln nicht stabil. Entsprechende Proben zeigen (neben der sichtbaren Bildung eines amorphen, weißen Niederschlags) in $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (CD_2Cl_2) nach einigen Stunden erhebliche Mengen des freienamins **48**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **51** und **52** wurden durch Lagerung der entsprechenden Et_2O -Lösungen bei 0°C erhalten. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

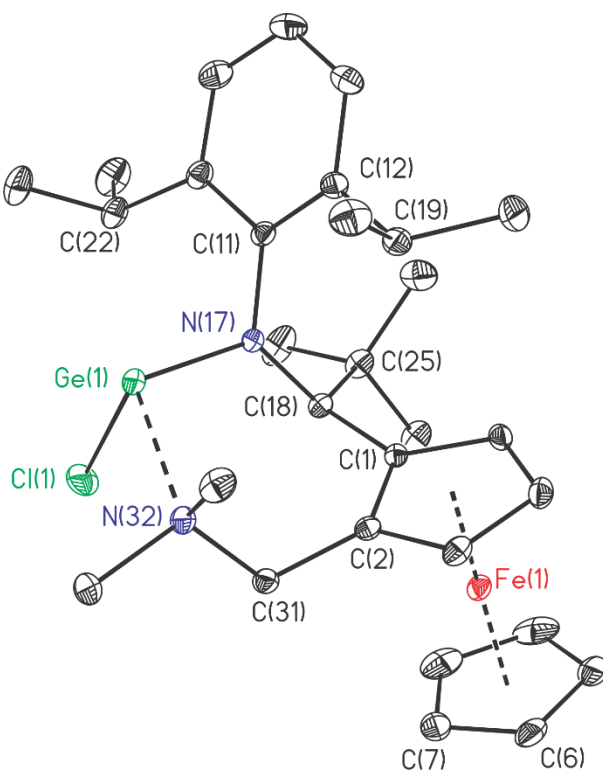


Abbildung 9: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}t\text{BuN-(2',6'-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)GeCl]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**51**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (S,R,S_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

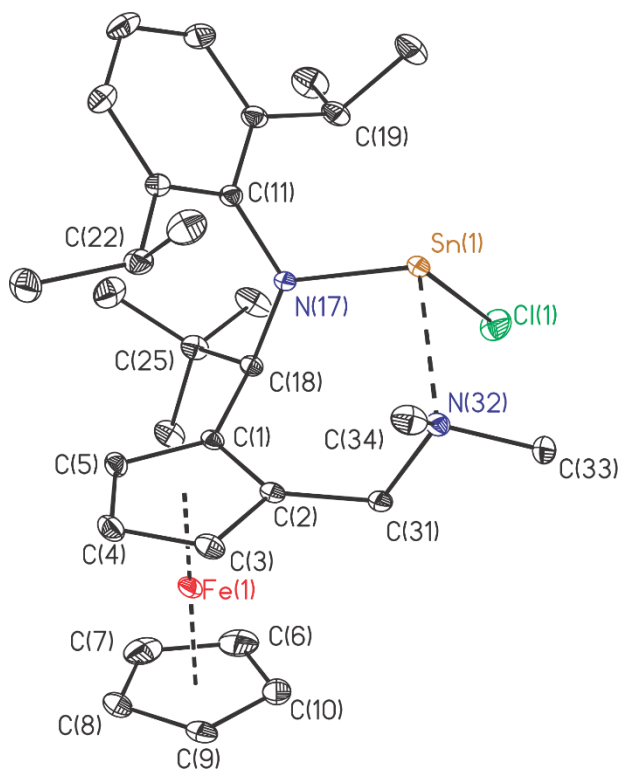


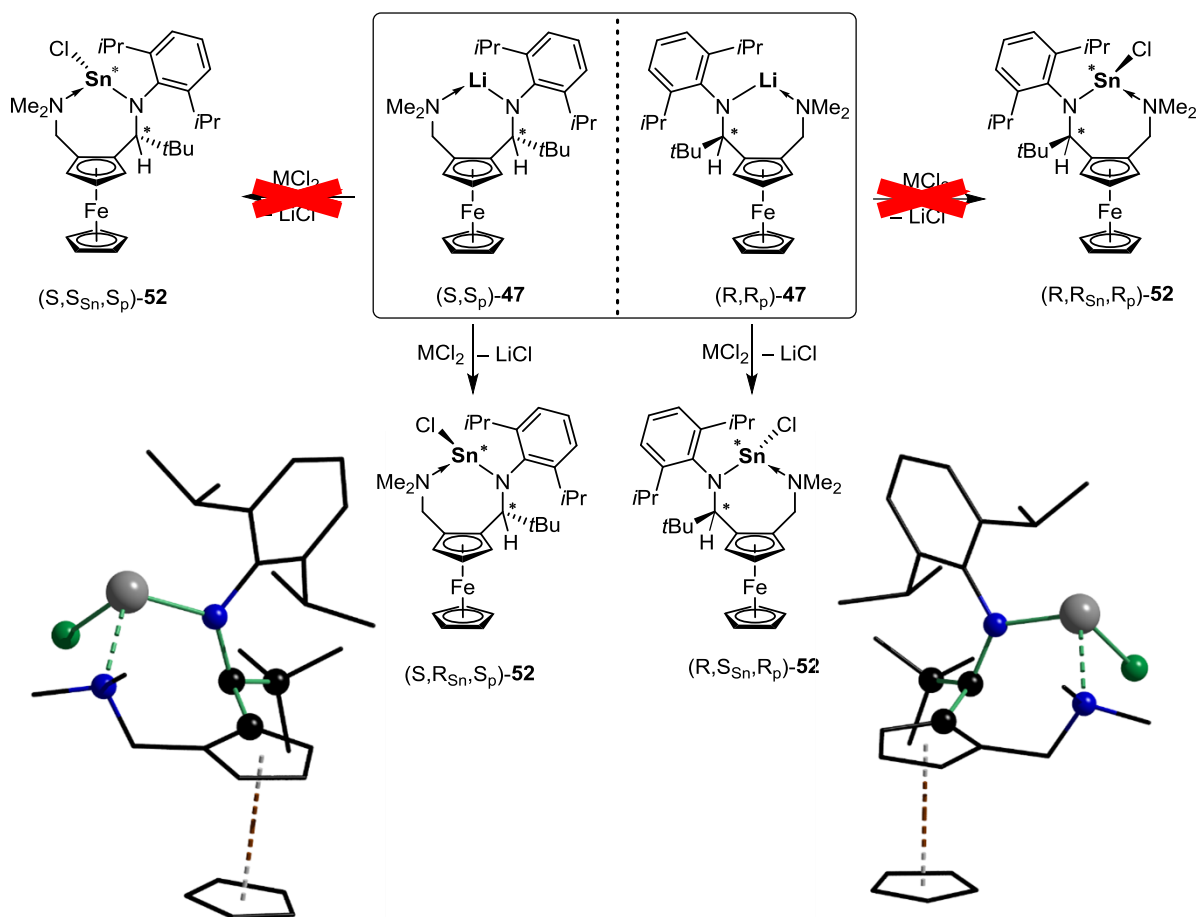
Abbildung 10: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}t\text{BuN-(2',6'-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)SnCl]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**52**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (R,S,R_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **51** und **52**.

	51 (M = Ge)	52 (M = Sn)		51 (M = Ge)	52 (M = Sn)
M(1)–N(17)	1.869(2)	2.067(1)	N(17)–M(1)–N(32)	102.03(7)	99.95(5)
M(1)–N(32)	2.188(3)	2.367(9)	N(17)–M(1)–Cl(1)	97.57(5)	94.30(4)
M(1)–Cl(1)	2.319(9)	2.466(6)	N(32)–M(1)–Cl(1)	90.27(5)	88.76(4)
N(17)–C(11)	1.451(2)	1.443(2)	C(11)–N(17)–C(18)	124.15(2)	125.24(1)
N(17)–C(18)	1.506(2)	1.501(7)	C(11)–N(17)–M(1)	110.28(1)	109.54(9)
N(32)–C(31)	1.492(3)	1.498(1)	C(18)–N(17)–M(1)	125.43(1)	125.19(1)
N(32)–C(33)	1.476(3)	1.479(2)	C(31)–N(32)–C(33)	110.61(2)	107.24(1)
N(32)–C(34)	1.485(3)	1.477(2)	C(31)–N(32)–C(34)	108.24(2)	110.60(1)
			C(33)–N(32)–C(34)	108.56(2)	108.94(1)

Die Verbindungen **51** und **52** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P12_1/c1$ mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Metallzentren Ge(1) und Sn(1) sind trikoordiniert und weisen je stark verzerrt *pseudo*-tetraedrische Umgebungen auf, in der jeweils neben den Stickstoffatomen sowie dem Chloratom Cl(1) auch eine Position des Tetraeders von dem freien Elektronenpaar eingenommen wird. Im Falle von **51** reichen die Bindungswinkel von 90.27° (N(32)–M(1)–Cl(1)) bis $102.03(7)^\circ$ (N(17)–M(1)–N(32)). In der Zinnverbindung **52** liegen sie zwischen 88.87° (N(32)–M(1)–Cl(1)) und 99.95° (N(17)–M(1)–N(32)). Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ist somit in beiden Verbindungen beträchtlich. Die M(1)–N(17)-Abstände betragen $1.869(2)$ Å (**51**) bzw. $2.067(1)$ Å (**52**) und sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen, welche für die ferrocenbasierten Diamidotetrylene $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}\}_2\text{Ge}]$ (Ge–N $1.850(6)$ bzw. $1.844(5)$ Å) und $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}\}_2\text{Sn}]$ (Sn–N $2.059(3)$ bzw. $2.051(2)$ Å) gefunden wurden.^[21] Die M(1)–N(32)-Abstände von $2.188(3)$ Å (**51**) bzw. $2.367(9)$ Å (**52**) sind länger als die Summe der Kovalenzradien der involvierten Atome (1.92 Å, 2.11 Å)^[36] und deuten auf eine starke intramolekulare N→M-Wechselwirkung. Als Konsequenz der intramolekularen Koordination sind die M(1)–Cl(1)-Abstände (s. Tabelle 1) geringfügig länger als die die Summe der Kovalenzradien von Zinn bzw. Germanium und Chlor (2.20 Å bzw. 2.39 Å).^[36]

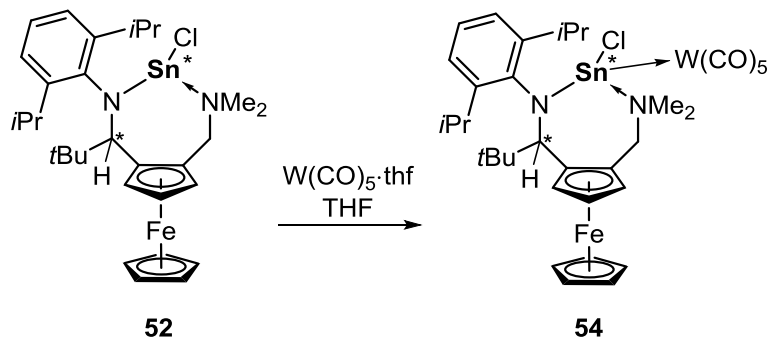
Bedingt durch die stereochemische Aktivität und den chemisch nicht äquivalenten Substituenten wird bei Einfuhr der entsprechenden M(Cl)-Funktion ein weiteres Stereozentrum am niedervalenten Metallzentrum generiert, weshalb pro im Molekül enthaltenen Enantiomer je zwei Konfigurationsisomere denkbar sind (Schema 10).



Schema 10: Mögliche Isomere des Ferrocenylamidozinnchlorids **52**.

In dem abgebildeten Schema sind am Beispiel der Zinnverbindung **52** alle denkbaren Stereoisomere dargestellt. Bemerkenswerterweise wird jedoch ausschließlich die diastereoselektive Bildung des Enantiomerpaars **(S,R_{sn},S_{sp})-52** bzw. **(R,S_{sn},R_p)-52** beobachtet. In den gezeigten DIAMOND-Abbildungen befindet sich der Chlorsubstituent jeweils in *trans*-Position zum Ferrocengerüst. Analoge Aussagen sind auch für die Germaniumverbindung **51** zu treffen. Die im Festkörper festgestellten Befunde stimmen zudem mit denen in Lösung überein. So wird sowohl im $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Reaktionslösung von **52** als auch im $^{119}Sn\{^1H\}$ -Spektrum einer Probe des entsprechenden kristallinen Materials nur jeweils eine Resonanz bei $\delta -51$ beobachtet. Auch die analogen 1H -NMR-Spektren von **51** und **52** weisen je nur ein dem Enantiomerpaar zugehörigen Signalsatz auf. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit misslingen Versuche zur Kristallisation des Bleianalogons **53**. Allerdings konnte die entsprechende Verbindung mittels NMR-spektroskopischer Methoden identifiziert werden. Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit werden in den aufgenommenen ESI-HR Massenspektren von **51-53** jeweils ausschließlich Massecluster beobachtet, welche den Addukten des freien Proliganden **48** entsprechen. Zudem weichen die bestimmten Elementaranalysen zum Teil erheblich von den theoretischen Werten ab.

Infolge des Lewis-amphoteren Charakters von niedervalenten Elementverbindungen der vierten Hauptgruppe ermöglicht die Umsetzung von **52** mit frisch hergestelltem $W(CO)_5 \cdot thf$ die Isolierung des Komplexes $\eta^5-CpFe\eta^5-C_5H_3-1-[CHtBuN-(2',6'-iPr_2C_6H_3)SnClW(CO)_5]-2-CH_2NMe_2$ (**54**) in guten Ausbeuten (Schema 11).



Schema 11: Darstellung des Übergangsmetallkomplexes **54**.

Die Verbindung **54** wird als intensiv roter Feststoff isoliert, welcher eine mit der Ausgangsverbindung vergleichbare Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist. Einkristalle von **54**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden aus Et_2O bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 11 dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

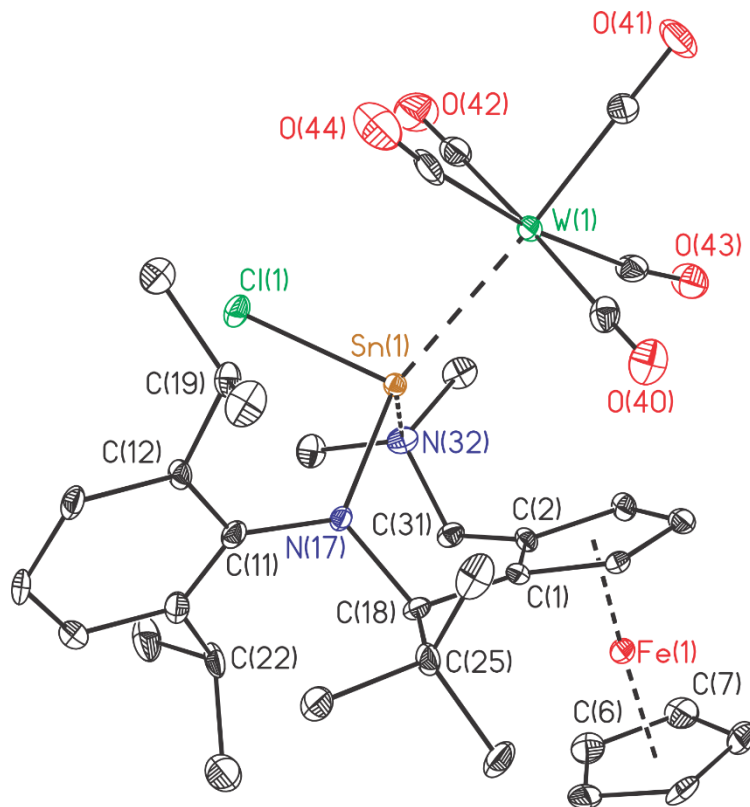


Abbildung 11: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5-CpFe\eta^5-C_5H_3-1-[CHtBuN-(2',6'-iPr_2C_6H_3)SnClW(CO)_5]-2-CH_2NMe_2$ (**54**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (R,S_{Sn},R_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide

entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W(1)–Sn(1) 2.774(3), Sn(1)–Cl(1) 2.416(3), Sn(1)–N(17) 2.056(1), Sn(1)–N(32) 2.333(1), N(17)–C(18) 1.531(1), N(17)–C(11) 1.431(2), N(32)–C(31) 1.502(2), N(32)–C(34) 1.486(2), N(32)–C(33) 1.490(1); Cl(1)–Sn(1)–W(1) 108.08(9), N(17)–Sn(1)–W(1) 137.2(3), N(17)–Sn(1)–Cl(1) 98.0(3), N(17)–Sn(1)–N(32) 97.0(4), N(32)–Sn(1)–W(1) 116.7(3), N(32)–Sn(1)–Cl(1) 88.1(3), C(18)–N(17)–Sn(1) 118.0(7), C(11)–N(17)–Sn(1) 123.0(7), C(11)–N(17)–C(18) 119.0(9), C(31)–N(32)–Sn(1) 104.9(7), C(34)–N(32)–Sn(1) 108.1(8), C(34)–N(32)–C(31) 110.5(11), C(34)–N(32)–C(33) 108.5(1), C(33)–N(32)–Sn(1) 115.8(9), C(33)–N(32)–C(31) 109.0(10).

Die Komplexverbindung **54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P12₁1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom ist tetrakoordiniert und weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, in denen die Stickstoffatome N(17) bzw. N(32), das Chloratom Cl(1) und das Wolframatom W(1) die Ecken des Tetraeders belegen. Der W(1)–Sn(1)-Abstand von 2.774(3) Å liegt im Bereich anderer Stannylen-Wolframkomplexe wie z. B. im P=O-funktionalisierten Stannylen-Komplexes 4-*t*Bu-2,6-[P(O)(*Oi*Pr)₂]₂C₆H₂Sn(Cl)W(CO)₅ (2.726(3) Å)^[42] oder im N,C,N-koordinierten Analogon 2,6-(Me₂-NCH₂)₂C₆H₃Sn(Cl)W(CO)₅ (2.763(2) Å).^[43] Die Sn(1)–N(17), Sn(1)–N(32) und Sn(1)–Cl(1)-Abstände sind vergleichbar mit denen der Zinnverbindung **52**. Wie im Falle der vorherigen Ferrocenylelementamide **47**, **51** und **52** weist das N(17)-Stickstoffatom eine sehr stark verzerrt tetraedrische Umgebung auf, dessen Abweichung von 109.5° sich insbesondere im C(11)–N(17)–Sn(1)-Winkel von 123.0(7)° widerspiegelt.

Die Komplexierung des Stannylens an das Wolframpentacarbonylfragment in Verbindung **54** beeinflusst die im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum (C₆D₆) beobachtete chemische Verschiebung. Während im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung **52** ein Singulett bei δ –51 erscheint, wird für den Komplex **54** eine Resonanz bei δ +20 beobachtet, welche von ¹⁸³W-Satelliten (¹J(¹¹⁹Sn–¹⁸³W) = 1484 Hz) flankiert wird (Abbildung 12).

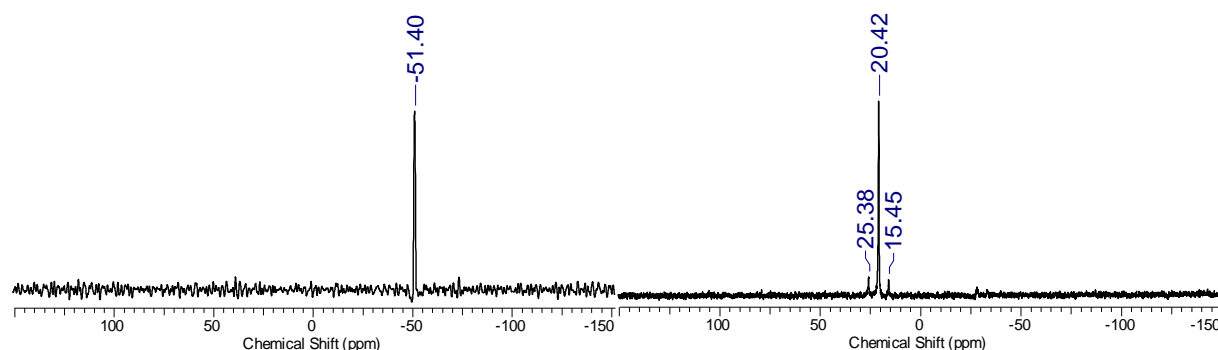


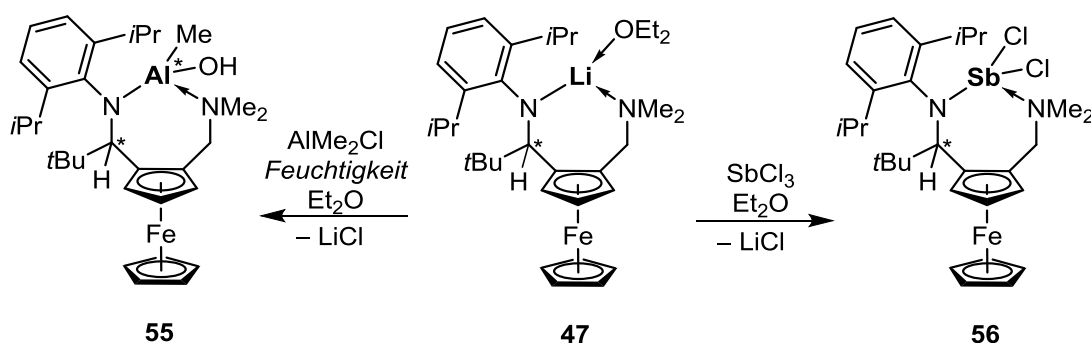
Abbildung 12: ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (C₆D₆) der Zinnverbindungen **52** (links) und **54** (rechts).

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **54** in C₆D₆ zeigt zwei Signale bei δ 198.3 und 199.6, welche auf die Anwesenheit von *cis*- und *trans*-ständigen CO-Gruppen innerhalb des

W(CO)₅-Substituenten deutet. Ein ¹H-NMR-Spektrum derselben Probe weist für die Methylprotonen des Diisopropylsubstituenten vier scharf aufgelöste Dubletts bei δ 1.18, 1.26, 1.33 und 1.55 (je 3H, ³J(¹H–¹H) = 6.9 Hz). Die benötigte Energie zur Überwindung der oben diskutierten Inversionsbarriere scheint somit durch die Komplexbildung erhöht zu werden, sodass schon bei Raumtemperatur die diastereotopen Methylresonanzen aufgelöst dargestellt werden.

4.2.2.3 Synthese des Ferrocenylamidoalans (**55**) und Ferrocenylamidoantimondichlorid (**56**)

Die Umsetzung des Ferrocenyllithiumamids **47** mit AlMe₂Cl in Et₂O liefert unter Einfluss von Feuchtigkeit das Ferrocenylalan η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)AlMeOH]-2-CH₂NMe₂ (**55**) in guten Ausbeuten. Die Reaktion von **47** mit SbCl₃ ergibt das Ferrocenylamidoantimondichlorid η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SbCl₂]-2-CH₂NMe₂ (**56**) in moderaten Ausbeuten (Schema 12).



Schema 12: Darstellung der Ferrocenderivate **55** und **56**.

Die Verbindungen **55** und **56** werden als grellorangefarbene Feststoffe isoliert und zeigen eine gute Löslichkeit in THF und eine moderate Löslichkeit in Toluol und Benzol. Die NMR-spektroskopischen Daten der beiden Derivate sind analog zu denen des freien Amins **48**, weshalb diese nicht im Detail diskutiert werden.

Einkristalle von **55**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden durch Dampfdruckdiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Et₂O-Lösung erhalten. Kristallines Material von **56** wurde durch Lagerung der entsprechenden Et₂O-Lösung bei 0 °C erhalten. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 13 und 14 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in der jeweiligen Bildunterschrift zusammengefasst.

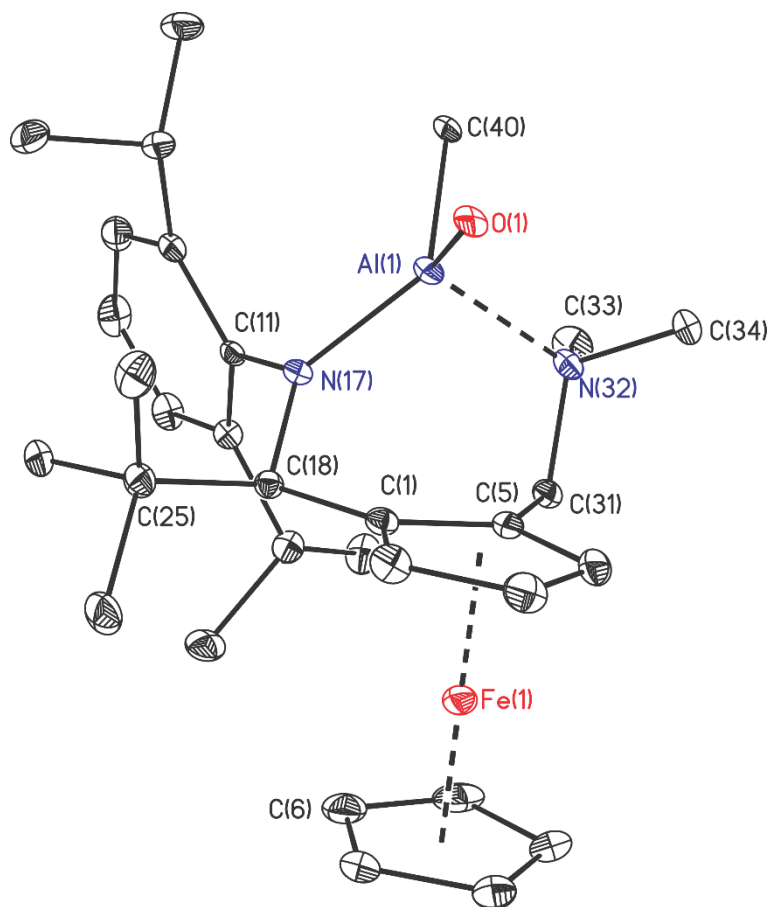


Abbildung 13: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CHtBuN-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{AlMeOH]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**55**). Aus Übersichtsgründen ist nur das ($R,R_{\text{Al}},R_{\text{P}}$)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al(1)–N(17) 1.867(3), Al(1)–N(32) 2.042(3), Al(1)–O(1) 2.068(2), Al(1)–C(40) 1.994(3), N(17)–C(11) 1.434(4), N(17)–C(18) 1.502(4), N(32)–C(31) 1.491(4), N(32)–C(33) 1.492(4), N(32)–C(34) 1.493(4); N(32)–Al(1)–O(1) 107.83(1), N(32)–Al(1)–O(1) 107.83(1), N(17)–Al(1)–N(32) 104.02(1), N(17)–Al(1)–C(40) 119.71(2), N(17)–Al(1)–O(1) 116.37(1), N(32)–Al(1)–C(40) 97.45(2), O(1)–Al(1)–C(40) 108.89(1), Al(1)–N(32)–C(31) 108.4(2), C(31)–N(32)–C(33) 107.5(3), C(31)–N(32)–C(34) 110.4(3), Al(1)–N(32)–C(33) 111.0(2), C(33)–N(32)–C(34) 108.3(3), Al(1)–N(32)–C(34) 111.2(2), Al(1)–N(17)–C(11) 118.7(2), Al(1)–N(17)–C(18) 123.4(2), C(11)–N(17)–C(18) 117.5(2),

Die Verbindung **55** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Aluminiumatom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf mit Winkeln zwischen $97.45(2)^\circ$ (N(32)–Al(1)–C(40)) und $119.71(2)^\circ$ (N(17)–Al(1)–C(40)). Die generelle Geometrie ist vergleichbar mit anderen Aluminiumverbindungen, in denen das Zentralatom tetrakoordiniert vorliegt, wie beispielsweise im N,O-kordinierenden Dimethylaluminiumarylamid [2-CyOC₆H₄NCy]AlMe₂^[44] oder im Alkylaluminiumkomplex

{1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acetylphenyl}AlMe.^[45] Der Al(1)–N(32)-Abstand von 2.042(3) Å ist nur unwesentlich länger als die Summe der Kovalenzradien von Aluminium und Stickstoff (1.97 Å)^[36] und liegt im Bereich anderer, Me₂N→Al-kordinierter Aluminiumverbindungen wie zum Beispiel im 2,4-Di-*t*Bu-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl}bis(ferrocenyl)aluman (Al–N 2.038(3) Å).^[46a]

Die Verbindung **55** ist ein seltener Vertreter eines Organoaluminiumhydroxids. ROESKY und SCHMIDT beschäftigten sich bereits mit der Synthese eines mononuklearen Organoaluminiumhydroxids vom Typ LMeAl(OH) (L = HC(CMeNDipp)₂) und zeigten anhand der Reaktion dieses Aluminiumhydroxids mit Cp₂ZrCl₂ bzw. Cp₂ZrHCl, dass eben jene Verbindung im Stande ist, Methan bzw. Wasserstoff intermolekular zu eliminieren.^[46b] Im Gegensatz zur Aluminiumverbindung von ROESKY ist das Aluminiumatom in **55** ein stereogenes Zentrum. Unseres Wissens (und unter Vorbehalt) ist Verbindung **55** das erste Beispiel einer derartigen Situation.

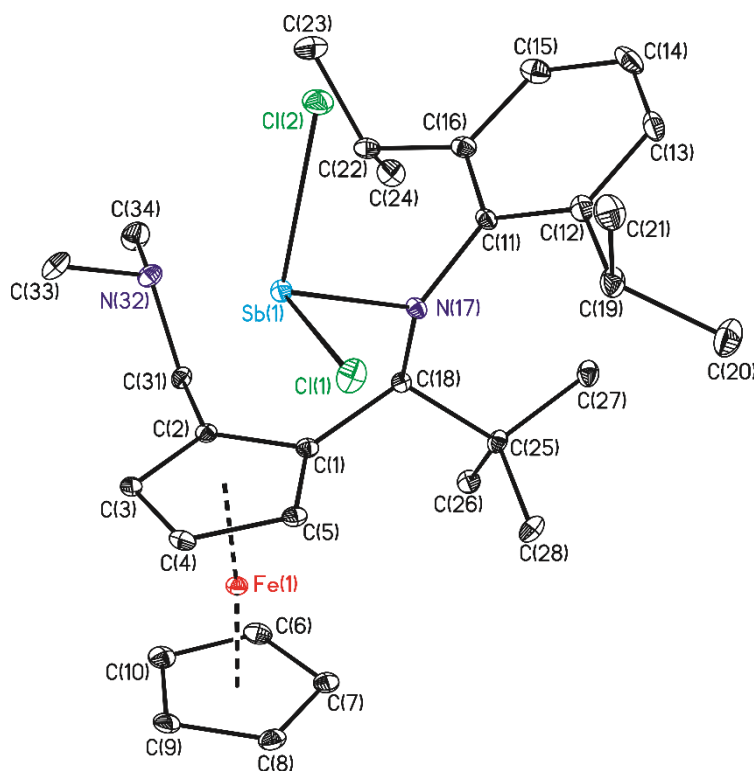


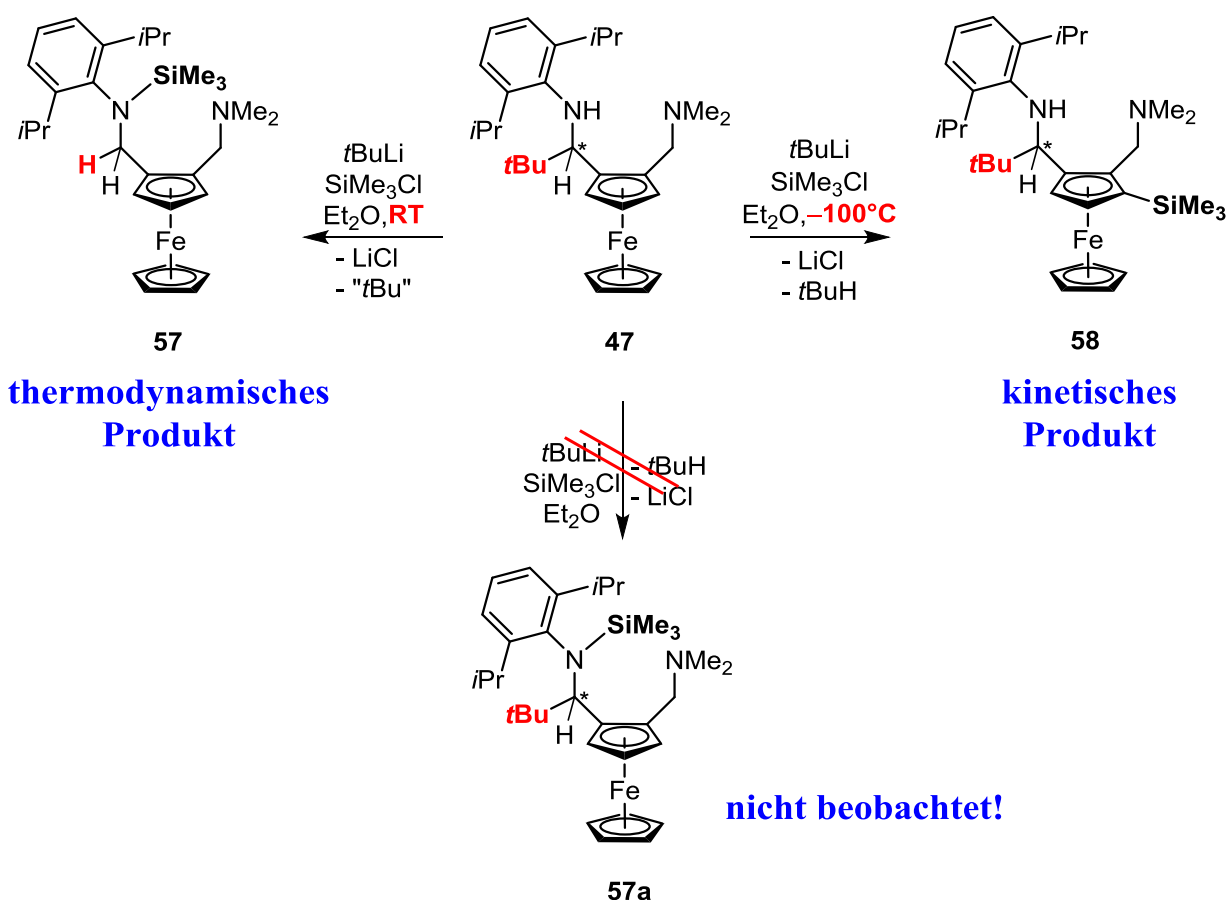
Abbildung 14: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SbCl₂]-2-CH₂NMe₂ (**56**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (S,S_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb(1)–N(17) 2.038(9), Sb(1)–Cl(2) 2.375(4), Sb(1)–Cl(1) 2.426(6), Sb(1)–N(32) 4.021(2), N(17)–C(18) 1.514(3), N(32)–C(33) 1.452(3), N(32)–C(34) 1.462(3); N(17)–Sb(1)–Cl(2) 95.93(5), N(17)–Sb(1)–Cl(1) 98.84(5), Cl(2)–Sb(1)–Cl(1) 93.71(2), N(17)–Sb(1)–N(32) 83.52(5), Cl(2)–Sb(1)–N(32) 106.86(3), Cl(1)–Sb(1)–N(32) 158.99(3), C(11)–N(17)–C(18) 118.21(2), C(11)–N(17)–Sb(1) 119.56(1),

C(18)–N(17)–Sb(1) 114.01(1), C(33)–N(32)–C(31) 112.19(2), C(33)–N(32)–C(34) 108.93(2), C(31)–N(32)–C(34) 108.92(2), C(33)–N(32)–Sb(1) 82.03(1), C(31)–N(32)–Sb(1) 85.43(1), C(34)–N(32)–Sb(1) 155.67(1).

Die Antimonverbindung **56** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Koordinationsgeometrie des Antimonatoms kann am besten als stark verzerrte *pseudo*-trigonal-pyramidale Konformation beschrieben werden, in der die pyramidalen Ecken von den Chloratomen und dem Stickstoffatom N(17) besetzt sind. Die Koordinationsgeometrie ist vergleichbar mit anderen N-funktionalisierten Antimonverbindungen wie beispielsweise im Stiban [*t*BuC(NDipp)₂]SbCl₂.^[47] Der Sb(1)–N(17)-Abstand von 2.038(9) Å ist im Bereich der Summe der Kovalenzradien von Antimon und Stickstoff (2.11 Å)^[36] und vergleichbar mit anderen Amid-verbrückten Dichlorostibanen wie zum Beispiel in C₄H₃N-2-(CH=N-2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)-1-SbCl₂ (Sb–N 2.081(2) Å) oder C₄H₂N-2,5-(CH₂NMe₂)₂-1-SbCl₂ (Sb–N 2.026(2) Å).^[48] Der Sb(1)–N(32)-Abstand von 4.021(2) Å ist im Bereich der Summe der van der Waals-Radien von Antimon und Stickstoff (4.13 Å)^[49] und deutet auf eine schwache intramolekulare N→Sb-Wechselwirkung, welche rein elektrostatischer Natur ist.

4.2.3 Reaktion des Ferrocenyldiamins **48** mit *t*BuLi – unerwartete C(sp³)-C(sp³)-Bindungsspaltung unter milden Bedingungen

Aus retrosynthetischen Gesichtspunkten ist die zielgerichtete Synthese der oben aufgeführten Amidoelementverbindungen auch durch Lithiierung des alkylierten Ferrocenyldiamins **48** mittels *t*BuLi und anschließender Salz-Metathese-Reaktion der resultierenden Lithiumamid-Spezies mit dem gewünschten Elementchlorid denkbar. Tatsächlich werden jedoch unter diesen Bedingungen die erwarteten Amidoelementchloride nicht isoliert. Am Beispiel der Reaktion von Verbindung **48** mit *t*BuLi und SiMe₃Cl soll das beobachtete Reaktionsverhalten näher illustriert werden (Schema 13).



Schema 13: Reaktivität des Ferrocenyldiamins **48** gegenüber *t*BuLi und SiMe₃Cl.

Wird bei Raumtemperatur die Verbindung **48** mit *t*BuLi umgesetzt und anschließend äquimolare Mengen von SiMe₃Cl zugegeben, so wird nicht das erwartete Ferrocenyltrimethylsilylamid **57a** isoliert, in welchem sich die *t*Butyl-Funktion am chiralen α -Kohlenstoffatom befindet, sondern die Ferrocenylsilylamidverbindung **57**. Das Trialkylsilan η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH₂N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SiMe₃]-2-CH₂NMe₂ (**57**) wird somit unter selektiver C(sp³)-C(sp³)-Bindungsspaltung in nahezu quantitativen Ausbeuten als braunes Öl

erhalten und zeigt eine gute Löslichkeit in allen gängigen, organischen Lösungsmitteln. Wird in analoger Reaktionsführung dieselbe Reaktion bei tiefer Temperatur ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt, so ist überraschenderweise die Reaktivität unterschiedlich und es kommt zur Bildung des Tetraorganosilans $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-1-SiMe}_3\text{-4-CHtBuNH-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-5-CH}_2\text{NMe}_2$ (**58**), welches in Form eines braunen kristallinen Feststoffs in guten Ausbeuten isolierbar ist. Das Silylamid **57** ist konsequenterweise das thermodynamisch kontrollierte Produkt, während die Verbindung **58** als kinetisches Produkt interpretiert werden kann. Diese Beobachtungen sind aus mehreren Gesichtspunkten verwunderlich. Einerseits sind kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Regel sehr stabil, da zur Bindungsbildung sp^n -Hybridorbitale involviert sind,^[50] andererseits sollte (im Falle von **58**) die Deprotonierung des aciden N-H-Protons gegenüber der Deprotonierung des Cp-H-Protons (trotz *ortho*-dirigierendem Effekt der Me_2N -Funktion) bevorzugt sein.

Die Charakterisierung von **57** und **58** erfolgte mithilfe der NMR-Spektroskopie und HR-ESI-Massenspektrometrie. So beweist das in Abbildung 15 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Silylamids **57** in C_6D_6 eindeutig die Abwesenheit einer *t*-Butylgruppe.

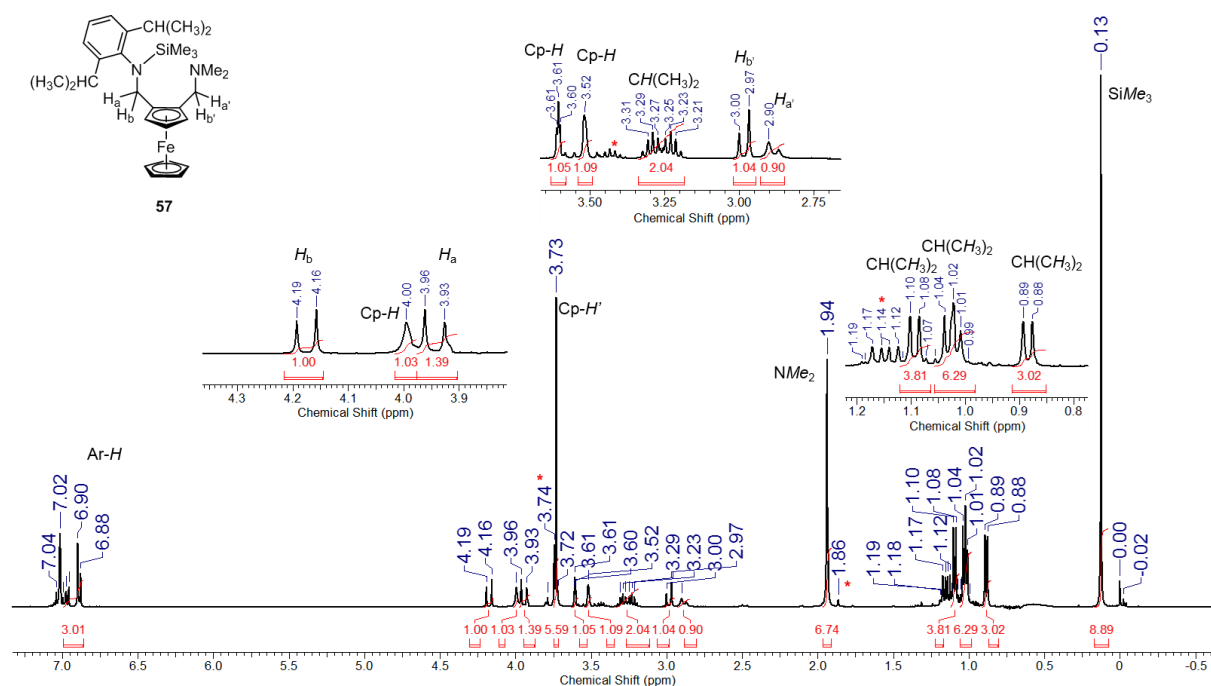


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **57** in C_6D_6 . Nicht abtrennbare Spuren des freien Amins **59** sind mit einem roten Sternchen versehen.

Die Methylprotonen des Trimethylsilylsubstituenten erscheinen als Singulett bei δ 0.13. Die Methylprotonen der *iso*Propyl-Funktion erscheinen als Dublett bei δ 0.89 und 1.08 (je 3H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, CH_3) bzw. als Multipllett bei δ 1.02 (6H, CH_3). Die Resonanz bei δ 1.94 wird den Protonen des Me_2N -Substituenten zugeordnet. Die diastereotopen NCH_2 -Protonen

erscheinen erwartungsgemäß je als charakteristisches AB-System bei δ 2.90 und 2.98 (H_a+H_b , ${}^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz, CH_2NMe_2) bzw. bei δ 3.96 und 4.18 (H_a+H_b , ${}^2J(^1H_a-^1H_b) = 14.2$ Hz, $CH_2NDippSiMe_3$). Die beiden tertiären Protonen der *iso*Propyl-Funktionen erscheinen als Multipllett bei δ 3.26 (2H) und die Cyclopentadienylprotonen werden den Resonanzen bei δ 3.52 (1H, Cp-*H*), 3.61 (1H, Cp-*H*), 3.73 (5H, Cp'-*H*) und 4.00 (1H, Cp-*H*) zugewiesen. Die verbleibenden Arylprotonen sind dem Multipllett bei δ 6.90 (3H) zuzuordnen. Die Existenz des Trimethylsilylsubstituenten wird zudem durch die im ${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum hochfeldverschobene Resonanz bei δ 1.1 belegt, welche von ${}^{29}Si$ -Satelliten (${}^1J(^{13}C-{}^{29}Si) = 57$ Hz) flankiert ist. Im entsprechenden ${}^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird eine scharf aufgelöste Resonanz bei δ 3.4 beobachtet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Tetraorganosilans **58** wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Aceton und *n*-Pentan erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 16 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

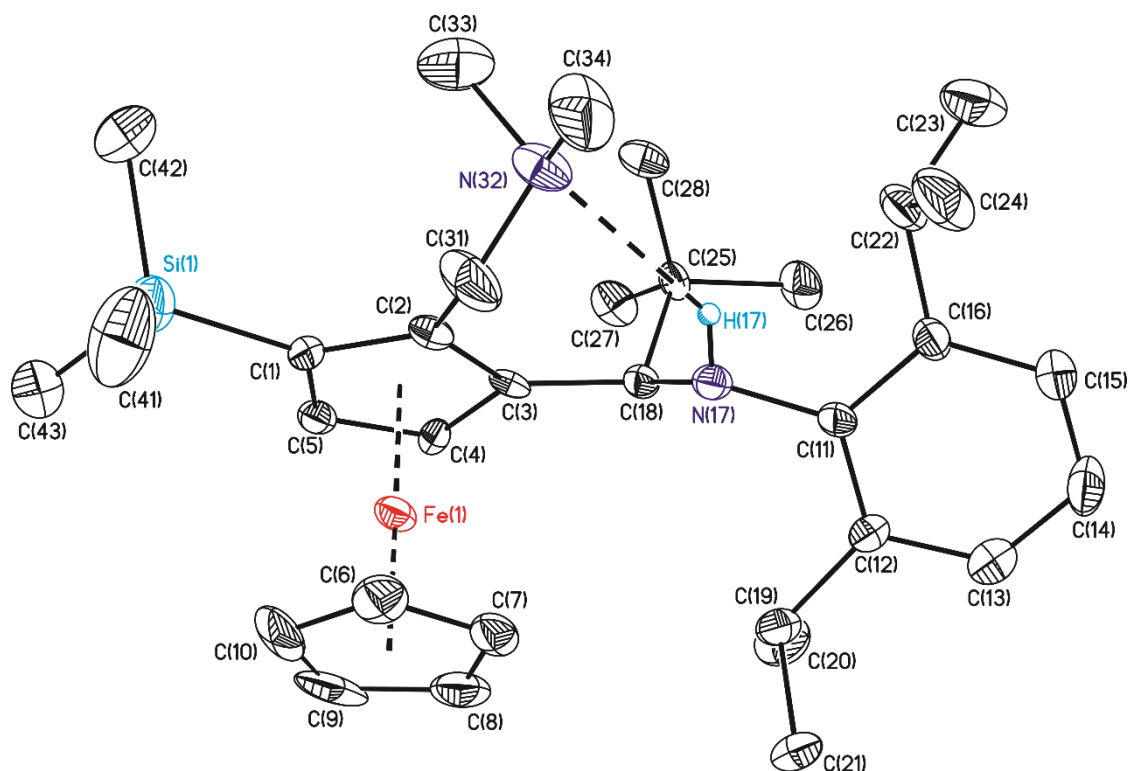
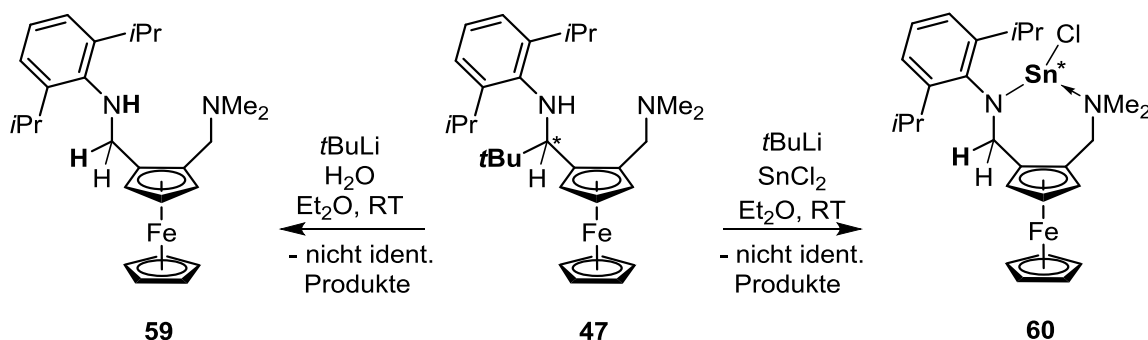


Abbildung 16: Molekülstruktur (SHELXTL) von η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SiMe₃-4-CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)-5-CH₂NMe₂ (**58**). Aus Übersichtsgründen ist nur das (S,S_p)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(41) 1.852(8), Si(1)–C(43) 1.863(7), Si(1)–C(1) 1.865(6), Si(1)–C(42) 1.887(7), C(11)–N(17) 1.417(7), N(17)–C(18) 1.477(7), N(17)–H(17) 0.823(2), C(31)–N(32) 1.393(7), N(32)–C(34) 1.399(7), N(32)–C(33) 1.535(8); C(41)–Si(1)–C(43) 109.2(4), C(41)–Si(1)–C(1) 113.2(3), C(43)–Si(1)–C(1) 106.9(3), C(41)–Si(1)–C(42) 109.3(4), C(43)–Si(1)–C(42) 107.2(4), C(1)–Si(1)–C(42)

110.8(3), C(11)–N(17)–C(18) 123.0(5), C(11)–N(17)–H(17) 106(4), C(18)–N(17)–H(17) 111(4), C(31)–N(32)–C(34) 115.3(6), C(31)–N(32)–C(33) 107.5(6), C(34)–N(32)–C(33) 103.5(6).

Die Verbindung **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Siliciumatom ist tetrakoordiniert von den Kohlenstoffatomen C(1), C(41), C(42) und C(43) und weist eine tetraedrische Umgebung auf mit C–Si–C-Winkeln im Bereich von $106.9(3)^\circ$ (C(43)–Si(1)–C(1)) bis $113.2(3)^\circ$ (C(41)–Si(1)–C(1)). Zudem weist **58** im Festkörper eine N–H \cdots N Wasserstoffbrücken-Bindung auf, welche mit $d(D\cdots A) = 3.203(7)$ Å (N(17)–H(17) \cdots N(32)) geringfügig länger als im Ferrocenyldiamin **48** ($d(D\cdots A) = 3.108(5)$ Å) ist. Im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Probe von **58** in C_6D_6 wird ein Signal bei $\delta -13.7$ beobachtet, welches verglichen mit dem Silylamid **57** (δ 3.4), zum hohen Magnetfeld verschoben ist.

Überdies sind unter Verwendung von Wasser bzw. SnCl_2 anstelle von SiMe_3Cl die Ferrocenverbindungen $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-CH}_2\text{NH-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**59**) und $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}_2\text{N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)SnCl]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**60**) darstellbar (Schema 14).



Schema 14: Synthese der Verbindungen **59** und **60**.

Die Ferrocenverbindung **59** wird als orangefarbenes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert und zeigt eine gute Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln. Das ^1H -NMR-Spektrum von **59** ist vergleichbar mit dem des Silylamids **57**. Die diastereotopen Methylenprotonen beider Amins substituenten erscheinen je als AX-System. Zur Verdeutlichung dieses Befunds ist in Abbildung 17 exemplarisch ein Ausschnitt des zweidimensionalen $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums von **59** dargestellt.

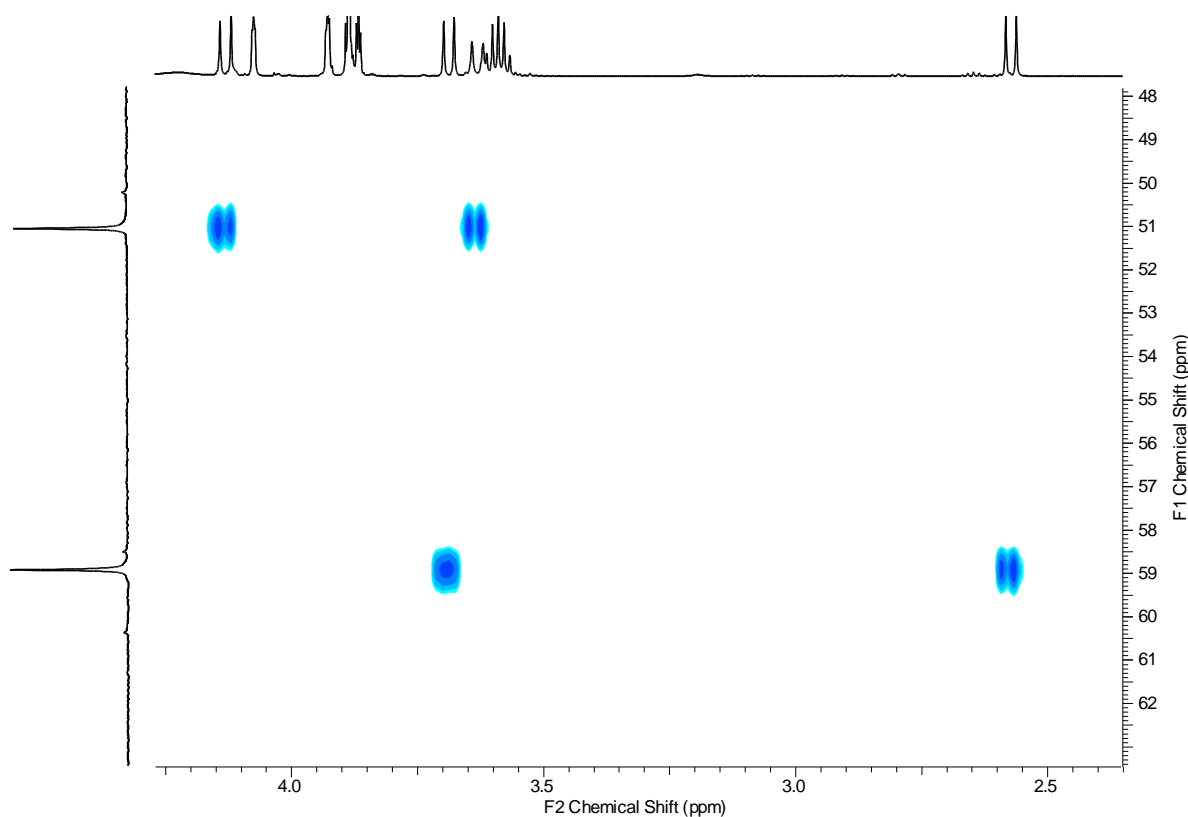


Abbildung 17: Relevanter Ausschnitt des ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrums von **59** in C_6D_6 .

Aus den in der Abbildung dargestellten blauen Konturplots ist zu erkennen, dass pro ^{13}C -Resonanz je zwei Kreuzsignale auf der horizontalen ^1H -NMR-Achse erscheinen. So ist eine Kopplung der Methylenprotonen des CH_2NMe_2 -Substituenten, welche bei δ 2.57 und 3.70 ($^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_x) = 13.2$ Hz) erscheinen, mit der ^{13}C -Resonanz bei δ 58.9 zu beobachten. Analog dazu ist eine Kreuzkopplung der ^{13}C -Resonanz bei δ 51.1 mit den beiden Signalsätzen der sekundären CH_2NHDipp -Protonen zu erkennen, welche bei δ 3.62 und 4.23 ($^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.5$ Hz) beobachtet werden. Die dargestellten $^1\text{H}_A-^1\text{H}_{B/X}-^{13}\text{C}$ -Kreuzsignale belegen folglich den Verlust einer *t*Butyl-Funktion als Ergebnis der Reaktion.

Die ferrocenbasierte Zinn(II)-Verbindung **60** wird als roter Feststoff isoliert, welcher eine gute Löslichkeit in THF zeigt und schlecht löslich in Benzol und Et_2O ist. Einkristalle von **60**, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden durch Lagerung der entsprechenden Et_2O -Lösung bei -30 °C erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 18 dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

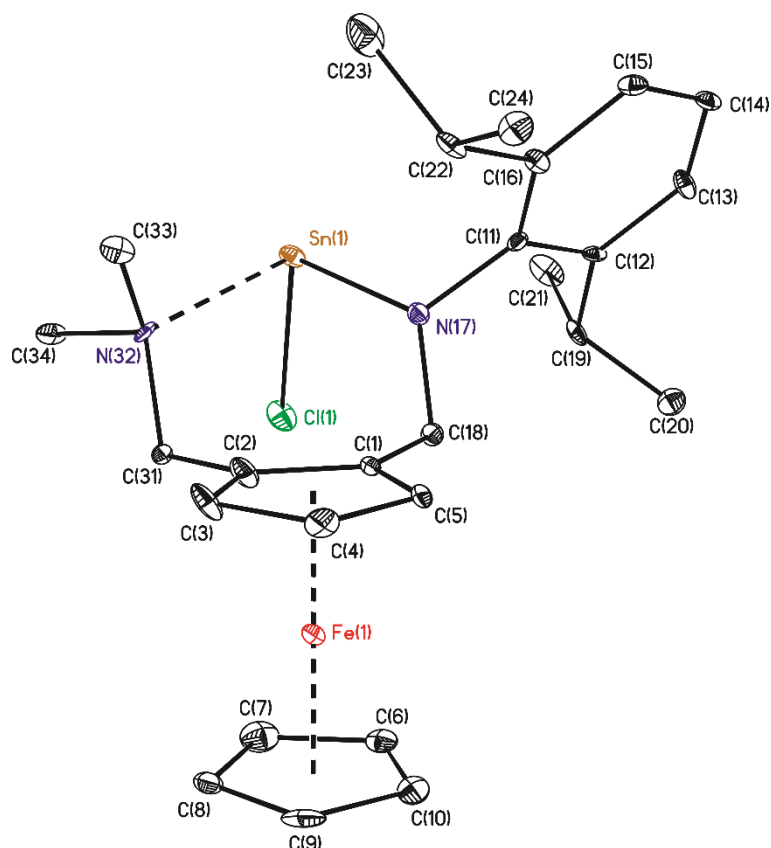


Abbildung 18: Molekülstruktur (SHELXTL) von $\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}_2\text{N-(2',6'-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)SnCl]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**60**). Aus Übersichtsgründen ist nur das ($R_{\text{Sn}}, S_{\text{P}}$)-Isomer gezeigt. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn(1)–N(17) 2.061(8), Sn(1)–N(32) 2.390(8), Sn(1)–Cl(1) 2.505(3), C(11)–N(17) 1.458(1), N(17)–C(18) 1.476(1), C(31)–N(32) 1.516(1), N(32)–C(33) 1.470(2), N(32)–C(34) 1.515(1); N(17)–Sn(1)–N(32) 93.7(3), N(17)–Sn(1)–Cl(1) 96.2(3), N(32)–Sn(1)–Cl(1) 88.4(2), C(11)–N(17)–C(18) 117.9(7), C(11)–N(17)–Sn(1) 115.2(6), C(18)–N(17)–Sn(1) 123.4(6), C(33)–N(32)–C(34) 109.9(8), C(33)–N(32)–C(31) 113.3(8), C(34)–N(32)–C(31) 106.9(7), C(33)–N(32)–Sn(1) 107.1(6), C(34)–N(32)–Sn(1) 103.6(6), C(31)–N(32)–Sn(1) 115.6(5).

Verbindung **60** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Zinnatom ist trikoordiniert von den Stickstoffatomen und dem Chloratom Cl(1) und weist eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung auf. Bedingt durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares weichen die N–Sn–N- bzw. N–Sn–Cl-Winkel mit $93.7(3)^\circ$ (N(17)–Sn(1)–N(32)), $96.2(3)^\circ$ (N(17)–Sn(1)–Cl(1)) und $88.4(2)^\circ$ (N(32)–Sn(1)–Cl(1)) erheblich von 109.5° ab. Die Sn(1)–N(17)- und Sn(1)–N(32)-Abstände von 2.061(8) Å und 2.390(8) Å sind vergleichbar mit den Abständen des analogen Ferrocenylamidozinnchlorids **52** (Sn(1)–N(17) 2.067(1) Å/ Sn(1)–N(32) 2.367(9) Å). Als Konsequenz der intramolekularen Koordination ist der Sn(1)–Cl(1)-Abstand von 2.505(3) Å länger als die die Summe der Kovalenzradien von Zinn und Chlor (2.39 Å).^[36]

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Probe von Verbindung **60** in THF- d_8 wird eine scharfe Resonanz bei $\delta -10$ beobachtet. Dieses Signal ist somit im Vergleich zu dem des *t*Bu-Analogs **52** ($\delta -51$) tieffeldverschoben und verglichen mit dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex **54** ($\delta +20$) hochfeldverschoben. Das ^1H -NMR-Spektrum derselben Probe ist ausschnittsweise in Abbildung 19 aufgeführt.

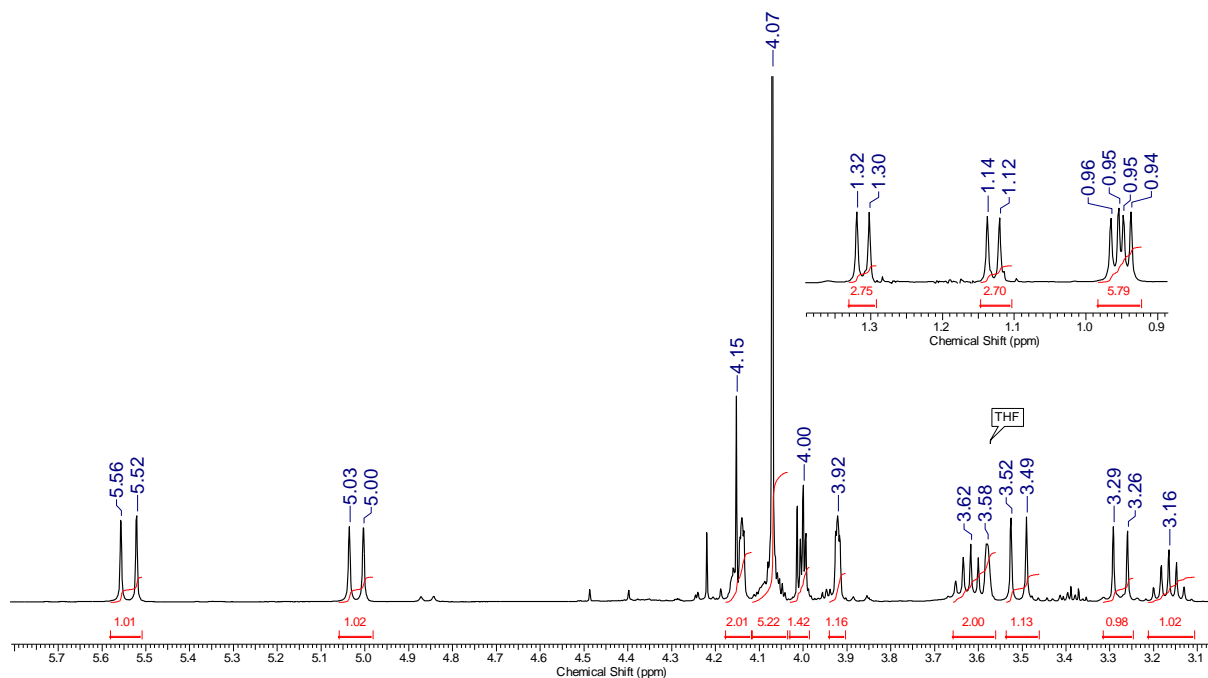


Abbildung 19: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **60** in THF- d_8 .

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ist die Resonanz der Methylenprotonen des CH_2NDipp -Substituenten ungewöhnlich tieffeldverschoben und erscheint als AX-System bei $\delta 5.02$ bzw. 5.54 ($\text{H}_a + \text{H}_x$, $^2J(^1\text{H}_a - ^1\text{H}_x) = 14.7$ Hz). Die Methylenprotonen der CH_2NMe_2 -Funktion erscheint hingegen als AB-System bei $\delta 3.28$ bzw. 3.51 ($\text{H}_a + \text{H}_b$, $^2J(^1\text{H}_a - ^1\text{H}_b) = 13.2$ Hz). Infolge der Stereogenität des Zinnzentrums erscheinen die *iso*Propyl-Protonen sowohl als separate Dubletts bei $\delta 0.94$, 0.96 , 1.13 und 1.31 (je CH_3 , $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.9$ Hz) als auch als getrennte Septett-Resonanzen bei $\delta 3.16$ bzw. 3.62 (je CH , $^3J(^1\text{H} - ^1\text{H}) = 6.9$ Hz). Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen werden bei $\delta 3.92$ (1H, Cp-*H*), 4.00 (1H, Cp-*H*), 4.07 (5H, Cp'-*H*) und 4.15 (1H, Cp-*H*) beobachtet. Nicht abgebildet sind die arylischen Protonen ($\delta 6.94$ - 7.08 , m, 3H) und die Methylprotonen des CH_2NMe_2 -Substituenten ($\delta 2.43$, s, 6H).

Die ungewöhnliche Spaltung einer C-C-Bindung wird durch die Isolierung und Charakterisierung der Verbindungen **57**, **59** und **60** gestützt. Insbesondere in der industriell bedeutsamen Treibstoffherstellung aus Erdöl (Erdölraffination) spielt die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine fundamentale Rolle. Relevante chemische Transformationen dieser Art benötigen jedoch häufig sehr hohe Temperaturen und sind

zuweilen sehr unselektiv. Die Befähigung von Mikroorganismen, aromatische Kohlenwasserstoffe unter Normalbedingungen abzubauen, ist bereits hinreichend dokumentiert,^[51] jedoch sind aus synthesechemischer Sicht entsprechende Alternativen rar. Kürzlich berichteten SATTLER und PARKIN von der Möglichkeit, aromatische C-C-Bindungen mittels Insertion entsprechender Molybdän- und Wolframkomplexe unter milden Bedingungen selektiv zu spalten.^[52] Zudem beschreiben HOU und Mitarbeiter unter Einsatz eines dreikernigen Titanhydridclusters die Bindungsspaltung und Umlagerung von Benzol und Toluol.^[53] Überdies sind in den letzten fünf Jahren eine Vielzahl an Reaktionen beschrieben worden, in denen gespannte Drei- oder Vierringe unter oxidativer Addition und dem katalytischen Einfluss von Übergangsmetallkomplexen zu Fünf- oder Sechsringen reagieren.^[54] Die hier vorgestellte Reaktion stellt das erste Beispiel einer bei Raumtemperatur ablaufenden selektiven C(sp³)-C(sp³)-Bindungsspaltung dar. Zudem läuft die beschriebene Reaktion ohne den Einfluss von Übergangsmetallen ab. Abschließend sind einige erwähnenswerte Beobachtungen, welche im Kontext mit der Untersuchung dieses Reaktionstyps gemacht wurden und das Anwendungsspektrum in gewissem Maße limitieren stichpunkthaft zusammengefasst:

- Die beschriebene Reaktion läuft ausschließlich unter Verwendung von *tert*-Butyllithium ab. Beim Einsatz von *n*-Butyllithium, Methyllithium, Phenyllithium oder nicht-nukleophiler Basen wie LTMP, LDA oder LHMDs wird kein Umsatz beobachtet, nicht einmal die Deprotonierung am NH-Stickstoffatom.
- Im Fall der am C_α-Atom phenylierten- bzw. methylierten Ferrocenverbindungen **49** und **50** wird unter den gewählten Bedingungen keine C-C-Bindungsspaltung nachgewiesen. Im Fall von Verbindung **49** wird ein Reaktionsgemisch erhalten, dessen Trennung mittels destillativer oder chromatographischer Methoden misslang.
- Die Reaktion ist in hohem Maße lösungsmittelabhängig. In unpolaren, alkylierten Kohlenwasserstoffen wie *iso*-Hexan oder *n*-Pentan wird nur ein geringer Umsatz detektiert. Bei Verwendung von THF ist der Produktumsatz ebenfalls deutlich geringer, was erwartungsgemäß mit der bei RT ablaufenden Reaktion von *t*BuLi und THF zu erklären ist.
- In allen durchgeführten Reaktionen wird eine Gasbildung beobachtet. Versuche das entsprechende Gas zu kondensieren und NMR-spektroskopisch zu untersuchen, scheiterten.
- Signifikante bzw. detektierbare Produktumsätze werden erst bei einer Lithiierungszeit von mindestens 15 h vor Zugabe des Elektrophils erhalten. Im Falle des Hydrolyseprodukts **59** tritt beispielsweise vollständiger Umsatz bei einer Reaktionszeit von 22 h ein.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Allgemeines

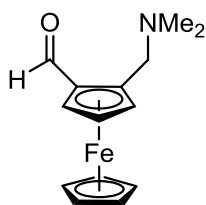
Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Trocknung mit P₄O₁₀/Molekularsieb 4 Å Trockenturm) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die Lösungsmittel inklusive NMR-Lösungsmittel wurden vom entsprechenden Trockenmittel unter Argon abdestilliert und auf Molekularsieb aufbewahrt. Trimethylchlorsilan, Triphenylzinnchlorid und Zinn(II)chlorid wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt.

Die NMR-Spektren wurden an Bruker Avance III HD 400 MHz, Bruker Avance III HD 500 MHz (mit Prodigy-Probenkopf), Bruker Avance III HD 600 MHz (mit Cryo-Probenkopf) und Agilent DD2 500 MHz Spektrometern bei Raumtemperatur, soweit nicht anders angegeben, gemessen. NMR-Verschiebungen werden in ppm angegeben. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf SiMe₄ mithilfe des Lösungsmittelsignals (*CDCl*₃ ¹H 7.27 ppm, ¹³C 77.0 ppm; *CD*₂*Cl*₂ ¹H 5.32 ppm, ¹³C 54.0 ppm; *C*₆*D*₆ ¹H 7.16 ppm, ¹³C 128.39 ppm; *CD*₃*CN* ¹H 1.94 ppm, ¹³C 1.39 ppm; *CD*₃*OD* ¹H 3.31 ppm, ¹³C 49.0 ppm; *THF-d*₈ ¹H 1.72 ppm, ¹³C 67.2 ppm; *Toluol-d*₈ ¹H 2.08 ppm, ¹³C 20.4 ppm) referenziert. Die Referenzierung der NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger-H₃PO₄ (³¹P), SnMe₄ (¹¹⁹Sn), BF₃·OEt₂ (¹¹B), CFC₃ (¹⁹F) und CH₃NO₂ (¹⁵N).

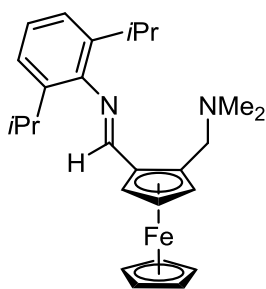
Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest-Finnigan Gerät von Acetonitril-Lösungen aufgenommen. Die Konzentration betrug 0.1 mg/mL mit einer Flussrate von 10 µL/min. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Die hochauflösenden ESI-MS wurden mit einem Thermo Electron LTQ Orbitrap gemessen. Das Lösungsmittel bestand aus Acetonitril/Ameisensäure mit einer Flussrate von 250 µL/min. Die Quellenspannung betrug 3.8 kV mit einer Kapillarenspannung von 41 V (tube lens: 140 V). Die Temperatur der Kapillare betrug 275°C.

Die IR-Spektren (cm⁻¹) wurden mit einem ATR Perkin Elmer Spectrum Two Spektrometer gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren an einem Büchi M-560 Schmelzpunktmessgerät gemessen. Die Elementaranalysen wurden an LECO-CHNS-932 mit Einwaage an der Luft durchgeführt.

4.3.2 Durchgeführte Synthesen

 η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-CHO-2-CH₂NMe₂ (**P**)

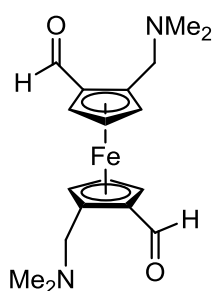
Die literaturbekannte Verbindung **P** wurde nach der folgenden, leicht modifizierten Versuchsvorschrift dargestellt: Unter Argon-Gegenstrom wurde *t*-BuLi (238.0 mL, 1.9 M in Pentan, 452.4 mmol) in einem von außen mit Trockeneis vorgekühltem Tropftrichter mit Druckausgleich vorgelegt und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen (100.0 g, 411.3 mmol) in Et₂O (1.7 L) getropft. Die resultierende, hellorangefarbene Suspension wurde für weitere 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach anschließender Zugabe von trockenem DMF (41.6 mL, 534.7 mmol) und weiterem Rühren für 20 h bei Raumtemperatur unter angeschlossenem Abluftsystem wurde zum Reaktionsgemisch Wasser (600 mL) hinzugegeben und die braune wässrige Phase gründlich mit Et₂O (3 x 400 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, der Feststoff abfiltriert und Et₂O im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rückstands (Et₂O/Et₃N 20:1) und Entfernen des Laufmittelgemisches unter vermindertem Druck resultierte die Titelverbindung als schwarzes Öl. Ausbeute (106.9 g, 96%). Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein.^[27]

 η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH=N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**44**)

2,6-Diisopropylanilin (69.6 mL, 368.8 mmol) und *p*-TsOH (3.18 g, 18.4 mmol) wurden zu einer Lösung von **P** (50.0 g, 184.4 mmol) in MeCN (650 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (*iso*-Hexan/ Et₃N 10:1) gereinigt. Die resultierende Hauptfraktion, welche neben der Titelverbindung auch Spuren des im Überschuss eingesetzten primären Amins enthielt, wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton wurden verbliebene Aminrückstände entfernt. Die saubere Kristallfraktion wurde mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der entsprechenden *n*-Heptan-Lösung erhalten.

Ausbeute (69.05 g, 87%). **Smp.:** 151 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₆H₃₄FeN₂ (430.42 g/mol): C 72.55; H 7.96; N 6.51. Gefunden: C 72.4; H 8.0; N 6.6. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.21 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz), 1.25 (d, 6H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz), 2.17 (s, 6H, CH₂NMe₂), 3.10 (sep, 2H, CH, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz), 3.44 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 3.60 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 4.22 (s, 5H, Cp'-H), 4.48 (m, 1H, Cp-H), 4.53 (m, 1H, Cp-H), 4.98 (m, 1H, Cp-H), 7.16 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.22 (s, 1H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 23.6 (CH₃), 27.6 (CH₃), 44.7 (N(CH₃)₂), 56.9 (CH₂N(CH₃)₂), 67.5 (Cp-CH), 69.6 (Cp'-CH), 69.9 (Cp-CH), 73.2 (Cp-CH), 80.1 (Cp-C-CHN), 122.9 (Ph-C_m), 123.8 (Ph-C_p), 138.0 (Ph-C_o), 149.3 (Ph-C_i), 161.7 (CH=N). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 431.2150 für C₂₆H₃₅FeN₂, gefunden: 431.2168 (δ 4.1743 ppm).

Fe[η⁵-C₅H₃-1-CHO-2-CH₂NMe₂]₂ (**45**)

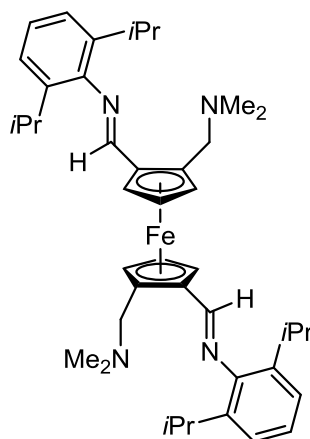


Zu einer Lösung von **Q** (1.6 g, 5.33 mmol) in Et₂O (40 mL) wird bei 0 °C tropfenweise *t*BuLi (5.9 mL, 1.9 M in Pentan, 11.19 mmol) hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Volumen der resultierenden Suspension auf ein Drittel reduziert und THF (30 mL) hinzugegeben. Nachfolgende Zugabe von DMF (1.25 mL, 16.0 mmol) und weiterem Rühren bei Raumtemperatur für 12 h sorgte für einen Farbumschlag von orange nach tiefrot. Im Anschluss daran wurde Wasser (30 mL) und Et₂O (10 mL) hinzugegeben und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Et₂O/MeOH/Et₂NH 20:1:1) gereinigt. Die Titelverbindung **45** resultierte als zweite Fraktion in Form eines schwarzen Öls, welches im Vakuum bei 50 °C für 2 d getrocknet wurde.

Ausbeute (1.34 g, 71%). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₄FeN₂O₂ (430.42 g/mol): C 60.69; H 6.79; N 7.86. Gefunden: C 61.2; H 7.1; N 7.2. **¹H NMR** (600.29 MHz, C₆D₆): δ 2.02 (s, 12H, CH₂NMe₂), 2.98 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.04 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.61 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.66 (AB, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.92 (m, 2H, Cp-H), 4.11 (m, 2H, Cp-H), 4.49 (m, 2H, Cp-H), 10.02 (s, 2H, CH=O). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, C₆DC₆): δ 45.1 (N(CH₃)₂), 56.1 (CH₂N(CH₃)₂), 56.3 (CH₂N(CH₃)₂), 71.8 (Cp-CH), 73.1 (Cp-CH), 77.1 (Cp-CH), 86.6 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 87.7 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 89.2 (Cp-C-CHO), 192.3 (CH=O). **HR-MS** (ESI,

MeCN): m/z $[M+H]^+$ berechnet 357.1265 für $C_{18}H_{25}FeN_2O_2$, gefunden: 357.1260 (δ 1.4000 ppm).

Fe $[\eta^5$ -C₅H₃-1-{CH=N-(2',6'-iPr₂C₆H₃)}-2-CH₂NMe₂]₂ (46)

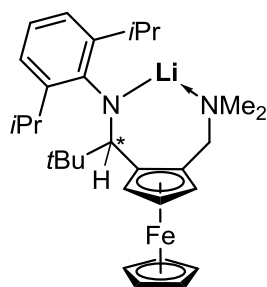


2,6-Diisopropylanilin (3.80 mL, 20.21 mmol) und *p*-TsOH (0.058 g, 0.337 mmol) wurden zu einer Lösung von **45** (1.20 g, 3.37 mmol) in MeCN (25 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren über einen Zeitraum von 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Et₂O/Et₂NH 10:1) gereinigt. Nach Entfernen des Laufmittels resultierte Verbindung **46** als tiefroter Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete

Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Aceton-Lösung von **46** bei -30 °C erhalten.

Ausbeute (2.03 g, 89%). **Smp.:** 200 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{42}H_{58}FeN_4$ (674.80 g/mol): C 74.76; H 8.66; N 8.30. Gefunden: C 73.8; H 7.6; N 7.9. **¹H NMR** (600.29 MHz, CDCl₃): δ 1.27 (d, 12H, CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 7.0$ Hz), 1.31 (d, 12H, CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 7.0$ Hz), 2.04 (s, 12H, CH₂NMe₂), 3.09 (AB, 2H, CH₂NMe₂, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 3.34 (sep, 4H, CH, $^3J(^1H-^1H) = 7.0$ Hz), 3.58 (AB, 2H, CH₂NMe₂, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 4.19 (m, 2H, Cp-H), 4.50 (m, 2H, Cp-H), 5.01 (m, 2H, Cp-H), 7.16 (m, 6H, Ph-H_m, Ph-H_p), 8.22 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, CDCl₃): δ 24.3 (CH₃), 28.5 (CH₃), 45.3 (N(CH₃)₂), 57.5 (CH₂N(CH₃)₂), 70.2 (Cp-CH), 72.2 (Cp-CH), 75.1 (Cp-CH), 82.0 (Cp-C-CHN), 88.2 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 123.8 (Ph-C_m), 124.9 (Ph-C_p), 138.4 (Ph-C_o), 150.8 (Ph-C_i), 161.5 (CH=N). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[M+H]^+$ berechnet 675.4089 für $C_{42}H_{59}FeN_4$, gefunden: 675.4101 (δ 1.7767 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-iPr₂C₆H₃)Li]-2-CH₂NMe₂ (47)



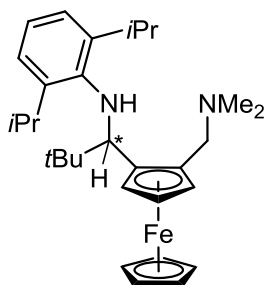
Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt, wobei nach etwa 10 min ein hellorangefarbener Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die resultierende Suspension über Kieselgur filtriert, der Rückstand in Et₂O (30 mL) aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem

Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde nachfolgend mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) und *iso*-

Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Ferrocenyllithiumamid **47** resultiert als feuchtigkeits- und luftempfindlicher Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach der folgenden Methode erhalten: In einem Schlenkrohr wurde **47** in Et₂O gelöst und 2 d bei -30 °C gelagert, wodurch die Titelverbindung teilweise ausfiel. Anschließend wurde die gekühlte Suspension vorsichtig in ein Becherglas gestellt, welches zur Hälfte mit etwa -25 °C kaltem *iso*-Propanol befüllt war. Durch Lagerung dieses Becherglases bei Raumtemperatur für 7 d entstanden Einkristalle des Et₂O-Solvats von **47** in Form von orangefarbenen Plättchen. Zur Analyse wurde das kristalline Material im Argon-Gegenstrom manuell vom amorphen Feststoff getrennt.

Ausbeute (1.06 g, 92%). **Smp.:** 63 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₃FeN₂Li (494.47 g/mol): C 72.87; H 8.77; N 5.67. Gefunden: C 66.3; H 9.4; N 3.8. **¹H NMR** (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.82 (t, Et₂O), 0.87 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (breit, 3H, CH₃), 1.36 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.51 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.78 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 2.12 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.85 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 3.07 (q, Et₂O), 3.74 (m, 2H, CH), 3.90 (m, 2H, Cp-H), 4.08 (breit, 5H, Cp'-H), 4.16 (m, 1H, CH(CH₃)₃), 4.18 (m, 1H, Cp-H), 4.28 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 7.13-7.23 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p). **⁷Li{¹H} NMR** (155.5 MHz, C₆D₆): δ 0.45 (ν_{1/2} 119.7 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ 14.7 (Et₂O), 25.4 (CH₃), 25.7 (CH₃), 26.5(CH₃), 26.8 (CH₃), 29.4 (C-CH₃)₃, 46.3 (N(CH₃)₂), 61.3 (CH₂N(CH₃)₂), 64.3 (Et₂O), 68.6 (Cp-CH), 70.4 (Cp'-CH), 71.4 (Cp-CH), 72.5 (Cp-CH), 83.2 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 91.5 (Cp-C-CHN), 121.3 (Ph-C_m), 123.9 (Ph-C_p), 137.7 (Ph-C_o), 145.7 (Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 495.3014 für C₃₀H₄₄FeN₂Li, gefunden: 511.2759 (Na-Addukt des freien Amins).

***η*⁵-CpFe*η*⁵-C₅H₃-1-[CH*t*BuNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**48**)**

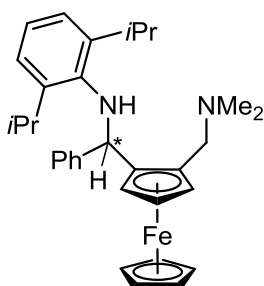


Zu einer Lösung von **44** (5.0 g, 11.62 mmol) in Et₂O (100 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (6.4 mL, 1.9 M in Pentan, 12.20 mmol) und für 3 h gerührt, wobei nach etwa 10 min ein grellorangefarbener Feststoff ausfiel. Anschließend wurde zur resultierenden Suspension Wasser (20 mL) gegeben worauf das Reaktionsgemisch eine gelbe Farbe annahm. Die wässrige Phase wurde nachfolgend mit Et₂O (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Et₂O/*iso*-Hexan/Et₃N 1:1:0.05) gereinigt. Die Titelverbindung **48** resultierte als gelber Feststoff. Einkristallines Material, welches sich zur

Röntgenstrukturanalyse eignete, wurde durch langsames Abdampfen einer gesättigten *iso*-Hexan-Lösung von **48** erhalten.

Ausbeute (5.47 g, 96%). **Smp.:** 182 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₄FeN₂ (488.54 g/mol): C 73.76; H 9.08; N 5.73. Gefunden: C 73.7; H 9.2; N 6.0. **¹H NMR** (600.29 MHz, C₆D₆, RT): δ 0.87 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.36 (breit, 6H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.86 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 3.76 (nicht aufgelöst, 1H, *t*Bu-CCH), 3.90 (m, 1H, Cp-H), 4.01 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 4.03 (m, 2H, *i*Pr-CH), 4.19 (s, 5H, Cp'-H), 4.28 (m, 1H, Cp-H), 4.30 (m, 1H, Cp-H), 5.02 (d, 1H, ³J(¹H-¹H) = 11.7 Hz, NH), 7.04-7.14 (m, 3H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*). **¹H NMR** (400.25 MHz, Toluol-*d*₈, -40 °C): δ 0.89 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.37 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.48 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.62 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 2.12 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.60 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.2 Hz), 3.61 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 3.92 (m, 1H, Cp-H), 4.01 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.2 Hz), 4.03 (m, 2H, *i*Pr-CH), 4.25 (s, 5H, Cp'-H), 4.32 (m, 1H, Cp-H), 4.35 (m, 1H, Cp-H), 5.44 (d, 1H, ³J(¹H-¹H) = 11.7 Hz, NH), 7.03-7.21 (m, 3H, Ph-*H_m*, Ph-*H_p*). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, C₆D₆, RT): δ 25.3 (CH₃), 25.8 (CH₃), 29.3 (CH(CH₃)₃), 46.3 (N(CH₃)₂), 61.3 (CH₂N(CH₃)₂), 65.3 (Cp-CH), 68.3 (CH(CH₃)₃), 70.4 (Cp'-CH), 71.5 (Cp-CH), 72.4 (Cp-CH), 82.3 (Cp-C-CHN), 91.5 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 121.3 (Ph-*C_m*), 125.2 (Ph-*C_p*), 137.9 (Ph-*C_o*), 145.6 (Ph-*C_i*). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+Na]⁺ berechnet 511.2752 für C₃₀H₄₄FeN₂Na, gefunden: 511.2740 (δ 2.3470 ppm).

***η*⁵-CpFe*η*⁵-C₅H₃-1-[CHPhNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**49**)**



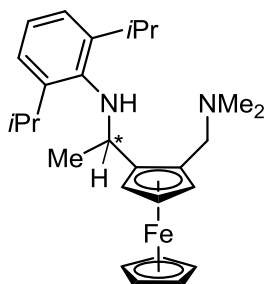
Zu einer Lösung von **44** (0.500 g, 1.16 mmol) in Et₂O (10 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise PhLi gegeben (0.6 mL, 2.0 M in THF, 1.22 mmol) und für 6 h gerührt, wobei nach etwa 2 h ein roter Feststoff ausfiel. Anschließend wurde zur resultierenden Suspension Wasser (5 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde nachfolgend mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Et₂O/*iso*-Hexan/Et₃N 1:1:0.05) gereinigt. Die Titelverbindung **49** resultierte als orangefarbener Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *iso*-Hexan erhalten. Die quaderförmigen Kristalle wurden für 20 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (0.571 g, 97%). **Smp.:** 201 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₄₀FeN₂ (508.53 g/mol): C 75.58; H 7.93; N 5.51. Gefunden: C 75.7; H 8.0; N 5.1. **¹H NMR** (400.25 MHz,

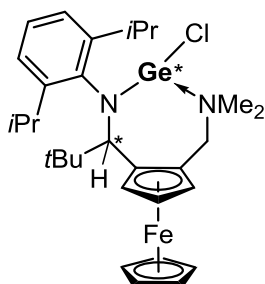
CDCl₃): δ 0.91 (d, 6H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 1.23 (d, 6H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 2.22 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.82 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.3$ Hz), 3.29 (sep, 2H, *i*Pr-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 3.88 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 4.05 (m, 1H, Cp-H), 4.15 (s, 5H, Cp'-H), 4.17 (m, 1H, Cp-H), 4.20 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.3$ Hz), 5.14 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10.7$ Hz, NH), 5.22 (m, 1H, Cp-H), 6.90-7.14 (m, 8H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 24.2 (CH₃), 24.5 (CH₃), 27.5 (CH(CH₃)₂), 45.3 (N(CH₃)₂), 59.4 (CH₂N(CH₃)₂), 65.2 (Cp-CH), 66.3 (Cp-CH), 69.0 (CHPh), 69.4 (Cp'-CH), 70.8 (Cp-CH), 83.3 (Cp-C-CHN), 91.3 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 122.8 (Ph-C_m), 123.2 (Ph-C_m), 126.4 (Ph-C_p), 127.2 (Ph-C_p), 127.5 (Ph-C_o), 127.6 (Ph-C_o), 142.5 (Ph-C_i), 145.9 (Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+H]⁺ berechnet 509.2619 für C₃₂H₄₁FeN₂, gefunden: 509.2630 (δ 2.1599 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CHMeNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)]-2-CH₂NMe₂ (**50**)



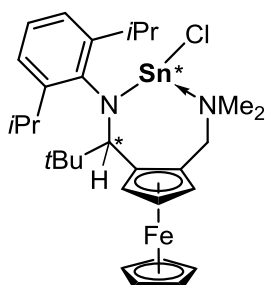
Zu einer Lösung von **44** (0.500 g, 1.16 mmol) in Et₂O (10 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise MeLi gegeben (0.76 mL, 1.6 M in Et₂O, 1.22 mmol) und für 3 h gerührt, wobei nach etwa 30 min ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Anschließend wurde zur resultierenden Suspension Wasser (5 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde nachfolgend mit Et₂O (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Et₂O/*iso*-Hexan/Et₃N 1:1:0.05) gereinigt. Die Titelverbindung **50** resultierte als orangefarbenes Öl.

Ausbeute (0.487 g, 94%). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₇H₃₈FeN₂ (446.46 g/mol): C 72.64; H 8.58; N 6.27. Gefunden: C 72.9; H 8.7; N 6.6. **¹H NMR** (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (d, 6H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz), 1.24 (d, 6H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz), 1.33 (d, 3H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz), 2.16 (s, 6H, CH₂NMe₂), 3.00 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.7$ Hz), 3.46 (sep, 2H, *i*Pr-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz), 3.49 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.7$ Hz), 3.74 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 4.11 (s, 5H, Cp'-H), 4.12 (m mit Cp'-H überlappend, 1H, Cp-H), 4.23 (m, 2H, Cp-H und NH), 7.07 (m, 3H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ 20.5 (CHCH₃), 24.0 (CH₃), 24.7 (CH₃), 27.6 (CH(CH₃)₂), 45.5 (N(CH₃)₂), 52.5 (CHCH₃), 58.3 (CH₂N(CH₃)₂), 65.9 (Cp-CH), 66.1 (Cp-CH), 69.2 (Cp'-CH), 70.4 (Cp-CH), 92.9 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 123.2 (Ph-C_m), 123.6 (Ph-C_p), 144.1 (Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+K]⁺ berechnet 485.2021 für C₂₇H₃₈FeN₂K, gefunden: 485.2028 (δ 1.4427 ppm).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-iPr₂C₆H₃)GeCl]-2-CH₂NMe₂ (**51**)

Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt. Anschließend wurde die resultierende Suspension mittels Transferkanüle zu einer Suspension aus GeCl₂·Dioxan (0.565 g, 2.44 mmol) in Et₂O (5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Toluol (60 mL) aufgenommen, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der nun orangefarbene Feststoff wurde gründlich mit *iso*-Hexan gewaschen und für 1 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung **51** resultierte als orangefarbenes amorphes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Et₂O-Lösung bei 0 °C erhalten.

Ausbeute (0.731 g, 53%). **Smp.:** 79 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₃FeN₂GeCl (595.61 g/mol): C 60.50; H 7.28; N 4.70. Gefunden: C 66.1; H 8.1; N 6.2. **¹H NMR** (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.42 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 0.82 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.86 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.05 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 1.19 (d, 3H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 2.08 (s, 3H, CH₂NMe₂), 2.38 (s, 3H, CH₂NMe₂), 3.22 (AX (nicht aufgelöst), 1H, CH₂NMe₂), 3.49 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 3.55 (sep, 2H, *i*Pr-CH, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz), 3.94 (s, 5H, Cp'-H), 4.04 (m, 1H, Cp-H), 4.17 (m, 1H, Cp-H), 4.23 (m, 1H, Cp-H), 5.08 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.7 Hz), 6.76-6.94 (m, 3H, Ph-H_m, Ph-H_p). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, C₆D₆): δ 24.2 (CH₃), 25.6 (CH₃), 31.9 (CH(CH₃)₃), 43.2 (N(CH₃)₂), 47.9 (N(CH₃)₂), 58.1 (CH₂N(CH₃)₂), 66.6 (CH(CH₃)₃), 70.2 (Cp-CH), 70.9 (Cp'-CH), 71.4 (Cp-CH), 71.6 (Cp-CH), 76.3 (Cp-C-CHN), 101.9 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 124.3 (Ph-C_m), 125.3 (Ph-C_p), 126.1 (Ph-C_o), 152.5 (Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 597.1754 für C₃₀H₄₄FeN₂GeCl, gefunden: 489.2937 (Proton-Addukt des freien Amins).

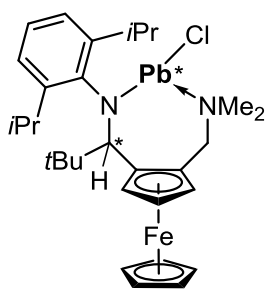
 η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-iPr₂C₆H₃)SnCl]-2-CH₂NMe₂ (**52**)

Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt. Anschließend wurde die resultierende Suspension mittels Transferkanüle zu einer Suspension aus SnCl₂ (0.463 g, 2.44 mmol) in Et₂O (10 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für

weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Toluol (60 mL) aufgenommen, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der nun orangefarbene Feststoff wurde gründlich mit *iso*-Hexan gewaschen und für 1 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung **52** resultierte als roter Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Et₂O-Lösung bei 0 °C erhalten.

Ausbeute (1.21 g, 81%). **Smp.:** 86 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₃FeN₂SnCl (641.69 g/mol): C 56.15; H 6.75; N 4.37. Gefunden: C 63.5; H 7.6; N 5.8. **¹H NMR** (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.65 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.92-1.26 (m, 12H, CH₃), 2.13 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.95 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.59 (m, 2H, *i*Pr-CH), 3.72 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 13.2 Hz), 3.96 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 4.07 (m, 6H, Cp-H, Cp'-H), 4.19 (m, 1H, Cp-H), 4.69 (m, 1H, Cp-H), 6.73-7.10 (m, 3H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ 20.1 (CHCH₃), 24.1 (CH₃), 24.5 (CH₃), 28.1 (CH(CH₃)₂), 40.3 (N(CH₃)₂), 42.9 (N(CH₃)₂), 52.5 (CHCH₃), 60.5 (CH₂N(CH₃)₂), 64.6 (Cp-CH), 67.7 (Cp-CH), 69.9 (Cp'-CH), 75.6 (Cp-CH), 90.7 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 120.0 (Ph-C_m), 123.3 (Ph-C_p), 137.5 (Ph-C_o), 145.1 (Ph-C_i). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.3 MHz, C₆D₆): δ -51. **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 653.1564 für C₃₀H₄₄FeN₂SnCl, gefunden: 511.2750 (Na-Addukt des freien Amins).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)PbCl]-2-CH₂NMe₂ (53**)**



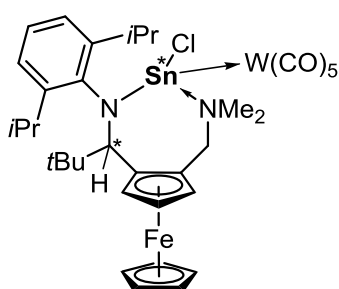
Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt. Anschließend wurde die resultierende Suspension mittels Transferkanüle zu einer Suspension aus PbCl₂ (0.678 g, 2.44 mmol) in THF (30 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller

flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand gründlich mit *iso*-Hexan gewaschen und in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Et₂O und THF (1:1, 30 mL) aufgenommen. Nach Filtration über Kieselgur und Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Feststoff für 1 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung **53** resultierte brauner, amorpher Feststoff.

Ausbeute (1.59 g, 93%). **Smp.:** 94 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₃FeN₂PbCl (730.18 g/mol): C 49.35; H 5.94; N 3.84. Gefunden: C 51.0; H 6.4; N 4.5. **¹H NMR** (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.64 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.05-1.26 (m, 12H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.92 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.7 Hz), 3.51 (m, 2H, *i*Pr-CH), 3.74 (AX, 1H, CH₂NMe₂,

$^2J(^1H_a-^1H_b) = 12.7$ Hz), 3.95 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 4.07 (m, 6H, Cp-H, Cp'-H), 4.36 (m, 1H, Cp-H), 4.74 (m, 1H, Cp-H), 6.73-7.05 (m, 3H, Ph-H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 22.7 (CH₃), 23.4 (CH₃), 28.4 (CH(CH₃)₃), 40.3 (N(CH₃)₂), 45.8 (N(CH₃)₂), 60.6 (CH₂N(CH₃)₂), 65.7 (CH(CH₃)₃), 67.7 (Cp-CH), 69.6 (Cp'-CH), 70.8 (Cp-CH), 71.5 (Cp-CH), 81.9 (Cp-C-CHN), 90.6 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 119.8 (Ph-C_m), 122.8 (Ph-C_p), 138.0 (Ph-C_o), 145.1 (Ph-C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [M+H]⁺ berechnet 731.2309 für C₃₀H₄₄FeN₂PbCl, gefunden: 489.2937 (Proton-Addukt des freien Amins).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SnClW(CO)₅]-2-CH₂NMe₂ (**54**)



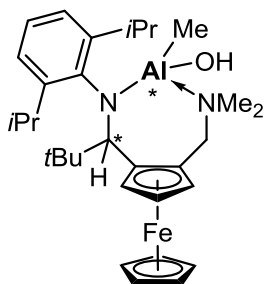
Zu einer Lösung von **48** (0.63 g, 0.982 mmol) in THF (6 mL) wurde W(CO)₆ (0.38 g, 1.08 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h mit einer Hochdruck-Dampfampe (150 W) bei Raumtemperatur bestrahlt. Die erhaltene tiefrote Lösung wurde auf etwa 2 mL eingengt und für 1 d bei -30 °C gelagert, was die Bildung von farblosen Einkristallen führte,

welche als W(CO)₆ identifiziert wurden. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entnommen, in ein separates Schlenkrohr überführt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Et₂O (2 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Komplexverbindung **54** resultierte als tiefroter, amorpher Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Et₂O-Lösung für 7 d bei Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle wurden manuell entnommen und im Vakuum für 5 h bei 30 °C getrocknet.

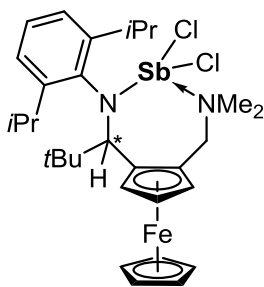
Ausbeute (0.499 g, 52%). **Smp.:** 101 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₅H₄₄FeN₂WSnClO₅ (965.58 g/mol): C 43.54; H 4.49; N 2.90. Gefunden: C 47.3; H 5.0; N 3.6. 1H NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.98 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.08 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.16 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.24 (d, 3H, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.46 (d, 3H, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 2.47 (s, 3H, CH₂NMe₂), 2.56 (s, 3H, CH₂NMe₂), 3.12 (sep, 1H, *i*Pr-CH, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 3.51 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 3.58 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 3.61 (sep mit AX überlappend, 1H, *i*Pr-CH, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 3.99 (s, 5H, Cp'-H), 4.30 (m, 1H, Cp-H), 4.41 (m, 1H, Cp-H), 4.60 (AX, 1H, CH₂NMe₂, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 4.64 (m mit AX überlappend, 1H, Cp-H), 7.89 (m, 3H, Ph-H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ 15.9 (CH(CH₃)₂), 22.8 (CHCH₃), 27.1 (CH₃), 27.7 (CH₃), 29.5 (CH₃), 30.6 (CH₃), 40.0 (N(CH₃)₂), 47.5 (N(CH₃)₂), 60.3 (CH₂N(CH₃)₂), 71.2 (Cp-CH), 71.5 (Cp'-CH), 71.8 (Cp-CH), 72.6 (Cp-CH), 92.3 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 123.2 (Ph-C_m), 125.0 (Ph-C_p), 125.7 (Ph-C_o), 125.8

(Ph- C_o), 147.0 (Ph- C_i), 198.3 (CO^{äq}), 199.6 (CO^{ax}). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.3 MHz, C_6D_6): δ +20 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W}) = 1484$ Hz). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ berechnet 967.0819 für $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{FeN}_2\text{WSnClO}_5$, gefunden: 489.2950 (Proton-Addukt des freien Amins).

$\eta^5\text{-CpFe}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-[CH}t\text{BuN-(2',6'-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{AlMeOH]-2-CH}_2\text{NMe}_2$ (**55**)



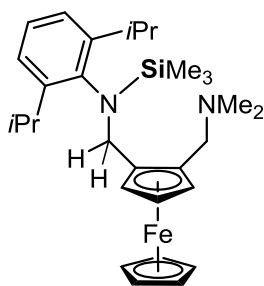
Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et_2O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise $t\text{BuLi}$ gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt. Anschließend wurde AlMe_2Cl (2.4 mL, 1.0 M in THF, 2.44 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Volumen der Lösung auf etwa ein Drittel reduziert und für 3 d bei -30 °C gelagert, was zur Bildung von grellroten Kristallen der Titelverbindung **55** führte, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit n -Pentan (2 x 10 mL) und kaltem Et_2O (1 x 5 mL) gewaschen und für 2 h bei 30 °C getrocknet. **Ausbeute** (0.828 g, 65%). **Smp.:** 90 °C. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{AlFeN}_2\text{O}$ (546.56 g/mol): C 68.12; H 8.67; N 5.13. Gefunden: C 87.9; H 8.8; N 5.4. ^1H NMR (400.25 MHz, C_6D_6): δ -1.31 (AlCH_3), 0.76 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 1.27 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 1.34 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 1.64 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 2.39 (s, 3H, CH_2NMe_2), 2.42 (s, 3H, CH_2NMe_2), 3.31 (AX, 1H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.7$ Hz), 3.68 (sep, 1H, $i\text{Pr-CH}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 3.93 (sep, 1H, $i\text{Pr-CH}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 4.10 (m, 1H, $t\text{Bu-CCH}$), 4.14 (m, 6H, Cp- H , Cp'- H), 4.38 (m, 1H, Cp- H), 4.76 (AX, 1H, CH_2NMe_2 , $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 12.7$ Hz), 5.02 (m, 1H, Cp- H), 6.98 (m, 3H, Ph- H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ 24.8 (CH_3), 26.1 (CH_3), 27.4 (CH_3), 27.7 (CH_3), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48.6 (CHCH_3), 60.3 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 68.9 (Cp- CH), 70.1 (Cp'- CH), 76.1 (Cp- CH), 77.9 (Cp- CH), 92.9 (Cp- $\text{C-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 122.7 (Ph- C_m), 124.4 (Ph- C_p), 124.6 (Ph- C_o), 145.2 (Ph- C_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$ berechnet 585.2490 für $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{AlFeN}_2\text{OK}$, gefunden: 585.2501 (δ 1.8795).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH*t*BuN-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SbCl₂]-2-CH₂NMe₂ (**56**)

Zu einer Lösung von **44** (1.0 g, 2.32 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.44 mmol) und für 3 h gerührt. Anschließend wurde die resultierende Suspension mittels Transferkanüle zu einer Suspension aus SbCl₃ (0.556 g, 2.44 mmol) in Et₂O (10 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach

Filtration wird das Volumen der Lösung auf etwa ein Viertel reduziert und bei 0 °C gelagert. Einkristallines Material der Titelverbindung **56** in Form von roten Nadeln entstand, welches sich zur Röntgenstrukturanalyse eignete. Die Kristalle wurden entnommen, mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 mL) und für 3 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (1.21 g, 81%). **Smp.:** 86 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₃₀H₄₃FeN₂SbCl₂ (680.19 g/mol): C 56.15; H 6.75; N 4.37. Gefunden: C 63.5; H 7.6; N 5.8. **¹H NMR** (600.29 MHz, C₆D₆, RT): δ 0.82 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.31 (breit, 6H, CH₃), 2.10 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.86 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 3.86 (m, 1H, *t*Bu-CCH), 3.91 (m, 1H, Cp-*H*), 4.02 (AX, 1H, CH₂NMe₂, ²J(¹H_a-¹H_b) = 12.8 Hz), 4.04 (m, 2H, *i*Pr-CH), 4.24 (s, 5H, Cp'-*H*), 4.28 (m, 1H, Cp-*H*), 4.39 (m, 1H, Cp-*H*), 4.99 (d, 1H, ³J(¹H-¹H) = 11.7 Hz, NH), 7.09 (m, 3H, Ph-*H*_m, Ph-*H*_p). **¹³C{¹H} NMR** (150.9 MHz, C₆D₆, RT): δ 25.1 (CH₃), 26.1 (CH₃), 29.1 (CH(CH₃)₃), 49.3 (N(CH₃)₂), 60.6 (CH₂N(CH₃)₂), 66.1 (Cp-CH), 67.3 (CH(CH₃)₃), 71.0 (Cp'-CH), 71.5 (Cp-CH), 72.2 (Cp-CH), 90.9 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 121.1 (Ph-*C*_m), 124.9 (Ph-*C*_p), 126.8 (Ph-*C*_o), 145.9 (Ph-*C*_i). **HR-MS** (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 679.1269 für C₃₀H₄₃FeN₂SbCl₂, gefunden: 679.1251 (δ 2.6505).

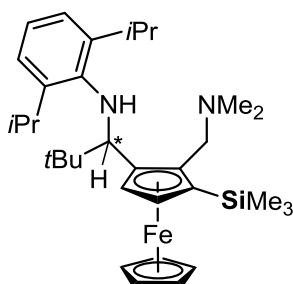
 η^5 -CpFe η^5 -C₅H₃-1-[CH₂N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SiMe₃]-2-CH₂NMe₂ (**57**)

Zu einer Lösung von **48** (1.4 g, 2.87 mmol) in Et₂O (60 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.6 mL, 1.9 M in Pentan, 3.01 mmol) und für 26 h gerührt. Anschließend wurde SiMe₃Cl (0.4 mL, 3.01 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurden alle flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit

kaltm *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C für 5 h getrocknet. Die Titelverbindung **57** resultierte als braunes Öl.

Ausbeute (1.31 g, 90%). **Elementaranalyse** berechnet für $C_{29}H_{44}FeN_2Si$ (504.62 g/mol): C 69.03; H 8.79; N 5.55. Gefunden: C 68.9; H 8.8; N 5.7. 1H NMR (400.25 MHz, C_6D_6): δ 0.27 ($Si(CH_3)_3$), 1.02 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.17 (m, 6H, CH_3), 1.26 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 2.08 (s, 6H, CH_2NMe_2), 3.03 (AB, 1H_a, CH_2NMe_2 , $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 3.13 (AB, 1H_b, CH_2NMe_2 , $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.2$ Hz), 3.42 (m, 2H, *iPr-CH*), 3.66 (m, 1H, Cp-*H*), 3.75 (m, 1H, Cp-*H*), 3.87 (s, 5H, Cp'-*H*), 4.09 (AB, 1H, $CH_2DippSiMe_3$, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 14.2$ Hz), 4.14 (m, 1H, Cp-*H*), 4.33 (AB, 1H, $CH_2DippSiMe_3$, $^2J(^1H_a-^1H_b) = 14.2$ Hz), 7.08 (m, 3H, Ph-*H*). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ 1.1 ($Si(CH_3)_3$, $^1J(^{13}C-^{29}Si) = 57$ Hz), 25.2 (CH_3), 26.1 (CH_3), 28.1 (CH_3), 28.5 (CH_3), 45.8 ($N(CH_3)_2$), 48.6 ($CH_2DippSiMe_3$), 58.2 ($CH_2N(CH_3)_2$), 69.6 (Cp-*CH*), 69.9 (Cp'-*CH*), 70.4 (Cp-*CH*), 71.8 (Cp-*CH*), 85.9 (Cp-C- $CH_2N(CH_3)_2$), 124.6 (Ph-*C_m*), 126.6 (Ph-*C_p*), 142.9 (Ph-*C_i*). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ 3.4. **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [$M+H$]⁺ berechnet 505.2701 für $C_{29}H_{44}FeN_2Si$, gefunden: 505.2679 (δ 4.3541).

η^5 -CpFe η^5 -C₅H₂-1-SiMe₃-4-CH*t*BuNH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)-5-CH₂NMe₂ (**58**)



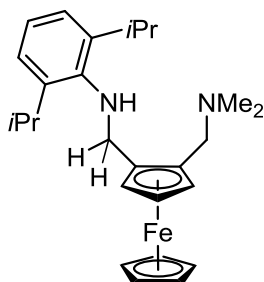
Zu einer Lösung von **48** (1.0 g, 2.05 mmol) in Et₂O (40 mL) wurde bei -100 °C tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.3 mL, 1.9 M in Pentan, 2.15 mmol) und für 7 h bei -70 °C gerührt. Anschließend wurde SiMe₃Cl (0.3 mL, 2.15 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 18 h gerührt, währenddessen dieses sich Raumtemperatur erwärmte. Nach Filtration wurden alle flüchtige Bestandteile unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen. Die Titelverbindung **58** resultierte als brauner Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Aceton und Et₂O erhalten. Das kristalline Material wurde manuell entnommen, erneut mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und für 2 h im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (0.745 g, 72%). **Elementaranalyse** berechnet für $C_{29}H_{44}FeN_2Si$ (504.62 g/mol): C 69.03; H 8.79; N 5.55. Gefunden: C 69.2; H 8.9; N 5.6. 1H NMR (400.25 MHz, C_6D_6): δ 0.39 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.91 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.24 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.32 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.44 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 1.54 (d, 3H, CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 2.23 (s, 6H, CH_2NMe_2), 3.68 (AB, 1H_a, CH_2NMe_2 , $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.7$ Hz), 3.90 (sept, 2H, *iPr-CH*, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz), 3.94 (m, 1H, Cp-*H*), 4.00 (AB, 1H_b, CH_2NMe_2 , $^2J(^1H_a-^1H_b) = 13.7$ Hz), 4.16 (m, 1H, *t*Bu-C*CH*), 4.19 (s, 5H, Cp'-*H*), 4.48 (m, 1H, Cp-*H*), 4.73 (m, 1H, Cp-*H*), 7.09 (m, 3H, Ph-*H*). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ 2.9 ($Si(CH_3)_3$, $^1J(^{13}C-^{29}Si) = 53$ Hz), 22.8 (CH_3), 25.1 (CH_3), 26.6 (CH_3), 27.3 (CH_3), 28.7 ($CH(CH_3)_2$), 30.4 (*t*Bu-

C(CH₃)₃, 39.9 (*t*Bu-C(CH₃)₃), 46.3 (N(CH₃)₂), 61.6 (CH₂N(CH₃)₂), 67.8 (Cp-CH), 71.1 (Cp'-CH), 74.1 (Cp-CH), 76.0 (Cp-CH), 85.7 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 123.2 (Ph-C_m), 124.0 (Ph-C_p), 143.5 (Ph-C_i). ²⁹Si{¹H} NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ -3.4. HR-MS (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 505.2701 für C₂₉H₄₅FeN₂Si, gefunden: 505.2717 (δ 3.1666).

***η*⁵-CpFe*η*⁵-C₅H₃-1-CH₂NH-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)-2-CH₂NMe₂ (59)**

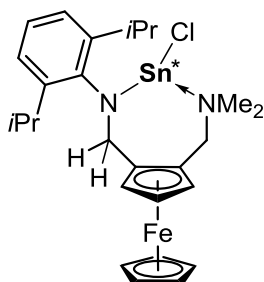


Zu einer Lösung von **48** (1.5 g, 3.07 mmol) in Et₂O (40 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.7 mL, 1.9 M in Pentan, 3.22 mmol) und für 22 h gerührt. Anschließend wurde Wasser (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Et₂O (2 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet.

Säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O/*iso*-Hexan/Et₃N 1:5:0.05) lieferte die Titelverbindung **59** als dunkelorange farbenes Öl.

Ausbeute (1.19 g, 89%). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₆H₃₆FeN₂ (432.43 g/mol): C 72.22; H 8.39; N 6.48. Gefunden: C 72.3; H 8.3; N 6.6. ¹H NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ 1.29 (d, 6H, CH₃, ³*J*(¹H-¹H) = 6.6 Hz), 1.31 (d, 6H, CH₃, ³*J*(¹H-¹H) = 6.6 Hz), 2.07 (s, 6H, CH₂NMe₂), 2.57 (AX, 1H_a, CH₂NMe₂, ²*J*(¹H_a-¹H_x) = 12.5 Hz), 3.59 (sep, 2H, *i*Pr-CH, ³*J*(¹H-¹H) = 6.6 Hz), 3.62 (AX, 1H_a, CH₂DippNH, ²*J*(¹H_a-¹H_x) = 13.2 Hz), 3.70 (AX, 1H_x, CH₂NMe₂, ²*J*(¹H_a-¹H_x) = 12.5 Hz), 3.87 (m, 1H, Cp-H), 3.88 (s, 5H, Cp'-H), 3.93 (m, 1H, Cp-H), 4.07 (m, 1H, Cp-H), 4.23 (AX, 1H_x, CH₂DippNH, ²*J*(¹H_a-¹H_x) = 13.2 Hz), 7.19 (m, 3H, Ph-H). ¹³C{¹H} NMR (150.9 MHz, C₆D₆): δ 24.9 (CH₃), 25.1 (CH₃), 28.3 (CH(CH₃)₂), 45.6 (N(CH₃)₂), 51.1 (CH₂DippNH), 58.9 (CH₂N(CH₃)₂), 66.6 (Cp-CH), 69.5 (Cp'-CH), 70.4 (Cp-CH), 71.4 (Cp-CH), 84.4 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 87.6 (Cp-C-CH₂DippNH), 124.4 (Ph-C_m), 128.7 (Ph-C_p), 143.3 (Ph-C_i). HR-MS (ESI, MeCN): *m/z* [M+H]⁺ berechnet 433.2306 für C₂₆H₃₇FeN₂, gefunden: 433.2301 (δ 1.1541).

***η*⁵-CpFe*η*⁵-C₅H₃-1-[CH₂N-(2',6'-*i*Pr₂C₆H₃)SnCl]-2-CH₂NMe₂ (60)**



Zu einer Lösung von **48** (1.26 g, 2.58 mmol) in Et₂O (70 mL) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise *t*BuLi gegeben (1.4 mL, 1.9 M in Pentan, 2.71 mmol) und für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels Transferkanüle zu einer Suspension aus SnCl₂ (0.513 g, 2.71 mmol) in Et₂O (5 mL) gegeben und für weitere 16 h

gerührt. Nach Zugabe von THF (3 mL) wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Nach Lagerung des Filtrats bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultierte die Titelverbindung **60** in Form eines roten kristallinen Materials, welches sich zur Röntgenstrukturanalyse eignete. Die Kristalle wurden entnommen, mit kaltem Et₂O (2 x 4 mL) gewaschen und für 6 h bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (0.962 g, 64%). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₆H₃₅FeN₂SnCl (585.59 g/mol): C 53.24; H 6.19; N 4.78. Gefunden: C 60.1; H 6.9; N 5.6. **¹H NMR** (400.25 MHz, THF-d₈): δ 0.94 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 0.96 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 1.13 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 1.31 (d, 3H, CH₃, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 2.43 (breit, 6H, CH₂NMe₂), 3.16 (sep, 1H, *i*Pr-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 3.28 (AB, 1H_a, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 13.2\text{ Hz}$), 3.51 (AB, 1H_b, CH₂NMe₂, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 13.2\text{ Hz}$), 3.62 (sep, 1H, *i*Pr-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$), 3.92 (m, 1H, Cp-H), 4.00 (m, 1H, Cp-H), 4.07 (s, 5H, Cp'-H), 4.15 (m, 1H, Cp-H), 5.02 (AX, 1H, CH₂Dipp, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 14.7\text{ Hz}$), 5.54 (AX, 1H, CH₂Dipp, $^2J(^1\text{H}_a-^1\text{H}_b) = 14.7\text{ Hz}$), 6.94-7.08 (m, 3H, Ph-H). **¹³C{¹H} NMR** (100.6 MHz, THF-d₈): δ 24.1 (CH₃), 26.0 (CH₃), 27.5 (CH₃), 27.9 (CH₃), 49.1 (N(CH₃)₂), 50.2 (CH₂Dipp), 61.4 (CH₂N(CH₃)₂), 70.5 (Cp-CH), 71.3 (Cp'-CH), 72.9 (Cp-CH), 73.1 (Cp-CH), 88.1 (Cp-C-CH₂N(CH₃)₂), 122.3 (Ph-C_m), 124.2 (Ph-C_p), 137.3 (Ph-C_o), 146.2 (Ph-C_i). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.3 MHz, THF-d₈): δ -10. **HR-MS** (ESI, MeCN): m/z [**M**+H]⁺ berechnet 587.0978 für C₂₆H₃₆FeN₂SnCl, gefunden: 433.2328 (Proton-Addukt des freien Amins).

4.4 Literatur

- [1] a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354; b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479; c) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016; d) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5165; e) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251; f) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463; g) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311; h) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic compounds of low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb. From phantom species to stable compounds*, Wiley-Blackwell, Oxford, **2010**.
- [2] a) M.-D. Su, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6073; b) A. Bundhun, P. Ramasami, P. P. Gaspar, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 851.
- [3] a) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812; b) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *1*, 51; c) M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1955; d) M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1846; e) S. S. Kostina, T. Singh, W. J. Leigh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3755; f) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004; g) H. G. M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 828; h) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877; i) B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- [4] a) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019; b) A. Zschunke, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 325; c) H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7949; d) J. Martinová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzíček, F. A. Almeida Paz, *Organometallics* **2009**, *28*, 4778; e) J. Martinová, L. Dostál, A. Růžička, J. Taraba, R. Jambor, *Organometallics* **2007**, *26*, 4102.
- [5] a) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361; b) T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Opiel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 369; c) L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3632; d) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3191; e) K. Izod, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2972; f) T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2983; g) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 196; h) S. Nembenna, S. Singh, A. Jana, H. W. Roesky, Y. Yang, H. Ye, H. Ott, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273; i) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8645; j) M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1614; k) D. J. Eisler, R. J. Less, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2008**, 2382.
- [6] a) C. A. Caputo, P. P. Power, *Organometallics* **2013**, *32*, 2278; b) J. D. Erickson, P. Vasko, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 5785; c) Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461; d) A. D. Phillips, S.

- Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7520; e) B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, F. Lips, H. M. Tuononen, R. H. Herber, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10134; f) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3660.
- [7] a) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 147; b) T. Gans-Eigler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888; c) S. Krupski, R. Pöttgen, I. Schellenberg, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 173; d) S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367.
- [8] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261; b) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895; c) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275; d) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286; e) M. F. Lappert, P. P. Power, M. J. Slade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 369; f) P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 829; g) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268; h) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317; i) Peter J. Davidson, Michael F. Lappert, and Ronald Pearce; j) T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639; k) Peter J. Davidson, Michael F. Lappert, and Ronald Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209.
- [9] a) J. Liu, Z. Han, X. Wang, Z. Wang, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15346; b) D. Paul, F. Heins, S. Krupski, A. Hepp, C. G. Daniliuc, K. Klahr, J. Neugebauer, F. Glorius, F. E. Hahn, *Organometallics* **2017**, *36*, 1001; c) C. Müller, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4637; d) A. V. Zabula, A. Y. Rogachev, R. West, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16652; e) T. Janes, P. Zatsepin, D. Song, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3090; f) L. Broeckert, J. Turek, R. Olejník, A. Růžička, M. Biesemans, P. Geerlings, R. Willem, F. de Proft, *Organometallics* **2013**, *32*, 2121.
- [10] "Bis[bis(trimethylsilyl)amino]tin(II)", zu finden unter <https://www.abcr.de/shop/de/Bis-bis-trimethylsilyl-amino-tin-II.html/>, **2017**.
- [11] a) Michael Denk, Robert Lennon, Randy Hayashi, Robert West, Alexander V. Belyakov, Hans P. Verne, Arne Haaland, Matthias Wagner, and Nils Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691; b) L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444.
- [12] a) W. A. Hermann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485; b) O. Köhl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2215; c) A. C. Tomasik, N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2122.
- [13] a) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888; b) T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162.
- [14] J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, F. E. Hahn, D. Heitmann, R. Fröhlich, S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2008**, 6055.
- [15] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070.
- [16] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
- [17] a) A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1000; b) M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2007**, 2770; c) S. L. Choong, C. Schenk, A. Stasch, D. Dange, C. Jones, *Chem.*

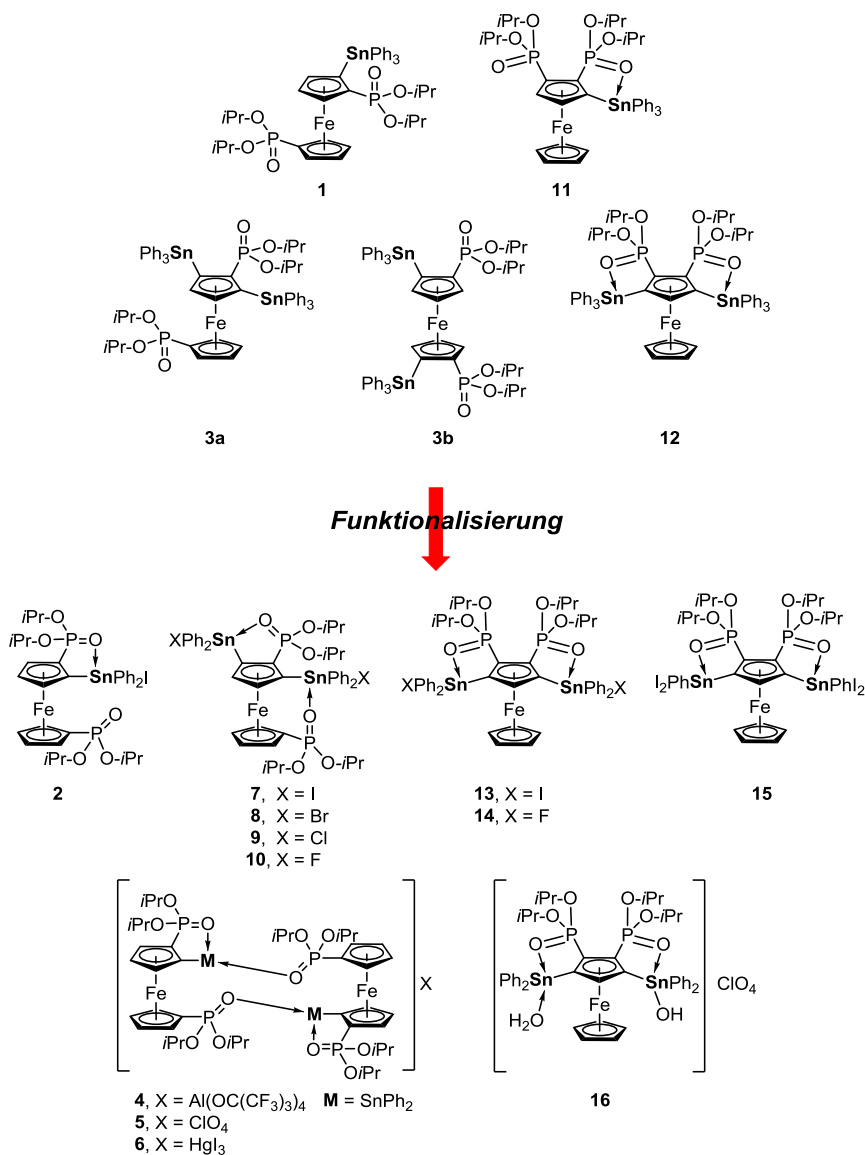
- Commun.* **2012**, *48*, 2504; d) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Usón, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2002**, *21*, 5216; e) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628; f) J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, E. C. Y. Tam, *Dalton Trans.* **2007**, 3360; g) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7249; h) K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14207; i) A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563; j) X. Lu, H. Cheng, Y. Meng, X. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Chen, Y. Wang, G. Tan, A. Li et al., *Organometallics* **2017**, *36*, 2706; k) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5534; l) L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602; m) I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, K. Miqueu, J. Barrau, *Organometallics* **2003**, *22*, 1106; n) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 411.
- [18] M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7820.
- [19] a) S. Hoppe, H. Weichmann, K. Jurkschat, C. Schneider-Koglin, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 63; b) J. Azizian, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *303*, 397; c) C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 97; d) H. Hillgärtner, B. Schroeder, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C83-C86; e) E. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 759.
- [20] a) K. Jacob, N. Seidel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *6*, 574; b) F. Voigt, K. Jacob, N. Seidel, A. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 666; c) K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 197; d) P. Hitchcock, D. L. Hughes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. S. de Souza, *Chem. Commun.* **1996**, 1985; e) N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, M. Fontani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 145; f) N. Seidel, K. Jacob, A. A. H. van der Zeijden, H. Menge, K. Merzweiler, C. Wagner, *Organometallics* **2000**, *19*, 1438.
- [21] J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pöttgen, M. Maier, R. F. Winter, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1187.
- [22] F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Köppe, C. E. Anson, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1173.
- [23] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2331.
- [24] a) B. N. Williams, W. Huang, K. L. Miller, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11493; b) K. L. Miller, B. N. Williams, D. Benitez, C. T. Carver, K. R. Ogilby, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 342; c) W. Huang, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10410; d) C. T. Carver, M. J. Monreal, P. L. Diaconescu, *Organometallics* **2008**, *27*, 363.
- [25] J. Niemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9499.
- [26] a) J. Martínez, M. Mariño, M. Caamaño, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, M. López-Torres, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *740*, 92; b) W. H. Mahmoud, N. F. Mahmoud, G. G. Mohamed, *Appl. Organometal. Chem. (Applied Organometallic Chemistry)* **2017**, *145*, e3858; c) S. V. Baryshnikova, E. V. Bellan, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *69*, 94; d) R. A. Arthurs, M.

- Ismail, C. C. Prior, V. S. Oganessian, P. N. Horton, S. J. Coles, C. J. Richards, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3065.
- [27] B. Delavaux-Nicot, Y. Guari, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C87-C89.
- [28] P. F. Salas, C. Herrmann, J. F. Cawthray, C. Nimphius, A. Kenkel, J. Chen, C. de Kock, P. J. Smith, B. O. Patrick, M. J. Adam et al., *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1596.
- [29] a) B. J. Wakefield, *The chemistry of organolithium compounds*, Pergamon Press, Oxford [Oxfordshire], New York [N.Y.], **1976**, ©1974; b) K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön, B. Elvers, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [30] a) C. Vidal, J. García-Álvarez, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16145; b) D. A. Cogan, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 268; c) J. L. Rutherford, D. Hoffmann, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 264.
- [31] J. S. Dickstein, M. C. Kozlowski, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1166.
- [32] a) V. Pace, L. Castoldi, P. Hoyos, J. V. Sinisterra, M. Pregolato, J. M. Sánchez-Montero, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2670; b) A. W. Patterson, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7110.
- [33] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8187.
- [34] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302.
- [35] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019.
- [36] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [37] B. Wrackmeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, *28*, 309.
- [38] a) S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069; b) G. K. Friestad, A. K. Mathies, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2541; c) K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2874.
- [39] D. Ferraris, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9581.
- [40] a) D. Compère, C. Marazano, B. C. Das, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4528; b) T. Itoh, M. Miyazaki, H. Fukuoka, K. Nagata, A. Ohsawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1295; c) N. S. Josephsohn, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3734; d) L. F. Tietze, N. Rackelmann, I. Müller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2722.
- [41] M. Henum, H. Fliegl, L.-L. Gundersen, O. Eisenstein, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2514.
- [42] M. Wagner, K. Drogorov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839.
- [43] R. Jambor, B. Kašná, S. G. Koller, C. Strohmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 902.
- [44] P. Haquette, S. Dagorne, R. Welter, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 240.
- [45] A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin, H. Schumann, M. Hummert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1471.
- [46] a) B. Bagh, G. Schatte, J. C. Green, J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7924; b) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449.
- [47] B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2247.
- [48] I. Vránová, R. Jambor, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 395.

- [49] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617.
- [50] a) K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr, **2011**; b) W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition*, 97. Aufl., CRC Press, Milton, **2016**.
- [51] T. D. H. Bugg, C. J. Winfield, *Natural Product Reports* **1998**, 513.
- [52] A. Sattler, G. Parkin, *Nature* **2010**, 463, 523.
- [53] S. Hu, T. Shima, Z. Hou, *Nature* **2014**, 512, 413.
- [54] a) M. R. Emmett, H. K. Grover, M. A. Kerr, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6634; b) N. Ishida, S. Sawano, Y. Masuda, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17502; c) T. Varea, A. Alcalde, C. López de Dicastillo, C. Ramírez de Arellano, F. P. Cossío, G. Asensio, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6327; d) T. Xu, H. M. Ko, N. A. Savage, G. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20005; e) M. Yang, L. Wang, Z.-H. He, S.-H. Wang, S.-Y. Zhang, Y.-Q. Tu, F.-M. Zhang, *Org. Lett.* **2012**, 14, 5114.

5 Zusammenfassung

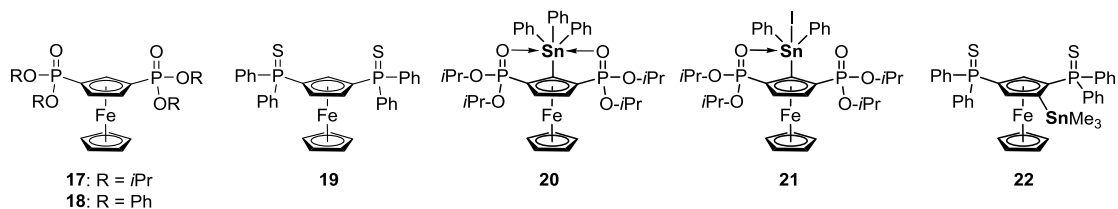
Das erste Kapitel dieser Arbeit beinhaltet die Synthese und Charakterisierung von 1,1'- und 1,2-disubstituierten Ferrocenylphosphonsäureestern und ihren Organozinnerivaten (**1-16**).



Schema 1: Übersicht der in Kapitel 1 vorgestellten ferrocenbasierten Organozinn(IV)-Verbindungen.

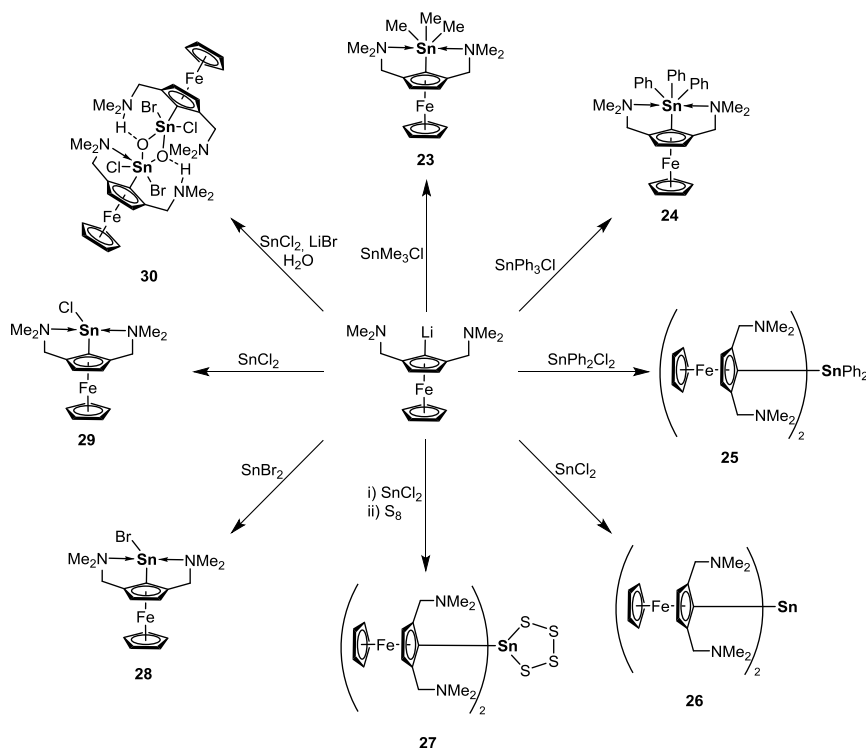
Zudem wurden entsprechende Triorganozinnhalogenide dargestellt und zur Synthese von ferrocenbasierten Triorganostannyliumsalzen verwendet (Schema 1). Hervorgehoben seien an dieser Stelle die Verbindungen **12-16**, welche seltene Beispiele darstellen, in denen das Ferrocen-Grundgerüst 1,2,3,4-tetrasubstituiert vorliegt.

Im zweiten Kapitel werden die Synthese und Reaktivität von 1,3-disubstituierten Ferrocenen und deren Verwendung als potentiell intramolekular koordinierende Zangenproliganden vorgestellt. Es wurde ein Zugang zu ferrocenbasierten strukturellen Analoga der im Arbeitskreis JURKSCHAT verwendeten Proliganden des Typs 1,3-[P(O)(OR)₂]₂-5-*t*Bu-C₆H₂ entwickelt und die entsprechenden Zinnverbindungen **20-22** isoliert (Schema 2).



Schema 2: Übersicht 1,3-disubstituierter Ferrocenyldiphosphonsäureester und analoger Zinnderivate.

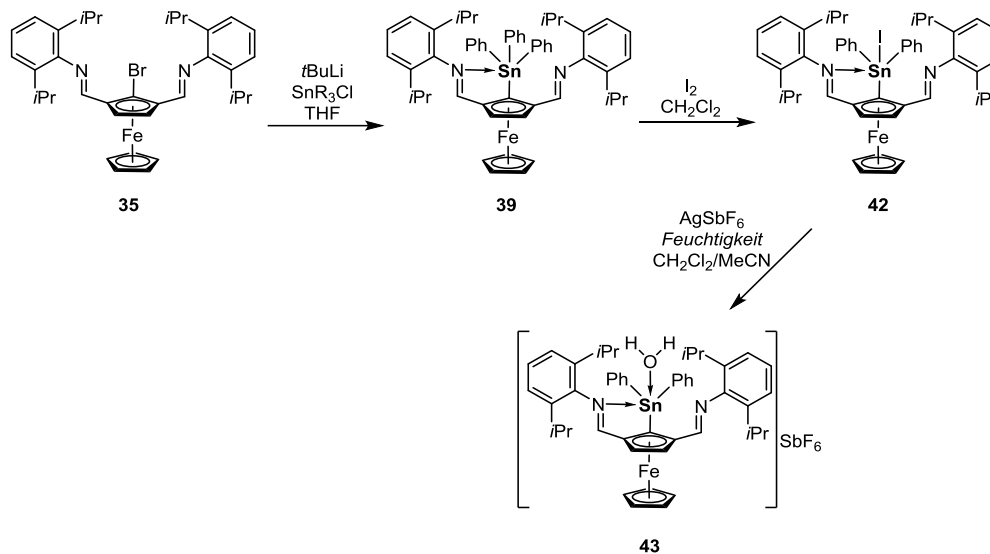
Des Weiteren wurde der literaturbekannte, N,C,N-koordinierenden „Butler“-Proligand zur Synthese von neuartigen Organozinn(II)- und zinn(IV)-Verbindungen (**23-30**) genutzt (Schema 3).



Schema 3: Aufführung isolierter [2,5-bis(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-substituierter Zinnverbindungen.

Die gezeigten Organozinn(II)halogenide **28** und **29** stellen seltene Beispiele niedervalenter ferrocenbasierter Organoelementverbindungen der XIV. Gruppe dar und sind überdies die ersten Vertreter des Strukturmotivs *Fc*Sn(II)*X* (*Fc* = Ferrocen, *X* = Halogen).

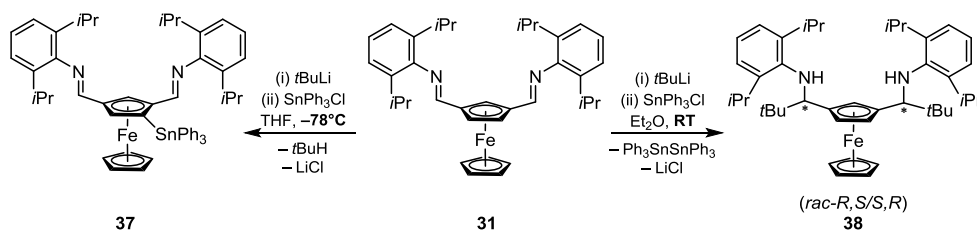
Ebenfalls vorgestellt werden ferrocenyldiiminbasierte Zangenproliganden (**31**, **35**) und dessen Organozinnderivate **39**, **42** und **43** (Schema 4 und 5).



Schema 4: Vorgestellte Synthese eines Zangenligand-stabilisierten Organozinnsalzes.

Bemerkenswert an den Organozinnderivaten ist, dass nur jeweils eines der beiden Stickstoffatome an das Zinnatom koordiniert.

Die Reaktivität von **31** gegenüber *t*-Butyllithium ist temperaturabhängig. Bei tiefer Temperatur erfolgt Lithiierung in 5-Position (kinetische Kontrolle) und man erhält nach Abfangen mit SnPh_3Cl die Organozinnverbindung **37**. Bei Raumtemperatur wird dagegen Carbolithiierung beobachtet (thermodynamische Kontrolle).

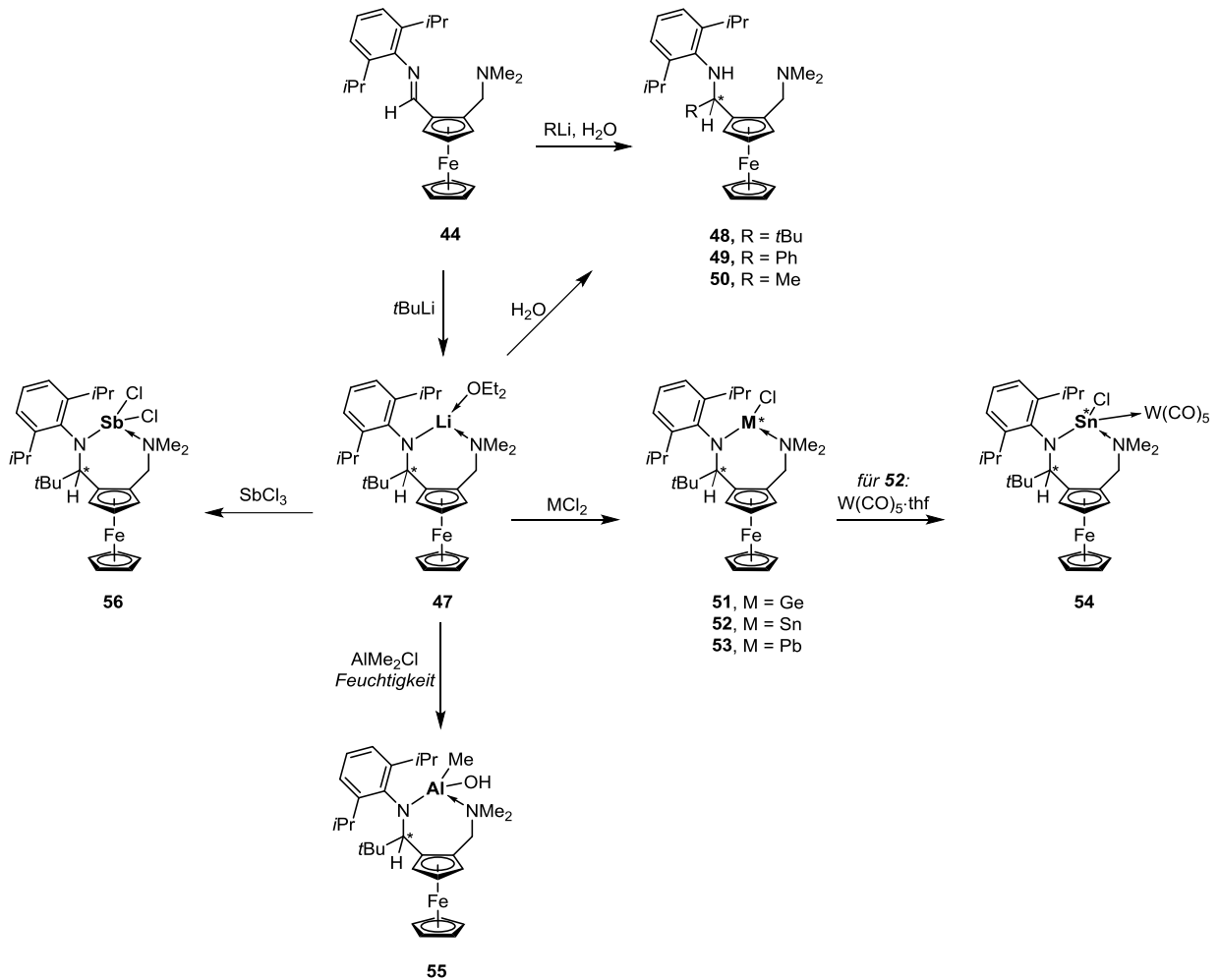


Schema 5: Reaktivität des Diiminoferrocens **31**.

Die Carbolithiierung des Aldimin- α -Kohlenstoffatoms verläuft in diesem Fall diastereoselektiv unter Bildung des Enantiomerpaars *R,S*-**38**/*S,R*-**38**.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit stellt verschiedene Aspekte der Chemie des Ferrocenylaminoimins **44** vor. So liefert seine Umsetzung mit *t*-Butyllithium das

korrespondierende Lithiumamid **47**, welches nach hydrolytischer Aufarbeitung zum Ferrocenyldiamin **48** reagiert (Schema 6). Analog zur Bildung von **38** verläuft die Reaktion des Lithiumorganyls diastereoselektiv.

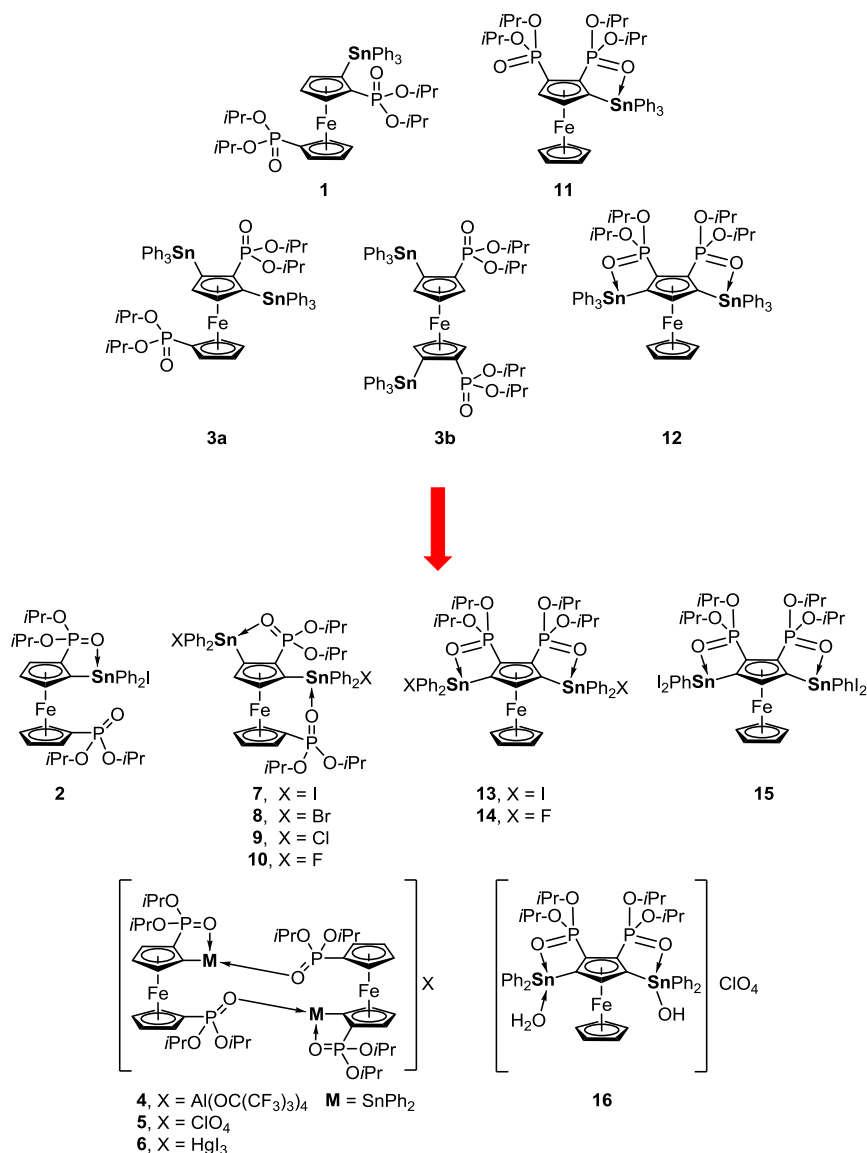


Schema 6: Übersicht der in Kapitel 3 vorgestellten Elementverbindungen.

Die Reaktion der Lithiumverbindung **47** mit Elementchloriden liefert eine Vielzahl von Amidoelementferrocenen. Von besonderem Interesse sind hierbei die niedervalenten Verbindungen **51-54**.

6 Abstract

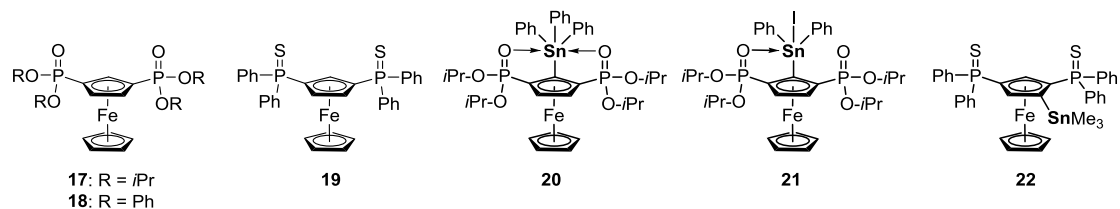
The first chapter of this thesis contains the synthesis and characterisation of 1,1'- and 1,2-disubstituted ferrocenylphosphonates and their organotin derivatives (**1-16**).



Scheme 1. Overview of the synthesised ferrocene-based organotin(IV) compounds.

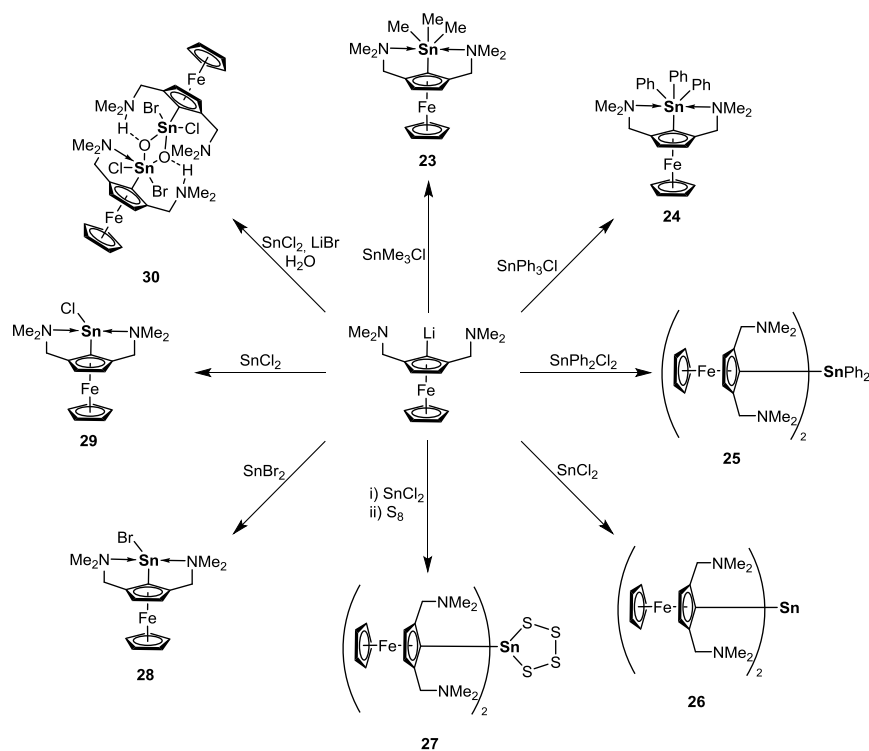
In addition, the corresponding triorganotin halides were prepared and used as precursors for the preparation of ferrocene-based triorganostannylum salts (Scheme 1). Most importantly, a straightforward and high-yield synthesis of 1,2,3,4-tetrasubstituted ferrocenes **12-16** was achieved by stepwise metalation of ferrocene followed by reaction of the corresponding electrophiles.

In chapter two the preparation and reactivity of 1,3-disubstituted ferrocenes and their application as potentially intramolecularly coordinating pincer-type proligands is presented. These represent ferrocene-based analogs of the aryl-backboned pincer-type proligands of the type 1,3-[P(O)(OR)₂]₂-5-*t*Bu-C₆H₂ developed by the JURKSCHAT group. The corresponding organotin derivatives **20-22** are reported (Scheme 2).



Scheme 2. 1,3-disubstituted ferrocenylbisphosphonates and related organotin derivatives.

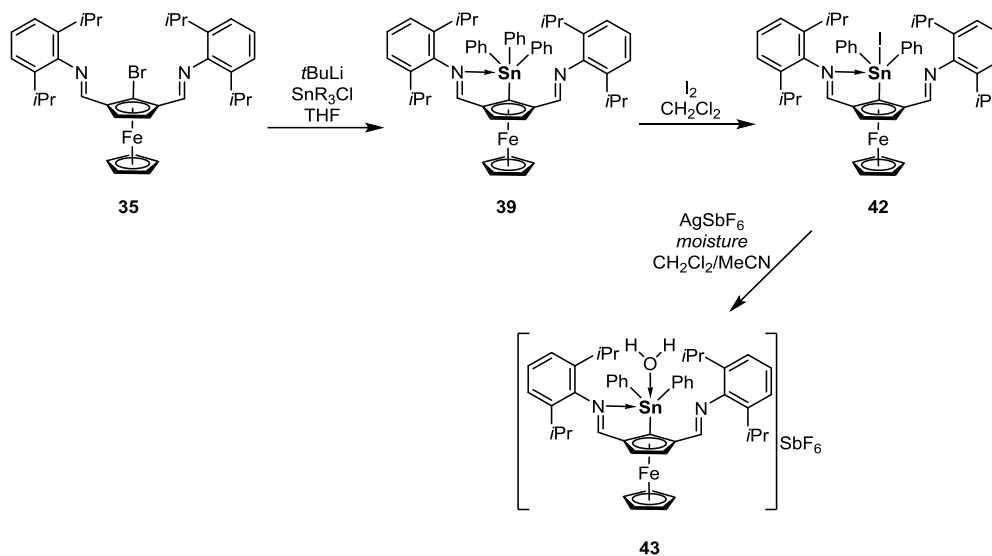
Besides, the literature-known N,C,N-coordinating „Butler“-proligand was exploited for the synthesis of novel organotin(II)- and tin(IV) derivatives (**23-30**) (Scheme 3).



Scheme 3. Isolated [2,5-bis(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-substituted tin compounds.

The tin(II) halides **28** and **29** are rare examples of subvalent ferrocene-backboned group XIV organoelement compounds. Most remarkably, they are the first examples of the type *FcSn(II)X* (*Fc* = ferrocene, *X* = halide).

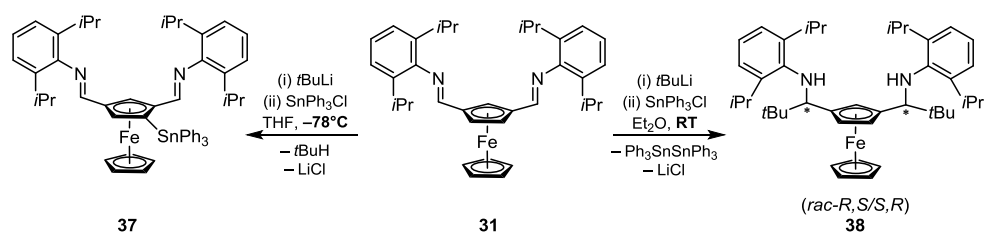
The ferrocenealdimine-based pincer-type proligands (**31**, **35**) and their organotin derivatives **39**, **42** and **43** are presented as well (Scheme 4 and 5).



Scheme 4. Synthesis of a bisaldiminato-supported ferrocenylstannylium salt.

Notably, in the tin derivatives shown above only one out of the two nitrogen atoms coordinates the tin centre.

The reactivity of **31** towards *t*-butyllithium is temperature dependent. At low temperature, lithiation takes place at the 5-position (kinetic control) which, after subsequent addition of SnPh_3Cl , gives compound **37**. At room temperature, carbolithiation is observed (thermodynamic control).

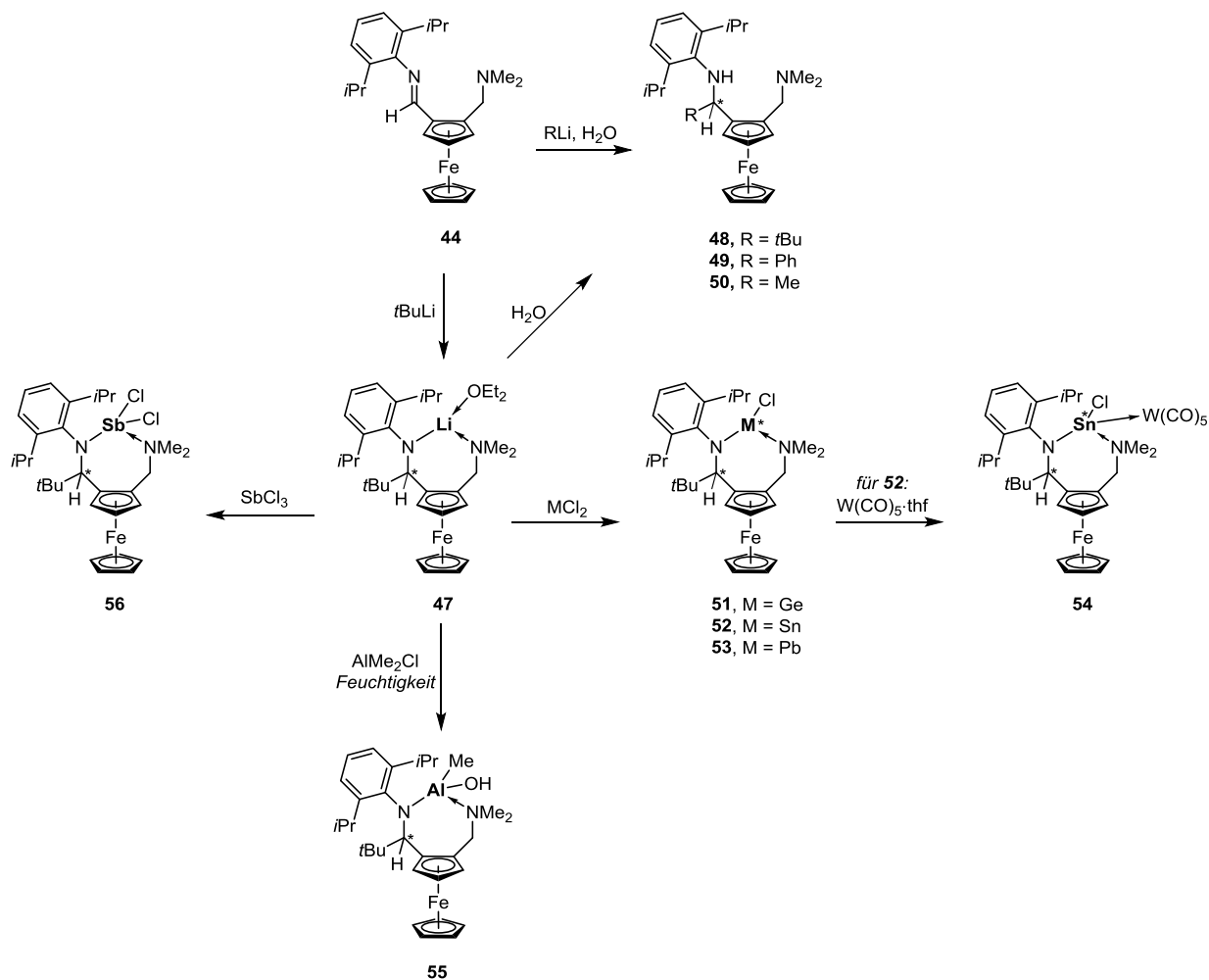


Scheme 5. Reactivity of the diiminoferrocene **31**.

The carbolithiation of the aldimine- α -carbon centre proceeds in this case in a diastereoselective manner under formation of the enantiomeric pair *R,S*-**38**/*S,R*-**38**.

The last chapter reports different aspects of the chemistry of the ferrocenylaminoimines **44**. Thus, the reaction of **44** with *t*-butyllithium gives the corresponding lithium amide **47**.

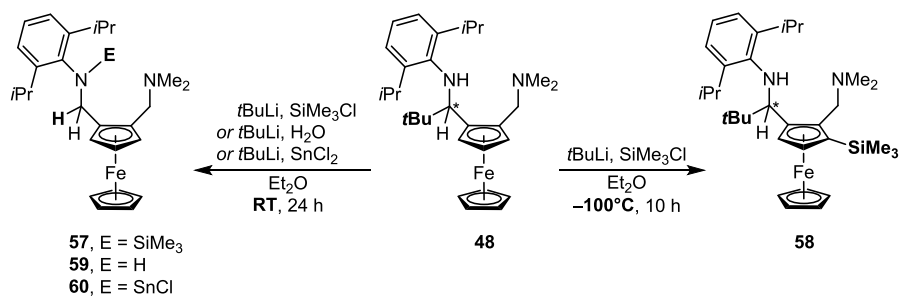
Hydrolysis of the latter gives the ferrocenyldiamine **48** (Scheme 6). In analogy to the formation of compound **38** the reactions of the lithium organyls proceed diastereoselectively.



Scheme 6. Overview of the element compounds presented in Chapter 3.

The reactions of the lithium amide **47** with element chlorides provide the corresponding element amides. Of special interest are the low-valent compounds **51-54**.

Most remarkably is the reactivity of compound **48** towards *t*-butyllithium (Scheme 7).

*thermodynamic control**kinetic control*

Scheme 7. Reactivity of the diamine **48** at variable temperatures.

At low temperature, the metalation at the substituted Cp ring takes place under kinetic control. However, a rather unusual C–C bond cleavage combined with lithiation of the NH-function is observed at room temperature. So far, there is no straightforward explanation for this observation.

7 Anhang

7.1 Angaben zur Strukturbestimmung

Die Intensitätsdaten wurden auf einem XcaliburS CCD Diffraktometer (Oxford Diffraction) bzw. auf einem APEX-II CCD Diffraktometer (Bruker Corporation) jeweils mit Mo-K α -Strahlung (0.7107 Å) bei 173 K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter inertem Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXTL^[1] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in SHELXL-2014/7^[2] oder OLEX2^[3] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die C-H-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Die Elipsoidenplots wurden mit ORTEP III erstellt.^[4] *Ball-and-Stick*-Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND 3.0 erstellt.^[5]

In Verbindung **1** sind die Kohlenstoffatome der *iso*-Propoxy-Gruppen C11, C12, C13 und C21, C22, C23 fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50). Die Kohlenstoffatome C11, C12 und C13 in Verbindung **3a** sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 55:45). In Verbindung **4** sind die Kohlenstoffatome des Phenylrings C31 bis C36 fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50). Die Kohlenstoffatome C12 und C13 in Verbindung **7** sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 70:30). In Verbindung **8**·2(CH₃)CO wurden die nicht-koordinierenden Solvatmoleküle mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6] Die Kohlenstoffatome C11, C12, C13 und C14, C15, C16 in Verbindung **8**·2(CH₃)CO sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50). In Verbindung **9**·2(CH₃)₂CO wurden die nicht-koordinierenden Solvatmoleküle mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6] Die Kohlenstoffatome C14, C15, C16 und C21, C22, C23 in Verbindung **9**·2(CH₃)₂CO sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 55:45). Die Kohlenstoffatome C24, C25 und C26 in Verbindung **10** sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 60:40). In Verbindung **15**·CHCl₃ wurde das nicht-koordinierende Chloroform-Molekül mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6] Die Atome O6, C24, C25 und C26 in Verbindung **16** sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50). Die kurzen Abstände zwischen dem

Perchlorat-Anion und den Sauerstoffatomen O7 und O8 sind auf Wasserstoffbindungen zurückzuführen. Bedingt durch die hohe Elektronendichte der benachbarten Schweratome misslang jedoch die Lokalisierung der entsprechenden Wasserstoffatome.

In Verbindung **20** wurde die *iso*-Propylgruppe an O6 mit dem ISOR-Restraint belegt. Eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome C24 und C25 über zwei Positionen ist nicht möglich, da die resultierende Lösung nicht konvergiert. Eine Messung bei 100 K führte zu keinem besseren Ergebnis. Die Strukturlösung von Verbindung **28** erfolgte als Zwei-Komponenten-Inversions-Zwilling (BASF 0.07670). Eine Fehlordnung des Cyclopentadienylring C26 bis C30 wurde untersucht, führte aber zu weiteren Fehlordnungen und einer nicht-konvergierenden Strukturlösung. Daher wurden diese Atome mit dem ISOR-Restraint belegt. Ebenso wurden das Kohlenstoffatom C10 und das Sauerstoffatom O1L mit dem ISOR-Restraint belegt. Die Ellipsoidenformen der Kohlenstoffatome C1L und C3L bzw. C2L und C4L wurden durch den EADP-Constraint einander angenähert. In Verbindung **29** sind die Kohlenstoffatome C6 bis C10 fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50).

In Verbindung **37** sind die Kohlenstoffatome C43 und C44 fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 50:50). In Verbindung **38**·Et₂O wurde das nicht-koordinierende Diethylether-Molekül mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6] In Verbindung **39**·C₆H₁₄ wurde das *iso*-Hexan-Molekül mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6] Die Atome N21, C21, C37, C38 und C39 in Verbindung **41** sind fehlgeordnet und auf zwei Positionen aufgespalten (Besetzungsverhältnis 55:45). In Verbindung **43** ist der kurze Abstand zwischen O1 und N17 auf eine Wasserstoffbindung zurückzuführen. Bedingt durch die hohe Elektronendichte der benachbarten Schweratome misslang jedoch die Lokalisierung der entsprechenden Wasserstoffatome an O1. Die Fluoratome F1 bis F6 wurden mit dem ISOR-Restraint belegt. In den Verbindungen **51**·Et₂O, **52**·Et₂O und **54**·Et₂O wurde jeweils das nicht-koordinierende Diethylether-Molekül mittels *Squeeze*-Routine des Programms PLATON entfernt.^[6]

7.1.1 Literatur

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, 71, 3.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2008**, 64, 112.
- [3] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [4] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [5] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [6] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, 71, 9.

	1	2	3a
Summenformel	C ₄₀ H ₅₀ FeO ₆ P ₂ Sn	C ₃₄ H ₄₅ FeIO ₆ P ₂ Sn	C ₅₈ H ₆₂ FeO ₆ P ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	863.28	913.08	1210.24
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
a [Å]	9.3808(7)	9.1327(4)	10.3310(7)
b [Å]	9.5309(7)	14.2077(4)	13.4289(8)
c [Å]	23.7676(17)	14.3453(4)	21.5449(17)
α [°]	87.300(6)	81.665(2)	87.300(5)
β [°]	88.611(6)	79.170(3)	102.057(5)
γ [°]	75.686(6)	86.877(3)	109.873(6)
V [Å ³]	2056.6(3)	1808.18(10)	2720.0(3)
Z	2	2	2
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.394	1.677	1.478
μ [mm ⁻¹]	1.080	2.075	1.282
F(000)	888	912	1228
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.10 x 0.06	0.33 x 0.22 x 0.20	0.11 x 0.06 x 0.04
θ-Bereich [°]	2.207 bis 25.499	2.193 bis 27.496	2.162 bis 26.000
Gemessene Reflexe	13759	20719	39123
Unabhängige Reflexe / R _{int}	7286 / 0.0551	8294 / 0.0292	10685 / 0.1080
Vollständigkeit θ _{max}	95.3	100.0	99.9
GoF (F ²)	0.794	1.239	0.960
Finale R Indizes	R ₁ =0.0475 wR ₂ =0.0966	R ₁ =0.0329 wR ₂ =0.0846	R ₁ =0.0568 wR ₂ =0.1120
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0761 wR ₂ =0.1140	R ₁ =0.0425 wR ₂ =0.0872	R ₁ =0.1112 wR ₂ =0.1269
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.687 / -0.457	2.686 / -0.933	1.787 / -0.812

	3b ·2CH ₂ Cl ₂	4 ·CH ₂ Cl ₂	7
Summenformel	C ₆₀ H ₆₈ Cl ₄ FeO ₆ P ₂ Sn ₂	C ₅₁ H ₄₇ AlFeO ₁₀ P ₂ SnCl ₂	C ₄₆ H ₅₄ FeI ₂ O ₆ P ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1382.11	1838.24	1311.86
λ [Å]	173(2)	100(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [Å]	9.5650(5)	16.176(2)	20.4372(9)
b [Å]	12.1726(7)	15.6436(19)	14.6871(4)
c [Å]	13.5265(5)	27.285(3)	17.1057(6)
α [°]	80.807(4)	90	90
β [°]	79.539(4)	97.450(4)	105.358(4)
γ [°]	81.292(4)	90	90
V [Å ³]	1516.63(13)	6846.4(15)	4951.1(3)
Z	1	4	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.513	1.783	1.760
μ [mm ⁻¹]	1.330	0.865	2.646
F(000)	700	3640	2560
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.13 x 0.06	0.13 x 0.12 x 0.10	0.23 x 0.14 x 0.13
θ-Bereich [°]	2.183 bis 25.497	2.443 bis 25.500	2.278 bis 25.496
Gemessene Reflexe	12665	50640	30897
Unabhängige Reflexe / R _{int}	5647 / 0.0308	12722 / 0.0565	9214 / 0.0432
Vollständigkeit θ _{max}	99.9	99.8	99.9
GoF (F ²)	0.981	1.467	1.008
Finale R Indizes	R ₁ =0.0297 wR ₂ =0.0713	R ₁ =0.1019 wR ₂ =0.3084	R ₁ =0.0322 wR ₂ =0.0645
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0366 wR ₂ =0.0739	R ₁ =0.1399 wR ₂ =0.3407	R ₁ =0.0520 wR ₂ =0.0692
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.104 / -0.907	3.101 / -1.180	0.935 / -0.889

	8·2(CH₃)₂CO	9·2(CH₃)₂CO	10
Summenformel	C ₅₂ H ₆₆ FeBr ₂ O ₈ P ₂ Sn ₂	C ₅₂ H ₆₆ FeCl ₂ O ₈ P ₂ Sn ₂	C ₄₆ H ₅₄ FeF ₂ O ₆ P ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1334.03	1245.11	1096.06
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	23.717(2)	23.8448(8)	9.5496(2)
b [Å]	10.3992(7)	10.3445(2)	18.4159(5)
c [Å]	24.455(3)	24.2565(7)	26.4152(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	79.539(4)	111.715(4)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	5589.0(10)	5558.6(3)	4645.50(19)
Z	4	4	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.585	1.488	1.567
μ [mm ⁻¹]	2.679	1.352	1.497
F(000)	2672	2528	2208
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.08 x 0.052	0.50 x 0.13 x 0.06	0.17 x 0.13 x 0.13
θ-Bereich [°]	2.155 bis 25.499	2.481 bis 25.500	2.268 bis 25.499
Gemessene Reflexe	43162	41722	71640
Unabhängige Reflexe / R _{int}	10406 / 0.1131	10356 / 0.0328	8647 / 0.0730
Vollständigkeit θ _{max}	100.0	99.9	99.9
GoF (F ²)	0.851	1.159	1.052
Finale R Indizes	R ₁ =0.0647 wR ₂ =0.1749	R ₁ =0.0269 wR ₂ =0.0738	R ₁ =0.0307 wR ₂ =0.0683
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1125 wR ₂ =0.1993	R ₁ =0.0335 wR ₂ =0.0756	R ₁ =0.0377 wR ₂ =0.0706
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.107 / -1.099	1.000 / -0.457	1.291 / -0.461

	12	13·0.5CH₂Cl₂	15
Summenformel	C ₅₈ H ₆₄ FeO ₆ P ₂ Sn ₂	C _{46.5} H ₅₅ ClFeI ₂ O ₆ P ₂ Sn ₂	C ₃₄ H ₄₄ Cl ₃ FeI ₄ O ₆ P ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1212.26	1354.32	1517.81
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	P-1	Pna2 ₁
a [Å]	10.6822(9)	10.9975(4)	29.1694(5)
b [Å]	26.983(4)	13.9074(5)	11.5241(2)
c [Å]	37.630(4)	18.3892(7)	14.4210(2)
α [°]	90	82.351(3)	90
β [°]	90	75.233(3)	90
γ [°]	90	89.159(3)	90
V [Å ³]	10769(2)	2694.93(18)	4847.64(14)
Z	8	2	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.495	1.669	2.080
μ [mm ⁻¹]	1.295	2.481	4.134
F(000)	4928	1322	2860
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.06 x 0.04	0.11 x 0.10 x 0.08	0.31 x 0.21 x 0.11
θ-Bereich [°]	2.180 bis 27.498	2.311 bis 27.500	2.252 bis 29.000
Gemessene Reflexe	27993	42579	67433
Unabhängige Reflexe / R _{int}	11299 / 0.1408	12375 / 0.0673	12890 / 0.0412
Vollständigkeit θ _{max}	91.0	99.9	99.9
GoF (F ²)	0.821	1.020	0.855
Finale R Indizes	R ₁ =0.0796 wR ₂ =0.1536	R ₁ =0.0597 wR ₂ =0.1501	R ₁ =0.0310 wR ₂ =0.0998
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1868 wR ₂ =0.1987	R ₁ =0.1131 wR ₂ =0.1704	R ₁ =0.0326 wR ₂ =0.1014
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.896 / -0.767	1.712 / -1.299	1.828 / -1.090

	16	19	20
Summenformel	C ₄₆ H ₅₇ ClFeO ₁₂ P ₂ Sn ₂	C ₃₄ H ₂₈ FeP ₂ S ₂	C ₄₀ H ₅₀ FeO ₆ P ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1192.53	618.47	863.28
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
<i>a</i> [Å]	14.8770(19)	11.4470(11)	9.3261(2)
<i>b</i> [Å]	18.264(3)	11.7194(12)	13.2572(3)
<i>c</i> [Å]	18.7814(17)	22.057(2)	17.6048(4)
α [°]	90	90	74.962(5)
β [°]	99.497(11)	90	89.376(2)
γ [°]	90	90	71.664(2)
V [Å ³]	5033.2(12)	2959.0(5)	1989.41(8)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.574	1.388	1.441
μ [mm ⁻¹]	1.443	0.782	1.117
<i>F</i> (000)	2408	1280	888
Kristallgröße [mm]	0.14 x 0.13 x 0.04	0.23 x 0.09 x 0.07	0.20 x 0.16 x 0.11
θ -Bereich [°]	2.199 bis 27.499	2.487 bis 27.497	2.307 bis 27.500
Gemessene Reflexe	31691	19611	37654
Unabhängige Reflexe / R _{int}	11570 / 0.1142	6796 / 0.1080	9114 / 0.0357
Vollständigkeit θ_{max}	99.0	99.9	100.0
GoF (F ²)	1.058	0.960	1.532
Finale R Indizes	R ₁ =0.1141 wR ₂ =0.2622	R ₁ =0.0593 wR ₂ =0.0816	R ₁ =0.0459 wR ₂ =0.1401
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1923 wR ₂ =0.3075	R ₁ =0.1144 wR ₂ =0.0923	R ₁ =0.0536 wR ₂ =0.1437
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	3.943 / -3.725	0.555 / -0.571	3.789 / -1.135

	A·2H₂O	2·23	24
Summenformel	C ₁₆ H ₂₇ BrFeN ₂ O ₂	C ₃₄ H ₂₈ FeP ₂ S ₂	C ₃₄ H ₃₈ FeN ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	415.15	926.01	649.2
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P-1	P-1
a [Å]	9.0330(2)	9.8695(6)	9.74335(5)
b [Å]	18.4940(6)	13.7875(5)	10.1333(5)
c [Å]	10.9019(3)	15.8250(8)	16.7381(9)
α [°]	90	104.427(4)	94.674(4)
β [°]	90	94.606(4)	94.682(4)
γ [°]	90	96.632(4)	114.643(5)
V [Å ³]	1821.23(9)	2058.18(18)	1484.84(14)
Z	4	2	2
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.514	1.494	1.452
μ [mm ⁻¹]	3.030	1.920	1.354
F(000)	856	944	664
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.11 x 0.07	0.17 x 0.16 x 0.04	0.15 x 0.10 x 0.08
θ-Bereich [°]	3.219 bis 27.498	2.289 bis 28.999	2.278 bis 25.496
Gemessene Reflexe	21272	20279	20368
Unabhängige Reflexe / R _{int}	4113 / 0.0682	10951 / 0.0516	5532 / 0.0662
Vollständigkeit θ _{max}	99.8	99.9	100.0
GoF (F ²)	1.027	0.940	1.097
Finale R Indizes	R ₁ =0.0269 wR ₂ =0.0590	R ₁ =0.0442 wR ₂ =0.0643	R ₁ =0.0488 wR ₂ =0.1257
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0327 wR ₂ =0.0610	R ₁ =0.0812 wR ₂ =0.0716	R ₁ =0.0617 wR ₂ =0.1315
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.540 / -0.402	0.850 / -0.578	1.951 / -1.373

	25	26	27
Summenformel	C ₄₄ H ₅₆ Fe ₂ N ₄ Sn	C ₃₂ H ₄₆ Fe ₂ N ₄ Sn	C ₃₂ H ₄₆ Fe ₂ N ₄ S ₄ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	871.13	717.12	845.36
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Cc
<i>a</i> [Å]	15.3216(7)	16.2986(8)	12.0422(2)
<i>b</i> [Å]	12.6494(4)	12.0425(5)	15.7055(3)
<i>c</i> [Å]	21.3966(10)	16.5926(9)	19.2984(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	109.531(5)	103.433(5)	107.073(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3908.2(3)	3167.6(3)	1484.84(14)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.481	1.504	1.609
μ [mm ⁻¹]	1.401	1.713	1.799
<i>F</i> (000)	1800	1472	1728
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.20 x 0.16	0.22 x 0.08 x 0.06	0.30 x 0.24 x 0.22
θ -Bereich [°]	2.156 bis 27.500	2.313 bis 25.499	2.679 bis 28.999
Gemessene Reflexe	37163	16279	31741
Unabhängige Reflexe / R _{int}	8968 / 0.0686	5898 / 0.0336	9293 / 0.0280
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	99.9	99.8
GoF (F ²)	1.029	1.020	1.114
Finale R Indizes	R ₁ =0.0426 wR ₂ =0.0870	R ₁ =0.0278 wR ₂ =0.0584	R ₁ =0.0188 wR ₂ =0.0450
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0686 wR ₂ =0.0937	R ₁ =0.0386 wR ₂ =0.0614	R ₁ =0.0195 wR ₂ =0.0454
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.205 / -0.513	0.528 / -0.303	0.413 / -0.208

	28	29	30
Summenformel	C ₁₆ H ₂₃ FeClN ₂ Sn	C ₁₆ H ₂₃ FeClN ₂ Sn	C ₃₉ H ₅₇ Fe ₂ Cl ₂ Br ₂ O ₂ N ₄ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	497.83	453.38	845.36
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
a [Å]	9.1701(4)	9.0880(3)	14.1944(4)
b [Å]	13.6600(5)	13.6557(4)	15.3804(4)
c [Å]	31.4435(11)	31.2339(8)	20.7234(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	100.777(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3938.7(3)	3876.2(2)	4444.4(2)
Z	4	4	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.741	1.681	1.791
μ [mm ⁻¹]	4.034	2.179	3.790
F(000)	2036	1976	2371
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.09 x 0.04	0.20 x 0.18 x 0.10	0.15 x 0.14 x 0.08
θ-Bereich [°]	2.313 bis 27.500	2.334 bis 31.026	2.331 bis 27.499
Gemessene Reflexe	63841	23725	71640
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9043 / 0.0946	10715 / 0.0429	10210 / 10210
Vollständigkeit θ _{max}	99.9	99.9	99.9
GoF (F ²)	1.159	1.126	1.031
Finale R Indizes	R ₁ =0.0486 wR ₂ =0.1357	R ₁ =0.0449 wR ₂ =0.0958	R ₁ =0.0349 wR ₂ =0.0807
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0601 wR ₂ =0.1413	R ₁ =0.0550 wR ₂ =0.1000	R ₁ =0.0579 wR ₂ =0.0864
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.801 / -1.538	0.985 / -1.084	1.166 / -0.575

	31	35	37
Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ FeN ₂	C ₃₆ H ₄₃ BrFeN ₂	C ₅₄ H ₅₈ FeN ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	560.58	639.48	909.56
λ [Å]	173(2)	120(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P 2 ₁ /c	C2/c
a [Å]	10.0134(6)	12.8503(9)	16.8268(16)
b [Å]	12.4038(8)	9.3126(4)	21.004(3)
c [Å]	13.5948(11)	26.7858(17)	25.7727(11)
α [°]	108.493(6)	90	90
β [°]	106.410(6)	96.866(5)	90.821(6)
γ [°]	95.201(5)	90	90
V [Å ³]	1505.65(19)	3182.5(3)	9107.9(18)
Z	2	4	8
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.236	1.335	1.327
μ [mm ⁻¹]	0.527	1.756	0.904
$F(000)$	600	1336	3776
Kristallgröße [mm]	0.17 x 0.12 x 0.12	0.04 x 0.13 x 0.27	0.15 x 0.11 x 0.08
θ -Bereich [°]	2.507 bis 25.498	2.000 bis 28.000	2.227 bis 27.499
Gemessene Reflexe	43269	16878	41502
Unabhängige Reflexe / R_{int}	5597 / 0.1196	7887 / 0.0420	10462 / 0.0336
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	100.0	99.9
GoF (F^2)	1.129	1.031	0.983
Finale R Indizes	R ₁ =0.0673 wR ₂ =0.1449	R ₁ =0.0753 wR ₂ =0.2441	R ₁ =0.0745 wR ₂ =0.1304
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1134 wR ₂ =0.1594		R ₁ =0.1575 wR ₂ =0.1525
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.109 / -0.549	1.010 / -0.900	0.993 / -0.793

	38	39	41
Summenformel	C ₄₄ H ₆₄ FeN ₂	C ₅₇ H ₆₅ FeN ₂ Sn	C ₄₄ H ₄₉ FeN ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	676.82	952.65	780.39
λ [Å]	120(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
a [Å]	10.4869(5)	10.9110(4)	10.5238(4)
b [Å]	15.2043(10)	16.1736(5)	11.4191(5)
c [Å]	15.2153(8)	16.9012(6)	17.9049(7)
α [°]	109.295(5)	62.396(4)	98.159(4)
β [°]	100.275(4)	77.313(3)	95.789(4)
γ [°]	92.891(4)	73.914(3)	116.447(4)
V [Å ³]	2237.3(2)	2524.95(18)	1874.03(15)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.005	1.253	1.383
μ [mm ⁻¹]	0.364	0.819	1.086
$F(000)$	736	994	806
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.20 x 0.19	0.22 x 0.18 x 0.02	0.20 x 0.19 x 0.16
θ -Bereich [°]	2.307 bis 32.500	2.185 bis 29.000	2.192 bis 31.088
Gemessene Reflexe	43269	36521	25801
Unabhängige Reflexe / R_{int}	11216 / 0.0568	13406 / 0.0505	10690 / 0.0454
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	99.9	100.0
GoF (F^2)	0.995	0.967	1.046
Finale R Indizes	R ₁ =0.0647 wR ₂ =0.1472	R ₁ =0.0382 wR ₂ =0.0798	R ₁ =0.0413 wR ₂ =0.0993
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1233 wR ₂ =0.1686	R ₁ =0.0595 wR ₂ =0.0852	R ₁ =0.0522 wR ₂ =0.1074
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.328 / -0.437	0.482 / -0.461	1.526 / -1.378

	42	43	44
Summenformel	C ₄₈ H ₅₃ FeIN ₂ Sn	C ₄₈ H ₅₅ FeN ₂ SnSbF ₆	C ₂₆ H ₃₄ FeN ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	959.36	1086.23	430.40
λ [Å]	173(2)	173(2)	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Cc	P2 ₁ /n
a [Å]	11.4540(4)	10.1014(4)	11.7372(5)
b [Å]	15.8863(5)	29.7050(10)	13.9411(5)
c [Å]	23.9876(10)	16.1920(7)	14.5905(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.182(4)	106.154(4)	106.070(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4330.6(3)	4666.8(3)	2294.14(16)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.471	1.546	1.246
μ [mm ⁻¹]	1.658	1.473	0.671
$F(000)$	1936	2184	920
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.17 x 0.15	0.20 x 0.15 x 0.12	0.25 x 0.24 x 0.23
θ -Bereich [°]	2.203 bis 28.999	2.208 bis 28.999	2.323 bis 29.000
Gemessene Reflexe	28829	39576	33366
Unabhängige Reflexe / R_{int}	11522 / 0.0533	12405 / 0.1209	6087 / 0.0377
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	100.0	99.9
GoF (F^2)	1.034	1.033	1.113
Finale R Indizes	R ₁ =0.0514 wR ₂ =0.0953	R ₁ =0.0485 wR ₂ =0.1337	R ₁ =0.0357 wR ₂ =0.0963
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0824 wR ₂ =0.1055	R ₁ =0.0752 wR ₂ =0.1881	R ₁ =0.0459 wR ₂ =0.1001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.993 / -1.831	2.671 / -2.834	0.912 / -0.459

	46	47	48
Summenformel	C ₄₂ H ₅₉ FeN ₄	C ₁₀₂ H ₁₅₉ Fe ₃ Li ₃ N ₆ O ₃	C ₃₀ H ₄₄ FeN ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	675.78	1705.71	488.52
λ [Å]	123.15	173(2)	100(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P12 ₁ 1	P-1	P-1
a [Å]	9.7358(5)	10.0365(9)	10.0203(6)
b [Å]	19.3814(9)	18.8234(16)	10.7613(6)
c [Å]	10.6555(6)	27.083(3)	13.9513(7)
α [°]	90	102.395(8)	89.492(4)
β [°]	106.834(6)	99.235(8)	106.070(4)
γ [°]	90	99.235(8)	70.547(5)
V [Å ³]	1924.47(18)	4876.5(8)	1329.80(13)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.166	1.162	1.220
μ [mm ⁻¹]	0.425	0.491	0.587
$F(000)$	730	1848	528
Kristallgröße [mm]	0.19 x 0.10 x 0.07	0.18 x 0.14 x 0.09	0.09 x 0.06 x 0.05
θ -Bereich [°]	2.186 bis 32.601	2.078 bis 28.992	2.285 bis 32.576
Gemessene Reflexe	18979	38378	17207
Unabhängige Reflexe / R_{int}	11086 / 0.0488	21773 / 0.1205	8711 / 0.0268
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	99.6	100.0
GoF (F^2)	1.011	0.879	1.019
Finale R Indizes	R ₁ =0.0608 wR ₂ =0.1014	R ₁ =0.0943 wR ₂ =0.1742	R ₁ =0.0441 wR ₂ =0.0996
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.1004 wR ₂ =0.1163	R ₁ =0.2858 wR ₂ =0.2353	R ₁ =0.0996 wR ₂ =0.1083
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.385 / -0.497	0.898 / -0.595	0.974 / -0.422

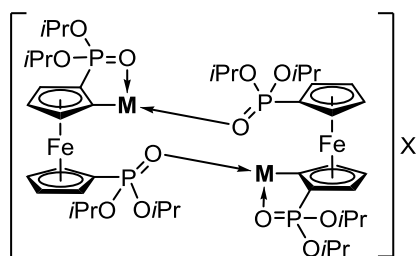
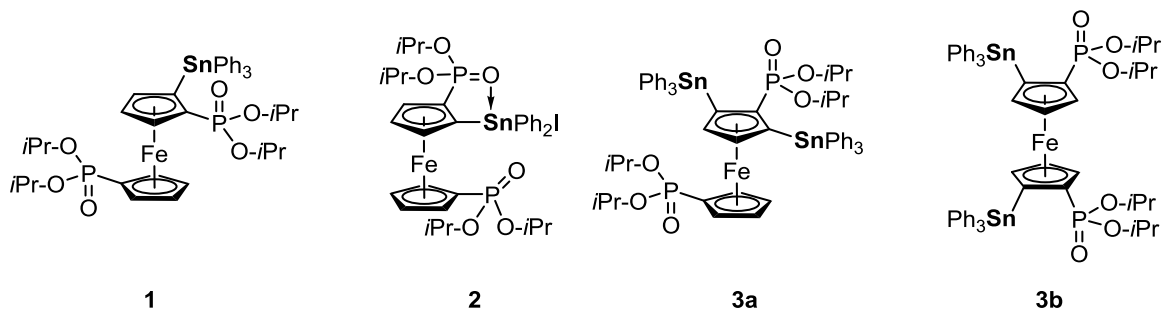
	49	51	52
Summenformel	C ₃₂ H ₄₀ FeN ₂	C ₃₀ H ₄₃ ClFeGeN ₂	C ₃₀ H ₄₃ ClFeSnN ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	508.51	595.55	641.65
λ [Å]	173(2)	173(2)	123.15
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P12 ₁ /c1	P12 ₁ /c1
a [Å]	9.8156(10)	18.3620(8)	18.4178(5)
b [Å]	10.3280(14)	9.8075(3)	9.8125(2)
c [Å]	14.7212(19)	18.1598(7)	18.3245(4)
α [°]	97.148(11)	90	90
β [°]	91.452(9)	109.060(5)	110.043(3)
γ [°]	91.452(9)	90	90
V [Å ³]	1395.7(3)	3091.0(2)	3111.10(14)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.210	1.280	1.370
μ [mm ⁻¹]	0.562	1.548	1.374
$F(000)$	544	1248	1320
Kristallgröße [mm]	0.09 x 0.09 x 0.08	0.18 x 0.17 x 0.04	0.23 x 0.18 x 0.16
θ -Bereich [°]	2.201 bis 32.505	2.278 bis 32.633	2.253 bis 32.231
Gemessene Reflexe	34696	29137	37793
Unabhängige Reflexe / R_{int}	9372 / 0.0467	10264 / 0.0475	10148 / 0.0383
Vollständigkeit θ_{max}	100.0	100.0	100.0
GoF (F^2)	1.042	1.006	1.032
Finale R Indizes	R ₁ =0.0464 wR ₂ =0.0915	R ₁ =0.0468 wR ₂ =0.0921	R ₁ =0.0301 wR ₂ =0.0634
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0684 wR ₂ =0.0992	R ₁ =0.0780 wR ₂ =0.1014	R ₁ =0.0420 wR ₂ =0.0670
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.388 / -0.286	0.963 / -0.381	0.618 / -0.326

	54	55	56
Summenformel	C ₃₅ H ₄₃ ClFeN ₂ O ₅ SnW	C ₃₁ H ₄₆ AlFeN ₂ O	C ₃₀ H ₄₃ Cl ₂ FeN ₂ Sb
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	965.55	545.53	680.16
λ [Å]	123.15	123.15	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P12 ₁ 1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	12.4843(5)	10.0734(6)	10.0639(3)
<i>b</i> [Å]	11.1967(4)	16.1621(8)	18.0046(5)
<i>c</i> [Å]	15.2173(5)	18.2327(12)	16.5853(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	107.349(4)	90	96.329(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2030.34(14)	2968.4(3)	2986.88(14)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.579	1.221	1.513
μ [mm ⁻¹]	3.892	0.563	1.591
<i>F</i> (000)	948	1172	1392
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.09 x 0.08	0.09 × 0.07 × 0.05	0.33 x 0.22 x 0.22
θ -Bereich [°]	2.297 bis 25.498	4.468 bis 65.100	2.718 bis 29.499
Gemessene Reflexe	13849	18575	26413
Unabhängige Reflexe / R _{int}	6582 / 0.0315	9705 / 0.0443	8306 / 0.0443
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	100.0	99.9
GoF (F ²)	1.060	1.036	1.050
Finale R Indizes	R ₁ =0.0411 wR ₂ =0.1119	R ₁ =0.0577 wR ₂ =0.1041	R ₁ =0.0310 wR ₂ =0.0600
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.0435 wR ₂ =0.1136	R ₁ =0.0915 wR ₂ =0.1178	R ₁ =0.0461 wR ₂ =0.0638
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.126 / -1.176	0.400 / -0.310	0.686 / -0.434

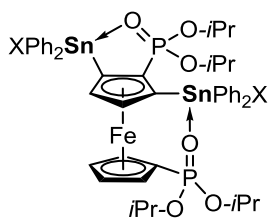
	58	60
Summenformel	C ₃₃ H ₅₂ FeN ₂ Si	C ₂₆ H ₃₅ ClFeN ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	560.70	585.55
λ [Å]	123.15	173(2)
T [K]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1
a [Å]	10.4572(19)	10.1402(18)
b [Å]	18.300(3)	11.5150(19)
c [Å]	16.491(2)	11.862(2)
α [°]	90	68.334(6)
β [°]	96.175(13)	89.332(7)
γ [°]	90	76.616(6)
V [Å ³]	3137.6(9)	1248.1(4)
Z	4	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.187	1.558
μ [mm ⁻¹]	0.542	1.705
$F(000)$	1216	596
Kristallgröße [mm]	0.14 x 0.12 x 0.04	0.12 x 0.10 x 0.09
θ -Bereich [°]	2.430 bis 28.983	2.481 bis 27.513
Gemessene Reflexe	16996	5154
Unabhängige Reflexe / R_{int}	7299 / 0.1498	3807 / 0.0641
Vollständigkeit θ_{max}	99.9	75.7
GoF (F^2)	0.898	1.039
Finale R Indizes	R ₁ =0.0952 wR ₂ =0.1695	R ₁ =0.0629 wR ₂ =0.1523
R Indizes (Alle Daten)	R ₁ =0.2798 wR ₂ =0.2218	R ₁ =0.1081 wR ₂ =0.2058
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.855 / -0.456	1.414 / -1.249

7.2 Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen

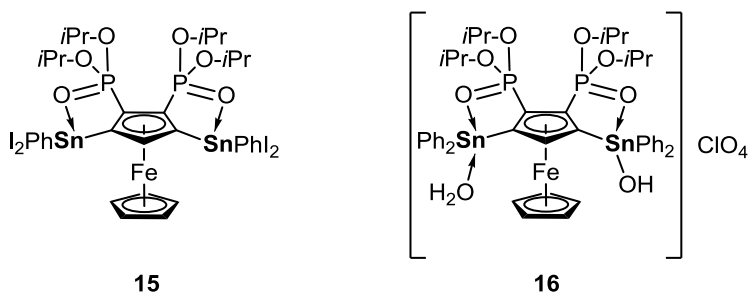
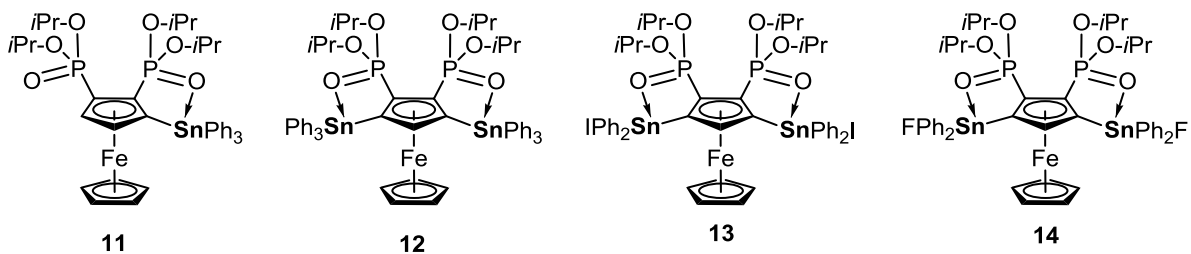
Kapitel 1



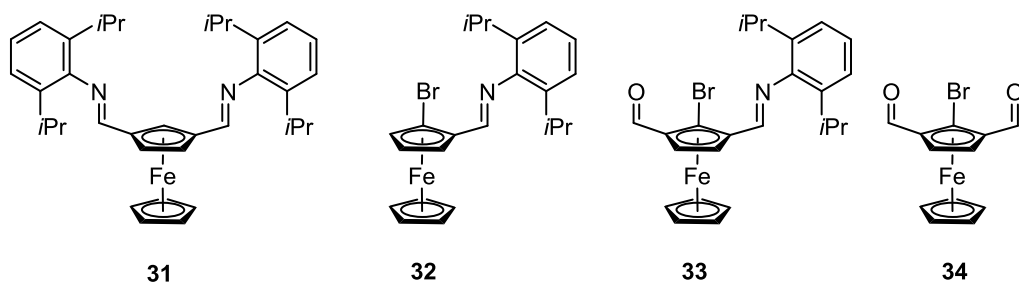
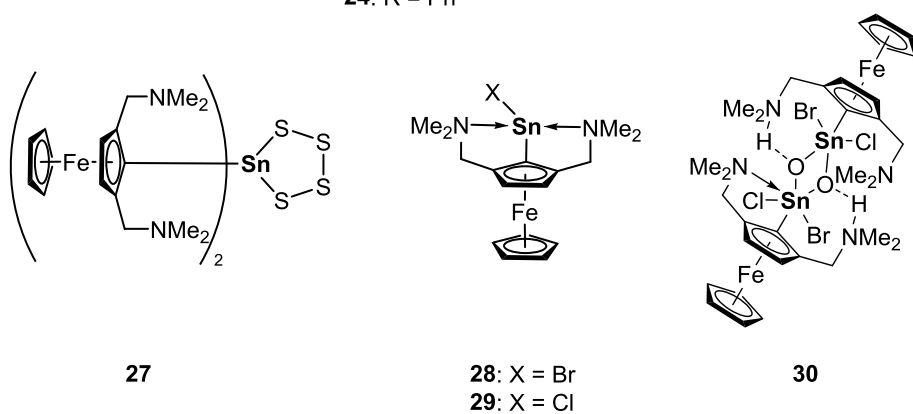
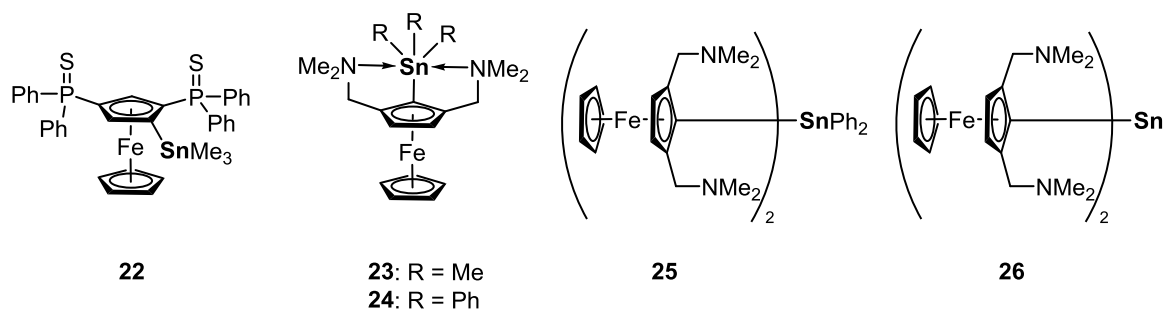
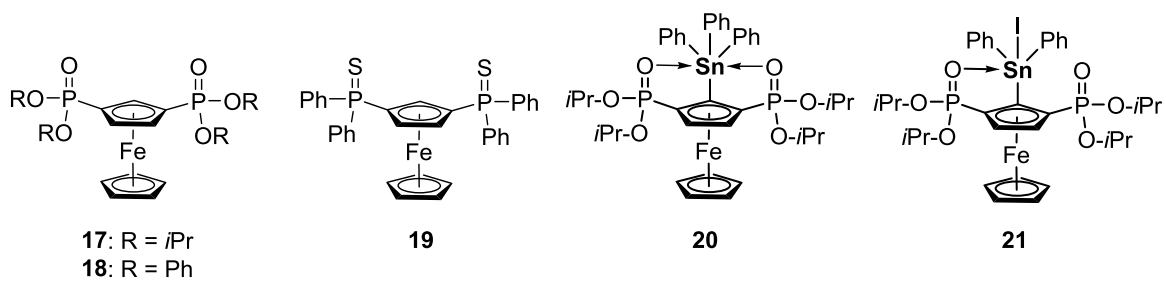
- 4**, X = Al(OC(CF₃)₃)₄ **M** = SnPh₂
5, X = ClO₄
6, X = HgI₃

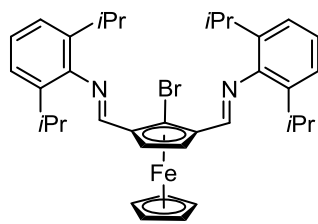


- 7**, X = I
8, X = Br
9, X = Cl
10, X = F

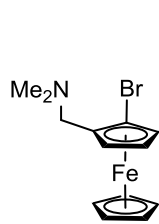


Kapitel 2

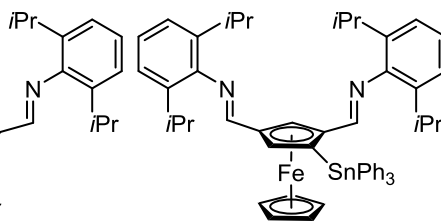




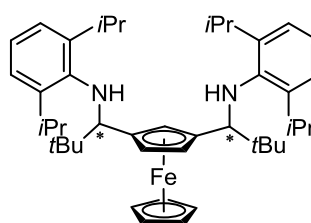
35



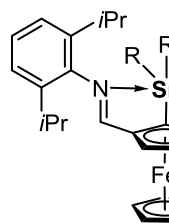
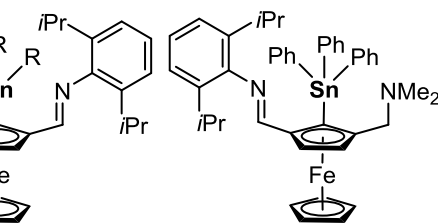
36



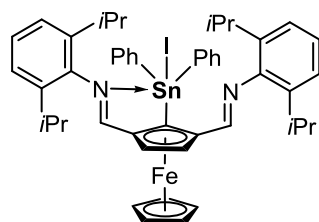
37



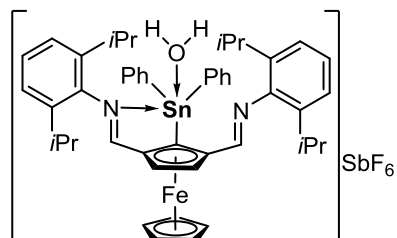
38

39: R = Ph
40: R = Me

41

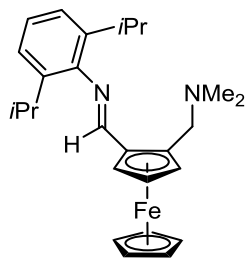


42

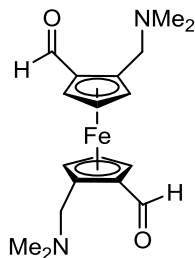


43

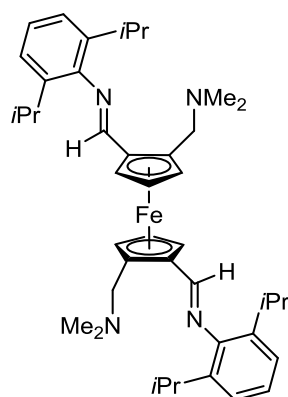
Kapitel 3



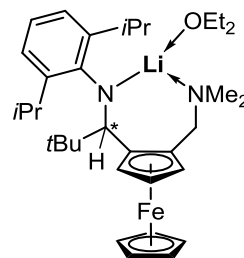
44



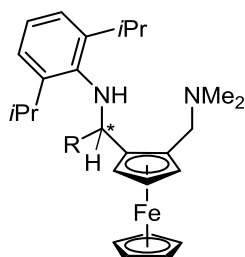
45



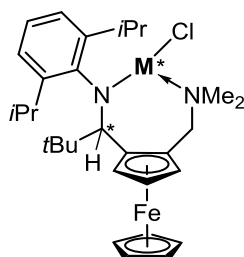
46



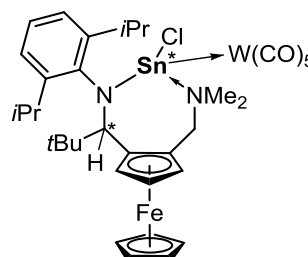
47



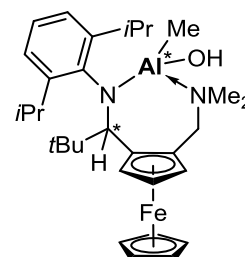
48, R = *t*Bu
49, R = Ph
50, R = Me



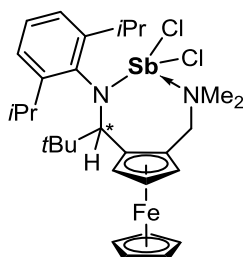
51: M = Ge
52: M = Sn
53: M = Pb



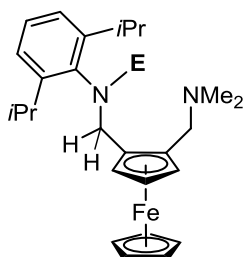
54



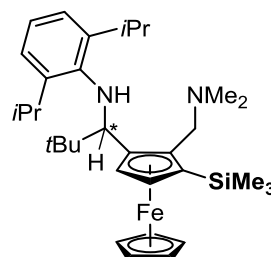
55



56



57, E = SiMe₃
59, E = H
60, E = SnCl



58

7.3 Lebenslauf

Bastian Nayyar

Adresse: Caldenhofer Weg 250
59069 Hamm

Mobil: 0049 (0) 1601468874
E-Mail: bastian.nayyar@tu-dortmund.de

Geburtsdatum: 15.03.1989
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet

Studium

06.2015 – heute **Technische Universität**, Dortmund, Deutschland
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl AC II (Promotion)
Qualifikation: Doktor der Naturwissenschaften
Thema der Doktorarbeit: Beiträge zu phosphor- und stickstoffhaltigen Ferrocenen – Struktur und Reaktionsverhalten

10.2014 – 04.2015 **Technische Universität**, Dortmund, Deutschland
Bayer Health Care AG, Wuppertal, Deutschland
Qualifikation: Master of Science in Chemie
Thema der Masterarbeit: „Ozonierung von Produktionsabwässern aus der Herstellung von Rivaroxaban und Sorafenib“

04.2013-03.2015 **Technische Universität**, Dortmund, Deutschland
Studiengang: Master of Science Chemie

04.2011- 03.2013 **Technische Universität**, Dortmund, Deutschland
Qualifikation: Bachelor of Science in Chemie
Thema der Bachelorarbeit: „Ferrocenbasierte Zangenliganden in der Organoelementchemie“

10.2008 – 01.2011 **Ruhr-Universität**, Bochum, Deutschland
Studiengang: Chemie

08.1999 - 07.2008 **Gymnasium St. Michael**, Ahlen, Deutschland
Abitur

Arbeitserfahrungen

09.2014 – 03.2015	Technische Universität , Dortmund, Deutschland Hilfswissenschaftliche Nebentätigkeit am Institut für Umweltforschung
04.2012 – 09.2012	Technische Universität , Dortmund, Deutschland Hilfswissenschaftliche Nebentätigkeit
04.2011 – 09.2011	Ruhr Universität , Bochum, Deutschland Hilfswissenschaftliche Nebentätigkeit Übungsgruppenleiter „Organische Chemie I“
10.2010 – 03.2011	Ruhr Universität , Bochum, Deutschland Hilfswissenschaftliche Nebentätigkeit Assistentenstelle im chemischen Praktikum des Studiengangs „Umwelttechnik und Ressourcenmanagement“

Sprachkenntnisse & Computerkenntnisse

Sprachkenntnisse:

Deutsch:	Muttersprache
Englisch:	fließend
Latein:	Latinum

Computerkenntnisse:

MS Office: Word, Excel, PowerPoint, Outlook, Access,
aus der Chemie: Pudrix, ChemDraw, ACD Labs,
Xcalibur, Basiswissen in Latex

Sonstige Interessen

Standard- und Lateintanz
Fussball

7.4 Publikationsliste

- 1. „A Ferrocenyl-Backboned Unsymmetric O,C-Coordinating Ligand and Its Tin Derivatives”**
B. Janssen, M. Lutter, H. Alnasr, Prof. I. Krossing, Prof. Klaus Jurkschat, *ChemistryOpen* **2016**, 5, 319-324.
- 2. „Ferrocene-Based, Potentially D,C,D-Coordinating (D = O, S), Pincer-Type Proligands and Their Organotin Derivatives”**
B. Nayyar, S. Koop, M. Lutter, Prof. Klaus Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3233-3238.
- 3. „It’s getting tight: Highly Substituted Intramolecularly P=O→Sn Coordinated Ferrocene Derivatives”**
B. Nayyar, R. Kapoor, M. Lutter, H. Alnasr, Prof. Klaus Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3967-3978.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.
Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)