

Neue Aspekte in der Chemie schwerer niederkoordinierter Elemente der Gruppe 15

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Lars Pumpenmeier

aus Bielefeld

Bielefeld, September 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2000 bis September 2003 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. L. WEBER** (Arbeitskreis Anorganische Chemie II) erstellt.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. L. WEBER** für die Überlassung des interessanten und perspektivenreichen Themas, für seine ständige Diskussionsbereitschaft, für die intensive Betreuung sowie für das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. JUTZI möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises AC II, Michaela BARLMEYER-HÜLSMANN, Gottfried DEMBECK, Imme DOMKE, Stefan KLEINEBEKEL, Jens KRÜMBERG, Ulrich LASSAHN, Marco MEYER, Gabriel NOVESKI, Andreas RAUSCH, Matthias SCHEFFER, Michaela SCHIMMEL, Markus SCHNIEDER, Birgit TEICHMANN und Henning WARTIG sowie vielen Mitgliedern des Arbeitskreises AC III möchte ich mich an dieser Stelle für viele konstruktive Diskussionen, Anregungen und das stets gute Arbeitsklima bedanken.

Meinen Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gilt Frau B. NEUMANN, Frau A. STAMMLER und Herrn Dr. H.-G. STAMMLER (Universität Bielefeld) sowie Dr. P. LÖNNECKE (Universität Leipzig). Des weiteren danke ich Herrn Dipl.-Ing. P. MESTER für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren sowie Frau B. MICHEL für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ferner danke ich Herrn Dipl. Chem. Jens KRÜMBERG und Frau Stefanie HERKENHOFF für die präparativen Arbeiten im Rahmen ihrer Blockpraktika.

Bei Frau Daniela HAUSLEITHNER, Herrn Matthias HÜLSMANN und Herrn Michael LOOF bedanke ich mich für die Beiträge, die sie während ihrer Ausbildung zum Chemielaboranten in meinem Labor leisteten.

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
br	breit (NMR-Spektroskopie)
Bu	Butyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl (als Ligand)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Doppeldublett (NMR-Spektroskopie)
DME	1,2-Dimethoxyethan
<i>E</i>	entgegen (Stereoisomerie)
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fl	Fluorenyl
Fl*	2,7-Di- <i>tert</i> -butylfluorenyl
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>i</i>	ipso
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdi- <i>isopropyl</i> amid
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>m</i>	meta
m	mittelstark (IR-Spektroskopie)
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
[M]	Metallkomplexfragment
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
min	Minute
<i>n</i>	normal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	ortho

p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)
Pr	Propyl
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
R	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
t	<i>tert</i>
TCpH	2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vs	sehr stark (IR-Spektroskopie)
w	schwach (IR-Spektroskopie)
X	Halogenid
Z	zusammen (Stereoisomerie)
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
η	Haptizität
λ^x	Zahl der an Bindungen beteiligten Valenzelektronen beträgt x
ν	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
ρ	Pendelschwingung (IR-Spektroskopie)
σ^x	Koordinationszahl beträgt x

Inhaltsverzeichnis

A	Chemie der Elemente P, As, Sb und Bi in niederen Koordinationszahlen	1
A. 1	Kenntnisstand	1
A. 1. 1	Einleitung	1
A. 1. 2	Acyclische Systeme	2
A. 1. 2. 1	Metallophospha- und Metalloarsaalkene	2
A. 1. 2. 2	Phospha- und Arsaalkine	4
A. 1. 2. 2	2- Phospha-, 2-Arsa- und 2-Stiba-1,3-dionato-Komplexe	5
A. 1. 2. 3	Verbindungen mit lokalisierten $\lambda^3\sigma^2$ -Sb=C- und $\lambda^3\sigma^1$ -Sb \equiv C-Bindungen	8
A. 1. 2. 4	Dipnictene unter Beteiligung höherer Homologer	12
A. 1. 3	Cyclische Systeme	16
A. 1. 3. 1	Fünfgliedrige Ringe	16
A. 1. 3. 2	Sechsgliedrige Ringe	17
A. 2	Literatur	18
B	Diazoalkyl-substituierte Metallophosphane, -arsane und -stibane	21
B. 1	Kenntnisstand	21
B. 1. 1	Stabile Carbene	21
B. 1. 2	Phosphino-Silyl-Carbene	22
B. 1. 2. 1	Allgemeines	22
B. 1. 2. 2	Darstellung	23
B. 1. 2. 3	Reaktivität	24
B. 1. 3	Phosphino-Phosponium-Carbene	26
B. 1. 4	(Element-)organische Diazoverbindungen	28
B. 2	Zielsetzung	30

B. 3	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	34
B. 3. 1	Darstellung der Ferrio(alkenyl)pnicogenchloride 1a-c	34
B. 3. 1. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1a	34
B. 3. 1. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1b	35
B. 3. 1. 3	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1c	36
B. 3. 1. 4.	Diskussion	40
B. 3. 2	Darstellung der Ferrio(alkenyl)(dialzoalkyl)pnicogene 2a-c	42
B. 3. 2. 1	Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2a	42
B. 3. 2. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2b	42
B. 3. 2. 3	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2c	46
B. 3. 2. 4.	Diskussion	50
B. 3. 3	Darstellung der Ferrio(alkenyl)(<i>N</i> -pyrazolyl)stibane 3d,e	52
B. 3. 3. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overbrace{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})}^{\text{---}}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ 3d	52
B. 3. 3. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overbrace{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOEt})=\text{C}(\text{COOEt})}^{\text{---}}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ 3e	53
B. 3. 3. 3.	Diskussion	57
B. 4	Experimenteller Teil	62
B. 4. 1	Allgemeine Arbeitstechniken	62
B. 4. 2	Analytische Messungen	62
B. 4. 3	Ausgangsverbindungen	63
B. 4. 4	Versuchsbeschreibungen	66
B. 4. 4. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1a	66
B. 4. 4. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1b	67
B. 4. 4. 3	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ 1c	67
B. 4. 4. 4	Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2a	69
B. 4. 4. 5	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2b	69
B. 4. 4. 6	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ 2c	70
B. 4. 4. 7	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overbrace{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})}^{\text{---}}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ 3d	71
B. 4. 4. 8	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overbrace{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOEt})=\text{C}(\text{COOEt})}^{\text{---}}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ 3e	72
B. 5	Literatur	75

C	Metallopnicogendichloride als Edukte zur Darstellung von Metallophospha-, -arsa- und -stibaalkenen	78
C. 1	Kenntnisstand	78
C. 1. 1	Schrägbeziehung Phosphor \leftrightarrow Kohlenstoff	78
C. 1. 2	Phosphaalkene durch 1,2-Eliminierung	80
C. 1. 3	Arsaalkene durch 1,2-Eliminierung	81
C. 1. 4	Heterofulvene der Elemente P, As und Sb	83
C. 2	Zielsetzung	90
C. 3	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	93
C. 3. 1	Darstellung der Ferriopnicogendichloride 4a-c	93
C. 3. 1. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAsCl}_2]$ 4b	93
C. 3. 1. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSbCl}_2]$ 4c	94
C. 3. 1. 3	Diskussion	95
C. 3. 2	Darstellung der Ferrio(tetramethylcyclopentadienyl)pnicogenchloride 5a-c	97
C. 3. 2. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5a	97
C. 3. 2. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5b	98
C. 3. 2. 3	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5c	102
C. 3. 2. 4	Diskussion	105
C. 3. 3	Versuch der Darstellung der Ferriohetero(tetramethyl)fulvene 6a-c	107
C. 3. 4	Darstellung der Ferrio(fluorenyl)pnicogenchloride 7a-c	108
C. 3. 4. 1	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ 7a	108
C. 3. 4. 2	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ 7b	109
C. 3. 4. 3	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ 7c	110
C. 3. 4. 3	Diskussion	114
C. 3. 5	Darstellung der Ferrio(trimethylsilyl-fluorenyl)pnicogenchloride 8a-c	116
C. 3. 5. 1	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ 8a	116
C. 3. 5. 2	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ 8b	117
C. 3. 5. 3	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ 8c	121
C. 3. 5. 4	Diskussion	125
C. 3. 6	Darstellung der Ferrioheteropentafulvene 9a-c	126
C. 3. 6. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{Fl}^*]$ 9a	126
C. 3. 6. 2	Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}=\text{Fl}^*]$ 9b	
	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{(9\text{-H})\text{Fl}^*\}_2]$ 10b	127

C. 3. 6. 3	Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}=\text{FI}^*]$ 9c	
	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{(9\text{-H})\text{FI}^*\}_2]$ 10c	129
C. 3. 6. 4	Diskussion	133
C. 4	Experimenteller Teil	138
C. 4. 1	Allgemeine Arbeitstechniken	138
C. 4. 2	Analytische Messungen	138
C. 4. 3	Ausgangsverbindungen	138
C. 4. 4	Versuchsbeschreibungen	140
C. 4. 4. 1	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAsCl}_2]$ 4b	140
C. 4. 4. 2	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSbCl}_2]$ 4c	140
C. 4. 4. 3	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5a	141
C. 4. 4. 4	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5b	142
C. 4. 4. 5	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ 5c	143
C. 4. 4. 6	Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}=(\text{C}_5\text{Me}_4)]$ 6a	145
C. 4. 4. 7	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ 7a	146
C. 4. 4. 8	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ 7b	147
C. 4. 4. 9	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ 7c	148
C. 4. 4. 10	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{FI}^*]\}$ 8a	149
C. 4. 4. 11	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{FI}^*]\}$ 8b	150
C. 4. 4. 12	Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{FI}^*]\}$ 8c	152
C. 4. 4. 13	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{FI}^*]$ 9a	153
C. 4. 4. 14	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{(9\text{-H})\text{FI}^*\}_2]$ 10b	154
C. 4. 4. 15	Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{(9\text{-H})\text{FI}^*\}_2]$ 10c	155
C. 5	Literatur	158
D	Zusammenfassung	160
E	Anhang	167

A Chemie der Elemente P, As, Sb und Bi in niederen Koordinationszahlen

A. 1 Kenntnisstand

A. 1. 1 Einleitung

Die Organometallchemie der Gruppe 15-Elemente in niederen Koordinationszahlen umfaßt solche Verbindungen, die ein $\lambda^3\sigma^2$ - oder ein $\lambda^3\sigma^1$ -Pnicogen-Zentrum besitzen, das mindestens an ein Kohlenstoffatom gebunden ist und zu wenigstens einem Nachbaratom einen signifikanten Mehrfachbindungsanteil aufweist.

Seit der Darstellung des ersten stabilen Diphosphens $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^{*[1]}$ und des ersten Phosphaalkins $\text{P}\equiv\text{C}t\text{-Bu}^{[2]}$ im Jahre 1981, hat sich das Feld der niederkoordinierten Organophosphorchemie rasch vergrößert. Vor dieser Zeit wurde der Annahme, daß Moleküle, die Mehrfachbindungen zwischen Phosphor und anderen Elementen enthalten, bei Raumtemperatur nicht existenzfähig sind, weitestgehend Glauben geschenkt. Dies beruht auf der klassischen Doppelbindungsregel,^[3] welche besagt, daß das Ausmaß der Überlappung zwischen Valenz-p-Orbitalen von Elementen der zweiten (oder höheren) Langperiode und anderen Elementen gering ist. Darüber hinaus besagt sie, daß mit steigender Hauptquantenzahl der Valenzelektronen eines Elementes, dessen Fähigkeit abnimmt, mit p-Elektronen an Mehrfachbindungen teilzuhaben.

Die Chemie des Elements Phosphor mit den Koordinationszahlen 1 und 2 ist mittlerweile zu einem wichtigen Forschungsbereich geworden, was in zahlreichen Übersichten^[4] und Büchern^[5] dokumentiert ist. Obwohl niederkoordinierte Verbindungen des Arsens im Allgemeinen weniger stabil sind als die entsprechenden Analoga des Phosphors, wurden sie dennoch gleichermaßen entwickelt.^[6] Im Laufe der Zeit haben sich beide Verbindungsklassen zu weit verbreiteten Vertretern in der Organo-Gruppe-15-Chemie und als Liganden in der Organometallchemie etabliert. Bis vor kurzer Zeit konnte dieses Feld nicht um die entsprechenden Organo-Antimon- und Organo-Bismuth-Verbindungen erweitert werden, was hauptsächlich in der wesentlich geringeren Stabilität dieser Systeme begründet liegt. Trotz

allem sind in diesem Bereich in den letzten Jahren einige Fortschritte gemacht worden, weshalb er an dieser Stelle auch eine besondere Betrachtung finden soll.

A. 1. 2 Acyclische Systeme

A. 1. 2. 1 Metallophospha- und Metalloarsaalkene

Acyclische Phospha- und Arsaalkene sind mittlerweile in den verschiedensten Varianten bekannt und haben sich über die Jahre zu vielseitigen Bausteinen in der präparativen Chemie entwickelt. Diese Entwicklung umfaßt auch die Koordinationschemie dieser Vertreter, da sie auf unterschiedlichste Weisen als Liganden fungieren können. So spricht man (unter anderem) bei Verbindungen mit lokalisierten Pentel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, die am Heteroatom durch ein Metallkomplexfragment substituiert sind, von Metallophospha- und Metalloarsaalkenen. Es sind mittlerweile einige Grundtypen dieser Verbindungsklassen bekannt,^[4b] einer von ihnen ist in Abbildung 1 dargestellt.

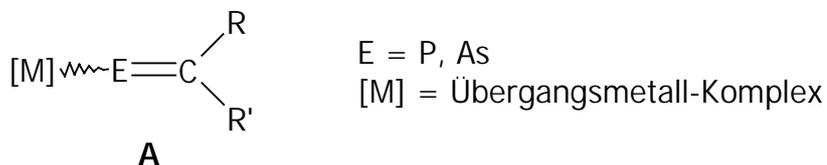
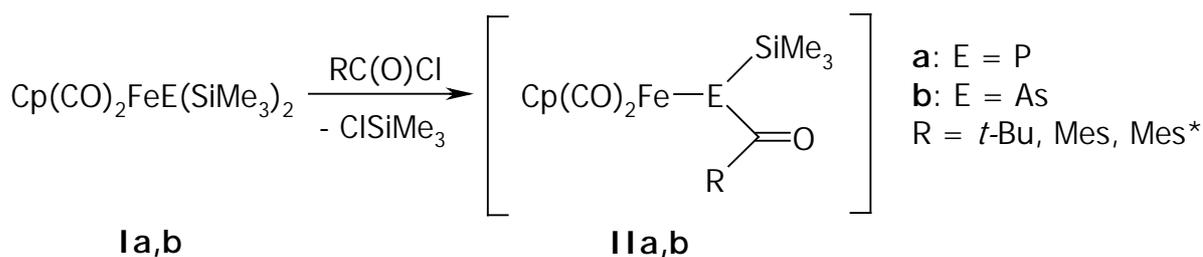
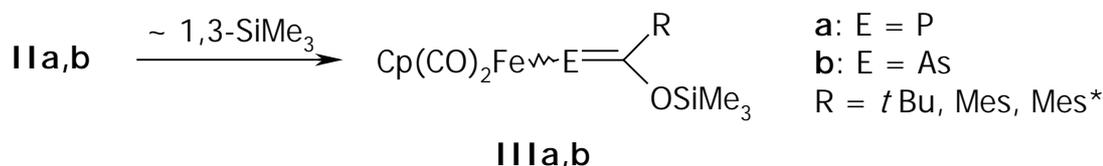


Abbildung 1: Einer der Grundtypen **A** eines Metallophospha- bzw. Metalloarsaalkens

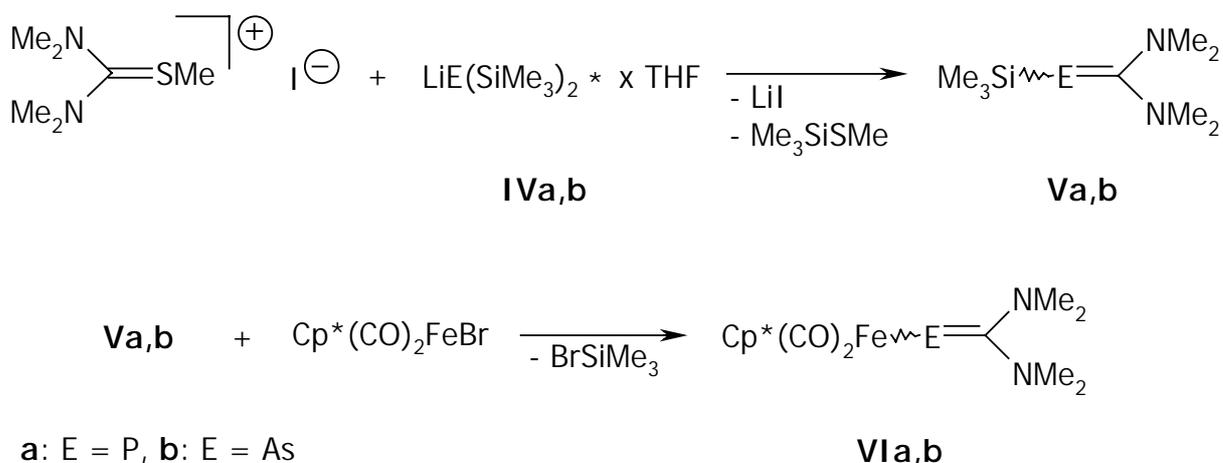
Die Darstellung von Metallophospha- und Metalloarsaalkenen gelingt größtenteils auf analogen Syntheserouten. Wird das Ferriodisilylphosphan **Ia** und -arsan **Ib** mit äquimolaren Mengen verschiedener Carbonsäurechloride zur Reaktion gebracht, so erhält man zunächst als nicht isolierbare Intermediate die entsprechenden Acylsilylphosphane **IIa** und -arsane **IIb**.

Schema 1: Bildung der Intermediate **IIa,b**

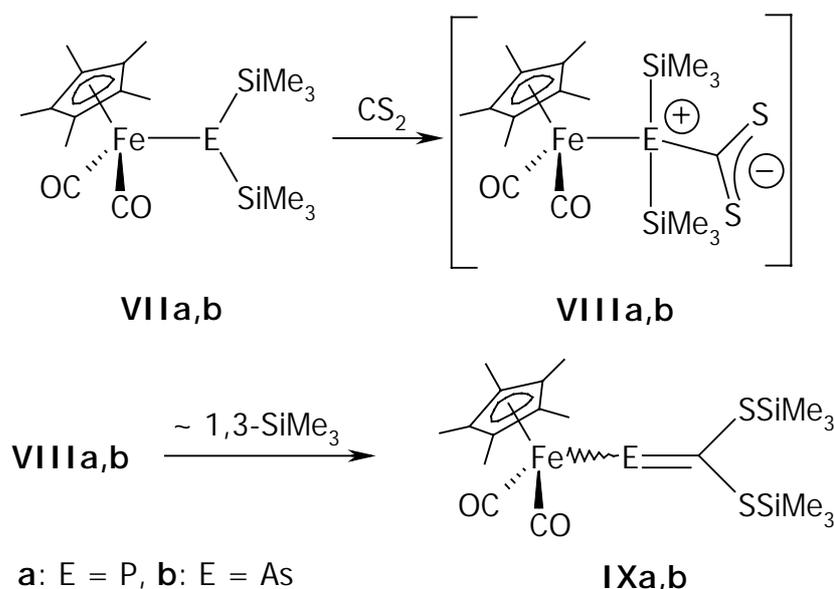
Diese lagern nachfolgend unter 1,3-Silyl-Wanderung rasch zu den niederkoordinierten Vertretern **IIIa,b** um.^[7,8] Hier ist ergänzend zu erwähnen, daß beim Einsatz einiger Säurechloride als Nebenprodukte auch die zweifach substituierten Verbindungen {Cp(CO)₂FeE[C(O)R]₂} entstehen.

Schema 2: Bildung der Metallophospha- und Metalloarsaalkene **IIIa,b**

Eine andere Methode zur Darstellung von Metallophospha- und Metalloarsaalkenen beruht auf der Kondensation der silylierten Heteroalkene **Va,b** mit dem Eisenkomplex [Cp*(CO)₂FeBr]. Die Precursor **Va,b** werden zunächst aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid **IVa** bzw. -arsenid **IVb** und dem entsprechenden Thiouroniumiodid gebildet.^[9-11]

Schema 3: Darstellung des Metallophospha- und Metalloarsaalkens **VIa,b**

Eine dritte Möglichkeit beschreibt die Umsetzung von Metallodisilylphosphanen bzw. -arsanen **VIIa,b** mit Kohlenstoffdisulfid, wobei sich die Additionsprodukte **VIIIa,b** unter einer doppelten 1,3-Silyl-Wanderung in die entsprechenden Metallophospha- und Metalloarsaalkene **IXa,b** umlagern.^[12]



Schema 4: Darstellung des Metallophospha- und Metalloarsaalkens **IXa,b**

IXa kann dabei nicht frei isoliert, sondern muß als Pentacarbonylchrom-Komplex abgefangen werden.

Über die Existenz eines Metallostiba- bzw. Metallobismaalkens ist bis zum heutigen Tage nichts bekannt.

A. 1. 2. 2 Phospha- und Arsaalkine

Die $\lambda^3\sigma^1$ -Pnicogen-Systeme sind noch recht selten, was unter anderem an der thermodynamisch instabilen Element-Kohlenstoff-Dreifachbindung liegt. Bislang ließen sich nur durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisierte Phospha- und Arsaalkine isolieren, auf die an dieser Stelle auch nur kurz eingegangen werden soll.

Während mittlerweile einige Phosphaalkine synthetisiert werden konnten, ist das bis heute einzige isolierbare und stabile Arsaalkin **XIb**. Es läßt sich durch Reaktion des Arsenids **IVb**

auf, was auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten und die Delokalisierung der π -Elektronen im Stibadionato-Liganden zurückzuführen ist.

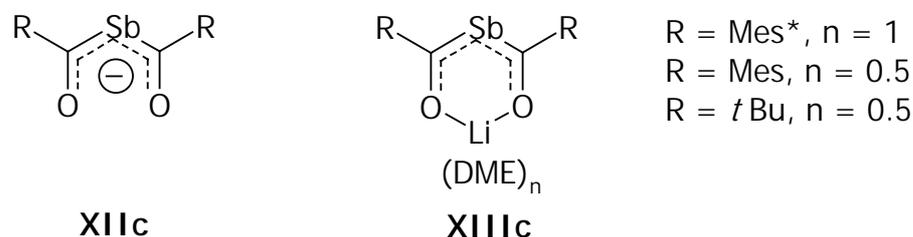
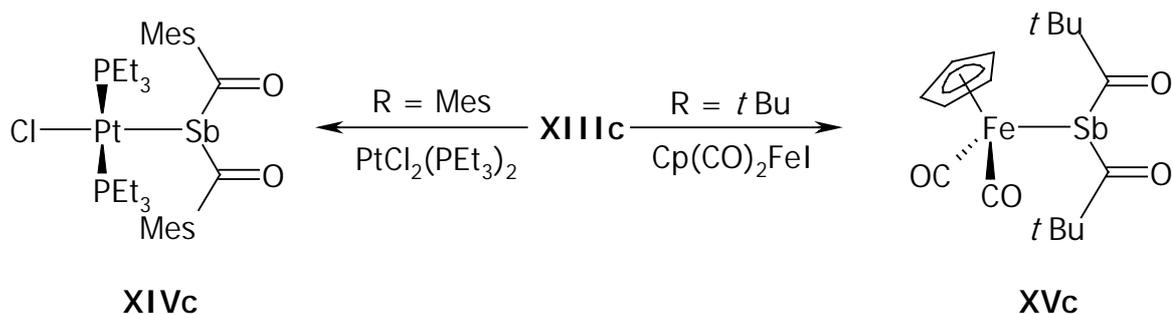


Abbildung 2: 2-Stiba-1,3-dionato-Systeme

Eine Röntgenstrukturanalyse von **XIIIc** ($R = t\text{Bu}$) zeigt Sb-C-Bindungslängen von durchschnittlich 2.15 Å, die zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung anzusiedeln sind. Da auch die C-O-Abstände signifikant kleiner sind als die Summe der Kovalenzradien kann man von einer delokalisierten Natur in **XIIIc** ausgehen.

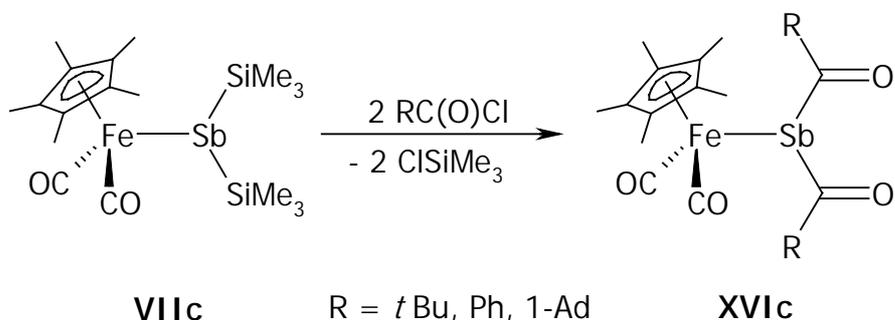
Der Unterschied zwischen **XIIIc** und "gewöhnlichen" β -Diketonaten liegt in der Fähigkeit, nicht nur über *O,O*-Chelatisierung zu koordinieren, sondern auch über das Pnicogenatom. Bei der Reaktion von **XIIIc** mit Halogeno-Metallkomplexen erhält man die η^1 -Sb-koordinierten Systeme **XIVc** und **XVc**.^[17]



Schema 6: Darstellung der Metallostibane **XIVc** und **XVc**

Röntgenstrukturanalysen von **XIVc** und **XVc** bestätigen die Art der Koordination und zeigen ein pyramidalisiertes Sb-Zentrum. Die Diacylstibanido-Komplexe **XIVc** und **XVc** weisen außerdem Antimon-Kohlenstoff-Bindungslängen auf, die im Bereich von Einfachbindungen liegen. Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von Verbindungen dieser Art wird

durch die Umsetzung des Disilylstibanids **VIIc** mit der entsprechend doppelten Menge an Carbonsäurechlorid beschriften.^[18]



Schema 7: Darstellung der Diacylstibane **XVIc**

Setzt man **XIIIc** (R = Mes*) mit einer stöchiometrischen Menge an wasserfreier HCl um, so gelangt man in hohen Ausbeuten zum ersten Stiba-enol **XVIIc**.^[19] In Lösung ist **XVIIc** bei Raumtemperatur nur kurzfristig stabil, im festen Zustand jedoch weist es enorme Stabilität auf (Zersetzung bei 103°C). NMR-Untersuchungen belegen, daß **XVIIc** vorrangig in seiner Enol-Form vorliegt und vollkommen delokalisiert ist, die Kristallstruktur jedoch zeigt lokalisierte Sb-C-Einfach- und Doppelbindungen. Die Möglichkeit, **XVIIc** zu metallieren, wird in der Umsetzung mit Na[N(SiMe₃)₂] demonstriert, wodurch ein zu **XIIIc** analoger Natrium-Komplex **XVIIIc** gewonnen wird.



Abbildung 3: Stiba-enol **XVIIc** und Natrium(2-Stiba-1,3-dionat) **XVIIIc**

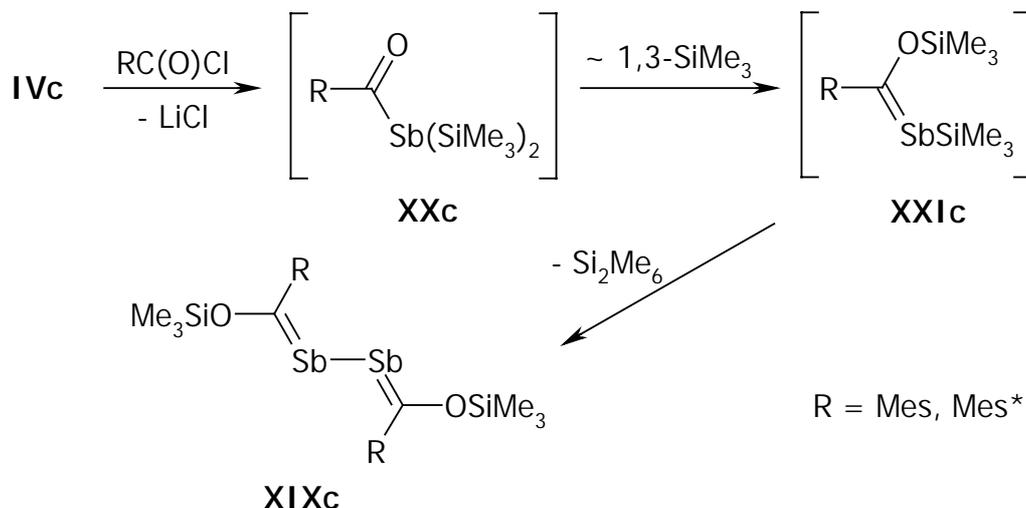
A. 1. 2. 3 Verbindungen mit lokalisierten $\lambda^3\sigma^2$ -Sb=C- und $\lambda^3\sigma^1$ -Sb \equiv C-Bindungen

Molekülorbital-Berechnungen haben gezeigt, daß für das Modell-Stibaalken HSb=CH₂ eine Antimon-Kohlenstoff-Bindungslänge von 2.01 Å zu erwarten ist, was sich auch mit den wenigen experimentell bestimmten Daten deckt. Analoge Berechnungen wurden auch für ein Modell-Stibaalkin Sb \equiv CH angestellt und ergaben eine Sb \equiv C-Länge von 1.88 Å.^[20] In beiden Fällen wurde das HOMO der Sb-C- π -Bindung und das LUMO der π^* -Kombination zugewiesen. Entsprechende Verbindungen des Phosphors und des Arsens wurden ähnlich berechnet, und es hat sich gezeigt, daß die HOMO-LUMO-Lücke bei der Antimon-Verbindung wesentlich kleiner ist als bei den leichteren Homologen, so daß diese Verbindungen die höchste Reaktivität zeigen sollten.

Eine neuere Studie^[21] hat sich mit der Geometrie, den Bindungsstärken sowie den Dipolmomenten einer Serie von Stibaalkinen (Sb \equiv CR; R = H, Me, F, Ph) unter Berücksichtigung mehrerer Theorien befaßt. Bei der Verwendung von Elektronen-Kopplung-Elektronenpaar-Berechnungen ergaben sich Sb-C-Bindungslängen von 1.857-1.872 Å. Ein Vergleich der Verbindungen Sb \equiv CMe und Sb \equiv CPh zeigte, daß letztere Verbindung eine schwächere und längere Sb-C-Bindung aufweist als erstere, was an der partiellen Konjugation des Phenyl- π -Systems mit der Sb-C-Dreifachbindung liegt. Bis zum heutigen Tag ist jedoch keine Verbindung bekannt, die einem Stibaalkin entsprechen würde. Ergänzend läßt sich hier erwähnen, daß ebenso auch kein Molekül mit einer lokalisierten Bi=C-Bindung existent ist.

In der Tat gibt es bislang auch erst drei strukturell belegte Exemplare mit lokalisierten Antimon-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Zwei der drei sind die 2,3-Distibabutadiene **XIXc** (R = Mes, Mes*).^[19,22] Beide Verbindungen werden in niedrigen Ausbeuten als Nebenprodukte bei der Darstellung des Stibadionato-Komplexes **XIIIc** (R = Mes, Mes*) erhalten.

Der Mechanismus zur Bildung von **XIXc** ist experimentell nicht belegt, jedoch wird davon ausgegangen, daß der einleitende Schritt eine Salzeliminierung zu **XXc** ist. Diese könnte von einer 1,3-Silyl-Wanderung zu einem instabilen Stibaalken **XXIc** gefolgt werden, welches sich dann unter Abspaltung von Hexamethyldisilan zu **XIXc** dimerisiert.



Schema 8: Darstellung der 2,3-Distibabutadiene **XIXc**

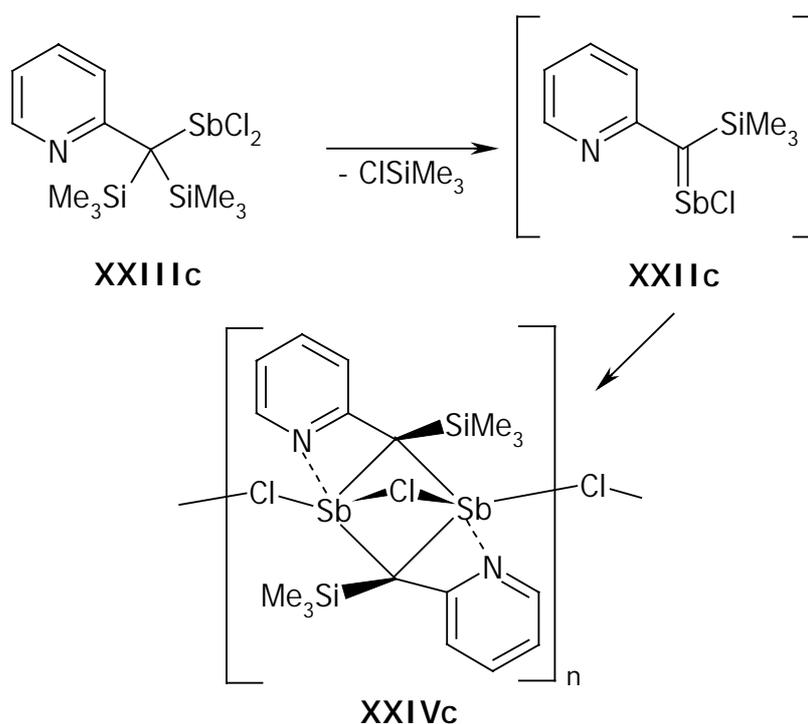
Ein interessanter Vergleich kann zur Umsetzung von Mes* $C(O)Cl$ mit der analogen Arsenverbindung **IVb** gezogen werden. In diesem Fall ist das Hauptprodukt der Reaktion das Arsaalkin **XIb** und nicht ein dem Antimon analoges 2,3-Diarsabutadien.^[13,23] Der Ursprung dieses Unterschieds ist jedoch nicht bekannt.

XIXc (R = Mes, Zers. 213°C; R = Mes*, Zers. 205°C) weist eine bemerkenswerte thermische Stabilität auf, die einerseits auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückzuführen ist, was für einen Betrag an kinetischer Stabilisierung sorgt, und andererseits in der konjugierten Natur der Verbindungen begründet ist, womit auch eine gewisse thermodynamische Stabilisierung erzielt wird. Kristallstrukturanalysen ergeben Sb-C-Bindungslängen von 2.056(10) Å (R = Mes) und 2.065(5) Å (R = Mes*), die signifikant kürzer als normale Antimon-Kohlenstoff-Einfachbindungen, jedoch etwas länger als der berechnete Sb-C-Abstand in HSb=CH₂ (2.01 Å) sind. In beiden Verbindungen ist der SbSbC-Winkel mit 94.7(3)° (R = Mes) und 92.99(13)° (R = Mes*) relativ spitz. Dieser Zustand resultiert höchstwahrscheinlich aus einem hohen Grad an s-Charakter des freien Elektronenpaars an beiden Antimonatomen.

Das einzige sonstige Beispiel für eine Verbindung, die eine lokalisierte Antimon-Kohlenstoff-Doppelbindung beinhaltet, ist das bereits erwähnte Stibaenol **XIVc**.^[19] Die beiden Sb-C-Bindungslängen (2.078(3) Å und 2.192(3) Å) legen eine Lokalisierung des Systems zu einer

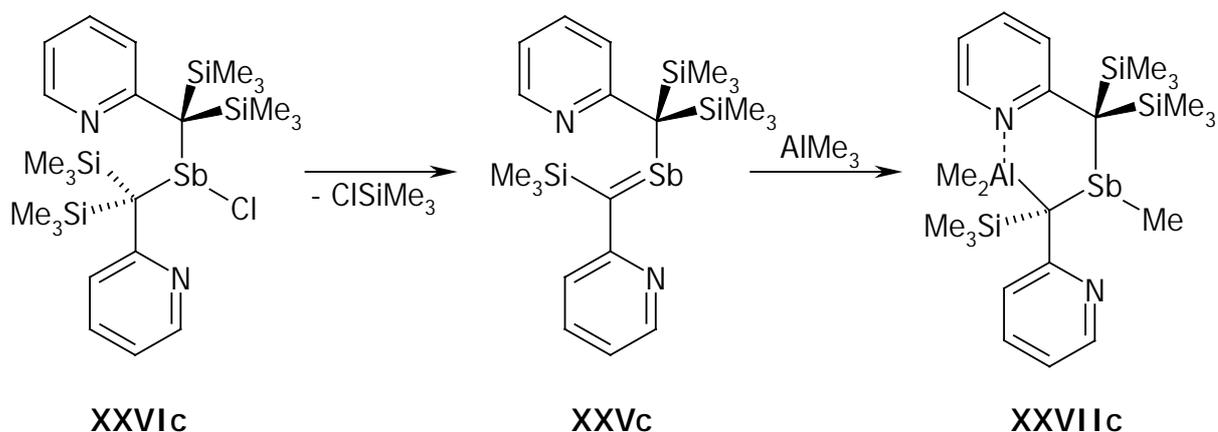
Einfach- und einer Doppelbindung in **XIVc** recht nahe, da ersterer Wert den Bindungslängen in **XIXc** nahezu gleich ist.

Zwei weitere Stibaalkene sollen hier ebenfalls Erwähnung finden, obwohl sie nicht strukturell belegt sind. Sie treten als kurzlebige Intermediate in einer Serie neuartiger Reaktionen auf. Das erste, **XXIIc**, wird durch milde Thermolyse von **XXIIIc** erhalten, die eine β -Eliminierung von ClSiMe_3 bedingt. Das instabile Stibaalken **XXIIc** unterliegt rasch einer [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül **XXIIc** zu polymerem, Cl-verbrücktem **XXIVc**.^[24]

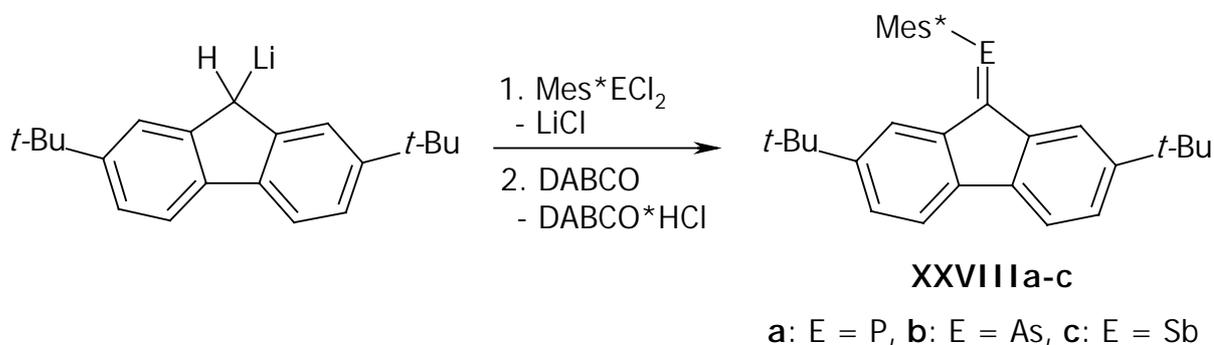


Schema 9: Bildung des intermediären Stibaalkens **XXIIc** und dessen Folgeprodukt

Das andere postulierte Stibaalken **XXVc** wird ebenfalls durch β -Eliminierung von ClSiMe_3 erhalten, in diesem Fall ausgehend von der **XXIIIc** ähnelnden Verbindung **XXVIc**. Die Reaktion führt zu einem roten Öl, das ein komplexes Produktgemisch beinhaltet, eingeschlossen dem Stibaalken **XXVc**, welches bei Raumtemperatur beständig sein soll.^[25] Einen direkten Beweis für die Existenz von **XXVc** erbringt ein ESI-Massenspektrum dieses roten Öls.^[26] Indirekt läßt sich **XXVc** durch Umsetzungen des Öls mit AlMe_3 nachweisen, da via Carboaluminierung Verbindung **XXVIIc** entsteht.^[27]

Schema 10: Darstellung des Stibaalkens **XXVc**

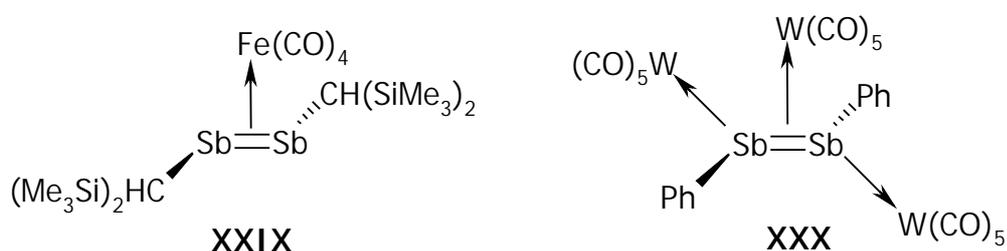
Das einzige weitere Literatur-bekanntes Stibaalken, ist die Fluorenyliden-substituierte Spezies **XXVIIIc**, die in einer zweistufigen Synthese beginnend mit einer Salzeliminierung und anschließender HCl-Abspaltung dargestellt wurde.^[28] **XXVIIIc** ist thermisch äußerst instabil, so daß es nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte.

Schema 11: Darstellung der Phospha-, Arsa- und Stibaalkene **XXVIIIa-c**

Im Gegensatz hierzu lassen sich die Phosphor- und Arsen-Analoga **XXVIIIa,b** problemlos isolieren und sogar einer Kristallstrukturanalyse unterziehen, was erneut den großen Unterschied der Stabilitäten niederkoordinierter Organo-Gruppe-15-Systeme verdeutlicht. Ergänzend ist zu erwähnen, daß mit der Darstellung von **XXVIIIa-c** die erste homologe Reihe von Heteroalkenen unter Beteiligung der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon erzielt wurde.

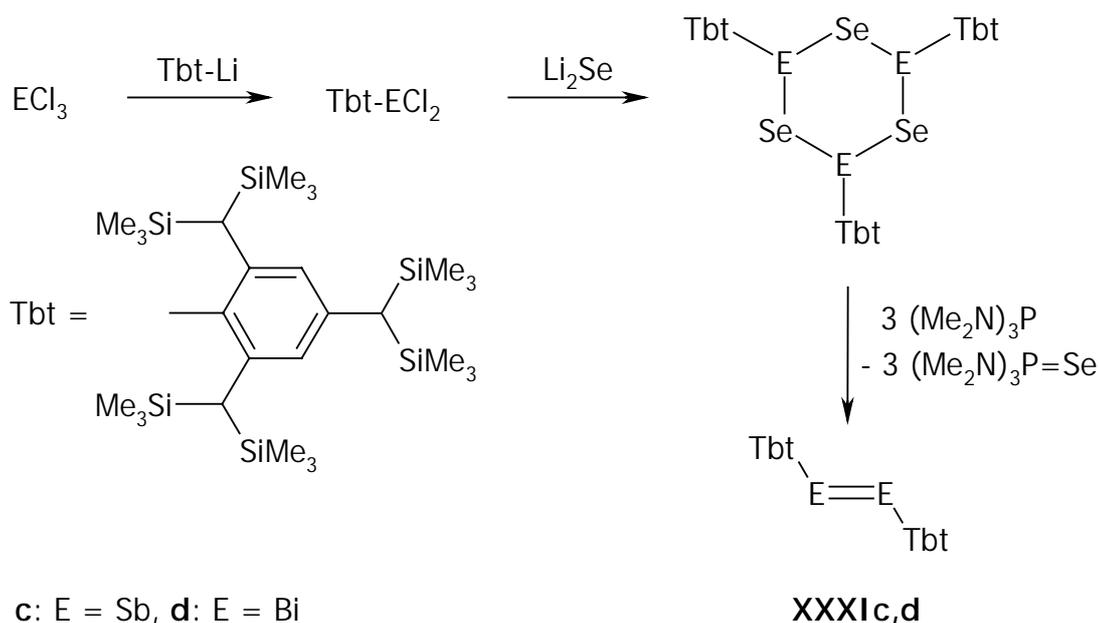
A. 1. 2. 3 Dipnictene unter Beteiligung höherer Homologer

Die Synthese des ersten Diphosphens $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$ durch YOSHIFUJI *et al.* im Jahre 1981 war einer der größten Meilensteine in der Geschichte niederkoordinierter Verbindungen. Seitdem wurde die Chemie dieser Klasse und ebenso die der Diarsene $\text{RAs}=\text{AsR}$ ^[6,29] weitgehend erforscht. Bis vor kurzer Zeit waren Dipnictene der höheren Homologen nur als Liganden in Komplexen existent. Hierbei sind die Verbindungen **XXIX**^[30] und **XXX**^[31] zu nennen, in denen η^2 - bzw. $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationen vorliegen.

Abbildung 4: Koordinierte Distibene **XXIX** und **XXX**

Ende des vergangenen Jahrhunderts wurden die ersten unkoordinierten Distibene **XXXIc**^[32] und Dibismuthene **XXXId**^[33] dargestellt. Sie werden durch Deselenierung der Triselenotripnictane $(\text{RESe})_3$ erhalten. Beide Verbindungen sind thermisch stabil und in festem Zustand nur gering luftempfindlich. Dieses Verhalten kann auf die extrem sperrigen organischen Substituenten zurückgeführt werden, die eine Oligomerisierung der Dipnictene verhindern.

Röntgenstrukturanalysen von **XXXIc,d** zeigen eine *trans*-Anordnung der organischen Substituenten und messen die Dipnicten-Bindung 6-7 % kürzer als eine entsprechende Einfachbindung, was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter hinweist. Desweiteren können im UV-VIS-Spektrum Absorptionen für die Übergänge $n \rightarrow \pi^*$ sowie $\pi \rightarrow \pi^*$ beobachtet werden. Vergleicht man die Spektren von **XXXIc,d** mit denen der Diphosphene bzw. Diarsene, so erkennt man eine Rotverschiebung der Übergänge in der Richtung P \rightarrow Bi; ein Phänomen, das auch durch theoretische Berechnungen untermauert wurde.^[34] Einen weiteren Hinweis auf den Mehrfachbindungscharakter von **XXXIc,d** erhält man aus Raman-Spektren, die für die E-E-Streckschwingung Banden bei $\tilde{\nu} = 103$ und 207 cm^{-1} ausweisen; Werte, die entscheidend größer sind als in den Analoga mit Einfachbindungen.

Schema 12: Darstellung der Dipnictene **XXXIc,d**

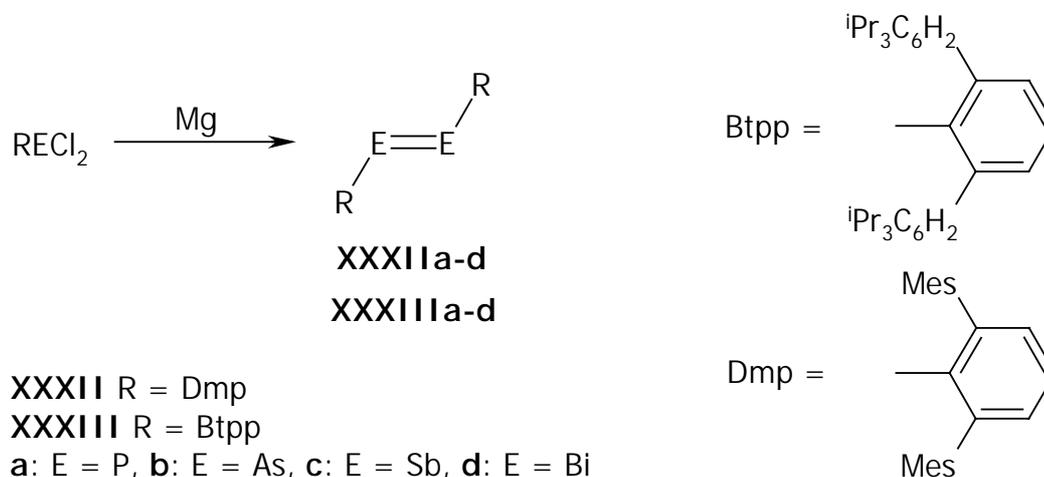
Die strukturellen Aspekte der Dipnictene sind 1999 von POWER *et al.* systematisch untersucht worden.^[35] Ein Auszug der wichtigsten Daten der Verbindungen **XXXIIa-d** sind in Tabelle 1 zu finden. Sie haben die erste homologe Reihe der schweren Vertreter, **XXXIIa-d** und **XXXIIIa-d**, durch Reduktion der Arylnicogendihalogenide dargestellt.

XXXII	E=E (Å)	EEC (°)
a (E = P)	1.985(2)	109.8(1), 97.5(1)
b (E = As)	2.276(3)	98.5(4)
c (E = Sb)	2.6558(5)	94.1(1)
d (E = Bi)	2.8327(14)	92.5(4)

Tabelle 1: Ausgesuchte Strukturparameter von **XXXIIa-d**

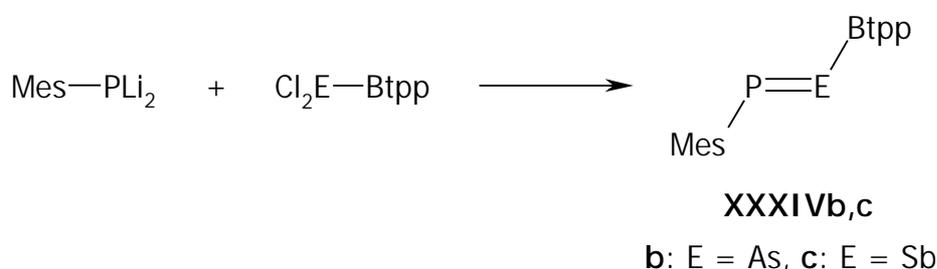
Stabilisiert werden diese Verbindungen durch die sterisch beladenen *m*-Terphenyl-Liganden (Dmp und Btp). Die E=E-Bindungslängen sind durchgängig kürzer als normale E-E-Einfachbindungen. Ebenso verringern sich die EEC-Winkel mit steigender Hauptquantenzahl des Elements, was an dem wachsenden s-Charakter des freien Elektronenpaars liegt. Daraus folgt, daß für die σ - und π -Bindungen ein erhöhter p-Charakter zu erwarten ist. Selbige

Schlußfolgerung wird auch aus DFT-Berechnungen erhalten, die sich auf die Bindungsverhältnisse des Systems $\text{PhE}=\text{EPh}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) bezogen haben.^[36]



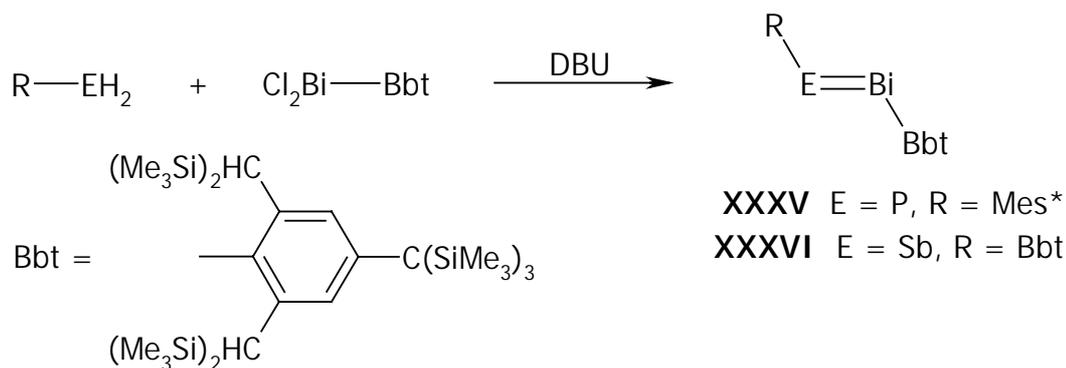
Schema 13: Darstellung der symmetrischen Dipnictene **XXXIIa-d** und **XXXIIIa-d**

Auf einem ähnlichen Weg sind auch gemischte Dipnictene zugänglich. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse [$\text{Mes}^*\text{P}=\text{E}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) wurden bereits im Jahre 1983 von COWLEY *et al.* durch Umsetzung von Mes^*PH_2 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}-\text{ECl}_2$ in Gegenwart der Base DBU erhalten.^[37] Beide Vertreter sind thermisch labil und in Lösung nicht lange beständig. Der Gebrauch von Terphenyl-Substituenten allerdings ermöglicht die Isolierung der unsymmetrischen Dipnictene mit $\text{P}=\text{As}$ - und $\text{P}=\text{Sb}$ -Einheiten.^[38] Durch die Umsetzung von Li_2PMes mit sterisch anspruchsvoll substituierten Dichlorpnictogenen wird das Phosphaarsen **XXXIVb** und -stiben **XXXIVc** erhalten. Die Ausbeuten sind mit 7% (**XXXIVb**) und 1% (**XXXIVc**) allerdings äußerst gering.



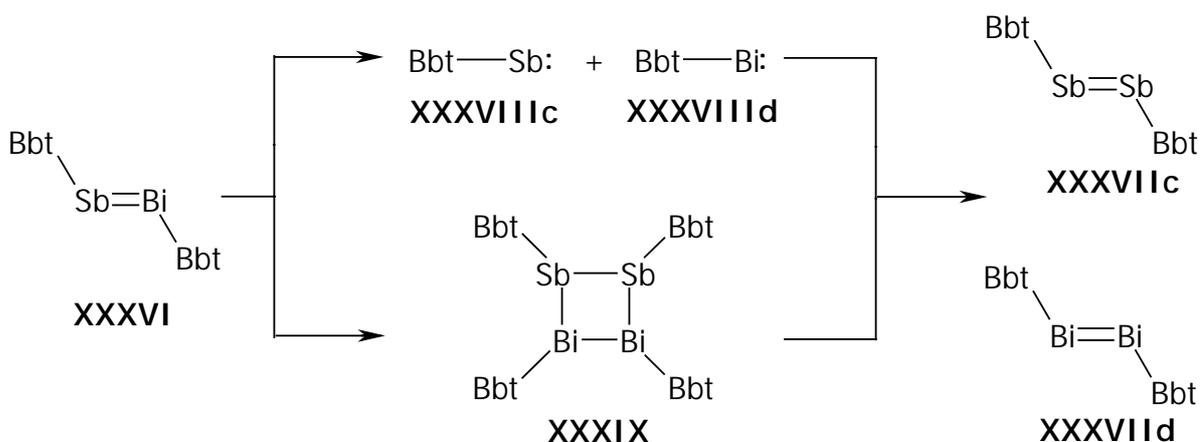
Schema 14: Darstellung der unsymmetrischen Dipnictene **XXXIVb,c**

Unsymmetrische Dipnictene unter Beteiligung des schwersten Homologen wurden in den letzten Jahren ebenfalls dargestellt. So konnten TOKITOH *et al.* die ersten Vertreter eines Phosphabismuthens **XXXV**^[39] und eines Stibabismuthens **XXXVI**^[40] synthetisieren. Dies gelang analog dem von COWLEY *et al.* beschriebenen Weg, ausgehend vom aromatisch substituierten Dihydropnicogen und dem entsprechenden Dihalogenbismuthan.



Schema 15: Darstellung der Dipnictene **XXXV** und **XXXVI**

Interessant ist die Reaktivität des symmetrischen Stibabismuthens **XXXVI**. Bestrahlt man dieses mit UV-Licht, oder erhitzt es in benzolischer Lösung über 70°C, so erhält man ein Gemisch aus der Ausgangsverbindung und den symmetrischen Dipnictenen **XXXVIIc** und **XXXVIIId**.^[40] Diese entstehen entweder über die Bildung von Stibiniden **XXXVIIIc** bzw. Bismuthiden **XXXVIIIId** oder durch Spaltung eines [2+2]-Cycloaddukts **XXXIX**.

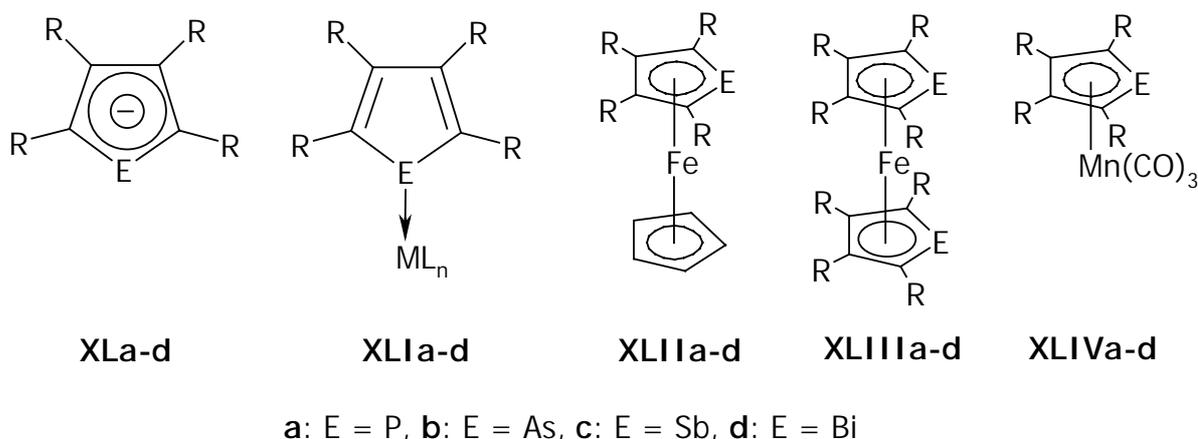


Schema 16: Darstellung der symmetrischen Dipnictene **XXXVIIc,d**

A. 1. 3 Cyclische Systeme

A. 1. 3. 1 Fünfgliedrige Ringe

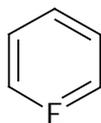
Der relative Mangel an Daten über niederkoordinierte Verbindungen des Antimons und Bismuths, verglichen mit denen des Phosphors und des Arsens, setzt sich bei den cyclischen Systemen fort. Daß der Unterschied nicht so extrem ausfällt wie bei den acyclischen Vertretern, liegt hauptsächlich an den Pionierarbeiten von ASHE *et al.* über die Chemie der Heterocyclopentadienyle **XLa-d**. Genauer beschrieben werden diese Systeme in einer neueren Übersicht,^[41] welche auch die Komplexchemie dieser Verbindungsklasse darlegt, sei es als η^1 - (**XLIIa-d**) oder η^5 -koordinierter Ligand, wie beispielsweise in den Heteroferrocenen **XLIIa-d** und **XLIIIa-d** oder Heterocymantrenen **XLIVa-d**. Daher wird an dieser Stelle auf eine intensivere Betrachtung verzichtet.

Abbildung 5: Heterocyclopentadienyle **XLa-d** und ihre verschiedenen Koordinationsmodi

Die Pnicogen-Kohlenstoff-Mehrfachbindung wird in diesen Systemen durch Konjugation der sechs π -Elektronen stabilisiert.

A. 1. 3. 2 Sechsgliedrige Ringe

Die durch schwere Homologe der Gruppe 15 substituierten Benzole sind seit langer Zeit bekannt. Sie waren in den späten 70er Jahren auch die ersten Vertreter der niederkoordinierten Verbindungen des Antimons und Bismuths. Die große Differenz in Stabilität und Reaktivität zwischen den Phosphor- und Arsenverbindungen und denen des Antimons und Bismuths setzt sich auch hier fort. Es ist daher auch nur sehr wenig über die Koordinationschemie des Stibabenzols **XLVc** und gar nichts über die des Bismabenzols **XLVd** bekannt. Auch an dieser Stelle wird auf Übersichten^[42,43] verwiesen, die einen Einblick in Synthese, Struktur, spektroskopische und physikalische Daten, Reaktivität und Koordinationschemie der Heterobenzole **XLVa-d** geben.

**XLVa-d**

a: E = P, **b:** E = As, **c:** E = Sb, **d:** E = Bi

Abbildung 6: Heterobenzole **XLVa-d**

A. 2 Literatur

- [1] M. YOSHIFUJI, I. SHIMA, N. INAMOTO, K. HIRUTSU, T. HIGUCHI, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587.
- [2] G. BECKER, G. GRESSER, W. UHL, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 16.
- [3] W. E. DASENT, *Non Existent Compounds - Compounds of Low Stability*, Marcel Dekker, New York, **1965**.
- [4] (a) J. F. NIXON, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 201; (b) J. F. NIXON, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327; (c) M. REGITZ, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191; (d) L. WEBER, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839; (e) L. WEBER, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 292; (f) A. C. GAUMONT, J. M. DENIS, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1413.
- [5] (a) K. B. DILLON, F. MATHEY, J. F. NIXON, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**; (b) M. REGITZ, O. J. SCHERER (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [6] L. WEBER, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 367.
- [7] L. WEBER, K. REIZIG, M. FREBEL, R. BOESE, M. POLK, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 105.
- [8] L. WEBER, G. MEINE, R. BOESE, D. BUNGARDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 73.
- [9] L. WEBER, O. KAMINSKI, *Synthesis* **1995**, 158.
- [10] L. WEBER, O. KAMINSKI, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 223.
- [11] L. WEBER, O. KAMINSKI, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, V. D. ROMANENKO, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1784.
- [12] L. WEBER, S. UTHMANN, B. TORWIEHE, R. KIRCHHOFF, R. BOESE, D. BLÄSER, *Organometallics* **1997**, 16, 3188.
- [13] G. MÄRKL, H. SEIJPKA, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286.
- [14] G. MÄRKL, H. SEIJPKA, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1771.
- [15] J. DURKIN, D. E. HIBBS, P. B. HITCHCOCK, M. B. HURSTHOUSE, C. JONES, J. JONES, K. M. A. MALIK, J. F. NIXON, G. PARRY, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3277.
- [16] (a) G. BECKER, M. SCHMIDT, W. SCHWARZ, M. WESTERHAUSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 33; (b) G. BECKER, W. BECKER, M. SCHMIDT, W. SCHWARZ, M. WESTERHAUSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 7.
- [17] R. C. THOMAS, *Dissertation*, Cardiff University, **2000**.

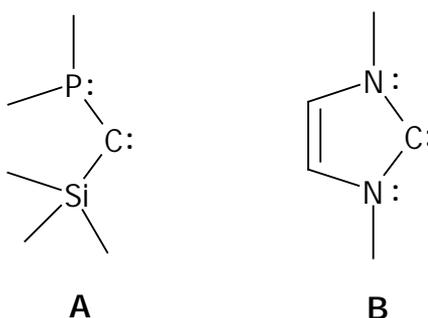
- [18] L. WEBER, C. A. MAST, M. H. SCHEFFER, H. SCHUMANN, S. UTHMANN, R. BOESE, D. BLÄSER, H.-G. STAMMLER, A. STAMMLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 421.
- [19] C. JONES, J. W. STEED, R. C. THOMAS, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1541.
- [20] K. D. DOBBS, J. E. BOGGS, A. H. COWLEY, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 372.
- [21] H. M. SCHMIDT, H. STOLL, H. PREUSS, G. Becker, O. MUNDT, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1992**, 262, 171.
- [22] P. B. HITCHCOCK, C. JONES, J. F. NIXON, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 522.
- [23] P. B. HITCHCOCK, C. JONES, J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2061.
- [24] P. C. ANDREWS, C. L. RASTON, B. W. SKELTON, V. A. TOLHURST, A. H. WHITE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 575.
- [25] C. JONES, L. M. ENGELHARDT, P. C. JUNK, D. S. HUTCHINGS, W. C. PATALINGHUG, C. L. RASTON, A. H. WHITE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1560.
- [26] P. C. ANDREWS, P. J. NICHOLS, C. L. RASTON, B. A. ROBERTS, *Organometallics* **1999**, 18, 4247.
- [27] P. C. ANDREWS, C. L. RASTON, B. W. SKELTON, A. H. WHITE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1183.
- [28] A. DECKEN, C. J. CARMALT, J. A. C. CLYBURNE, A. H. COWLEY, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3741.
- [29] A. H. COWLEY, J. G. LASCH, N. C. NORMAN, M. PAKULSKI, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5506.
- [30] A. H. COWLEY, N. C. NORMAN, M. PAKULSKI, D. L. BRICKER, D. H. RUSSELL, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8211.
- [31] U. WEBER, G. HUTTNER, O. SCHEIDSTEGER, L. ZSOLNAI, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 357.
- [32] N. TOKITOH, Y. ARAI, T. SASAMORI, R. OKAZAKI, S. NAGASE, H. UEKUSA, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 433.
- [33] N. TOKITOH, Y. ARAI, R. OKAZAKI, S. NAGASE, *Science* **1997**, 277, 78.
- [34] S. NAGASE, S. SUZUKI, T. KURAKAKE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1724.
- [35] B. TWAMLEY, C. D. SOFIELD, M. M. OLMSTEAD, P. P. POWER, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [36] F. A. COTTON, A. H. COWLEY, X. FENG, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795.
- [37] A. H. COWLEY, J. G. LASCH, N. C. NORMAN, M. PAKULSKI, B. R. WHITTLESEY, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881.
- [38] B. TWAMLEY, P. P. POWER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1979.
-

- [39] T. SASAMORI, N. TAKEDA, M. FUJIO, M. KIMURA, S. NAGASE, N. TOKITOH, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 147.
- [40] T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TOKITOH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1353.
- [41] A. J. ASHE III, S. AL-AHMAD, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 325.
- [42] A. J. ASHE III, *Top. Current Chem.* **1982**, 105, 125.
- [43] A. J. ASHE III, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 153.

B Diazoalkyl-substituierte Metallophosphane, -arsane und -stibane**B. 1 Kenntnisstand****B. 1. 1 Stabile Carbene**

In der Literatur findet man zwei Definitionen für Carbene. Die erste besagt, daß Carbene divalente Verbindungen des Kohlenstoffs sind, die an dem Kohlenstoffatom zwei nicht-bindende Elektronen besitzen.^[1] Eine andere beschreibt Carbene als zweifach koordinierte Kohlenstoff-Komponenten, die zwei nicht-bindende Elektronen und keine formale Ladung am C-Atom tragen.^[2] Im Grundzustand können sich die beiden Elektronen entweder im selben Orbital mit antiparallelem Spin oder in zwei verschiedenen Orbitalen mit parallelem Spin befinden. Man spricht hierbei von Singulett- und Triplett-Carbenen.

Lange galten Carbene als kurzlebige und äußerst reaktive Intermediate, da sie als Sechselektronen-Systeme der Oktettregel nicht gehorchen. So war die Entdeckung der ersten stabilen Vertreter dieser Verbindungsklasse ein echter Meilenstein in der (Element-) Organischen Chemie. Als Carben-Typen sind hier besonders der des Phosphino-Silyl-Carbens^[3] **A** und des Imidazol-2-ylidens^[2,4] **B** zu nennen, wobei Letzterer unter der Bezeichnung "Arduengo-Carben" besser bekannt ist.

Abbildung 7: Carben-Typen **A** und **B**

Die Stabilität dieser Carbene ist in einer Mischung aus elektronischen Effekten und sterischem Anspruch der Substituenten am Heteroatom zu finden.

B. 1. 2 Phosphino-Silyl-Carbene

B. 1. 2. 1 Allgemeines

Viele theoretische Untersuchungen^[5] der Phosphino-Silyl-Carbene wurden in den vergangenen Jahren angestellt, und mittlerweile sind sie auch das zentrale Thema einiger Übersichten geworden.^[6] Besondere Betrachtung findet dabei die elektronische Situation am Carben-C. Das Phosphoratom ist in der Lage mit seinem freien Elektronenpaar das leere Orbital am Kohlenstoffatom zu populieren und bewirkt so einen Singulett-Zustand am Carben-Zentrum. Dieser wird noch dadurch stabilisiert, daß die beiden nicht-bindenden Elektronen am Kohlenstoff mit einem σ^* -Orbital am Silicium interagieren können. Man kann hier auch von einem "push-pull-Carben" sprechen und von einer nahezu cummulierten Situation am Carben-C ausgehen. Das Modell-Phosphino-Silyl-Carben^[7] $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P-C-SiH}_3$ weist beispielsweise einen berechneten Bindungswinkel P-C-Si von 175.9° auf.

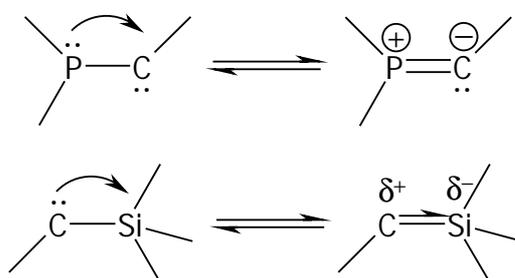


Abbildung 8: Stabilisierung eines Phosphino-Silyl-Carbens

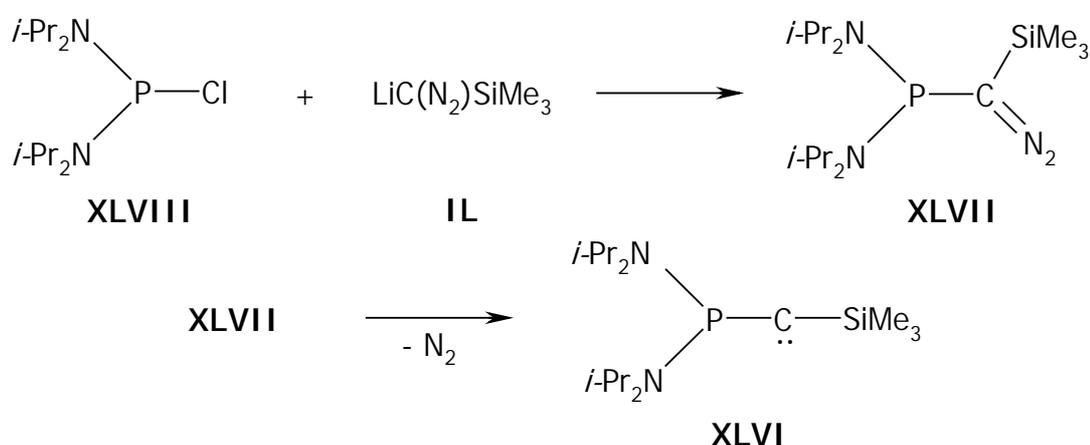
Unterstrichen wird diese delokalisierte Struktur durch NMR-spektroskopische Daten.^[6] So erhält man für das Phosphino-Silyl-Carben drei sehr aussagekräftige δ -Werte. Der ^{31}P -Kern zeigt sich Hochfeld-verschoben in Bereichen zwischen $\delta = -25$ und -50 ppm, was einem Phosphoratom mit erhöhter Koordinationszahl entspricht. Das Carben-C weist chemische Verschiebungen zwischen 120 und 140 ppm auf; ein Bereich der analog an Mehrfachbindungen beteiligter C-Atome ist. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erhält man Signale im Bereich von $\delta = 0$ bis -20 ppm, die für ein sehr elektronenreiches Silicium-Atom sprechen.

Die meisten Phosphino-Silyl-Carbene sind am Phosphoratom doppelt Amino-substituiert. Die sterisch häufig recht anspruchsvollen Aminogruppen haben wiederum die Fähigkeit, das

partiell positive Phosphoratom durch Delokalisierung ihrer freien Elektronenpaare zu stabilisieren.

B. 1. 2. 2 Darstellung

Das erste Phosphino-Silyl-Carben **XLVI** wurde 1985 von BERTRAND *et al.* dargestellt. Es wurde durch Distickstoffeliminierung aus dem α -Diazophosphan **XLVII** erhalten, welches durch Metathesereaktion aus dem entsprechenden Halogenphosphan **XLVIII** und Lithium-(trimethylsilyl)diazomethanid **IL** zugänglich ist.



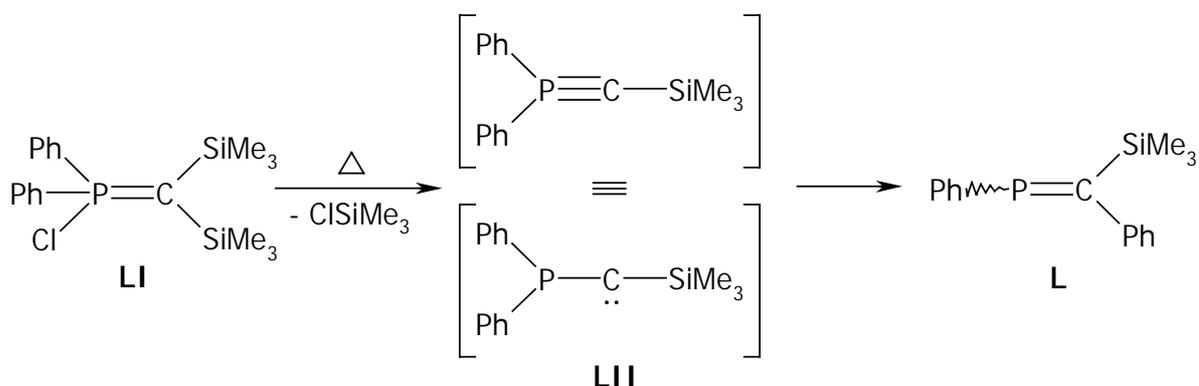
Schema 17: Darstellung des ersten Phosphino-Silyl-Carbens **XLVI**

Die Darstellung von **XLVI** gelingt allerdings nur auf einem sehr schmalen Grat. Durch eine Flash-Thermolyse bei 250°C erhält man **XLVI** in einer Ausbeute von 80%. Reduziert man die Temperatur nur um 10°C, so zersetzt sich **XLVII** nicht, ab 260°C jedoch insertiert das Carben in eine CH-Bindung des *N*-isopropylsubstituenten. Eine neuere Syntheseroute beschreibt die Photolyse einer benzolischen Lösung von **XLVII** bei 300 nm.^[8]

Durch N_2 -Eliminierung aus den entsprechenden α -Diazophosphanen konnten mittlerweile eine ganze Reihe recht stabiler Phosphino-Silyl-Carbene hergestellt werden, so daß dieser Weg derzeit den wesentlichen synthetischen Zugang zu jenen Molekülen liefert.

Außerdem lassen sich Vertreter dieser Verbindungsklasse durch α,β -Eliminierung aus *P*-Halogenmethylene phosphoranen erhalten. Im Jahre 1981 beschrieben APPEL *et al.* die Bildung des λ^3 -Phosphaalkens **L** ausgehend vom Ylid **LI** durch eben diese

α,β -Eliminierung.^[9] Dabei war ihnen nicht bewußt, daß diese Synthese über die Bildung des Phosphino-Silyl-Carbens **LII** verläuft.

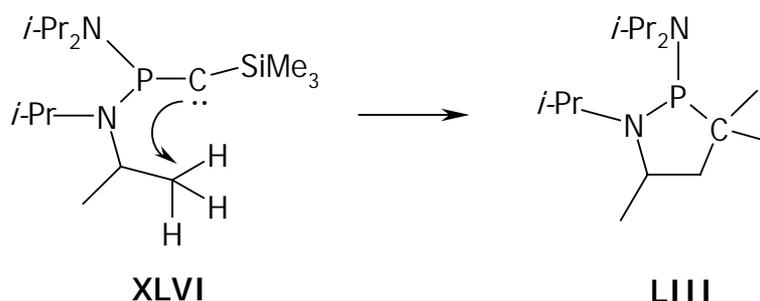


Schema 18: Bildung des intermediären Carbens **LII**

Der Übergang von **LII** zu **L** beschreibt eine 1,2-Wanderung, die typisch für die Stabilisierung eines Singulett-Carbens ist und auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

B. 1. 2. 3 Reaktivität

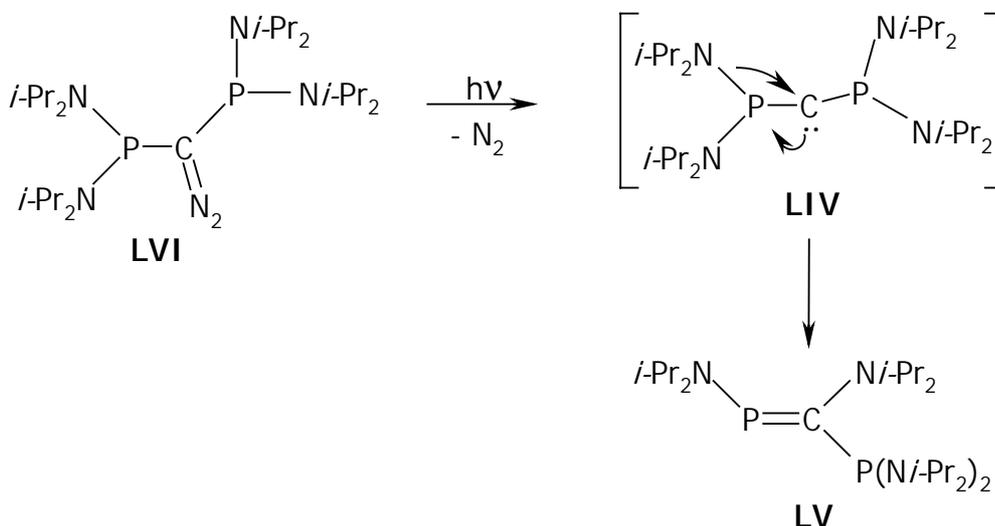
Phosphino-Silyl-Carbene zeigen eine vielfältige Reaktivität. Sie gehen sowohl intra- als auch intermolekular verschiedenste Folgereaktionen ein. Als erstes ist hier die Insertion des Carben-C-Atoms **XLVI** in eine CH-Bindung des Diisopropylamino-Substituenten unter Bildung des 1,2-Azaphospholidins **LIII** zu nennen.^[3]



Schema 19: CH-Insertion des Carbens **XLVI**

Eine weitere typische intramolekulare Umlagerung eines Carbens beinhaltet die 1,2-Wanderung eines α -Substituenten zum Carben-Kohlenstoff unter Ausbildung einer Doppelbindung. Daß dieser Reaktionstyp nicht nur für "normale" Carbene gilt, sondern auch

für die Phosphino-Silyl-Carbene hat bereits die unter B. 1. 2. 2 erwähnte Umlagerung von **LII** zu **L** gezeigt. Ein weiteres Beispiel ist der 1,2-Amino-Shift aus dem symmetrischen Carben **LIV** zum Phosphaalken **LV**.^[10] **LIV** wird dabei aus dem Diazoalkan **LVI** erzeugt.



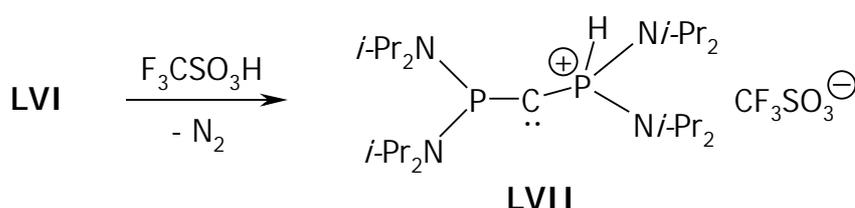
Schema 20: Stabilisierung von **LIV** durch 1,2-Shift

Dieser präparative Fund unterstreicht *ab initio* Rechnungen, die für das Phosphaalken ($\text{HP}=\text{CH}_2$) ein gegenüber dem Carben (H_2PCH) um ca. 250 kJ/mol tiefer liegendes Energieniveau vorhersagen. Die Energie-Barriere für die 1,2-Wanderung beträgt hier ca. 75 kJ/mol.^[5a] Im Falle eines Amino-substituierten Phosphoratoms beträgt die Differenz der beiden Niveaus immerhin noch ca. 222 kJ/mol.^[5d]

Weitere Reaktionen von Phosphino-Silyl-Carbenen beinhalten eine vorausgehende Substitution der Silylgruppe mit Hilfe eines "aktiven" Halogenids, beispielsweise Sulfonsäurechlorid, Nitrosylchlorid oder Carbonsäurechlorid. Die so entstehenden Sulfoxide, Nitrosyle oder Carbonyle gehen nun verschiedenste Umlagerungen mit dem α -Diazoalkyl-Fragment bzw. dem Carben ein.^[6]

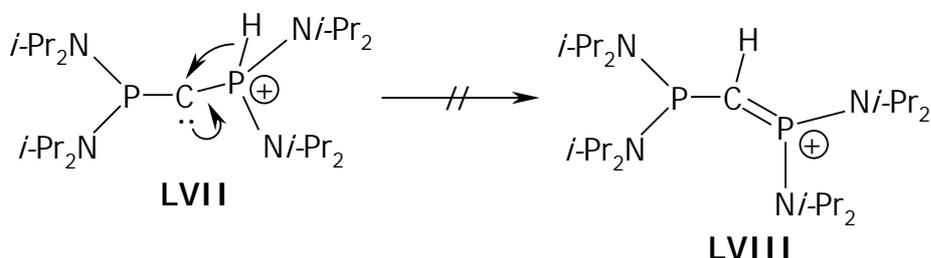
B. 1. 3 Phosphino-Phosphonium-Carbene

Ersetzt man die Trimethylsilylgruppe durch einen isoelektronischen und isovalenten Phosphonio-Substituenten, so gelangt man zu den Phosphino-Phosphonium-Carbenen. Diese zeigen sowohl in den spektroskopischen Daten als auch in den strukturellen Charakteristika eine hohe Gemeinsamkeit zu den Silyl-Verbindungen. Die Darstellung von **LVII**, dem ersten und bislang einzigen Vertreter dieser Verbindungsklasse, erfolgt durch Protonierung des Diazoalkans **LVI** mit Trifluormethansulfonsäure.^[11]



Schema 21: Darstellung des ersten Phosphino-Phosphonium-Carbens **LVII**

LVII weist eine bemerkenswerte Stabilität auf. Es ist bei Raumtemperatur in festem Zustand über Jahre beständig. Dies erscheint auf den ersten Blick verwunderlich, da eine 1,2-H-Wanderung unter Bildung des Phosphonium-Ions **LVIII** das Carben stabilisieren sollte. Theoretische Betrachtungen einer zu **LVII** analogen Verbindung ($Ni\text{-Pr}_2$ -Reste sind durch NH_2 -Gruppen ersetzt) sagen auch eine Differenz der Energieniveaus von ca. 71 kJ/mol voraus.^[5d] Daß der Hydridshift unterbleibt, scheint an einer zu hohen Aktivierungsenergie für diesen Übergang zu liegen.



Schema 22: Ausbleibender 1,2-H-Shift in **LVII**

Im Gegensatz zum Phosphino-Silyl-Carben **LIV** läßt sich das Phosphino-Phosponium-Carben **LVII** kristallin erhalten. Die Kristallstrukturanalyse weist ein planares Phosphoratom mit P-C-Bindungslängen von 1.548(4) Å und 1.605(5) bzw. 1.615(5) Å (aufgrund einer Fehlordnung nicht exakt) und einem P-C-P-Winkel zwischen 164.1(4) und 165.1(4)° auf. Diese Daten lassen **LVII** am besten durch folgende Struktur beschreiben.

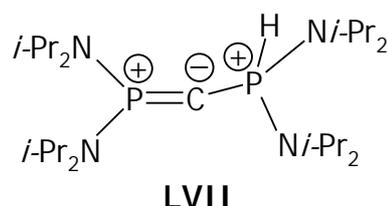
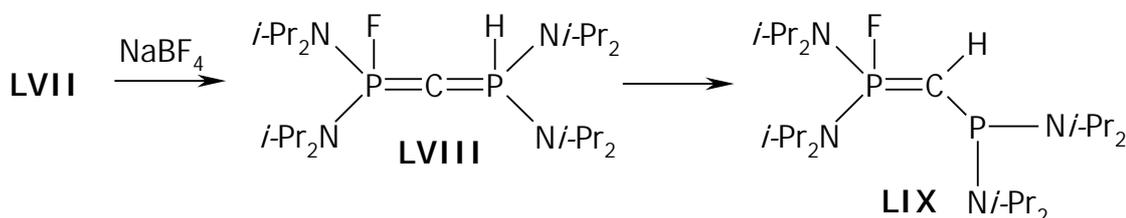


Abbildung 9: Idealierte Struktur von **LVII** im Kristall

Über die Chemie der Phosphino-Phosponium-Carbene ist bislang nicht viel bekannt. Eine Umsetzung mit Natriumtetrafluoroborat bestätigt in gewisser Weise die in Abbildung 9 dargestellte Struktur von **LVII**.^[12] Das Carbodiphosphan **LVIII** lagert anschließend innerhalb einer Woche zu **LIX** um.



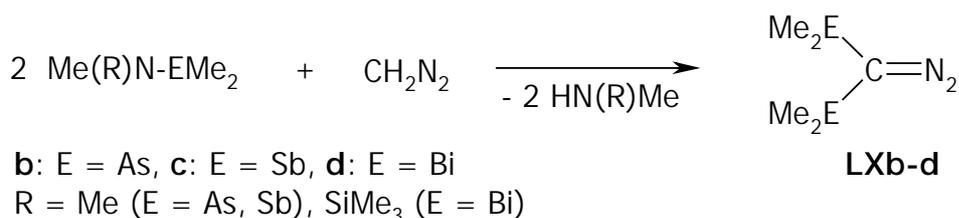
Schema 23: Reaktion von **LVII** mit NaBF₄

LVII kann mit KO*t*-Bu zu **LIV** deprotoniert werden,^[12] welches wie in Schema 20 bereits gezeigt, durch eine 1,2-Amino-Wanderung zu **LV** weiterreagiert.

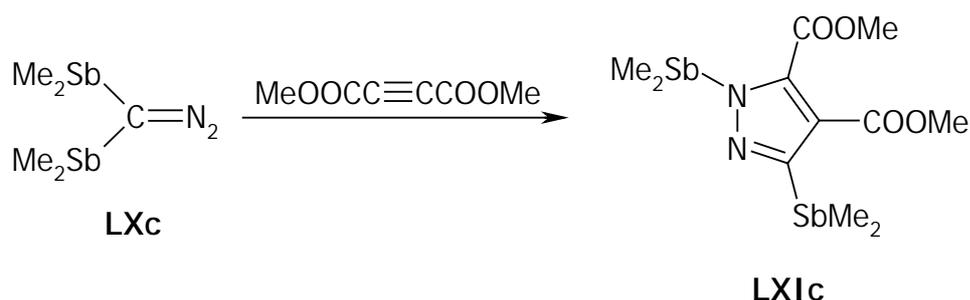
Sowohl die Phosphino-Silyl- als auch die isoelektronischen Phosphino-Phosponium-Carbene sind die bis heute einzigen stabilen Vertreter, die sowohl einen π -Donor- als auch einen " π -Akzeptor"-Substituenten am Carben-C tragen. Sie haben einen Singulett-Grundzustand und zeigen eine sehr ähnliche Reaktivität wie "normale" Carbene. Aufgrund ihrer vergleichbar hohen Stabilität sind sie jedoch von deutlich erhöhtem Interesse für die (Element-)Organische Chemie.

B. 1. 4 (Element-)organische Diazoverbindungen

Im Jahre 1975 stellten LORBERTH *et al.* die erste Reihe homologer Diazoalkane des Typs $\text{Me}_2\text{EC}(\text{N}_2)\text{R}$ **LXb-d** für die Elemente Arsen, Antimon und Bismuth dar.^[13] Dabei erhielten sie **LXb,c** aus zwei Äquivalenten (Dimethylamido)dimethylarsan bzw. -stiban und Diazomethan. die analoge Bismuth-Verbindung **LXd** konnte aus [Trimethylsilyl(methyl)amido]-dimethylbismuthan und Diazomethan generiert werden.

Schema 24: Darstellung der Diazoalkane **LXb-d**

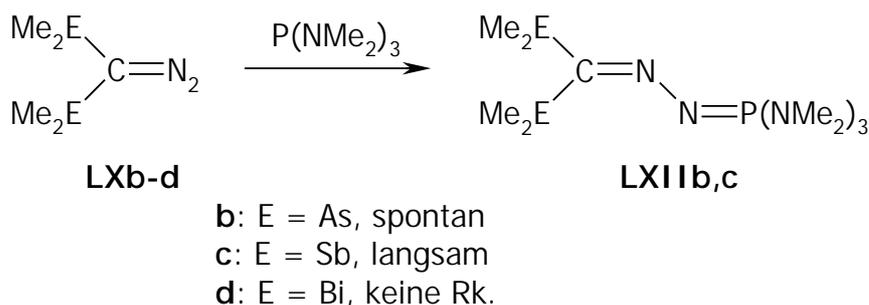
LXb-d weisen erstaunliche Stabilitäten auf, betrachtet man den geringen sterischen Anspruch der Substituenten am Pnicogenatom, und lassen sich abgesehen von Bismuth-Vertreter sogar unzersetzt destillieren. Nichtsdestotrotz sind sie hochreaktive Grundkörper mit spezifischen Reaktionsmerkmalen. Zu diesen zählen unter anderem Carben-Reaktionen,^[14] wie sie unter B.1.2. eingehend besprochen wurden. Außerdem sind hier 1,3-dipolare Cycloadditionen^[15] und Bildung von Phosphazinen^[16] zu nennen.

Schema 25: [3+2]-Cycloaddition von **LXc** mit MeOOC≡CCOOMe

So cyclisiert das Diazoalkan **LXc** unter Zugabe von Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Pyrazolyl-Derivat **LXIc**, während das analoge **LXb** keine Reaktion zeigt. Letzteres ist auf

sterische Gründe zurückzuführen. Ein **LXd** ähnliches Diazoalkylbismuthan reagiert analog zu **LXc** zu einem *N*-Bismuthanylpyrazol.^[15]

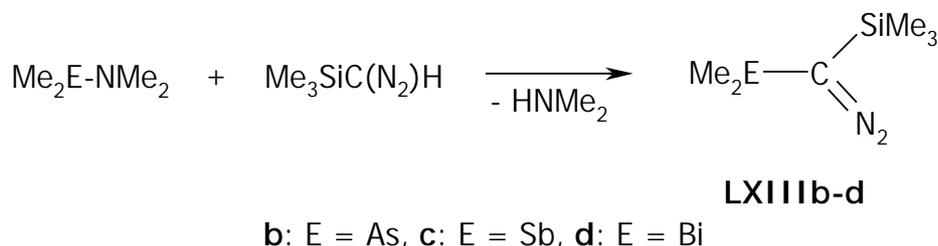
Ein umgekehrter Trend zeigt sich bei der Umsetzung der Diazoalkane **LXb-d** mit $P(NMe_2)_3$. Hier bildet sich im Falle des Arsens spontan das entsprechende Phosphazin **LXI**b****, während das Antimon-Analogon äußerst langsam zu **LXI**c**** reagiert. Für $E = Bi$ findet hingegen gar keine Umsetzung statt.^[16]



Schema 26: Bildung der Phosphazine **LXI**b,c****

Eine Begründung für die mit steigender Hauptquantenzahl fallende Reaktivität der Diazoalkane **LXb-d** gegenüber dem Triaminophosphin konnte bislang nicht gefunden werden.

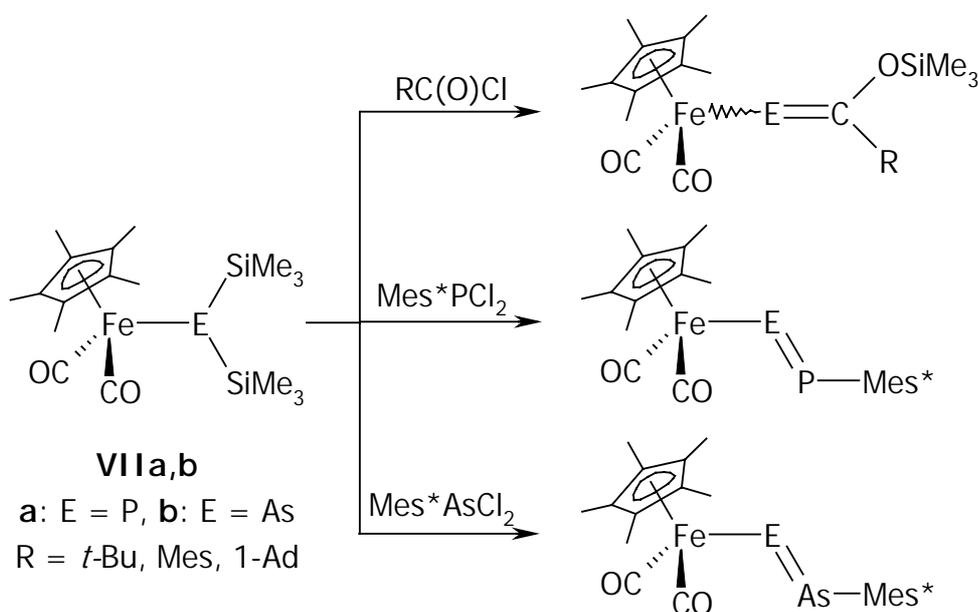
Die in Kapitel B. 1. 2 behandelten Phosphino-Silyl-Carbene werden aus den entsprechenden α -Silyl-Diazoalkanen generiert. In diesem Zusammenhang ist abschließend zu erwähnen, daß die Synthese strukturell analoger Arsanyl-Silyl-, Stibanyl-Silyl- und Bismanyl-Silyl-Diazoalkane in der Darstellung von **LXIII**b-d**** realisiert werden konnte.^[17]



Schema 27: Bildung der Silyl-Diazoalkane **LXIII**b-d****

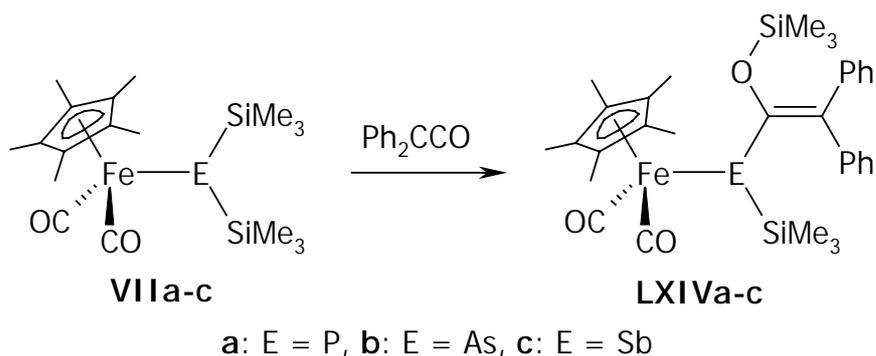
B. 2 Zielsetzung

Metallodisilylpinocogene des Typs $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeE}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) (**VIIa-c**) sind vielseitige Reagentien zur Generierung niederkoordinierter Systeme von Gruppe-15-Elementen, beispielsweise Metallophospha- und Metalloarsaalkenen,^[18,19] Metallodiphosphenen,^[20] Metalloarsaphosphenen,^[20] Metallodiarsenen,^[20] wie in Schema 28 dargestellt.



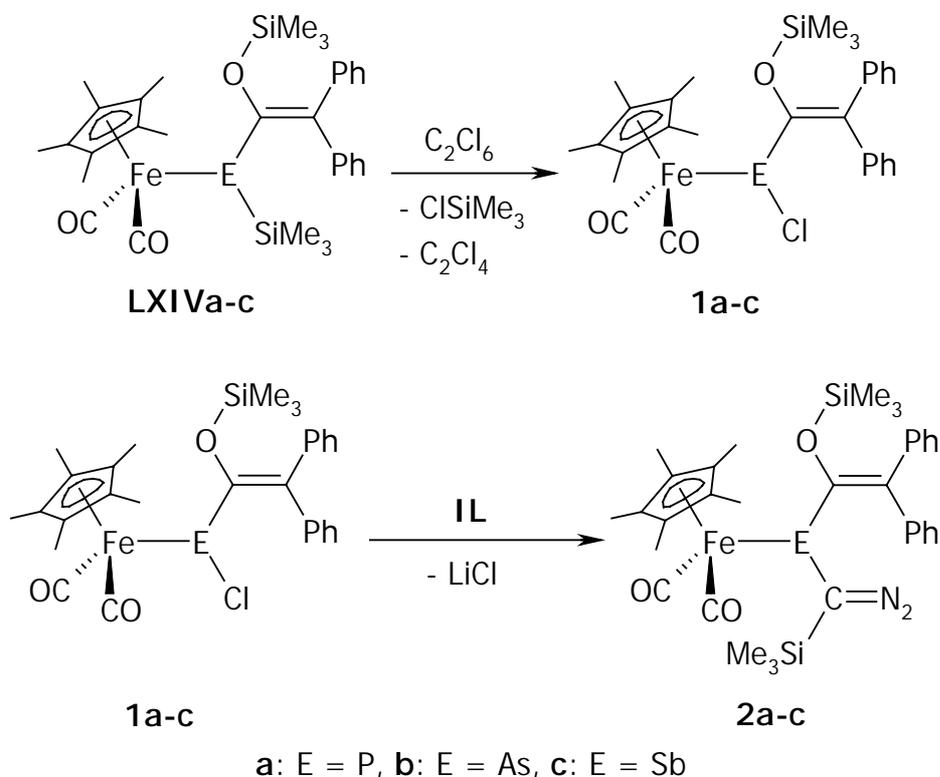
Schema 28: Darstellung von niederkoordinierten Gruppe-15-Systemen

Desweiteren reagieren sie mit Diphenylketen zu den η^1 -Phosphaallyl-, η^1 -Arsaallyl- und η^1 -Stibaallylisenkomplexen des Typs $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeE}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CCPh}_2]$ (**LXIVa-c**).^[21] Diese recht stabilen Metallophosphane, -arsane und -stibane sollen im folgenden als Ausgangspunkt zur Synthese der entsprechenden Diazomethyl-funktionalisierten Derivate dienen.



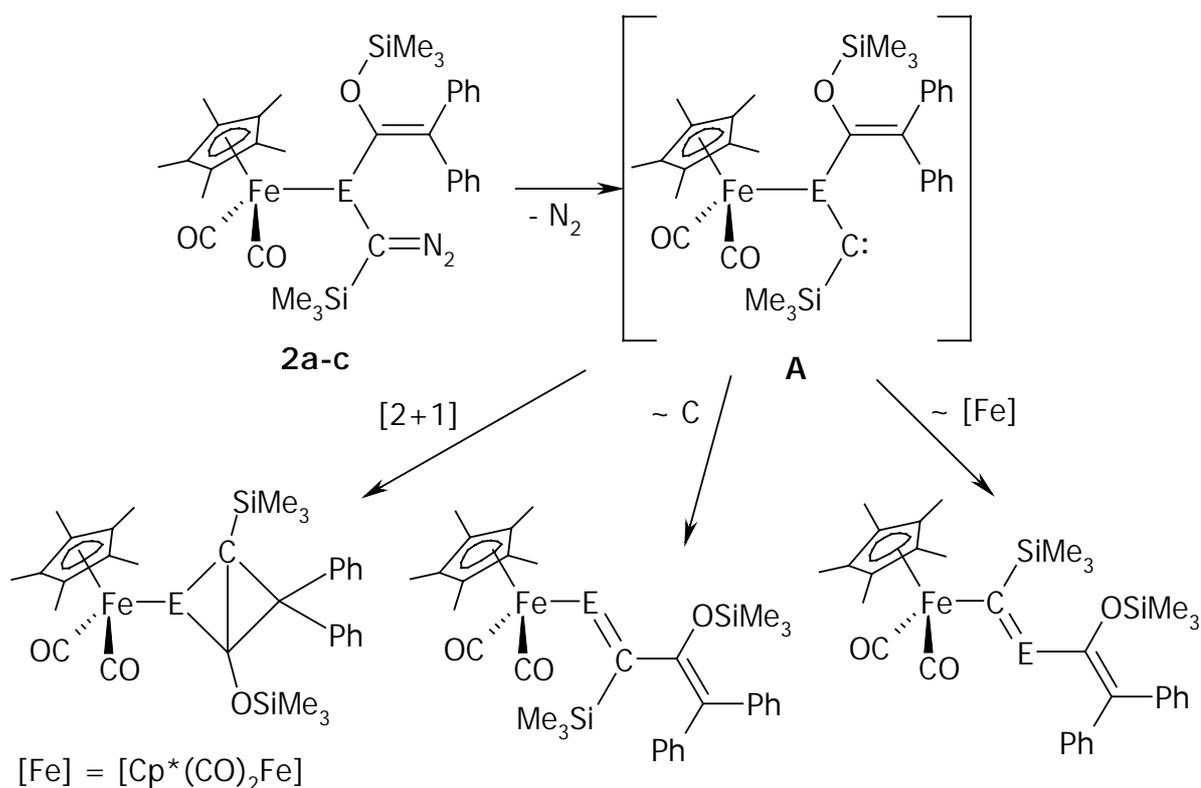
Schema 29: Darstellung der Metallo(alkenyl)(silyl)pnicogene **LXIVa-c**

Dazu sollen die Silylpnicogene **LXIVa-c** zunächst analog zu einer von APPEL *et al.* entwickelten milden aber dennoch effektiven Methode^[22] in die Chlorpnicogene **1a-c** überführt werden. Eine anschließende Metathesereaktion mit Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid (**IL**) könnte diese in die potentiellen Carben-Vorstufen **2a-c** umwandeln.



Schema 30: Darstellung der Metallo(alkenyl)(diazoalkyl)pnicogene **2a-c**

Diazoalkane reagieren, wie in Kapitel B.1 erläutert, mittels Distickstoff-Eliminierung zu Carbenen. Die N_2 -Extrusion kann dabei durch thermische Belastung, Bestrahlung oder Zugabe eines Katalysators eingeleitet werden. Auf einem dieser Wege sollten auch die Diazoalkylpnicogene **2a-c** in die reaktiven Elektronen-Sextett-Teilchen **A** überführt werden, welche vielseitige Umlagerungen und intra- bzw. intermolekulare Folgereaktionen zeigen können. Einige der möglichen Produkte beinhalten niederkoordinierte Pnicogen-Zentren, die das Hauptthema dieser Forschungsarbeit darstellen.



Schema 31: Mögliche Umlagerungen des generierten Carbens **A**

Diazoalkane stellen nicht nur potentielle Carben-Precursor dar, sie weisen sich in ihrer Eigenschaft als 1,3-Dipole auch als wichtige Synthesebausteine in der Organischen Chemie aus. So gehen sie bereitwillig mit elektronenarmen Doppel- und Dreifachbindungssystemen [3+2]-Cycloadditionen ein. Eine Reihe einfacher, metallorganisch substituierter Diazoalkane wurden von LORBERTH *et al.* mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zur Reaktion gebracht;^[15] so auch Arsen- und Antimon-substituierte Vertreter. Daher ist es von hohem Interesse, inwiefern sich die zu synthetisierenden hochgradig funktionalisierten Diazoalkane

2a-c in die Reihe der einfachen Systeme einordnen lassen und soll im folgenden näher untersucht werden.

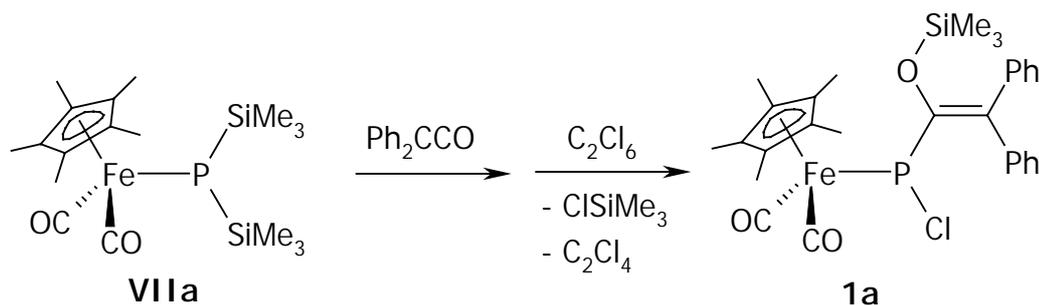
B. 3 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

B. 3. 1 Darstellung der Ferrio(alkenyl)pnicogenchloride **1a-c**

B. 3. 1. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1a**

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung von **1a** erfolgt in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von **VIIa**, welches mit der äquimolaren Menge an Diphenylketen in *n*-Pentan im Temperaturintervall von -50 bis $+20^\circ\text{C}$ umgesetzt wird. Nach 4h wird die berechnete Menge Hexachlorethan zugegeben. Innerhalb weniger Stunden ist die Abscheidung von **1a** in Form eines orangefarbenen Feststoffes vollständig. Dieser läßt sich in einer Ausbeute von 85% rein isolieren.



Schema 32: Darstellung von **1a**.

Verbindung **1a** ist bedingt luftstabil und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß spontan. In unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan ist es mäßig, in polaren Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **1a** weist zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2003 und 1951 cm^{-1} auf. Intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1256$ und 861 cm^{-1} werden der Deformations- sowie der Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppe zugeordnet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen Singulets bei $\delta = 0.27$ und 1.33 ppm auf die Methyl-Protonen der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe und des Cp^* -Liganden hin. Die aromatischen Wasserstoffatome geben sich in verschiedenen Signalen zwischen $\delta = 6.95$ und 7.53 ppm zu erkennen.

Die Methylkohlenstoffe der Siloxygruppe geben sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Form eines Signals bei $\delta = 1.2$ ppm zu erkennen. Der Cp^* -Ligand führt zu zwei Resonanzen bei $\delta = 8.9$ und 97.1 ppm, die den jeweiligen primären bzw. quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Die Phenylkohlenstoffatome und der zum Phosphoratom β -ständige Kohlenstoff zeigen sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 126.7$ bis 143.0 ppm. Das Kohlenstoffatom in α -Position zum Phosphoratom gibt sich durch ein Dublett bei $\delta = 164.3$ ppm ($^1J_{\text{PC}} = 75.9$ Hz) zu erkennen. Die ^{13}C -Kerne der Carbonylliganden werden als Singulett bei $\delta = 216.2$ ppm und Dublett bei $\delta = 216.4$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz) registriert.

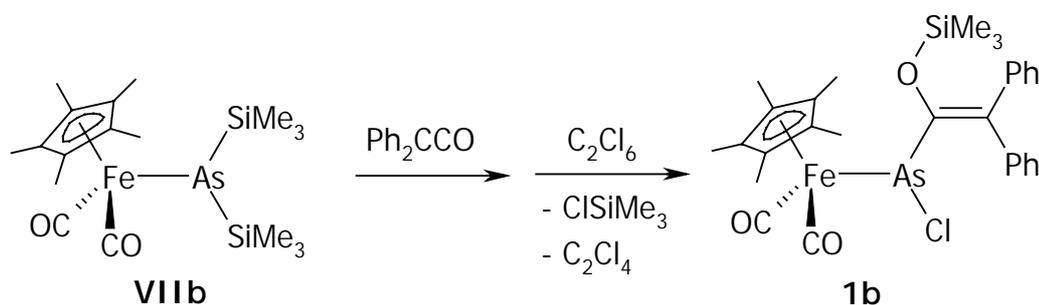
Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Siliciumatoms der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe als Singulett bei $\delta = 19.8$ ppm.

Das Phosphoratom in **1a** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta = 264.5$ ppm detektiert.

B. 3. 1. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1b**

Präparative Ergebnisse

Analog zur Darstellung von **1a** gelingt die Synthese von **1b** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 79%.



Schema 33: Darstellung von **1b**.

Ferrioarsan **1b** ist ebenfalls äußerst geringe luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Wie bei der Phosphorverbindung **1a** steigt seine Löslichkeit mit dem polaren Charakter des organischen Solvens.

Spektroskopische Ergebnisse

Die sehr starken Banden im **IR**-Spektrum bei 2000 cm^{-1} und 1948 cm^{-1} lassen sich auf die CO-Streckschwingungen zurückführen. Absorptionen im Bereich von $\tilde{\nu} = 1256$ und 861 cm^{-1} rühren von den Deformations- und Pendelschwingungen der Trimethylsilylgruppe her.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum von **1b** weist neben den Resonanzen bei $\delta = 0.29\text{ ppm}$ für die Methylprotonen der Siloxyfunktion und $\delta = 1.34\text{ ppm}$ für die des Cp*-Liganden ein Multiplett von $\delta = 6.95$ bis 7.54 ppm auf, das den aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann.

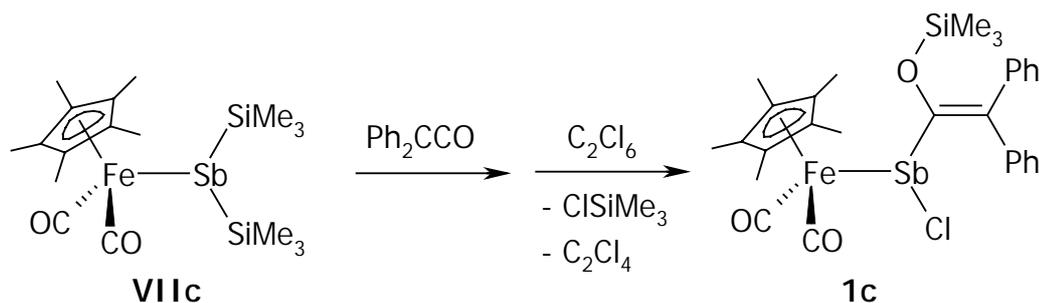
Ein Singulett bei $\delta = 1.3\text{ ppm}$ im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum geht auf die Methylkohlenstoffatome des $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten zurück. Der Cp*-Ligand gibt sich durch zwei Resonanzen bei $\delta = 9.0\text{ ppm}$ für die primären und $\delta = 96.3\text{ ppm}$ für der quartären ^{13}C -Kerne zu erkennen. Die aromatischen Kohlenstoffatome sowie der zum Arsen β -ständige Alkenylkohlenstoff lassen sich in einem Bereich von $\delta = 126.8$ bis 142.0 ppm detektieren. Das Arsen-gebundene Kohlenstoffatom bedingt ein Singulett bei $\delta = 164.6\text{ ppm}$. Am weitesten tieffeldverschoben zeigen sich die Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 215.6$ und 216.5 ppm .

Das **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum weist nur ein Singulett bei $\delta = 20.5\text{ ppm}$ auf, das dem Siliciumatom der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Funktion zuzuordnen ist.

B. 3. 1. 3 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1c**

Präparative Ergebnisse

Die Synthese von **1c** erfolgt ebenso wie die der entsprechenden Phosphorverbindung **1a** und der Arsenkomponente **1b**. Orangefarbenes **1c** läßt sich in einer Ausbeute von 88% isolieren.

Schema 34: Darstellung von **1c**.

Einkristalle von **1c** lassen sich aus einer Lösung in Toluol bei -30°C züchten. Verbindung **1c** ist bedingt luftstabil und zersetzt sich ebenso wie **1a** und **1b** spontan unter Feuchtigkeitseinfluß. Analog zu den leichteren Vertretern läßt sich auch das Löseverhalten von Ferriostiban **1c** beschreiben.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **1c** weist zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei Wellenzahlen von 1993 und 1939 cm^{-1} auf. Intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1249$ und 847 cm^{-1} werden der Deformations- sowie der Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppe zugeordnet.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum zeigt Singulets bei $\delta = 0.31$ und 1.35 ppm für die Methylprotonen der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe und des Cp^* -Liganden. Die aromatischen Wasserstoffatome lassen sich verschiedenen Signalen in einem Bereich von $\delta = 7.05$ bis 7.54 ppm zuweisen.

Die Methylkohlenstoffe der Siloxygruppe geben sich im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum in Form eines Singulets bei $\delta = 1.3\text{ ppm}$ zu erkennen, während die des Cp^* -Liganden bei $\delta = 9.4\text{ ppm}$ auftreten. Die Ringkohlenstoffe des Cp^* -Liganden führen zu einer Resonanz bei $\delta = 95.5\text{ ppm}$. Die Phenylkohlenstoffatome und der zum Antimon β -ständige Alkenylkohlenstoff zeigen sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 126.8$ bis 141.9 ppm . Das Antimon-gebundene Kohlenstoffatom gibt sich durch eine Resonanz bei $\delta = 164.3\text{ ppm}$ zu erkennen. Die ^{13}C -Kerne der Carbonylliganden werden bei $\delta = 214.1$ und $\delta = 215.3\text{ ppm}$ als Singulets registriert.

Im **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum erscheint das Signal des Siliciumatoms der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Funktion bei $\delta = 19.8\text{ ppm}$.

Röntgenstrukturanalyse

Zur zweifelsfreien Bestimmung der Bindungsverhältnisse in **1c** wurde an einem aus Toluol bei -30°C gezüchteten Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

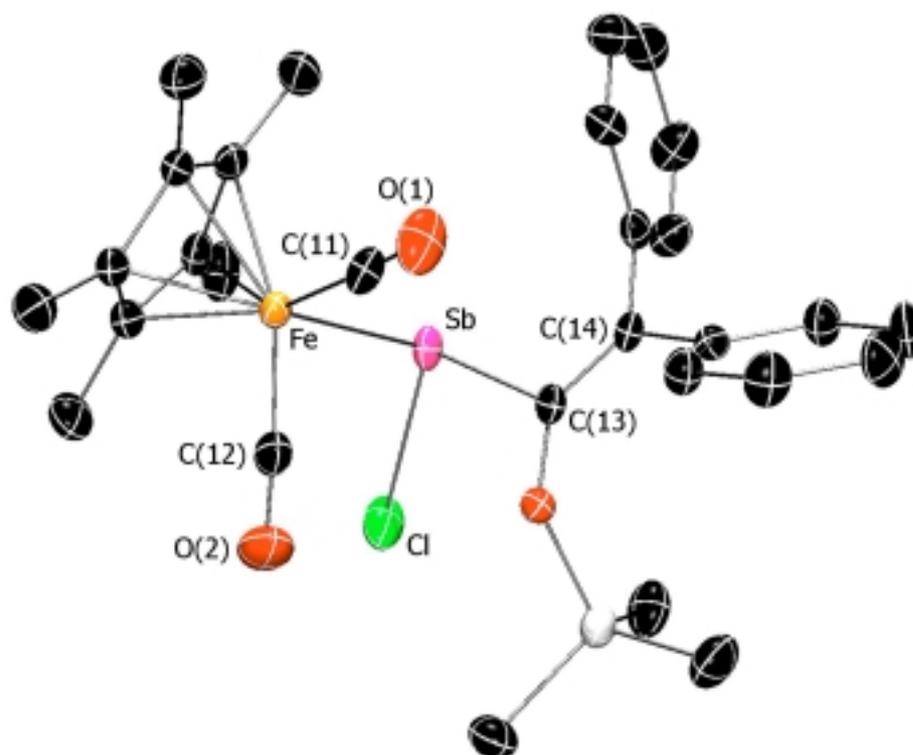


Abbildung 10: Molekülstruktur von **1c** im Kristall.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **1c** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße	$0.5 \cdot 0.25 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$	Zellvolumen	$3011.0(11) \text{ \AA}^3$
Zelldimensionen	$a = 8.565(2) \text{ \AA}$	Winkel	$\alpha = 90^{\circ}$
	$b = 17.591(3) \text{ \AA}$		$\beta = 99.87(2)^{\circ}$
	$c = 20.285(4) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^{\circ}$
berechnete Dichte	1.482 g/cm^3	Meßtemperatur	173 K

Tabelle 2: Kristallographische Daten von **1c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.176(3)	C(11)-O(1)	1.149(4)
Sb-Cl	2.429(1)	Fe-C(12)	1.757(4)
Sb-Fe	2.539 (1)	C(12)-O(2)	1.146(5)
Fe-C(11)	1.760(4)	C(13)-C(14)	1.333(4)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen von **1c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Cl-Sb-C(13)	96.48(10)	Fe-C(11)-O(1)	175.6(3)
Fe-Sb-C(13)	100.78(9)	Fe-C(12)-O(2)	176.0(3)
Fe-Sb-Cl	101.35(3)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel von **1c** im Kristall.

Abbildung 10 zeigt die Komplexverbindung **1c** mit einer "Klavierstuhl"-Konfiguration am Eisenzentrum, wobei zwei der drei Beine durch terminale und nahezu lineare Carbonyl-Liganden [$\text{Fe-C(11)-O(1)} = 175.6(3)^\circ$; $\text{Fe-C(12)-O(2)} = 176.0(3)^\circ$] gebildet werden. Als drittes Stuhlbein ist ein η^1 -1-Stibaallyl-Ligand gebunden, in dem das Antimonatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist (Winkelsumme 298.6°). In **LXIVc** ist die Pyramidalisierung (Winkelsumme 310.6°)^[21] weniger ausgeprägt. Das freie Elektronenpaar am Antimonatom ist in **1c** zum Cp*-Liganden hin ausgerichtet. Die Antimon-Eisen-Bindung weist mit einer Länge von 2.539(1) Å einen, verglichen mit der Ausgangsverbindung **LXIVc** (2.617(2) Å),^[21] verkürzten Abstand auf, kann aber dennoch als Einfachbindung gewertet werden. Vergleichbar ist der Sb-Fe-Abstand mit jenem in $\{[1,3-(t\text{-Bu})_2\text{C}_5\text{H}_3](\text{CO})_2\text{FeSbCl}_2\}$ (2.508(2) Å).^[23] Das Antimonatom ist außerdem über eine Einfachbindung (2.176(3) Å) mit dem trigonal-planaren Kohlenstoffatom C(13) (Winkelsumme 359.1°) der Alkenyleinheit verknüpft, welche unwesentlich kürzer ist, als die analoge Bindung in **LXIVc** (2.203(2) Å). Der Antimon-Chlor-Abstand in **1c** beträgt 2.429(1) Å und ist vergleichbar mit jenen in $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SbCl})(\mu\text{-SbCl})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ ^[24] (2.419(1) Å und 2.431(2) Å). Die C(13)-C(14)-Bindung ist mit einer Länge von 1.333(4) Å als lokalisierte Doppelbindung zu interpretieren und variiert zu jener in **LXIVc** lediglich um 0.020 Å. Durch den Torsionswinkel

Fe-Sb-C(13)-C(14) (-103.7°) wird zusätzlich deutlich, daß sich das freie Elektronenpaar am Antimonatom und das π -System der Alkenyleinheit ausweichen.

B. 3. 1. 4. Diskussion

Die Darstellung der Ferrio(alkenyl)pnicogenchloride **1a-c** gelingt in ausgezeichneten Ausbeuten (79-88%) und erfolgt durch eine Eintopfsynthese ausgehend vom jeweiligen Ferrio(disilyl)pnicogen **VIIa-c** und äquimolaren Mengen an Diphenylketen sowie Hexachlorethan. Bei der Reaktionsführung wird ausgenutzt, daß sich die Produkte **1a-c** im Reaktionsmedium (*n*-Pentan) kaum lösen, wodurch die Isolierung erleichtert und eine zweistufige Synthese vermieden wird.

Die spektroskopischen Ergebnisse weisen im Vergleich zu den jeweils analogen Ferrio(alkenyl)silylpnicogenen **LXIVa-c** signifikante Differenzen auf. Bei allen drei Verbindungen **1a-c** ist in den IR-Spektren eine hypsochrome Verschiebung der CO-Absorptionen zu beobachten.

IR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	LXIVa	1a	LXIVb	1b	LXIVc	1c
ν (CO)	1985	2003	1980	2000	1969	1993
	1934	1951	1930	1948	1917	1939

Tabelle 5: Ausgewählte IR-Absorptionen von **LXIVa-c**^[21] und **1a-c**.

Durch den stärkeren Elektronenzug des Chloratoms verglichen mit dem Silyl-Substituenten sinkt die Elektronendichte am Eisenatom, was eine schwächere π -Rückbindung zum CO-Liganden bewirkt. Die C-O-Bindung wird somit gestärkt und absorbiert infolgedessen bei höheren Wellenzahlen. Dieser Effekt wirkt sich bei den Phosphanen am geringsten ($\Delta\tilde{\nu} = 18 \text{ cm}^{-1}$) und bei den entsprechenden Stibanen am stärksten ($\Delta\tilde{\nu} = 23 \text{ cm}^{-1}$) aus, da die Pnicogene mit fallender Elektronegativität weniger in der Lage sind, den Elektronenzug des Halogens zu kompensieren. Selbiges zeigt sich auch verantwortlich für die sinkenden Wellenzahlen innerhalb der analogen Reihe **1a-c**.

Die bereits angesprochene Verringerung der Elektronendichte am Eisenzentrum hat nicht nur Auswirkung auf die Carbonyl-Substituenten, sondern auch auf den Cp*-Liganden. Dies wird

beim Betrachten der NMR-Daten deutlich. Sie bewirkt eine Abschirmung der Methylprotonen am Liganden, da sie einem schwächeren Ringstrom ausgesetzt sind, wie aus den Werten in Tabelle 6 ersichtlich wird. So ergibt sich eine analoge Klassifizierung, wie sie auch schon für die IR-Daten angefertigt werden konnte.

¹ H-NMR, δ [ppm]	LXIVa	1a	LXIVb	1b	LXIVc	1c
Cp(CH ₃) ₅	1.38	1.33	1.42	1.34	1.50	1.35

Tabelle 6: Ausgewählte ¹H-NMR-Daten von **LXIVa-c**^[21] und **1a-c**.

Auch auf die ¹³C-NMR-Daten wirkt sich der Substituenten-Wechsel aufgrund der damit verbundenen elektronischen Änderungen aus. Dies wird am stärksten an den chemischen Verschiebungen der α -Alkenyl-Kohlenstoffatome augenscheinlich. Wie aus den δ -Werten in Tabelle 7 ersichtlich wird, erfahren jene eine Tieffeldverschiebung von bis zu 17 ppm.

¹³ C-NMR, δ [ppm]	LXIVa	1a	LXIVb	1b	LXIVc	1c
E-C=C	158.0	163.4	156.4	164.6	147.1	164.3

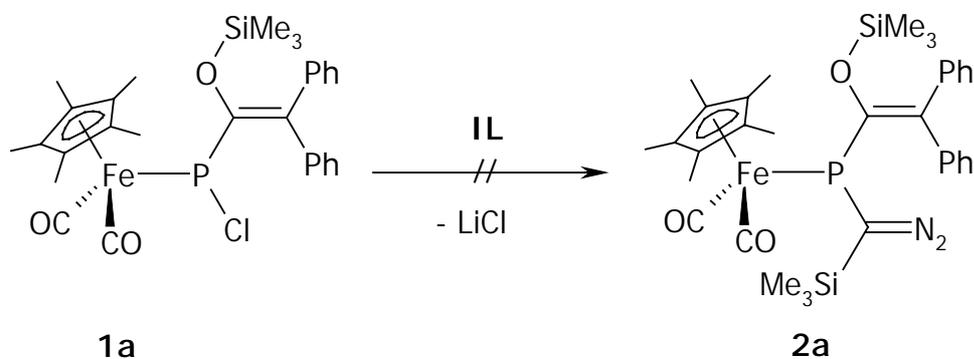
Tabelle 7: Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten von **LXIVa-c**^[21] und **1a-c**.

Vergleicht man die ³¹P-NMR-Daten von **LXIVa** und **1a** miteinander, so setzt sich der Trend hier sehr deutlich fort. Während **LXIVa** noch eine Resonanz bei $\delta = -54.5$ ppm aufweist, so erscheint das Phosphoratom in **1a** um knapp 320 ppm tieffeldverschoben ($\delta = 264.5$ ppm). Plausibel wird dieses Ergebnis, wenn man bedenkt, daß der Phosphorkern am stärksten vom Chlor-Silyl-Austausch betroffen ist.

B. 3. 2 Darstellung der Ferrio(alkenyl)(diazomethyl)pnicogene **2a-c**B. 3. 2. 1 Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2a**

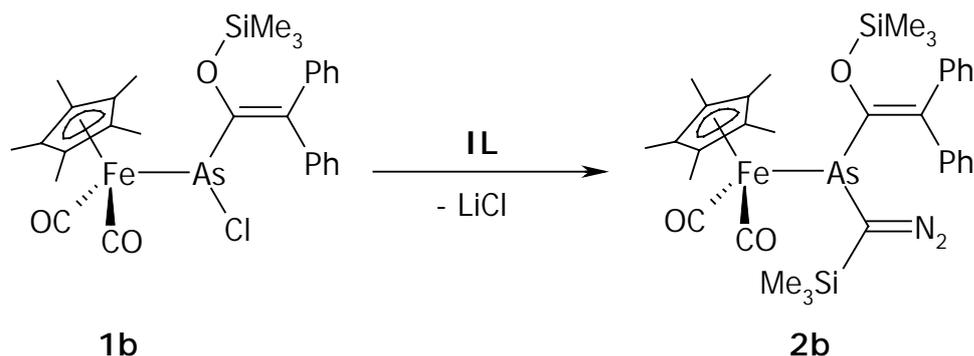
Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **1a** mit einer äquimolaren Menge an frisch vorbereitetem Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid (**IL**) kann nach 24 h keine Reaktion beobachtet werden. Nach dieser Zeit sind lediglich die Edukte spektroskopisch detektierbar.

Schema 35: Versuch der Darstellung von **2a**.B. 3. 2. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2b**

Präparative Ergebnisse

Werden gleiche Teile von **1b** und **IL** in Diethylether bei -50°C zur Reaktion gebracht, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung das Ferrio(alkenyl)(diazomethyl)arsan **2b**. Dieses läßt sich in einer Ausbeute von 75% in Form rot-brauner Kristalle isolieren.

Schema 36: Darstellung von **2b**.

2b weist sich durch hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien aus.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **2b** weist neben dem Signal für die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2025 \text{ cm}^{-1}$ zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei Wellenzahlen von 2003 und 1951 cm^{-1} auf. Intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1256$ und 861 cm^{-1} werden den Deformations- sowie den Pendelschwingungen der Trimethylsilylgruppen zugeordnet.

Die drei Singulettts bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.21 \text{ ppm}$, 0.39 ppm und 1.42 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind den Protonen der Trimethylsilyloxy-, Trimethylsilyl- und Cp^* -Methylgruppen zuzuweisen. Die aromatischen Wasserstoffatome sind in einem Bereich von $\delta = 6.93$ bis 7.49 ppm zu finden.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta = -0.1 \text{ ppm}$, 1.0 ppm und 9.1 ppm , welche auf die Methyl-Kohlenstoffatome der Siloxy- und der Silylgruppe sowie des Cp^* -Liganden zurückzuführen sind. Das Diazomethan-Kohlenstoffatom gibt Anlaß zu einer Resonanz bei $\delta = 20.8 \text{ ppm}$, während sich die Cp^* -Ringatome in einem Singulett bei $\delta = 95.3 \text{ ppm}$ zu erkennen geben. Die Phenylkohlenstoffatome und der zum Arsen β -ständige Alkenylkohlenstoff zeigen sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 126.3$ bis 144.0 ppm . Die Resonanz des Arsen-gebundenen Alkenylkohlenstoff findet man im Spektrum bei $\delta = 163.2 \text{ ppm}$. Für die chemisch und magnetisch verschiedenen ^{13}C -Kerne der Carbonylliganden findet man zwei Singulettts bei $\delta = 217.3$ und 217.4 ppm .

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist auf zwei Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 1.0$ ppm und 17.9 ppm beschränkt, die dem Diazomethyl- und dem Sauerstoffgebundenen Siliciumatom zugeordnet werden.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von **2b** in Form orangefarbener Rhomben konnten aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet werden und wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

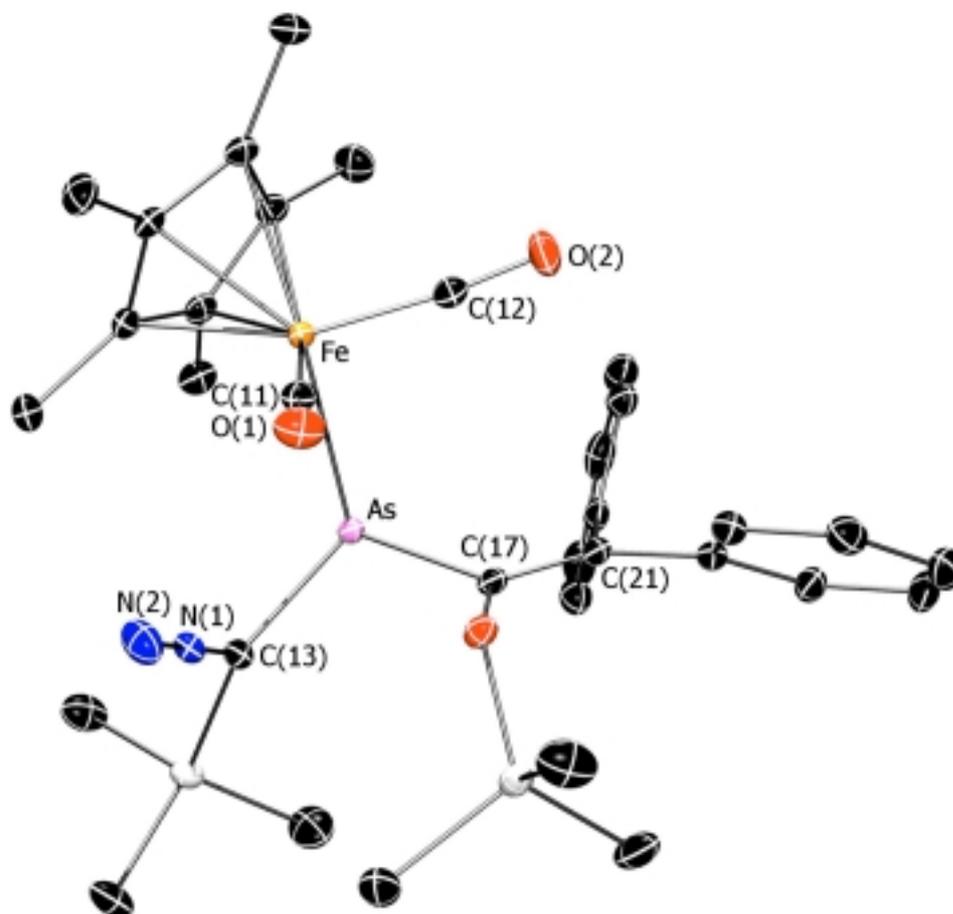


Abbildung 11: Molekülstruktur von **2b** im Kristall.

Kristallographische Daten sowie ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Kristallgröße	0.30 · 0.27 · 0.24 mm ³	Zellvolumen	1717.94(2) Å ³
Zelldimensionen	a = 11.24400(10) Å	Winkel	α = 87.0290(3)°
	b = 11.78000(10) Å		β = 76.8880(3)°
	c = 13.33800(10) Å		γ = 88.1770(3)°
berechnete Dichte	1.358 g/cm ³	Meßtemperatur	100 K

Tabelle 8: Kristallographische Daten von **2b**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
As-C(13)	1.9780(11)	Fe-C(12)	1.7590(12)
As-C(17)	1.9773(11)	C(12)-O(2)	1.1493(15)
As-Fe	2.43327(19)	C(13)-N(1)	1.2928(15)
Fe-C(11)	1.7655(12)	N(1)-N(2)	1.1445(14)
C(11)-O(1)	1.1484(15)	C(17)-C(21)	1.3560(16)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen von **2b** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-As-C(17)	101.99(3)	Fe-C(11)-O(1)	173.63(10)
C(17)-As-C(13)	100.19(5)	Fe-C(12)-O(2)	173.60(11)
C(13)-As-Fe	107.08(3)	C(13)-N(1)-N(2)	179.13(13)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel von **2b** im Kristall.

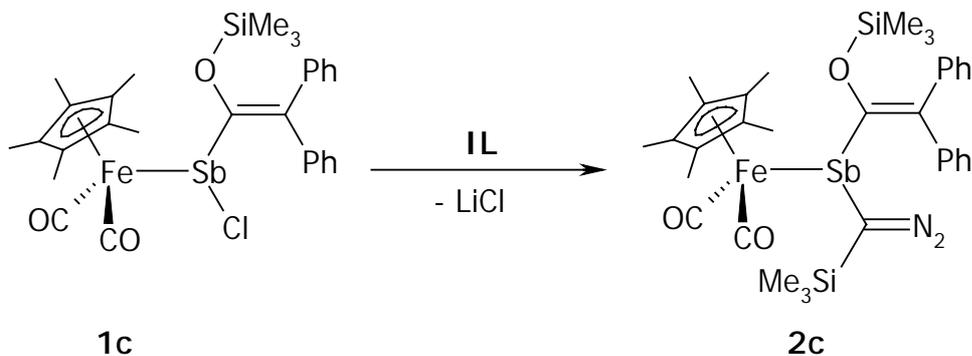
In Abbildung 11 ist die Komplexverbindung **2b** dargestellt, die eine "Klavierstuhl"-Konfiguration am Eisenzentrum aufweist, wobei zwei der drei Beine durch terminale, leicht gewinkelte Carbonyl-Liganden [Fe-C(11)-O(1) = 173.63(10)°; Fe-C(12)-O(2) = 173.60(11)°] gebildet werden. Als drittes Stuhlbein fungiert ein η¹-1-Arsaallyl-Ligand, in dem das Arsenatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist, was aus der Winkelsumme von 309.3° hervorgeht. Die Arsen-Eisen-Bindungslänge von 2.43327(19) Å ist nahezu gleich sowohl jener in **LXIVb** (2.448(1) Å)^[21] als auch den beiden in [Cp(CO)₂Fe-As(Ph)-As(Ph)-Fe(CO)₂Cp] (2.450(2) Å)^[25] und kann als reine Einfachbindung interpretiert werden. Das Arsenatom ist außerdem über je eine Einfachbindung mit dem trigonal-planaren Kohlenstoff C(13)

(Winkelsumme 359.8°) ($1.9780(11)$ Å) der Diazoalkyleinheit, als auch mit dem ebenfalls trigonal-planaren Kohlenstoff C(17) (Winkelsumme 359.3°) ($1.9773(11)$ Å) der Alkenyleinheit verknüpft, welche gegenüber der in **LXIVb** ($1.985(3)$ Å)^[21] nicht signifikant verkürzt ist. Die Bindungslängen C(13)-N(1) ($1.2928(15)$ Å) und N(1)-N(2) ($1.1445(14)$ Å) gleichen sehr den analogen Abständen in $[(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P}]_2\text{CN}_2$ ($1.28(1)$ Å und $1.15(1)$ Å) und fallen in den typischen Bereich von $1.28\text{-}1.32$ Å für die C-N- und $1.12\text{-}1.15$ Å für die N-N-Bindung in Diazoalkanen.^[26] Der Torsionswinkel C(21)-C(17)-As-Fe beträgt -94.5° und zeigt, daß sich das freie Elektronenpaar am Arsenatom und das π -System der C=C-Bindung einander aus dem Weg gehen. Auch das π -System der linearen C(13)-N(1)-N(2)-Einheit weicht dem lone-pair am Arsenatom aus, was durch die Torsionswinkel (N(1)-C(13)-As-Fe = -30.1° und N(1)-C(13)-As-C(17) = 75.9°) belegt wird.

B. 3. 2. 3 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2c**

Präparative Ergebnisse

Analog zur Darstellung von **2b** gelingt die Synthese von **2c** in Form dunkelroter Kristalle mit einer Ausbeute von 90%.



Schema 37: Darstellung von **2c**.

Verbindung **2c** ist nur mäßig luftstabil und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß spontan. Es ist in allen gängigen organischen Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **2c** zeigt bei $\tilde{\nu} = 2016 \text{ cm}^{-1}$ den Signal für die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden werden bei Wellenzahlen von 1978 und 1934 cm^{-1} gefunden. Intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1248$ und 859 cm^{-1} werden den Deformations- sowie den Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppen zugeordnet.

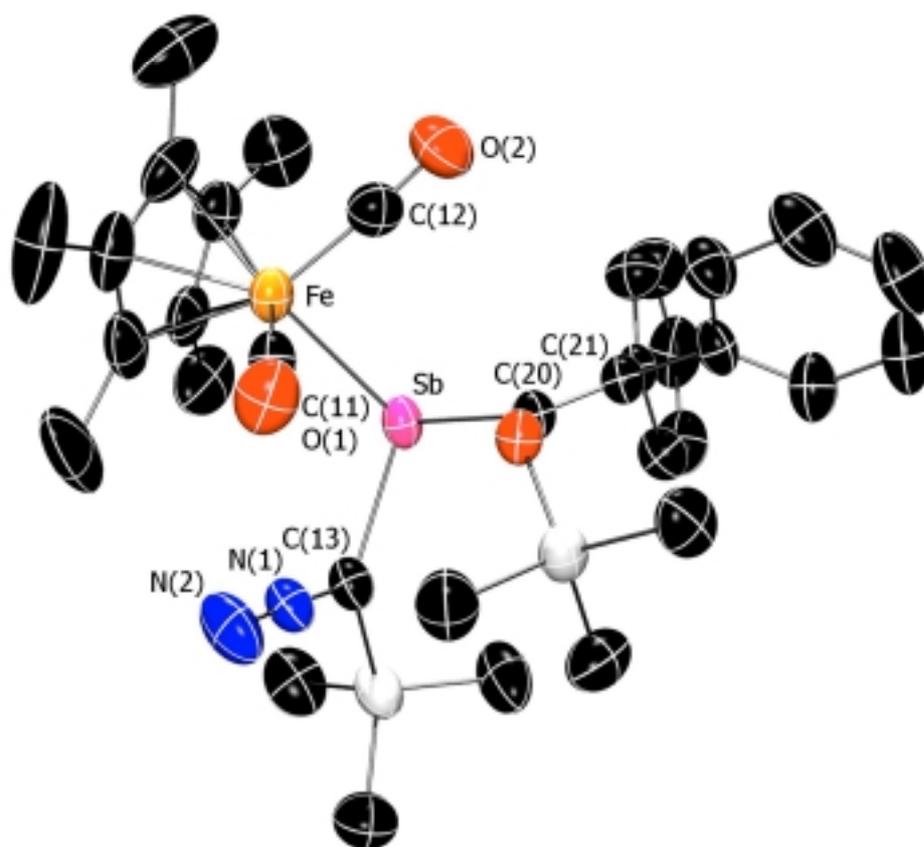
Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum werden die Protonen der Siloxy- und der Silylgruppe bei chemischen Verschiebungen von 0.22 ppm und 0.41 ppm als Singulets detektiert. Die Wasserstoffatome des Cp^* -Liganden geben sich durch ein Signal bei $\delta = 1.46$ ppm zu erkennen. Das Multiplett im Bereich von $\delta = 6.88$ -7.50 ppm kann den aromatischen ^1H -Kernen zugeordnet werden.

Resonanzen bei $\delta = 0.2$ und 0.5 ppm im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum können den Methylkohlenstoffen der beiden Trimethylsilyl-Funktionen zugewiesen werden. Die Singulets bei $\delta = 9.5$ ppm und $\delta = 94.7$ ppm gehen auf die Kohlenstoffatome des Cp^* -Liganden zurück; ersteres auf die der Methylgruppen und letzteres auf die des C_5 -Ringes. Die Phenylkohlenstoffatome und der zum Antimon β -ständige Alkenylkohlenstoff zeigen sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 126.5$ bis 144.1 ppm. Das Antimon-gebundene Kohlenstoffatom gibt sich durch eine Resonanz bei $\delta = 158.8$ ppm zu erkennen. Weit tieffeldverschoben sind die Carbonylkohlenstoffe der CO-Liganden bei $\delta = 216.4$ und 216.6 ppm im Spektrum aufzufinden.

Das **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum zeigt zwei Signale. Eines für das Diazoalkyl-gebundene Siliciumatom bei $\delta = 2.5$ ppm und ein weiteres für das der Siloxyfunktion bei $\delta = 18.2$ ppm.

Röntgenstrukturanalyse

Zur zweifelsfreien Bestimmung der Bindungsverhältnisse in **2c** konnte eine Einkristall-Strukturanalyse angefertigt werden. Entsprechende Kristalle von **2c** ließen sich aus *n*-Hexan bei 0°C züchten.

Abbildung 12: Molekülstruktur von **2c** im Kristall.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **2c** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße	0.2 · 0.2 · 0.3 mm ³	Zellvolumen	3554.8(16) Å ³
Zelldimensionen	a = 17.407(4) Å	Winkel	α = 90°
	b = 12.883(3) Å		β = 108.721(5)°
	c = 16.737(4) Å		γ = 90°
berechnete Dichte	1.400 g/cm ³	Meßtemperatur	223(2) K

Tabelle 11: Kristallographische Daten von **2c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.176(3)	Fe-C(12)	1.761(4)
Sb-C(20)	2.185(3)	C(12)-O(2)	1.148(4)
Sb-Fe	2.5773(8)	C(13)-N(1)	1.284(4)
Fe-C(11)	1.739(4)	N(1)-N(2)	1.147(4)
C(11)-O(1)	1.167(4)	C(20)-C(21)	1.340(4)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen von **2c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-Sb-C(20)	102.20(8)	Fe-C(11)-O(1)	176.4(3)
C(20)-Sb-C(13)	98.84(11)	Fe-C(12)-O(2)	173.2(3)
C(13)-Sb-Fe	105.90(9)	C(13)-N(1)-N(2)	177.9(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von **2c** im Kristall.

Die Geometrie des Diazoalkyl-Stibanyl-Komplexes **2c** ist nahezu identisch mit der des Arsen-Analogon **2b**. Ein trigonal-pyramidales Antimonatom (Winkelsumme 306.94°) ist über eine Einfachbindung von 2.5773(8) Å Länge mit dem Eisen-Zentrum verknüpft. Die Pyramidalisierung des Antimonatoms ist stärker ausgeprägt als in **LXIVc**^[21] (Winkelsumme 310.6°) aber schwächer als in **1c** (Winkelsumme 298.6°), was mit der Abnahme des sterischen Anspruchs in der Reihe Cl < C(SiMe₃)N₂ < SiMe₃ zu erklären ist. Die Fe-Sb-Bindung liegt ebenfalls zwischen denen in **LXIVc** (2.617(2) Å) und **1c** (2.539(1) Å). Die Einfachbindungen Sb-C(13) mit einer Länge von 2.176(3) Å und Sb-C(20) mit einer Länge von 2.185(3) Å sind gut mit denen in **LXIVc**^[21] (2.203(2) Å) und **1c** (2.176(3) Å) vergleichbar und überschreiten deutlich die Summe der Kovalenzradien von 2.16 Å für Antimon (1.41 Å) und Kohlenstoff (0.75 Å). Die Bindungsparameter innerhalb der Diazomethyl-Funktion in **2c** [C(13)-N(1) = 1.284(4) Å und N(1)-N(2) = 1.147(4) Å] und die des Diphenyl-(trimethylsiloxy)vinyl-Substituenten erfüllen die Erwartungen. Im Vergleich zu **2b** (130.0(1)°) ist der Winkel C(20)-O(3)-Si(2) in **2c** mit 126.0(2)° ein wenig spitzer und somit identisch zu jenem in **1c**. Die Torsionswinkel C(21)-C(20)-Sb-Fe (-119.7(2)°), N(1)-C(13)-Sb-Fe (-21.5(3)°) und N(1)-C(13)-Sb-C(20) (84.0(3)°) zeigen erneut, daß das

freie Elektronenpaar am Pnicogenatom den verknüpften π -Systemen ausweicht und nicht in Konjugation tritt.

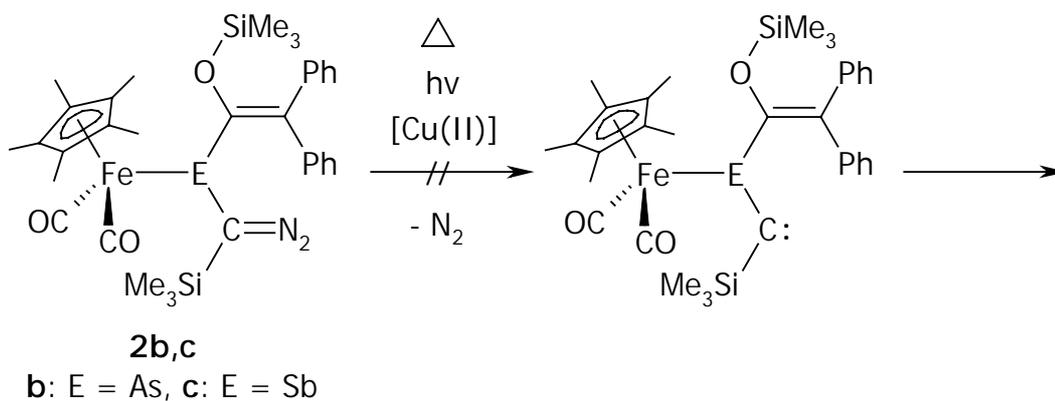
B. 3. 2. 4. Diskussion

Die Synthese der neuartigen Ferrio(alkenyl)(diazoalkyl)pnicogene **2b,c** gelingt in ausgezeichneten Ausbeuten (74 und 90%) durch Umsetzung der Ferrio(alkenyl)-pnicogenchloride **1b,c** mit äquimolaren Mengen an Lithium(trimethylsilyl)-diazomethanid (**IL**). Im Gegensatz hierzu scheiterte die Synthese des analogen Ferrio(alkenyl)-(diazoalkyl)phosphans **2a**. Der Grund für die Passivität des Chlorphosphans gegenüber dem Organolithium-Reagenz kann nur in der sterischen Abschirmung des elektrophilen Phosphorzentrums zu finden sein. Während **2b** und **2c** innerhalb weniger Stunden erzeugt werden können, bleibt die Bildung von **2a** auch nach 24 Stunden vollständig aus. Betrachtet man die Tatsache, daß BERTRAND und REGITZ eine ganze Reihe von Phosphanyl(silyl)diazoalkanen^[6,23] durch die Umsetzung von Organophosphor-halogeniden mit Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid (**IL**) erhalten haben, so ist das Scheitern der Synthese von **2a** überraschend.

Die strukturellen Analogien der Verbindungen **2b** und **2c** setzen sich auch in den spektroskopischen Resultaten fort. So variieren die IR-Absorptionen der NN-Valenzschwingung [$\tilde{\nu} = 2025 \text{ cm}^{-1}$ (**2b**) und 2016 cm^{-1} (**2c**)] und der CO-Valenzschwingungen [$\tilde{\nu} = 1980$ und 1937 cm^{-1} (**2b**) sowie $\tilde{\nu} = 1978$ und 1934 cm^{-1} (**2c**)] kaum voneinander.

Auch die Resonanzen der ^1H -Kerne sind im NMR bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen zu finden. Es treten für die Signale der Siloxy-, Silyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Protonen maximale Differenzen zum jeweiligen Analogon von $\Delta\delta = 0.04$ ppm auf.

Lediglich in der ^{13}C -NMR-Resonanz des α -Alkenylkohlenstoffatoms ist ein signifikanter Unterschied zu finden. Während sich der Arsen-gebundene Vertreter in **2b** bei $\delta = 163.2$ ppm zu erkennen gibt, tritt das Antimon-verknüpfte Alkenylkohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 158.8$ ppm auf. Der Unterschied hängt mit dem schwächeren Elektronenzug des Antimonatoms zusammen, wodurch letztendlich das betrachtete Kohlenstoffatom eine etwas schwächere magnetische Entschirmung erfährt.

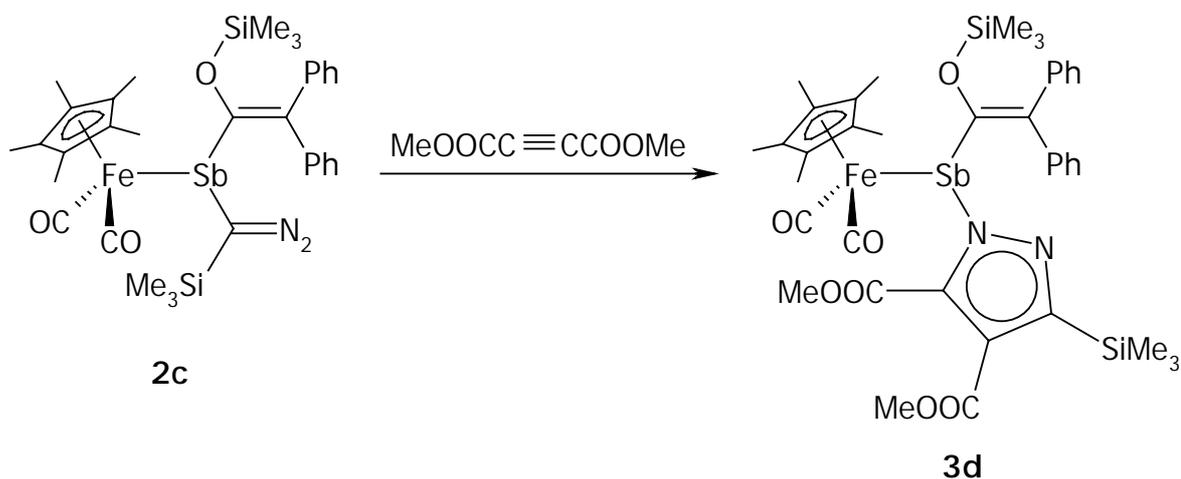
Schema 38: Versuch der N₂-Eliminierung aus **2b** und **2c**.

Sämtliche Versuche, eine gezielte Distickstoff-Extrusion an den Diazoalkanen **2b** und **2c** zu erreichen, um so ein Carben-Zentrum zu generieren, scheiterten. Weder thermische Behandlung, Bestrahlen mit UV-Licht noch eine Zugabe an katalytischen Mengen von Kupfer(II) konnte die gewünschte N₂-Eliminierung erzielen.

B. 3. 3 Darstellung der Ferrio(alkenyl)(*N*-pyrazolyl)stibane **3d,e**B. 3. 3. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ **3d**

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von **2c** mit äquimolaren Mengen an Acetylendicarbonsäuredimethylester bei 0°C in *n*-Pentan liefert, nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile, **3d** in einer Ausbeute von 88%.

Schema 39: Darstellung von **3d**.

Verbindung **3d** ist bedingt luftstabil und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß spontan. In unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan ist es mäßig, in polaren Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **3d** weist drei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1996, 1942 und 1709 cm^{-1} auf. Erstere sind den Carbonylliganden des Eisenfragments zuzuweisen, während letztere auf die Ester-Funktionen zurückzuführen ist. Intensive Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1246$ und 847 cm^{-1}

werden der Deformations-, sowie der Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppe zugeordnet.

Singulets bei $\delta = -0.14$, 0.65 und 1.32 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich den Methylprotonen der Siloxy-Gruppe, der Silyl-Funktion und des Cp*-Liganden zuweisen. Die Methylprotonen der Esterfunktionen geben Anlaß zu Singulets bei $\delta = 3.48$ und 3.77 ppm. Die aromatischen Wasserstoffatome erstrecken sich im Spektrum über einen Bereich von $\delta = 6.92$ ppm bis $\delta = 7.78$ ppm.

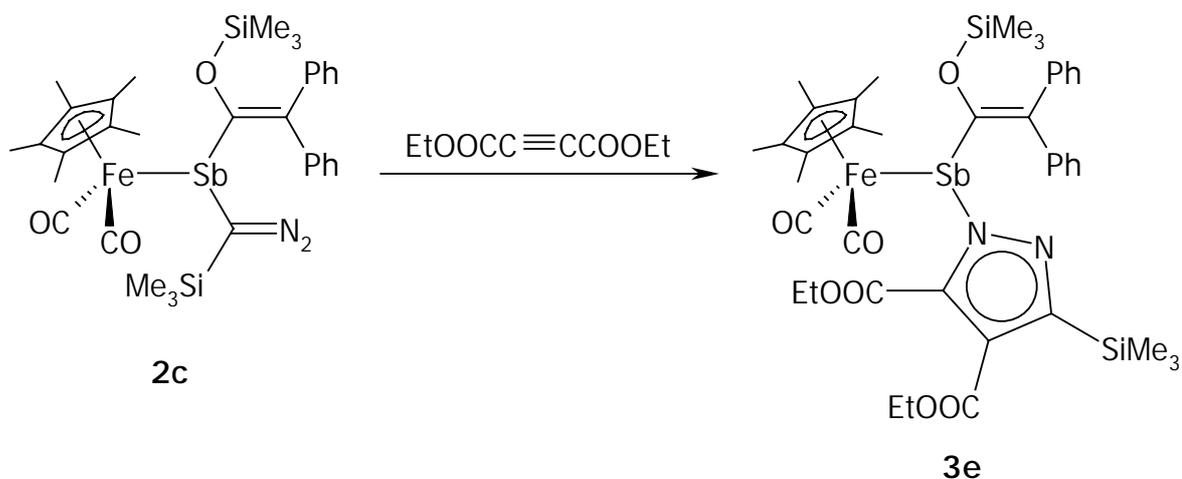
Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich die Methylkohlenstoffatome der Siloxy-Funktion bei $\delta = -0.7$ ppm, die des Silyl-Substituenten bei $\delta = 0.2$ ppm und die des Cp*-Liganden bei $\delta = 9.1$ ppm. Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 50.7 ppm und 52.1 ppm gehen auf die Methylkohlenstoffatome der Ester-Gruppen zurück. Die Ringkohlenstoffe des Cp*-Liganden erscheinen im Spektrum bei $\delta = 95.1$ ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome und der zum Antimonatom β -ständige Alkenylkohlenstoff zeigen sich bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 121.2$ bis 156.7 ppm. Der Antimon-verknüpfte Kohlenstoff der Alkenyleinheit erscheint im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 163.9$ ppm. Die Signale für die Ester-Kohlenstoffatome findet man bei $\delta = 164.3$ und 164.4 ppm. Weit im Tieffeldbereich erscheinen die Resonanzen der Carbonylliganden bei chemischen Verschiebungen von 214.0 und 214.9 ppm.

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zwei Singulets für die Silyl- bzw. die Siloxy-Funktion bei $\delta = -7.6$ und 19.5 ppm auf.

B. 3. 3. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overline{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOEt})=\text{C}(\text{COOEt})}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]]$ **3e**

Präparative Ergebnisse

In einer zur Darstellung von **3d** analogen Synthese wird **3e** aus **2c** und äquimolarer Menge an Acetylendicarbonsäurediethylester erhalten. Dies gelingt in einer Ausbeute von 83%.

Schema 40: Darstellung von **3e**.

Neben bedingter Luftstabilität weist sich **3e** durch eine hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus. Das Löslichkeitsverhalten ist dem von **3d** analog. Es löst sich gut nur in polaren organischen Solventien.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **3e** weist drei Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1995$, 1943 und 1702 cm^{-1} auf, die den CO-Valenzschwingungen der Carbonylliganden und denen der Esterfunktionen zugesprochen werden können. Weitere Banden bei $\tilde{\nu} = 1249 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 849 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich den Deformations- bzw. Pendelschwingungen der Trimethylsilylgruppen zuordnen.

Singulets im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -0.12$, 0.69 und 1.33 ppm gehen auf die Methylprotonen der Siloxy-Funktion, der Silyl-Gruppe und des Cp*-Liganden zurück. Die Methylprotonen der Esterfunktion zeigen sich in Form zweier Triplets bei $\delta = 1.02$ und 1.23 ppm , während sich die Methylenprotonen durch ein Quartett bei $\delta = 4.10 \text{ ppm}$ und ein Multiplett bei $\delta = 4.42 \text{ ppm}$ zeigen. Im Bereich von $\delta = 6.93$ bis 7.83 ppm treten die aromatischen Protonen auf.

Das **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum weist bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -0.4$, 0.5 und 9.3 ppm Resonanzen für die Methylkohlenstoffatome der Siloxy-Funktion, des Silyl-Substituenten und des Cp*-Liganden auf. Das Signal bei $\delta = 14.3 \text{ ppm}$ läßt sich den Methylkohlenstoffen der Estergruppen zuordnen. Die Methylenkohlenstoffatome geben Anlaß

zu Singulett bei $\delta = 60.1$ und 61.5 ppm. Die Ringkohlenstoffe des Cp*-Liganden führen zu einer Resonanz bei $\delta = 95.2$ ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome und das β -ständige ^{13}C -Atom der Alkenyleinheit erscheinen in einem Bereich von $\delta = 121.6$ bis 156.7 ppm. Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 164.26 und 164.30 ppm lassen sich den quartären Esterkohlenstoffen zuordnen. Der Antimon-gebundene Alkenylkohlenstoff zeigt sich bei $\delta = 164.4$ ppm. Die Carbonylliganden geben sich durch Signale bei $\delta = 214.3$ und 215.2 ppm zu erkennen.

Neben dem Signal für die Silyl-Gruppe bei $\delta = -7.6$ ppm weist das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3e** eine weitere Absorption bei einer chemischen Verschiebung von 19.6 ppm auf, die dem Siliciumatom der Siloxy-Funktion zugeschrieben werden kann.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von **3e** in Form orangefarbener Rhomben konnten aus *n*-Pentan bei -10°C gezüchtet werden und wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

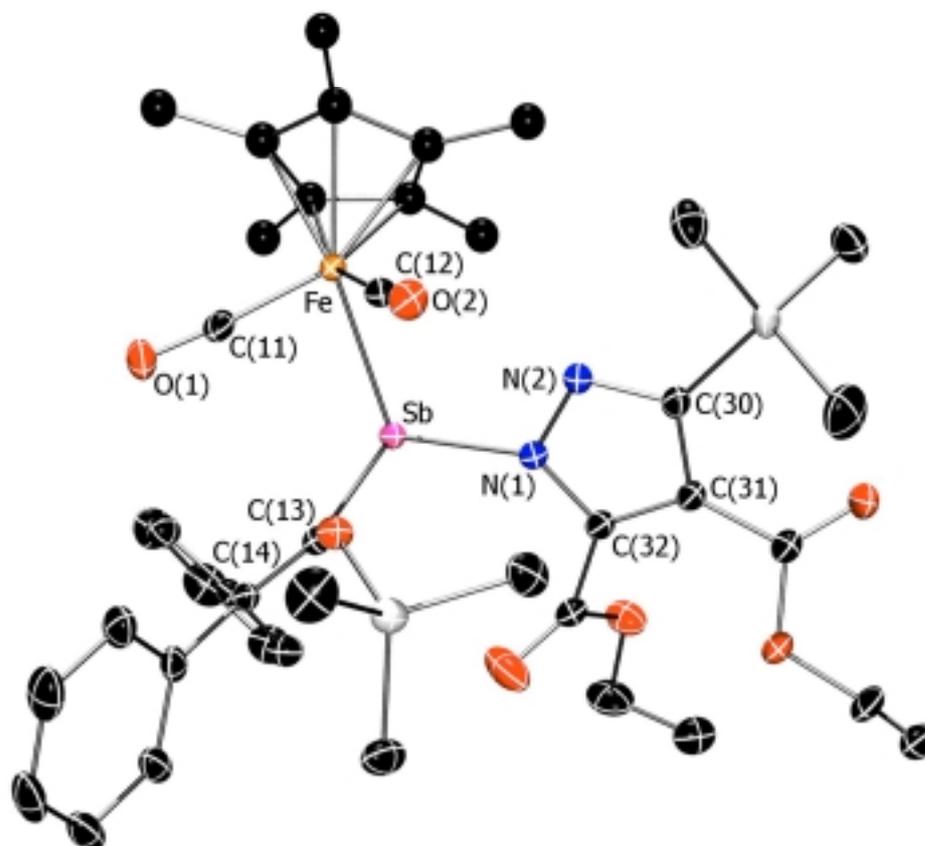


Abbildung 13: Molekülstruktur von **3e** im Kristall.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **3e** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße	0.21 · 0.17 · 0.07 mm ³	Zellvolumen	4484.18(5) Å ³
Zelldimensionen	a = 15.17800(10) Å	Winkel	α = 90°
	b = 17.53300(10) Å		β = 92.3780(3)°
	c = 16.865(10) Å		γ = 90°
berechnete Dichte	1.362 g/cm ³	Meßtemperatur	100(2) K

Tabelle 14: Kristallographische Daten von **3e**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.1581(16)	C(13)-C(14)	1.341(2)
Sb-N(1)	2.1585(14)		
Sb-Fe	2.5303(2)	N(1)-N(2)	1.3669(18)
Fe-C(11)	1.7542(17)	N(2)-C(30)	1.352(2)
C(11)-O(1)	1.153(2)	C(30)-C(31)	1.420(2)
Fe-C(12)	1.7717(17)	C(31)-C(32)	1.383(2)
C(12)-O(2)	1.146(2)	C(32)-N(1)	1.362(2)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen von **3e** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
N(1)-Sb-C(13)	94.77(6)	N(1)-N(2)-C(30)	107.18(13)
Fe-Sb-C(13)	98.65(4)	N(2)-C(30)-C(31)	109.10(14)
Fe-Sb-N(1)	102.72(4)	C(30)-C(31)-C(32)	105.63(14)
Fe-C(11)-O(1)	176.19(15)	C(31)-C(32)-N(1)	108.04(14)
Fe-C(12)-O(2)	173.29(15)	C(32)-N(1)-N(2)	110.04(13)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel von **3e** im Kristall.

3e kann als Stiban betrachtet werden, in dem drei chemisch vollkommen verschiedene Substituenten über Einfachbindungen an ein trigonal-pyramidales (Winkelsumme 296.1°)

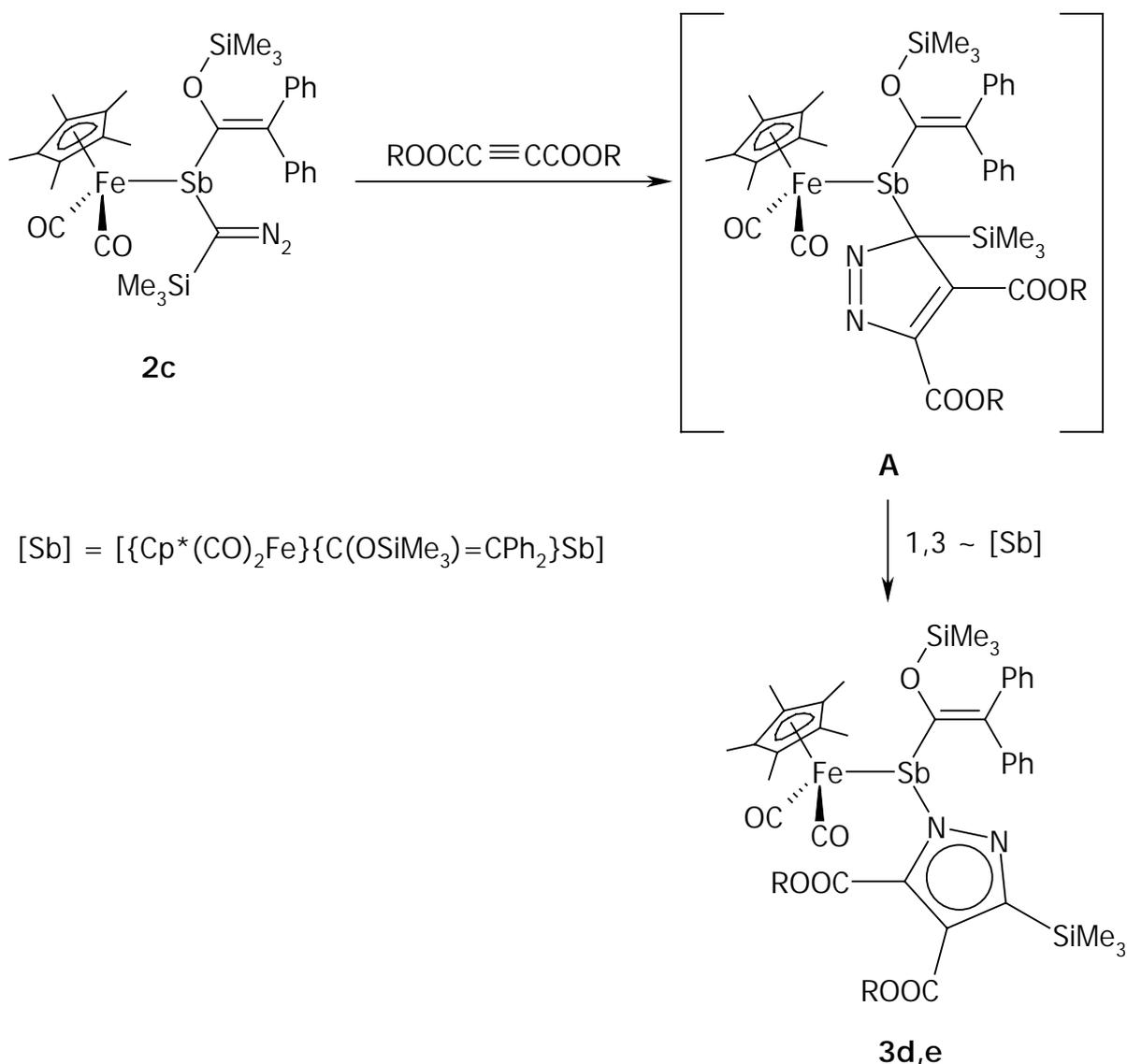
Antimon-Zentrum gebunden sind. Die Fe-Sb-Bindungslänge ist mit 2.5303(2) Å merklich kürzer als im Diazoalkan **2c** (2.577(1) Å), allerdings gut vergleichbar mit dem korrespondierenden Abstand im Chlorostiban **1c** (2.5391(7) Å). Die Sb-C(13)-Bindungslänge von 2.1518(2) Å ist leicht verkürzt verglichen mit denen in den Ausgangsverbindungen **1c** (2.176(3) Å) und **2c** (2.176(3) Å), allerdings wesentlich kürzer als die entsprechende Bindung im Silylstiban **LXIVc** (2.203(2) Å). Dieses Resultat ist sicher der sinkenden Gruppenelektronegativität des variierten Substituenten in der Reihe $\text{SiMe}_3 < \text{C}(\text{N}_2) = \text{Cl} < \text{c-C}_3\text{N}_2$ zuzusprechen. Je stärker das Antimon-Zentrum positiviert ist, umso stärker (kürzer) ist auch die Bindung zum Alkenyl-Fragment.

Das interessanteste Charakteristikum des Moleküls betrifft die Pyrazolyl-Antimon-Einheit. Der planare Heterocyclus (Winkelsumme 540.0°) und das Pnicogenatom sind über die Einfachbindung Sb-N(1) der Länge 2.159(1) Å verknüpft. Diese Bindung ist etwas länger als die Summe der Kovalenzradien von 2.11 Å (Sb 1.41 Å, N 0.70 Å) und läßt sich sehr gut mit den Sb-N-Abständen in $[\text{SbCl}_2(\text{NSiMe}_3)_2\text{CPh}]$ (2.123(2) Å)^[28] und $\text{ClSb}[\text{PhC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ (2.169(3) Å)^[29] vergleichen. Die Trimethylsilylgruppe ist an Kohlenstoffatom C(30) verblieben, was beweist, daß das Stibanyl-Fragment eine sigmatrope 1,3-Wanderung durchläuft und nicht wie ebenfalls möglich die Silyl-Funktion. Die Bindungsparameter innerhalb des Pyrazolyl-Ringes sind wie zu erwarten. Die beiden Carboxyethyl-Substituenten sind aus der Ringebene herausgedreht (Interplanarwinkel: 28.0 und 50.7°), so daß keine Konjugation mit dem Heterocyclus besteht. Für das $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Gerüst und den Diphenyl(trimethylsiloxy)vinyl-Substituenten werden ebenfalls die vorausgesagten Strukturdaten erhalten. Eine Ausnahme bildet hierbei der Valenzwinkel des Siloxy-Sauerstoffs, der mit 134.01(10)° deutlich von dem in den Ausgangsverbindungen **1c** (126.0(2)°) und **2c** (126.0(2)°) abweicht.

B. 3. 3. 4. Diskussion

Diazoalkane sind nützliche Synthesebausteine in der präparativen Chemie. Einerseits können sie durch Distickstoff-Eliminierung in Carbene überführt werden, die mannigfaltige Folgereaktionen eingehen. Andererseits können sie auch als 1,3-Dipole dienen und gehen in dieser Funktion mit elektronenreichen Doppel- und Dreifachbindungssystemen bereitwillig [3+2]-Cycloadditionen ein. Auf diesem Wege erhält man beispielsweise durch Reaktion mit Alkinen und Phosphaalkinen Zugang zu Pyrazolen^[30] und 1,2,4-Diazaphospholen.^[31] So

gelingt die [3+2]-Cycloaddition des Diazoalkans **2c** mit den Acetylendicarbonsäureestern zu den entsprechenden Pyrazol-Derivaten **3d** und **3e** in sehr guten Ausbeuten von 88 und 83%. Das auf diesem Weg zunächst entstehende Zwischenprodukt **A** lässt sich nicht isolieren, sondern lagert rasch zu den aromatischen Systemen **3d** und **3e** um.

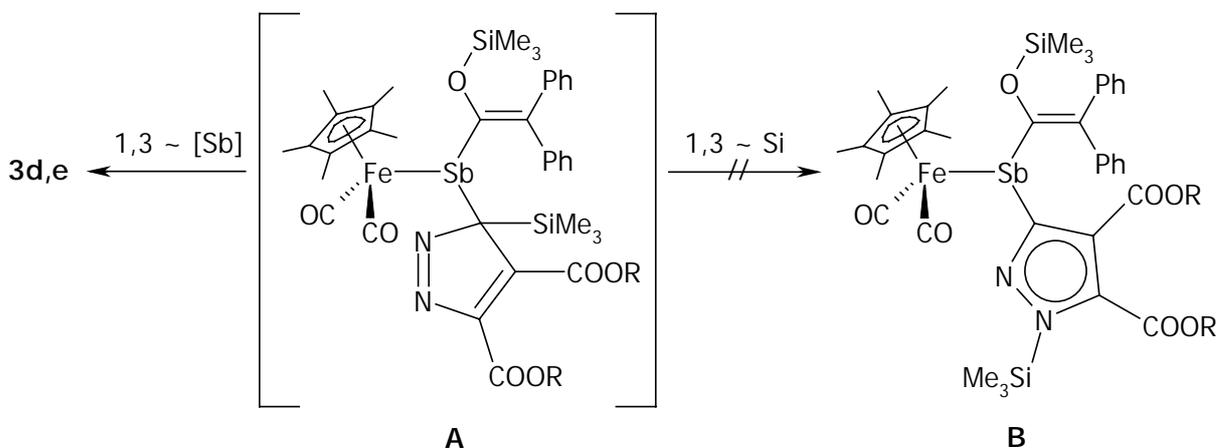


Schema 41: Mechanismus der Darstellung von **3d,e**.

Die verminderte σ -Donor/ π -Akzeptor-Kapazität des Stibanyl-Liganden in **3d** und **3e** zeigt sich deutlich in den IR-Absorptionen des [Fe(CO)₂]-Fragments. Die Banden für die symmetrische und antisymmetrische CO-Streckschwingung (**3d** $\tilde{\nu} = 1996, 1942 \text{ cm}^{-1}$; **3e** $\tilde{\nu} = 1995, 1943 \text{ cm}^{-1}$) sind verglichen mit **2c** ($\tilde{\nu} = 1979, 1934 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben und mit denen von **1c** ($\tilde{\nu} = 1993, 1939 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3d,e** weichen ebenfalls recht stark von denen des Eduktes **2c** ab. So werden die Methylprotonen der OSiMe_3 -Gruppe deutlich abgeschirmt (**2c** $\delta = 0.22$ ppm, **3d,e** $\delta = -0.14$ bzw. -0.12 ppm), wohingegen die analogen Wasserstoffatome der CSiMe_3 -Funktion verglichen mit der Ausgangsverbindung eine starke Entschirmung erfahren (**2c** $\delta = 0.41$ ppm, **3d,e** $\delta = 0.65$ bzw. 0.69 ppm). Ersteres ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die Siloxy-Protonen nun nicht mehr dem aromatischen Ringstrom der benachbarten CPh_2 -Einheit ausgesetzt sind. Letzteres läßt sich mit der veränderten elektronischen Situation am Silicium-gebundenen Pyrazolyl-Ringkohlenstoff erklären, der im Diazoalkan **2c** wesentlich elektronenreicher ist, als in den elektronenarmen Heteroaromaten **3d,e**. Die bereits angesprochene, zu **2c** verminderte σ -Donor/ π -Akzeptor-Kapazität zeigt sich auch in den NMR-Daten von **3d,e**. So wird die Resonanz der Cp^* -Methylprotonen um $\Delta\delta = 0.14$ ppm zu höherem Feld verschoben. Am dramatischsten zeigt sich der Unterschied zwischen **2c** und den Pyrazolylen **3d,e** in den $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten des ehemaligen Diazoalkyl-Siliciumatoms. Während es sich in **2c** bei einer chemischen Verschiebung von 2.5 ppm zeigt, so erscheint es in den Spektren der beiden Cycloaddukte bei $\delta = -7.6$ ppm. Die erhöhte Abschirmung des Siliciumatoms läßt sich nur durch eine Konjugation mit dem Heterocyclus erklären, wodurch eine Steigerung der Elektronendichte am Si-Kern erzielt wird. Selbige ist letztendlich für die magnetische Abschirmung verantwortlich.

All diese spektroskopischen Daten hätten allerdings keinen definitiven Aufschluß darüber gegeben, ob nach der $[3+2]$ -Cycloaddition eine 1,3-Silyl- oder eine 1,3-Stibanyl-Wanderung stattgefunden hat. Erst die Kristallstrukturanalyse von **3e** konnte den sigmatropen Shift des Pnicogen-Fragments belegen. Das ebenso mögliche Pyrazolyl-Derivat **B** entsteht nicht.



Schema 42: Mögliche sigmatrope 1,3-Wanderungen in Zwischenstufe **A**.

Erstaunlich bleibt jedoch die Tatsache, daß sich das Arsenanalogon **2b** als inert gegenüber einer [3+2]-Cycloaddition erweist. Es konnte auch nach Tagen keine Umsetzung zwischen **2b** und den Acetylendicarboxylaten beobachtet werden.

Eine ähnliche Beobachtung machten LORBERTH *et al.*, die eine Reihe metallorganischer Diazoalkane mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zur Reaktion gebracht haben.^[15] Auch hier zeigten sich die Arsen-organischen Diazoalkane [Me₂AsCHN₂, (Me₂As)₂CN₂ und Me₂AsC(N₂)COOEt] als inert gegenüber dem 1,3-Dipolarophil, während die Antimon-Analoga bereitwillig zu den entsprechenden Pyrazolen cyclisierten. Die Autoren gehen in ihrem Fall davon aus, daß sterische Gründe eine [3+2]-Cycloaddition verhindern. Auch hier sollten die Raumansprüche der Substituenten am Arsenzentrum für die fehlende Reaktivität von **2b** verantwortlich sein. Bei nahezu analoger Pyramidalisierung der Pnicogenatome (**2b** Winkelsumme 309.3°, **2c** Winkelsumme 310.6°) sind die As-Bindungen doch um 0.14-0.21 Å kürzer als die analogen Sb-Bindungen in **2c**. Hierdurch wächst die sterische Abschirmung der CN₂-Gruppe und kann somit nicht mehr von den Acetylendicarboxylaten angegriffen werden. Ein weiterer Beleg für diese Begründung zeigt sich in der Umsetzung beider Diazoalkane **2b,c** mit dem Di-*tert*butylester der Acetylendicarbonsäure. Sowohl das Arsan als auch das Stiban zeigten keine Reaktion. Da keine großen elektronischen Unterschiede zwischen dem Di-*tert*butylester und dem Diethylester liegen sollten, bleiben letztendlich nur sterische Ansprüche als Argument für das Ausbleiben der Cycloaddition. Der Raumanspruch des Stibans **2c** ist demnach gerade so groß, daß eine Umsetzung mit dem Diethylester stattfindet jedoch nicht mit dem Di-*tert*butylester. Nun erscheint es begreiflich, daß bei engerem Zusammenrücken der Substituenten am Pnicogenzentrum selbst der Dimethylester nicht genügend Platz findet, um den 1,3-Dipol anzugreifen.

Die nach den WOODWARD-HOFFMANN Regeln symmetrieerlaubten Wechselwirkungen der Orbitale eines Dipols mit denen eines Dipolarophils werden in drei Kategorien klassifiziert, wobei für die Kombination Diazoalkan/Dipolarophil von den theoretischen Möglichkeiten die HOMO_{Dipol}-LUMO_{Dipolarophil}-Wechselwirkung wohl am häufigsten vertreten ist. Substituenteneinflüsse machen sich gleichsinnig auf die Energielagen der Grenzorbitale bemerkbar. Elektronendonatoren erhöhen E (HOMO_{Dipol}) und E (LUMO_{Dipolarophil}), Elektronenakzeptoren erniedrigen beide Orbitalenergien. Eine Additionsreaktion ist dann am wahrscheinlichsten, wenn die Energielage des HOMOs maximal und die des LUMOs minimal ist. So sorgen in diesem Beispiel die Silyl-Gruppe und der Pnicogen-Substituent als elektronenschiebende Fragmente für eine starke Erhöhung der Orbitalenergie des HOMO_{Dipol}. Andererseits bewirken die elektronenziehenden Carboxyl-Substituenten am Dipolarophil für eine Erniedrigung von

E ($LUMO_{Dipolarophil}$). Wird nun aber eine der beiden Ester-Funktionen durch eine Methylgruppe (2-Butinsäureester) oder ein Proton (Propinsäureester) ersetzt, so ist die Erniedrigung der Orbitalenergielage nicht mehr ausreichend, um eine Cycloaddition zu realisieren. Eine Umsetzung der Diazoalkane **2b,c** mit 2-Butinsäuremethylester, Propinsäuremethylester und Propinsäureethylester blieb ohne Erfolg. Da sterische Gründe ausgeschlossen werden können, sind die angesprochenen elektronischen Faktoren verantwortlich für die ausbleibende Bildung der entsprechenden Pyrazole.

Desweiteren konnten keine [3+2]-Cycloadditionen der Diazoalkane **2b,c** und den Dipolarophilen Fumarsäuredinitril, -dimethylester, -diethylester, Acrolein sowie *t*-BuC≡P erzielt werden. Auch hier sollten sterische Gründe die Hauptrolle spielen, weshalb eine Umsetzung unterbleibt.

B. 4 Experimenteller Teil

B. 4. 1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.^[32] Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasflamme im Vakuum ausgeheizt. Die Lösemittel wurden nach Literaturvorschriften^[33] vorgetrocknet, in Umlaufapparaturen absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

B. 4. 2 Analytische Messungen

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR-Spektren:

Bruker FT-IR IFS 66, Eichung über internen IR-Laser

Bruker FT-IR Vektor 22, Eichung über internen IR-Laser

NMR-Spektren:

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden ¹H-Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Messungen sind in dem jeweils angegebenen deuterierten Lösemittel aufgenommen worden.

¹H-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

interne Standards: Signal des partiell deuterierten Lösemittels, auf externes TMS referenziert.

¹³C-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (125.76 MHz)

interne Standards: Signal des partiell deuterierten Lösemittels, auf externes TMS referenziert.

²⁹Si-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (99.36 MHz)

interne Standards: Signal des partiell deuterierten Lösemittels, auf externes TMS referenziert.

³¹P-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (202.46 MHz)

interne Standards: Signal des partiell deuterierten Lösemittels, auf externes 85%-ige D₃PO₄ referenziert.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Messungen wurden an der Universität Bielefeld im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. JUTZI und an der Universität Leipzig im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. E. HEY-HAWKINS angefertigt.

Siemens P2₁-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL-Plus und SHELXS-97; verwendete Röntgenstrahlung Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Siemens Nonius KappaCCD, Rechner Micro Vax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL/SHELXS.

Siemens-Diffraktometer SMART mit CCD-System unter Verwendung des Programmpaketes SHELXTL Vers. 5.03 SGI Version/SHELXL-97 UNIX Version Release 97-1.

Elementaranalysen:

Die Analysen sind im mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld von Frau B. MICHEL durchgeführt worden. Falls benötigt, ist V₂O₅ zugesetzt oder unter Argon als Inertgas gearbeitet worden.

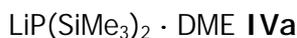
B. 4. 3 Ausgangsverbindungen

PipPCl₂

Darstellung aus Piperidin und PCl₃ in Et₂O.^[34]



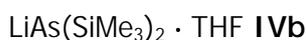
Darstellung aus PipPCl_2 , Lithium und Chlortrimethylsilan in THF. ^[35]



Darstellung aus $P(\text{SiMe}_3)_3$ und MeLi in *n*-Pentan/DME. ^[36]



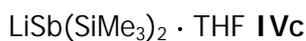
Darstellung aus As, K/Na-Legierung und Chlortrimethylsilan in DME. ^[37]



Darstellung aus $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und MeLi in THF. ^[37]



Darstellung aus Sb, K/Na-Legierung und Chlortrimethylsilan in DME. ^[38]



Darstellung aus $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ und MeLi in THF. ^[38]

2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- γ -pyron

Darstellung aus Diethylketon, Acetaldehyd und KOH in Methanol. ^[39]

2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon

Darstellung aus 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- γ -pyron und *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol. ^[39]

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien

Darstellung aus 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon und MeMgI in Et_2O . ^[40]



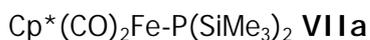
Darstellung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ in *n*-Decan. ^[41]



Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$, HCl und O_2 in Ethanol/Chloroform. ^[42]



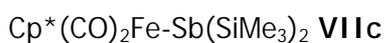
Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und Br_2 in Dichlormethan.^[43]



Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCl}]$ oder $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeBr}]$ und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in *n*-Pentan.^[44]



Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCl}]$ oder $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeBr}]$ und $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ in *n*-Pentan.^[45]



Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCl}]$ oder $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeBr}]$ und $\text{LiSb}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ in *n*-Pentan.^[46]

Diphenylketen

Darstellung aus $\text{Ph}_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$ in Triethylamin.^[47]



Darstellung aus $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ und *n*-Butyllithium.^[48]

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld zur Verfügung gestellt.

B. 4. 4 Versuchsbeschreibungen

B. 4. 4. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1a**

Zu einer Lösung von 1.48 g (3.5 mmol) **VIIa** in 25 ml *n*-Pentan wird bei -50°C eine Lösung von 0.68 g (3.5 mmol) Diphenylketen in 15 ml *n*-Pentan unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 0.83 g (3.5 mmol) Hexachlorethan versetzt. Es wird für weitere 14 h gerührt und anschließend vom orangefarbenen Feststoff filtriert. Der Rückstand wird 2 mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.73 g (3.0 mmol, 85%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2913 w; v (CO) 2003 vs, 1951 vs; 1557 m; 1379 m; δ (SiMe₃) 1256 s; 1201 s; 1128 s; ρ (SiMe₃) 861 s; 760 m.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 0.27 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]; 1.33 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 6.95-6.96 [m, 1H, H_{Ar}]; 7.04-7.13 [m, 5H, H_{Ar}]; 7.45 [d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, H_{Ar}]; 7.53 [d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, H_{Ar}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 1.2 [OSi(CH₃)₃]; 8.9 [d, ³J_{PC} = 7.0 Hz, C₅(CH₃)₅]; 97.1 [C₅(CH₃)₅]; 126.7 [C_{Ar}]; 126.8 [C_{Ar}]; 128.1 [C_{Ar}]; 129.3 [d, ²J_{PC} = 39.1 Hz, C=CPh₂]; 131.1 [C_{Ar}]; 131.35 [C_{Ar}]; 131.40 [C_{Ar}]; 141.9 [d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, *i*-C_{Ar} (*Z*)]; 143.0 [d, ³J_{PC} = 11.5 Hz, *i*-C_{Ar} (*E*)]; 163.4 [d, ¹J_{PC} = 75.9 Hz, PC=C]; 216.2 [FeCO]; 216.4 [d, ²J_{PC} = 5.7 Hz, FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 19.8 [OSi(CH₃)₃].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 264.5 [FePCI].

CHN-Analyse: C₂₉H₃₄ClFeO₃PSi **C** gef.: 59.68 % (ber.: 59.96 %)
(M = 580.95 g/mol) **H** gef.: 5.92 % (ber.: 5.90 %)

B. 4. 4. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1b**

Zu einer Lösung von 2.26 g (4.8 mmol) **VIb** in 40 ml *n*-Pentan wird bei -50°C eine Lösung von 0.94 g (4.8 mmol) Diphenylketen in 15 ml *n*-Pentan unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 1.14 g (4.8 mmol) Hexachlorethan versetzt. Es wird für weitere 18 h gerührt und anschließend vom orangefarbenen Feststoff filtriert. Der Rückstand wird 2 mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.38 g (3.8 mmol, 79%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2961 w; v (CO) 2000 vs, 1948 vs; 1561 m; 1380 m; δ (SiMe₃) 1255 s; 1203 s; 1122 s; ρ (SiMe₃) 859 s; 757 m.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 0.29 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]; 1.34 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 6.95-7.54 [m, 10H, H_{Ar}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 1.3 [OSi(CH₃)₃]; 9.0 [C₅(CH₃)₅]; 96.3 [C₅(CH₃)₅]; 126.8 [C_{Ar}]; 127.2 [C_{Ar}]; 129.3 [C=CPh₂]; 131.6 [C_{Ar}]; 141.5 [*i*-C_{Ar} (*Z*)]; 142.0 [*i*-C_{Ar} (*E*)]; 164.6 [AsC=C]; 215.6 [FeCO]; 216.5 [FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 20.5 [OSi(CH₃)₃].

CHN-Analyse:	C ₂₉ H ₃₄ AsClFeO ₃ Si	C gef.:	55.40 %	(ber.: 55.74 %)
	(M = 624.89 g/mol)	H gef.:	5.47 %	(ber.: 5.48 %)

B. 4. 4. 3 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\text{Cl}]$ **1c**

Zu einer Lösung von 0.91 g (1.8 mmol) **VIc** in 30 ml *n*-Pentan wird bei -50°C eine Lösung von 0.34 g (1.8 mmol) Diphenylketen in 15 ml *n*-Pentan unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit 0.42 g (1.8 mmol) Hexachlorethan versetzt. Es wird für weitere 12 h gerührt und anschließend vom

orangefarbenen Feststoff filtriert. Der Rückstand wird 3 mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Kristallisation wird ein wenig **1c** in 4 ml Toluol aufgenommen und bei -30°C belassen.

Ausbeute: 1.06 g (1.6 mmol, 88%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2922 w; v (CO) 1993 vs, 1939 vs; 1630 m; 1385 m; δ (SiMe₃) 1249 s; 1195 m; 1109 m; ρ (SiMe₃) 847 s; 755 w.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 0.31 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]; 1.35 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 7.05-7.54 [m, 10H, H_{Ar}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 1.3 [OSi(CH₃)₃]; 9.4 [C₅(CH₃)₅]; 95.5 [C₅(CH₃)₅]; 126.8 [C=CPh₂]; 130.7 [C_{Ar}]; 132.1 [C_{Ar}]; 134.6 [C_{Ar}]; 141.4 [*i*-C_{Ar} (*Z*)]; 141.9 [*i*-C_{Ar} (*E*)]; 164.3 [SbC=C]; 214.1 [FeCO]; 215.3 [FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 19.8 [OSi(CH₃)₃].

CHN-Analyse:	C ₂₉ H ₃₄ ClFeO ₃ SbSi (M = 671.72 g/mol)	C gef.:	51.51 %	(ber.: 51.85 %)
		H gef.:	4.81 %	(ber.: 5.10 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **1c** in Form orangefarbener Rhomben wurden aus Toluol bei -30°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.5 · 0.25 · 0.15 mm³, T = 173 K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Zelldimensionen: a = 8.565(2) Å, b = 17.591(3) Å, c = 20.285(4) Å, α = 90°, β = 99.87(2)°, γ = 90°, V = 3011.0(11) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.482 g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: 2.04° ≤ 2 θ ≤ 29.99°, -10 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 24, -28 ≤ l ≤ 28, Reflexe: 9302, davon symmetrieabhängig 8766 (R_{int} = 0.0307), 333 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0465, wR2 = 0.0820, für 6167 Reflexe mit I > 2 σ (I), R1 (alle Daten) 0.0807, maximale / minimale Restelektronendichte: 0.403 / -0.497 e/Å³.

B. 4. 4. 4 Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2a**

Zu einer Lösung von 0.75 g (1.3 mmol) **1a** in 25 ml Diethylether wird bei -50°C eine frisch bereitete Lösung von 1.3 mmol **IL** (erhalten aus $\text{HC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ und *n*-Butyllithium) in 15 ml Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Die NMR-spektroskopische Kontrolle ließ keine Umsetzung erkennen.

B. 4. 4. 5 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2b**

Zu einer Lösung von 0.65 g (1.0 mmol) **1b** in 25 ml Diethylether wird bei -50°C eine frisch bereitete Lösung von 1.0 mmol **IL** (erhalten aus $\text{HC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ und *n*-Butyllithium) in 10 ml Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -4°C belassen. Man erhält **2b** in Form rot-brauner Kristalle.

Ausbeute: 0.54 g (0.8 mmol, 74%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: ν (NN) 2025 vs; ν (CO) 1980 vs, 1937 vs; δ (SiMe_3) 1245 s; 1113 m; ρ (SiMe_3) 846 s; 700 m; 586 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 0.21 [s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$]; 0.39 [s, 9H, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 1.42 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 6.93 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_{Ar}], 7.07-7.18 [m, 4H, H_{Ar}]; 7.46-7.49 [m, 4H, H_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: -0.1 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$]; 1.0 [$\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 9.1 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 20.8 [CN_2]; 95.3 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 126.3 [C_{Ar}]; 126.6 [C_{Ar}]; 128.7 [C_{Ar}]; 131.2 [C_{Ar}]; 132.2 [$\text{C}=\text{CPh}_2$]; 142.2 [C_{Ar}]; 144.0 [C_{Ar}]; 163.2 [$\text{AsC}=\text{C}$]; 217.3 [FeCO]; 217.4 [FeCO].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.0 [$\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 17.9 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$].

CHN-Analyse: $C_{33}H_{43}AsFeN_2O_3Si_2$ (M = 702.66 g/mol)	C gef.:	56.64 %	(ber.: 56.41 %)
	H gef.:	6.01 %	(ber.: 6.17 %)
	N gef.:	4.00 %	(ber.: 3.99 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **2b** in Form orangefarbener Rhomben wurden aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: $0.30 \cdot 0.27 \cdot 0.24 \text{ mm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, Graphitmonochromator, triklin, Raumgruppe P_1 , Zelldimensionen: $a = 11.24400(10) \text{ \AA}$, $b = 11.78000(10) \text{ \AA}$, $c = 13.33800(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.0290(3)^\circ$, $\beta = 76.8880(3)^\circ$, $\gamma = 88.1770(3)^\circ$, $V = 1717.94(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.358 \text{ g/cm}^3$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.28^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, Reflexe: 19567, davon symmetrieabhängig 9995 ($R_{\text{int}} = 0.0143$), 390 Parameter, Absorptionskorrektur: semi-empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R_1 = 0.0231$, $wR_2 = 0.0542$, für 8879 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R_1 (alle Daten) 0.0288, maximale / minimale Restelektronendichte: $0.359 / -0.443 \text{ e/\AA}^3$.

B. 4. 4. 6 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ **2c**

Zu einer Lösung von 1.25 g (1.9 mmol) **1c** in 30 ml Diethylether wird bei -50°C eine frisch bereitete Lösung von 1.9 mmol **IL** (erhalten aus $\text{HC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ und *n*-Butyllithium) in 10 ml Diethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Daraufhin wird filtriert und das Filtrat bei -20°C belassen. Man erhält **2c** in Form dunkelroter Kristalle.

Ausbeute: 1.29 g (1.7 mmol, 90%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: ν (NN) 2016 vs; ν (CO) 1978 vs, 1934 vs; δ (SiMe_3) 1248 s; 1102 m; ρ (SiMe_3) 859 s; 699 m; 588 m.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm]: 0.22 [s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$]; 0.41 [s, 9H, $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 1.46 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 6.88-7.50 [m, 10H, H_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 0.2 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$]; 0.9 [$\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 9.5 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 94.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 126.5 [C_{Ar}]; 127.2 [C_{Ar}]; 131.3 [C_{Ar}]; 132.5 [C_{Ar}]; 135.4 [$\text{C}=\text{CPh}_2$]; 141.9 [C_{Ar}]; 144.1 [C_{Ar}]; 158.8 [$\text{SbC}=\text{C}$]; 216.4 [FeCO]; 216.6 [FeCO].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 2.5 [$\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$]; 18.2 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$].

CHN-Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{FeN}_2\text{O}_3\text{SbSi}_2$ (M = 749.48 g/mol)	C gef.:	52.60 %	(ber.: 52.88 %)
	H gef.:	5.86 %	(ber.: 5.78 %)
	N gef.:	3.58 %	(ber.: 3.74 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **2c** in Form orangefarbener Rhomben wurden aus *n*-Hexan bei 0°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.2 · 0.2 · 0.3 mm³, T = 223(2) K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Zelldimensionen: a = 17.407(4) Å, b = 12.883(3) Å, c = 16.737(4) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.721(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 3554.8(16) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.400 \text{ g/cm}^3$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $1.24^\circ \leq 2\theta \leq 28.36^\circ$, $-16 \leq h \leq 23$, $-17 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 16$, Reflexe: 22656, davon symmetrieabhängig 8421 ($R_{\text{int}} = 0.0491$), 390 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0370, wR2 = 0.0740, für 8421 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0805, maximale / minimale Restelektronendichte: 0.655 / -0.543 e/Å³.

B. 4. 4. 7 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overline{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ **3d**

Zu einer Lösung von 0.71 g (1.0 mmol) **2c** in 30 ml *n*-Pentan werden bei 0°C 0.13 g (1.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für

2 h bei 0°C gerührt und anschließend auf 10 ml konzentriert. Es wird filtriert und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Man erhält **3d** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 0.75 g (0.8 mmol, 88%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: ν (CO) 1996 vs, 1942 vs; ν (CO_{Ester}) 1709 vs; 1513 s; 1443 s; δ (SiMe₃) 1246 s; 1113 m; 1035 m; ρ (SiMe₃) 847 s; 585 s.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -0.14 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]; 0.65 [s, 9H, CSi(CH₃)₃]; 1.32 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 3.48 [s, 3H, COOCH₃]; 3.77 [s, 3H, COOCH₃]; 6.92-7.21 [m, 6H, H_{Ar}]; 7.53 [d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}]; 7.78 [d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -0.7 [OSi(CH₃)₃]; 0.2 [CSi(CH₃)₃]; 9.1 [C₅(CH₃)₅]; 50.7 [COOCH₃]; 52.1 [COOCH₃]; 95.1 [C₅(CH₃)₅]; 121.2 [C_{Ar}]; 126.5 [C_{Ar}]; 127.3 [C_{Ar}]; 130.7 [C_{Ar}]; 132.4 [C_{Ar}]; 133.8 [C=CPh₂]; 141.5 [C_{Ar}]; 141.9 [C_{Ar}]; 146.0 [C_{Ar}]; 156.7 [C_{Ar}]; 163.9 [SbC=C]; 164.3 [COOCH₃]; 164.4 [COOCH₃]; 214.0 [FeCO]; 214.9 [FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -7.6 [CSi(CH₃)₃]; 19.5 [OSi(CH₃)₃].

CHN-Analyse:	C ₃₉ H ₄₉ FeN ₂ O ₇ SbSi ₂ (M = 891.60 g/mol)	C gef.:	52.32 %	(ber.: 52.54 %)
		H gef.:	5.67 %	(ber.: 5.54 %)
		N gef.:	3.13 %	(ber.: 3.14 %)

B. 4. 4. 8 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{\overline{\text{NN}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{COOEt})=\text{C}(\text{COOEt})}\}\{\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPh}_2\}]$ **3e**

Zu einer Lösung von 0.97 g (1.3 mmol) **2c** in 30 ml *n*-Pentan werden bei 0°C 0.22 g (1.3 mmol) Acetylendicarbonsäurediethylester zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 0°C gerührt und anschließend auf 10 ml konzentriert. Es wird filtriert und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Man erhält **3e** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 0.99 g (1.1 mmol, 83%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: ν (CO) 1995 vs, 1943 vs; ν (CO_{Ester}) 1702 vs; 1515 s; 1424 s; δ (SiMe₃) 1249 s; 1115 m; 1093 m; ρ (SiMe₃) 849 s; 585 s.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -0.12 [s, 9H, OSi(CH₃)₃]; 0.69 [s, 9H, CSi(CH₃)₃]; 1.02 [t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃]; 1.23 [t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃]; 1.33 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 4.10 [q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃]; 4.42 [m, 2H, CH₂CH₃]; 6.93 [t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}]; 7.06-7.14 [m, 3H, H_{Ar}]; 7.23 [t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}]; 7.55 [d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}]; 7.83 [d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -0.4 [OSi(CH₃)₃]; 0.5 [CSi(CH₃)₃]; 9.3 [C₅(CH₃)₅]; 14.3 [CH₂CH₃]; 60.1 [CH₂CH₃]; 61.5 [CH₂CH₃]; 95.2 [C₅(CH₃)₅]; 121.6 [C_{Ar}]; 126.7 [C_{Ar}]; 127.5 [C_{Ar}]; 127.9 [C_{Ar}]; 131.0 [C_{Ar}]; 132.7 [C_{Ar}]; 134.1 [C=CPh₂]; 141.8 [C_{Ar}]; 142.2 [C_{Ar}]; 146.5 [C_{Ar}]; 156.7 [C_{Ar}]; 164.26 [COOCH₂CH₃]; 164.30 [COOCH₂CH₃]; 164.4 [SbC=C]; 214.3 [FeCO]; 215.2 [FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -7.6 [CSi(CH₃)₃]; 19.6 [OSi(CH₃)₃].

CHN-Analyse: C ₄₁ H ₅₃ FeN ₂ O ₇ SbSi ₂ (M = 919.65 g/mol)	C gef.:	53.32 %	(ber.: 53.55 %)
	H gef.:	5.90 %	(ber.: 5.81 %)
	N gef.:	3.05 %	(ber.: 3.05 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **3e** in Form orangefarbener Rhomben wurden aus *n*-Pentan bei -10°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.21 · 0.17 · 0.07 mm³, T = 100(2) K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Zelldimensionen: a = 15.17800(10) Å, b = 17.53300(10) Å, c = 16.865(10) Å, α = 90°, β = 92.3780(3)°, γ = 90°, V = 4484.18(5) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.362 g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: 2.18° ≤ 2 θ ≤ 30.00°, -21 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 24, -23 ≤ l ≤ 23, Reflexe: 25752, davon symmetrieabhängig 13080 (R_{int} = 0.0189), 496 Parameter, Absorptionskorrektur:

semi-empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0280$, $wR2 = 0.0651$, für 10927 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) 0.0391, maximale / minimale Restelektronendichte: 0.928 / -0.590 e/Å³, Fehlordnung des Cp*-Ringes auf 3 Positionen (62 : 23 : 15), Fehlordnung in C(41) auf 2 Positionen (51 : 49).

B. 5 Literatur

- [1] M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 691.
- [2] A. J. ARDUENGO III, H. V. R. DIAS, R. L. HARLOW, M. KLINE, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [3] A. IGAU, H. GRÜTZMACHER, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
- [4] A. J. ARDUENGO III, R. L. HARLOW, M. KLINE, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [5] (a) M. T. NGUYEN, M. A. MCGINN, A. F. HEGARTY, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2185; (b) M. R. HOFFMANN, K. KÜHLER, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 8029; (c) D. A. DIXON, K. B. DOBBS, A. J. ARDUENGO III, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8782; (d) O. TREUTLER, R. AHLRICHS, M. SOLEILHAVOUP, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8788.
- [6] Review: (a) G. BERTRAND, R. REED, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 323; (b) D. BOURISSOU, G. BERTRAND, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 175; (c) D. BOURISSOU, O. GUERRET, F. P. GABBAÏ, G. BERTRAND, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [7] B. RÖMER, G. G. GATEV, M. ZHONG, J. I. BAUMANN, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2919.
- [8] T. KATO, H. GORNITZKA, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3457.
- [9] (a) R. APPEL, J. PETERS, R. SCHMITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 18; (b) R. APPEL, J. PETERS, R. SCHMITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 6204.
- [10] A. BACEIREDO, A. IGAU, G. BERTRAND, M. J. MENU, Y. DARTIGUENAVE, J. J. BONNET, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7868.
- [11] M. SOLEILHAVOUP, A. BACEIREDO, O. TREUTLER, R. AHLRICHS, M. NIEGER, G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959.
- [12] M. SOLEILHAVOUP, A. BACEIREDO, G. BERTRAND, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1245.
- [13] P. KROMMES, J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 339.
- [14] U. SCHÖLLKOPF, N. RIEBER, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 906.
- [15] R. GRÜNING, J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 55.
- [16] P. KROMMES, J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 19.
- [17] E. GLOZBACH, J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 371.
- [18] Review: L. WEBER, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 292.
- [19] Review: L. WEBER, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 367.
- [20] Review: L. WEBER, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839.

- [21] L. WEBER, S. UTHMANN, S. KLEINEBEKEL, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1831.
- [22] R. APPEL, W. PAULEN, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 902.
- [23] T. GRÖER, M. SCHEER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 647.
- [24] U. VOGEL, G. BAUM, M. SCHEER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 444.
- [25] A. L. RHEINGOLD, M. F. FOLEY, P. SULLIVAN, *Organometallics* **1982**, 1, 1429.
- [26] M. J. MENU, M. DARTIGUENAVE, Y. DARTIGUENAVE, J. J. BONNET, G. BERTRAND, A. BACEIREDO, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 201.
- [27] (a) H. KELLER, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1988**; (b) T. FACKLAM, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1989**; (c) H. KELLER, M. REGITZ, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 925; (d) T. FACKLAM, O. WAGNER, H. HEYDT, M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 316.
- [28] C. ERGEZINGER, F. WELLER, K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1119.
- [29] V. PATT-SEIBEL, V. MÜLLER, C. ERGEZINGER, B. BORGEN, K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 30.
- [30] M. REGITZ, H. HEYDT, in: A. PADURA (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York, **1984**, S. 393.
- [31] M. REGITZ, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191.
- [32] D. F. SHRIVER, M. A. DREZDZON, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York **1986**.
- [33] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (Ost) **1988**.
- [34] R. B. KING, N. D. SADANANI, *Synth. React. Inorg. Met. - Chem.* **1985**, 15, 149.
- [35] E. NIECKE, H. WESTERMANN, *Synthesis* **1988**, 330.
- [36] G. FRITZ, W. HÖLDERICH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 104.
- [37] a) G. LECHNER, C. HEUCK, *Liebig Ann.* **1924**, 438, 179; b) G. BECKER, G. GUTEKUNST, W. J. WESSELY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 113.
- [38] H. H. KARSCH, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, (Hrsg. W. A. HERRMANN), Thieme **1997**, 193-198.
- [39] F. X. KOHL, P. JUTZI, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119.
- [40] D. FEITLER, G. M. WHITESIDES, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 466.
- [41] R. B. KING, M. BISNETTE, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287.
- [42] G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. ENKE Verlag, Stuttgart **1981**, 1953.

- [43] R. B. KING, W. M. DOUGLAS, A. EFRATY, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 131.
- [44] L. WEBER, K. REIZIG, R. BOESE, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1193.
- [45] L. WEBER, G. MEINE, R. BOESE, D. BUNGARDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 73.
- [46] L. WEBER, C. A. MAST, M. H. SCHEFFER, H. SCHUMANN, S. UTHMANN, R. BOESE, D. BLÄSER, H.-G. STAMMLER, A. STAMMLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 421.
- [47] H. STAUDINGER, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1619.
- [48] T. AOYAMA, K. SUDO, T. SHIORI, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30(10), 3849.

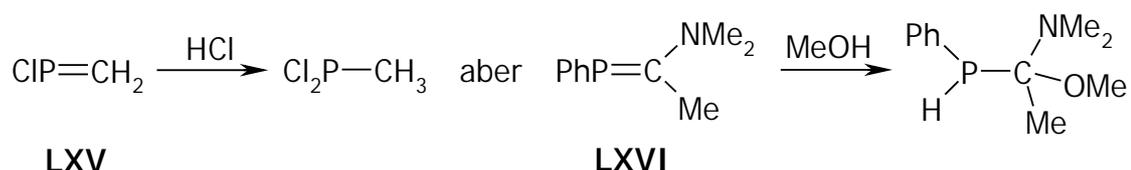
C Metallopnigendichloride als Edukte zur Darstellung von Metallophospha-, -arsa- und -stibaalkenen

C. 1 Kenntnisstand

C. 1. 1 Schrägbeziehung Phosphor ↔ Kohlenstoff

Bei der Suche nach einem Analogon zum Element Kohlenstoff dachte man zunächst an das Silicium. Erst recht, als die den Alkenen entsprechenden Silaalkene ($R_2C=SiR_2$) und Disilene ($R_2Si=SiR_2$) Anfang der Achtziger Jahre entdeckt wurden.^[1,2] Erst deren extreme Unbeständigkeit und die Schwierigkeit, sie zu synthetisieren ließ die Suche auf ein weiteres Element erweitern. Analog der Schrägbeziehung Bor ↔ Silicium wurde man schließlich beim Phosphor fündig. Diese Thematik ist mittlerweile sogar wesentlicher Bestandteil eines Buches.^[3]

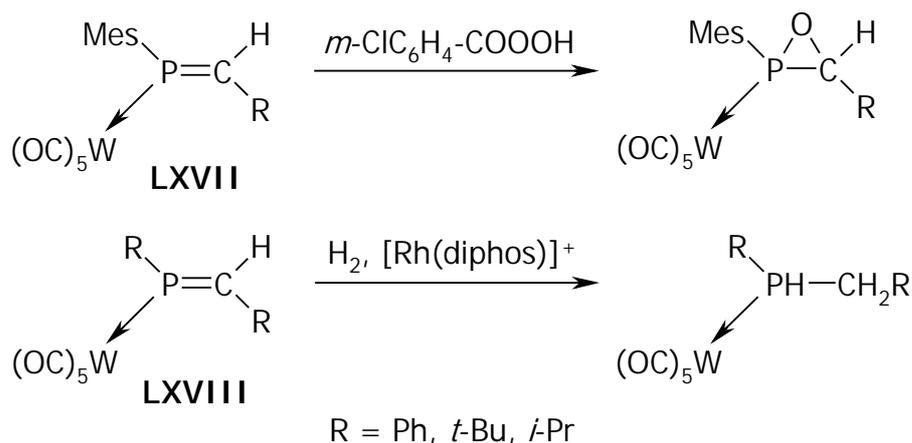
Ein Hauptgrund der P ↔ C-Analogie liegt in der nahezu gleichen Elektronegativität (C = 2.5, P = 2.2), die für eine geringe Polarität und damit einhergehend eine geringer als zu erwartende Reaktivität der P-C-Bindung sorgt. Ebenso unpolar ist auch die P-C- π -Bindung.^[4] Dies ermöglicht beispielsweise die Steuerung der Regioselektivität einer Additionsreaktion durch die Substituenten am Phosphor- bzw. Kohlenstoffatom. Illustriert wird das durch Additionen an die beiden Phosphaalkene **LXV** und **LXVI**.^[5]



Schema 43: Additionsreaktionen an Phosphaalkenen

Dieses Charakteristikum legt deutlich die Gemeinsamkeit von Phosphaethen und Ethen dar, bei dem auch hauptsächlich die Substituenten den Angriff von Nucleophilen und Elektrophilen an das Doppelbindungssystem steuern. Limitiert wird jene Gemeinsamkeit jedoch durch die erhöhte Reaktivität der P=C-Bindung verglichen mit der C=C-Bindung

(in diesem Zusammenhang sollte nicht unerwähnt bleiben, daß C=C-Bindungen thermodynamisch instabil und nur kinetisch gehemmt sind) und die Einflußnahme des freien Elektronenpaars am Phosphoratom. Letzteres läßt sich durch fest gebundene Metallkomplexfragmente (beispielsweise $W(CO)_5$) blockieren, so daß wieder eine höhere Ähnlichkeit resultiert. Am besten läßt sich das durch die beiden folgenden Reaktionen veranschaulichen.



Schema 44: Epoxidierung und *cis*-Hydrierung eines koordinierten Phosphaalkens

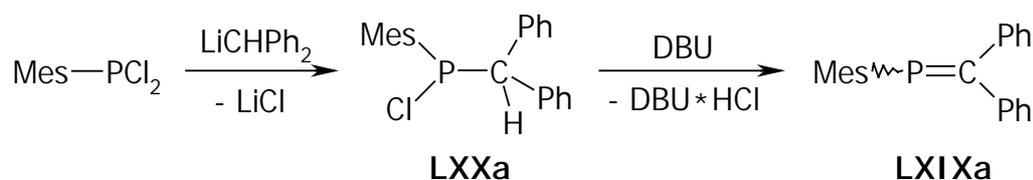
So gelingt die Epoxidierung des koordinierten Phosphaalkens **LXVII** mit Peroxobenzoesäure^[6] und ebenfalls die *cis*-Hydrierung des Phosphaalkens **LXVIII** mit Diwasserstoff und entsprechendem Hydrierungskatalysator;^[7] Reaktionen, die mit den analogen nicht komplexierten Vertretern nicht möglich sind.

Viele weitere Gemeinsamkeiten in der Chemie der Phosphaalkene und der Alkene konnten gefunden werden, sei es in aromatischen Systemen (Benzol \leftrightarrow Phosphabenzol) oder solchen mit Elektronenmangel-Situationen (Carben \leftrightarrow Phosphiniden), um nur einen kleinen Auszug zu nennen.^[3]

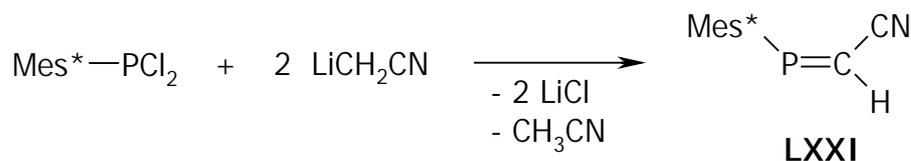
Eine der effektivsten Methoden zur Darstellung von Alkenen ist die 1,2-Eliminierung. Aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Analogie sollte dieser präparative Weg auch für Phosphaalkene realisierbar sein, was 1978 durch BICKELHAUPT *et al.* in der Synthese von **LXIX** erreicht wurde.^[8]

C. 1. 2 Phosphaalkene durch 1,2-Eliminierung

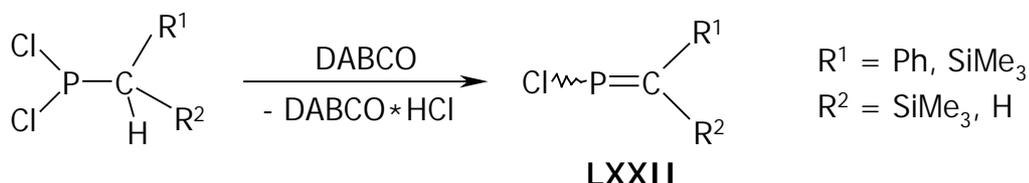
Die erste thermisch stabile Verbindung mit lokalisierter P-C-Doppelbindung, **LXIXa**, wurde durch baseninduzierte HCl-Eliminierung aus dem entsprechenden Chlorphosphan **LXXa** erhalten.^[8]

Schema 45: Darstellung von **LXIXa**

Ein weiteres Beispiel für dieses Syntheseprinzip ist die Darstellung von **LXXI**.^[9] Hierbei ist anzumerken, daß nur das *Z*-Isomer entsteht.

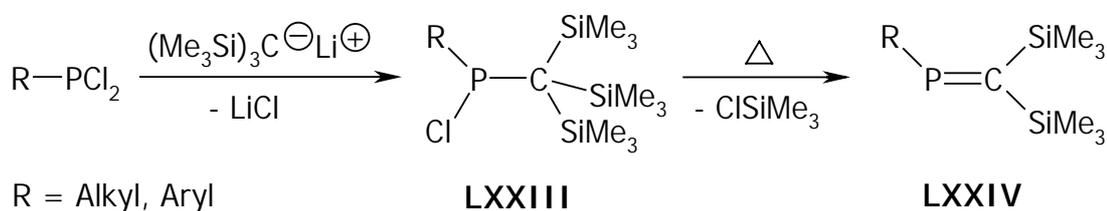
Schema 46: Darstellung von **LXXI**

Überraschend einfach gelingt die Synthese des *P*-Chlor-methylenphosphans **LXXII**.^[10] Bislang ist man davon ausgegangen, daß die kinetische Stabilisierung eines Phosphaalkens durch sperrige Substituenten zwingend notwendig ist, um Folgereaktionen zu vermeiden. Daß dies nur eingeschränkt der Fall ist, wird durch die Existenz dieses Vertreters belegt.

Schema 47: Darstellung von **LXXII**

Mittlerweile sind durch die 1,2-Eliminierung von HCl mit Hilfe von DABCO oder Triethylamin einige dieser *P*-Chlor-phosphaalkene erhalten worden.^[11] Gerade die Silyl-Derivate von **LXXII** spielen eine präparativ wichtige Rolle; sind sie doch durch eine weitere 1,2-Eliminierung (Dehalosilylierung) in die entsprechenden Phosphaalkine überführbar.

Durch Dehalosilylierung sind auch Phosphaalkene erzielbar. So lassen sich aus den *P*-Chlor-Phosphanen **LXXIII** die Alkyl- und Arylphosphaalkene **LXXIV** darstellen.^[12] **LXXIII** ist dabei durch Umsetzung von Lithiumtris(trimethylsilyl)methanid mit Organo-dichlorphosphanen zu generieren. Auf diesem Wege lassen sich viele verschiedene Carbodisilyl-phosphaalkene synthetisieren.



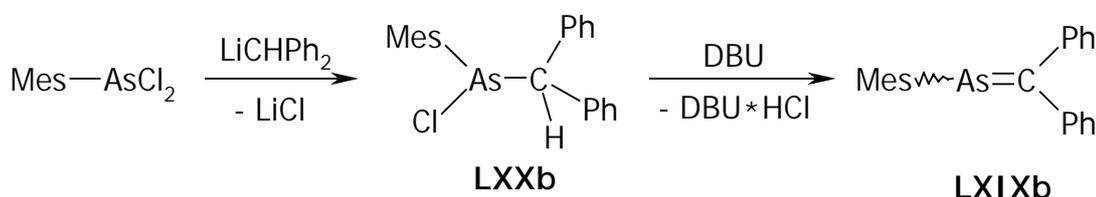
Schema 48: Dehalosilylierung von **LXXIII** zu **LXXIV**

Abschließend sind als Beispiele für die 1,2-Eliminierung zur Synthese von niederkoordinierten Phosphor-Kohlenstoff-Systemen die Pyrolyse von Fluormethyl-Phosphanen zu erwähnen. So konnten NIXON *et al.* schon Ende der 70er Jahre Phosphaalkene durch Hochtemperatur-Zersetzung von $\text{CF}_3\text{-PH}_2$ (zu $\text{CF}_2\text{=PH}$) und $\text{CH}_3\text{-PCl}_2$ (zu CH_2PCI bzw. $\text{HC}\equiv\text{P}$) durch Mikrowellenspektroskopie nachweisen.^[13] Auch das durch Behandlung ($\text{KOH}_{(s)}$, -80°C , Hochvakuum) von $\text{CF}_3\text{-PH}_2$ erhaltene Phosphaalken $\text{CF}_2\text{=PH}$ bzw. Phosphaalkin $\text{FC}\equiv\text{P}$ ließ sich nicht isolieren, sondern lediglich im Tieftemperatur- ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisen.^[14]

C. 1. 3 Arsaalkene durch 1,2-Eliminierung

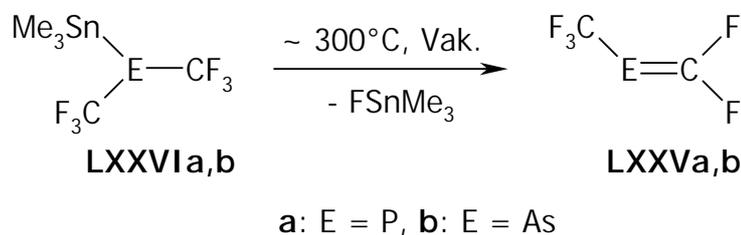
Das Element Arsen sollte als nächst höheres Homologes des Phosphors eine hohe Ähnlichkeit zu diesem aufweisen, zumal die Unterschiede zwischen den Elementen der zweiten und dritten Langperiode längst nicht so groß ist, wie die zwischen der ersten und zweiten. Aufgrund dieser Tatsache sollten sich auch π -Bindungssysteme analog derer zwischen 'P' und

'C' erzielen lassen. Arsen-Kohlenstoff-Doppelbindungen weisen jedoch gegenüber Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen eine geringere Stabilität auf. Der Grund hierfür ist in der schwächeren Überlappung der p-Orbitale in der (p-p) π -Bindung zu suchen. Außerdem weist die As=C-Bindung allgemein eine höhere Polarität auf, was die Reaktivität dieses Systems zusätzlich erhöht. Aufgrund der geringeren Stabilität existieren weniger Beispiele für niederkoordinierte Organo-Arsenverbindungen, als dies beim Phosphor der Fall ist. Für die Darstellung von As=C-Bindungen nimmt die 1,2-Eliminierung auch hier eine wichtige Rolle ein. So konnte auf diesem Weg als erste stabile Verbindung das Arsaalken **LXIXb** analog zum Phosphor-Analogon **LXIXa** aus dem entsprechenden Arsan **LXXb** mit Hilfe von DBU synthetisiert werden.^[15]



Schema 49: Darstellung von **LXIXb** durch 1,2-HCl-Eliminierung

Das Phosphaalken $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$ läßt sich durch baseninduzierte HF-Abspaltung aus $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ ^[16] oder durch basenkatalysierte Umsetzung von Dimethylzink mit $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ herstellen.^[17] Eine andere, wesentlich einfachere und quantitativere Methode zur Synthese dieses Phosphaalkens ermöglicht auch den Zugang zum analogen Arsaalken. So konnten **LXXVa,b** durch den thermolytischen Zerfall der Stannane **LXXVIa,b** im Hochvakuum erhalten werden (Dehalostannylierung).^[18]



Schema 50: Darstellung des Arsaalkens **LXXVb**

Eine genauere massenspektrometrische Untersuchung dieser reaktiven $E=C-(p-p)\pi$ -Systeme wurde im Anschluß an die Darstellung der Phospha- bzw. Arsaalkene **LXXVa,b** angestellt.^[19]

C. 1. 4 Heterofulvene der Elemente P, As und Sb

Phosphaalkene, Arsaalkene und Stibaalkene sind deutlich reaktiver als ihre reinen Kohlenstoffanaloga. Diese Systeme müssen daher eine zusätzliche Stabilisierung erfahren; sei es eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten, die das reaktive π -System abschirmen, oder sei es thermodynamische Stabilisierung, beispielsweise durch weitreichende π -Elektronendelokalisation, idealerweise in einem aromatischen System. Zahlreiche cyclische Systeme sind von ASHE und anderen dargestellt und ihre Eigenschaften aufgeklärt worden.^[20] Bei der Frage, wie es dann aber möglich sein kann, exocyclisch ein aromatisches System zur Stabilisierung der $E=C$ -Bindung auszunutzen, trifft man auf die Fulvene.

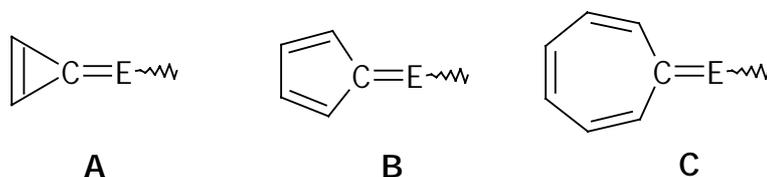


Abbildung 14: Heteroatomsubstituierte Tria- (A), Penta- (B) und Heptafulvene (C)

Die thermodynamische Stabilisierung wird allerdings durch die zwitterionische Struktur am deutlichsten.

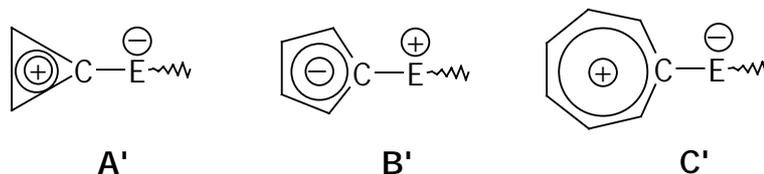
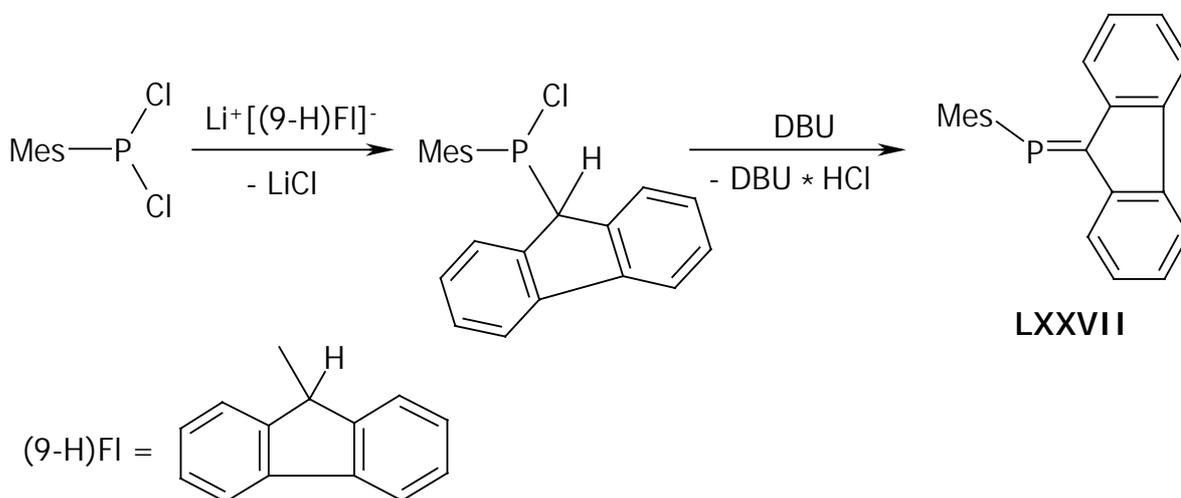


Abbildung 15: Tria- (A'), Penta- (B') und Heptafulvene (C') in ihrer zwitterionischen Struktur

Erstmals realisiert wurde dies 1984 von BICKELHAUPT *et al.* in Form des Fluorenyliden-phosphans **LXXVII**, das in einer zweistufigen Synthese aus dem entsprechenden Dichlorphosphan erhalten wurde.^[21]



Schema 51: Darstellung des Fluorenyliden-phosphans **LXXVII**

Das Fluorenyliden stellt ein zweifach ringannelliertes Derivat des Pentafulvens dar. Die konjugierten Ringe vergrößern das aromatische System und erhöhen so die thermodynamische Stabilisierung, die mit der 1,2-Eliminierung von HCl zu **LXXVII** einhergeht.

Daß diese Synthese nicht auf die Dibenzofulvene (Fluorenylidene) beschränkt ist, sondern auf die entsprechenden Monobenzofulvene (Indenyldene) bzw. die nicht annellierten Fulvene erweiterbar ist, konnte von MARKL *et al.* belegt werden. So gelang die Darstellung der Phosphaalkene **LXXVIII**, **LXXIX** und **LXXX** analog der Synthese von **LXXVII**.^[22]

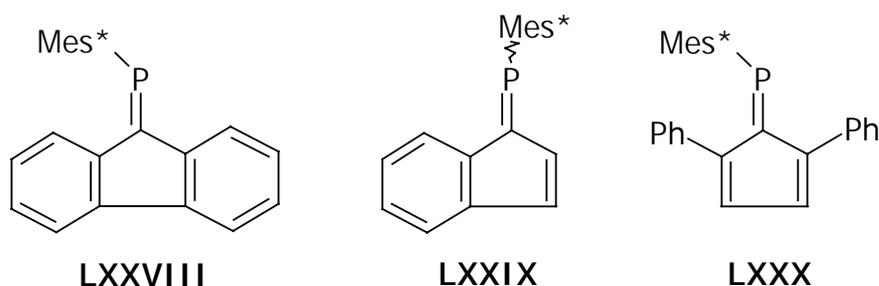
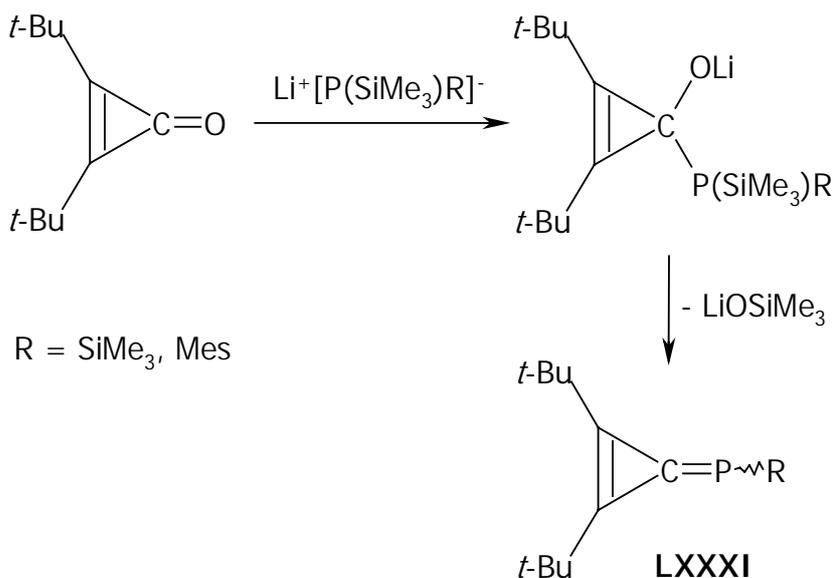


Abbildung 16: Phospha-Pentafulvene

Kurz darauf wurden die ersten Triafulvene unter Beteiligung des Phosphors hergestellt. Hier gelingt die Synthese des Triafulvens **LXXXI** analog einer PETERSON-Olefinierung.^[23] Die Addition des Phosphanids an *Ditert*butylcyclopropenon wird gefolgt durch die 1,2-Eliminierung des Silanolats. Alternativ hierzu kann man ein entsprechendes Cyclopropenylumtriflat mit Phosphanen in Gegenwart von Ethyldi*is*opropylamin (HÜNIG-Base) umsetzen.^[24]



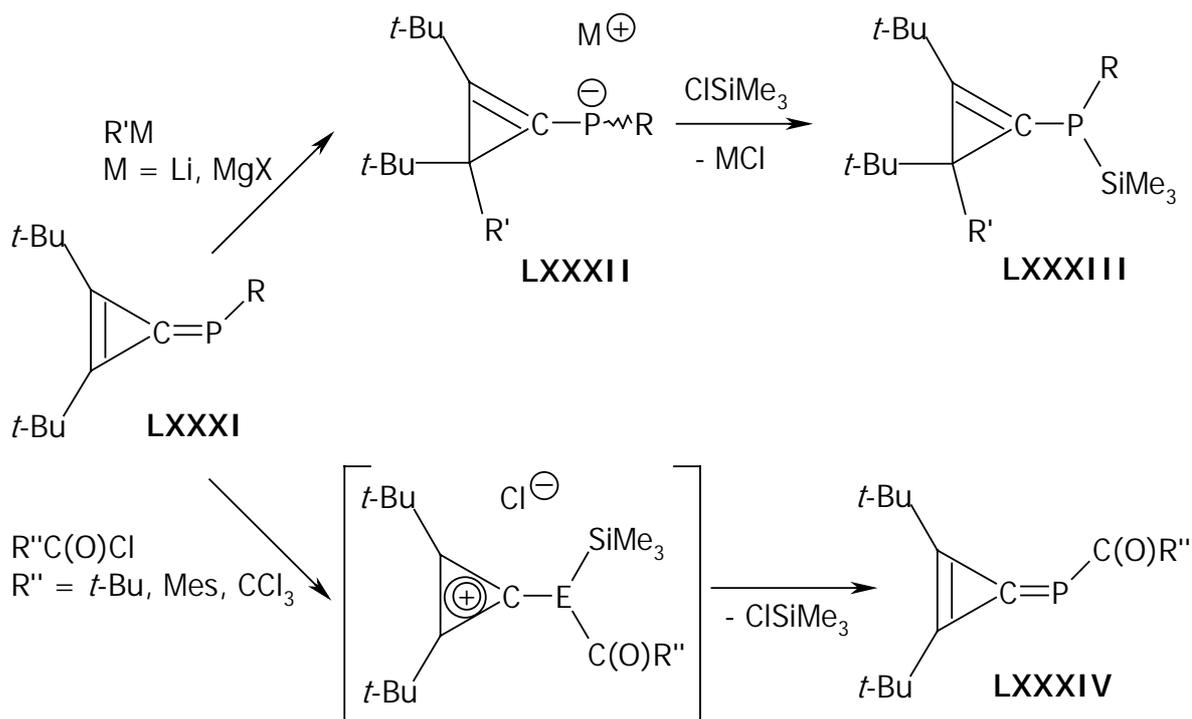
Schema 52: Darstellung des Triafulvens **LXXXI**

Die Frage, ob sich die Fulvene eher in der ungeladenen Form vorliegen oder die zwitterionische Grenzstruktur zu bevorzugen ist, lässt sich mit Hilfe von Umsetzungen mit elektrophilen und nucleophilen Reagenzien beantworten. Einen ersten Hinweis geben die ³¹P-NMR-Daten von **LXXXI**.^[23b] Signale bei $\delta = -74.1$ ppm (R = SiMe₃) und $\delta = -23.2$ ppm (R = Mes) weisen auf eine wesentlich erhöhte Elektronendichte am Phosphorzentrum hin. Ein Vergleich mit der ³¹P-Resonanz von **LXIXa** ($\delta = 233.1$ ppm)^[8] unterstreicht diese Vermutung. Auch *ab initio* Rechnungen sprechen dem Phosphoratom im unsubstituierten Triafulven eine Partiaalladung von -0.369 zu.^[23b] Klarheit über die Ladungsverteilung in **LXXXI** lässt sich letztendlich nur über die Umsetzung mit polaren Reagenzien erhalten.

Lässt man **LXXXI** mit Lithiumorganylen und Grignard-Reagenzien reagieren so entstehen die Phosphide **LXXXII**, die anschließend mit Chlortrimethylsilan zu den *P*-Silylphosphanen **LXXXIII** abgefangen werden können.^[25] Somit wird das Vorhandensein der positiven

Partiellladung im Cyclopropen-Ring belegt, da das nucleophile Alkyl-Ion nicht das Phosphoratom alkyliert, sondern einen der beiden Ringkohlenstoffe.

Für die Reaktion mit Elektrophilen wurde **LXXXI** ($R = \text{SiMe}_3$) exemplarisch mit Carbonsäurechloriden umgesetzt.^[26] Der Angriff erfolgt hier am Phosphoratom. Dies bestätigt die negative Polarisierung des Pnictogens. Unter Chlortrimethylsilan-Eliminierung resultieren letztendlich die *P*-Acyl-Phosphaalkene **LXXXIV**.



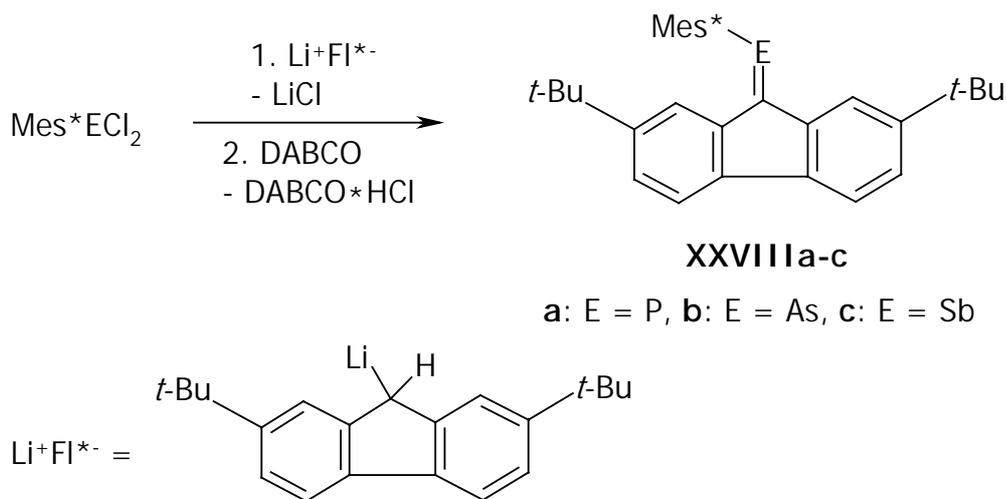
Schema 53: Reaktionen von **LXXXI** mit Nucleophilen und Elektrophilen

Setzt man das Phosphatriafulven **LXXXI** mit Wolframpentacarbonyl-THF-Komplex bzw. Diisennonacarbonyl um, so entstehen die entsprechenden *P*-koordinierten Metallkomplexe.^[24] Daß eine 'side-on'-Koordination an der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung oder gar eine η^2 -Bindung des Metall-Fragments an den Dreiring unterbleibt, bestätigt abschließend die Polarisierung des Triafulvens analog der Grenzstruktur **A'** (Abb. 15).

Die Chemie der Phosphatriafulvene **LXXXI** ist äußerst vielfältig. So reagiert es mit *Tert*butylphosphaalkin zu einem Diphosphaisobenzol, ein stabiles cyclisches Allen mit sechs Ringatomen.^[27] Eine weitere Reaktion beschreibt die Umsetzung von **LXXXI** mit Aziden, die unter Ringerweiterung und Distickstoff-Extrusion zu einem 1*H*-2-Iminophosphet führt.^[28]

Bislang wurden bezüglich der Polarisierung in Pentafulvenen keine Reaktivitätsstudien erstellt. Die ^{31}P -NMR-Daten geben jedoch Aufschluß darüber, daß die Ladungsverteilung genau entgegengesetzt zu der in den Triafulvenen ist. So weisen **LXXVII**, **LXXVIII**, **LXXIX** und **LXXX** Resonanzen bei $\delta = 245$, 225, 281 und 321.5 ppm auf.^[21,22] Vergleichbare Werte erhält man für das Phosphaalken **LXIXa** ($\delta = 233.1$ ppm)^[8], was auf eine Polarisierung in der Form $\text{C}^{\delta-}-\text{P}^{\delta+}$ hinweist, also auf eine Grenzstruktur analog **B'** in Abbildung 15. Ebenso wird ersichtlich, daß die ^{31}P -NMR-Resonanzen mit steigendem Grad der Anellierung eine Hochfeld-Verschiebung erfahren.

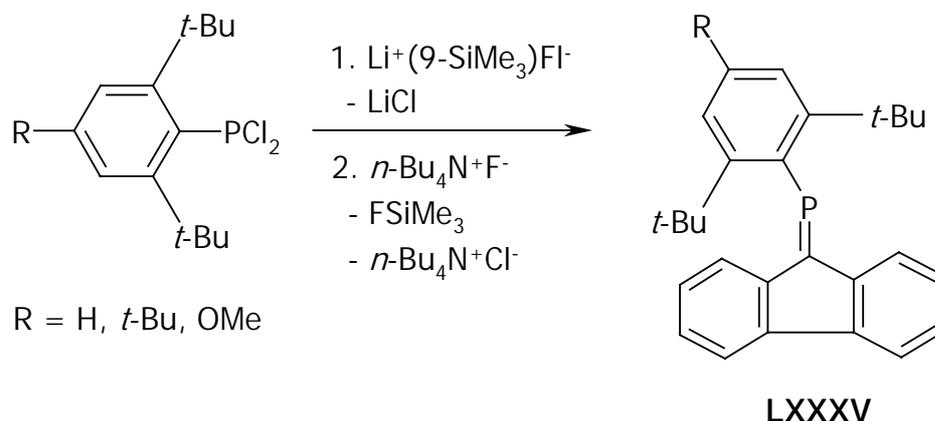
Die erste Reihe der Heteropentafulvene unter Beteiligung höherer Homologer des Phosphors wurde kürzlich erstellt. Hierzu wurden die Organopnicogendichloride Mes^*ECl_2 mit Lithium-(2,7-di*tert*butyl)fluorenid umgesetzt und anschließend mit DABCO eine 1,2-Eliminierung eingeleitet, wodurch die Phospha-, Arsa- und Stiba(dibenzo)fulvene **XXVIIIa-c** zugänglich werden.^[29] Hier ist anzumerken, daß **XXVIIIc** nur massenspektrometrisch nachgewiesen und nicht isoliert werden konnte.



Schema 54: Darstellung der ersten homologen Reihe von Heterofulvenen der Gruppe 15 **XXVIIIa-c**

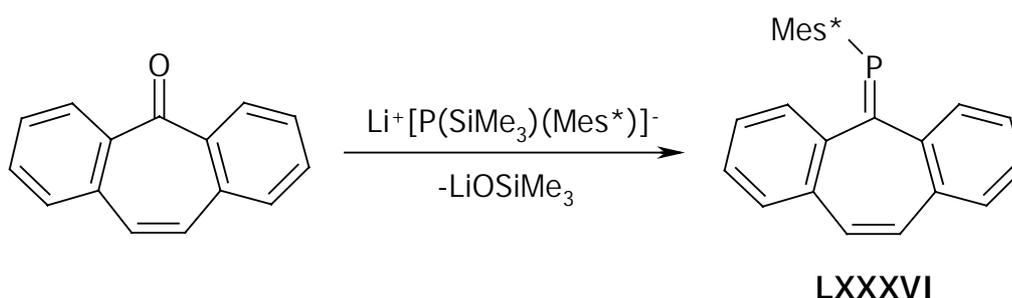
Strukturell weisen die Hetero(dibenzo)fulvene **XXVIIIa,b** einige wichtige Charakteristika auf. Bindungslängen von 1.686(5) Å für die P=C-Bindung und 1.807(3) Å für die As=C-Bindung in **XXVIIIa,b** weisen auf eine lokalisierte Doppelbindung und die Valenzwinkel am Phosphor (107.3(2)°) bzw. am Arsen (105.0(4)°) auf einen hohen s-Anteil des freien Elektronenpaars am Pnicogenatom hin.

Das Syntheseprinzip der Dehalosilylierung konnte kürzlich ebenfalls für die Herstellung von Phosphafulvenen ausgenutzt werden. So wurden verschiedene Dichlorphosphane mit Lithium-(9-trimethylsilyl)fluorenid umgesetzt. Der anfänglichen Metathesereaktion folgt die 1,2-Eliminierung zum Fluorenylid(aryl)phosphan **LXXXV**.^[30]



Schema 55: Darstellung der Phospha(dibenzo)fulvene **LXXXV**

Die Heterofulvene der Gruppe-15-Elemente konnten ebenso um die Vertreter der siebengliedrigen Ringe erweitert werden. So läßt sich aus Benzosuberanon und $\text{Li}[\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Mes}^*]^-$ das Dibenzoseptafulven **LXXXVI** erhalten. Die Synthese erfolgt analog der Peterson-Olefinierung.^[31]



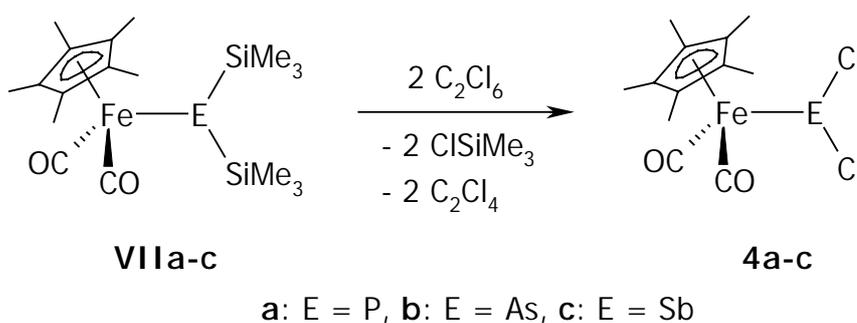
Schema 56: Darstellung des Dibenzoseptafulvens **LXXXVI**

Vergleicht man abschließend die ^{31}P -NMR-Daten der Heterofulvene **LXXXI** ($R = \text{Mes}$) ($\delta = -23.2 \text{ ppm}$),^[23b] **LXXVIII** ($\delta = 225.1 \text{ ppm}$)^[22] und **LXXXVI** ($\delta = 261.4 \text{ ppm}$)^[31] miteinander, so fällt auf, daß der Sprung vom Triafulven zum Pentafulven wie bereits erwähnt recht groß ist. Werden aber die Daten für das entsprechende Heptafulven mit in

Betracht gezogen, so ist kaum ein Unterschied zur Resonanz von **LXXXVIII** zu erkennen. Normalerweise müßte das Heptafulven eine dem Triafulven analoge Polarisierung der P=C-Bindung besitzen, die sich auch in den NMR-Daten niederschlagen sollte. Daß dies nicht der Fall ist, läßt den Schluß zu, daß eine ionische Grenzstruktur **C'** (Abbildung 15) im Falle der Heptafulvene nicht vorliegt.

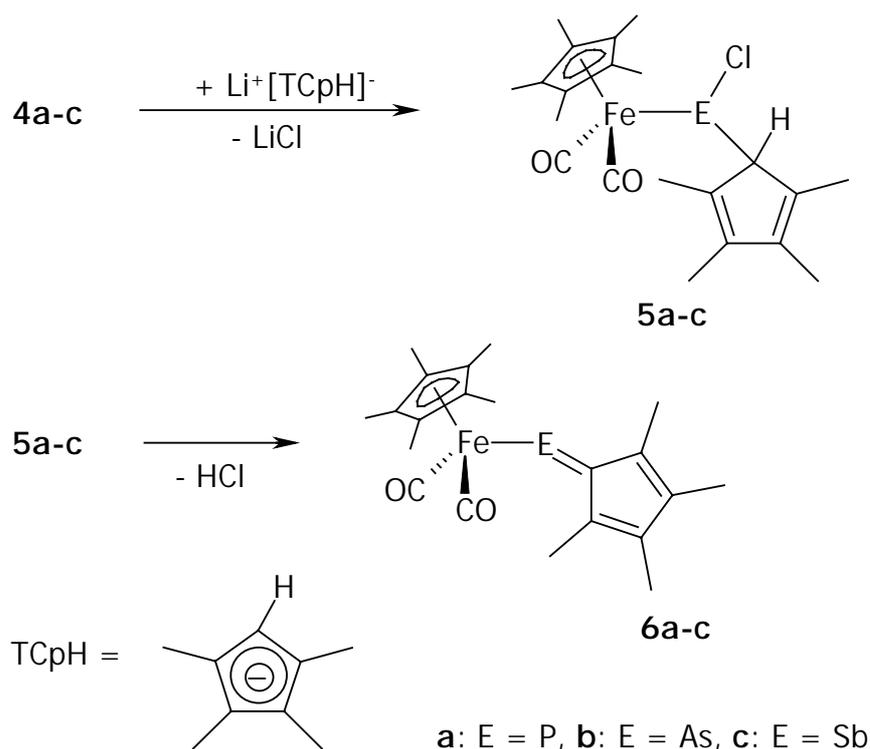
C. 2 Zielsetzung

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, stellen Dichlorpnicogene potentielle Ausgangsverbindungen für niederkoordinierte Systeme von höheren Gruppe-15-Elementen dar. Meist beginnt die Synthese der E=C-Einheit mit einer Metathesereaktion (Umsetzung mit einem Lithiumorganyl), die von einer 1,2-Eliminierung (häufig baseninduziert) gefolgt wird. Metallkomplexfragment-substituierte Pnicogendichloride haben in der Vergangenheit hauptsächlich dazu gedient, Dipnictene der schwereren Elemente darzustellen^[32] und wurden bislang nicht dazu verwendet, Phospha-, Arsa- oder gar Stibaalkene zu synthetisieren. So sollen im folgenden die Ferriodichlorpnicogene **4b,c** analog der von WEBER *et al.* entwickelten Synthese^[33] für **4a** dargestellt werden.

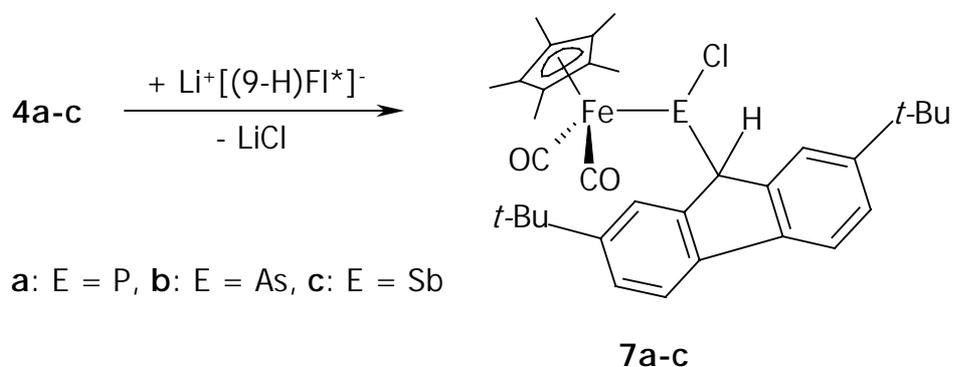
Schema 57: Darstellung der Dichlorpnicogene **4a-c**

Die Ferriodichlorpnicogene **4a-c** stellen die Metallkomplexfragment-substituierten Analoga der im vergangenen Abschnitt beschriebenen Arylpnicogendichloride dar. Es gilt nun herauszufinden, ob sie die gleiche vielseitige Chemie zeigen und als Edukte zur Präparation von Metallophospha-, Metalloarsa- und Metallostibaalkenen dienen können.

4a-c sollen nun mit Tetramethylcyclopentadien zu den Ferrio-(tetramethylcyclopentadienyl)-chloropnicogenen **5a-c** gekoppelt und anschließend mittels 1,2-Eliminierung von HCl zu den entsprechenden Ferriphospha-tetramethylpentafulvenen **6a** bzw. den Arsen- und Antimon-Analoga **6b,c** umgesetzt werden.

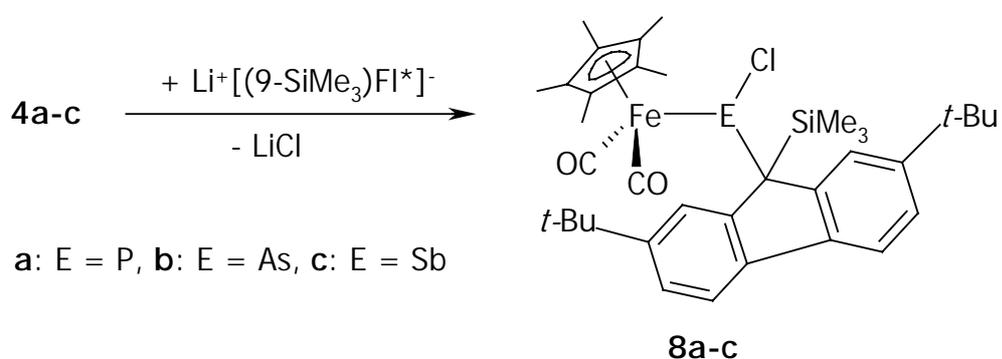
Schema 58: Zweistufige Synthese der Heterofulvene **6a-c**

Neben den 'freien' Heterofulvenen konnten auch die annellierte Ringsysteme der Pentafulvene generiert werden. Die durch die erhöhte Konjugation gesteigerte thermodynamische Stabilität sollte sich auch auf die Ferriopnicogene übertragen lassen. Das Ziel ist es, dies an der Synthese der entsprechenden Dibenzofulvene zu belegen. Als organisches Fragment soll hier nicht das reine Fluoren zum Einsatz kommen, sondern das bereits von DECKEN *et al.* verwendete 2,7-Di-*tert*butylfluoren.^[29]

Schema 59: Darstellung der Ferri(fluorenyl)chloropnicogene **7a-c**

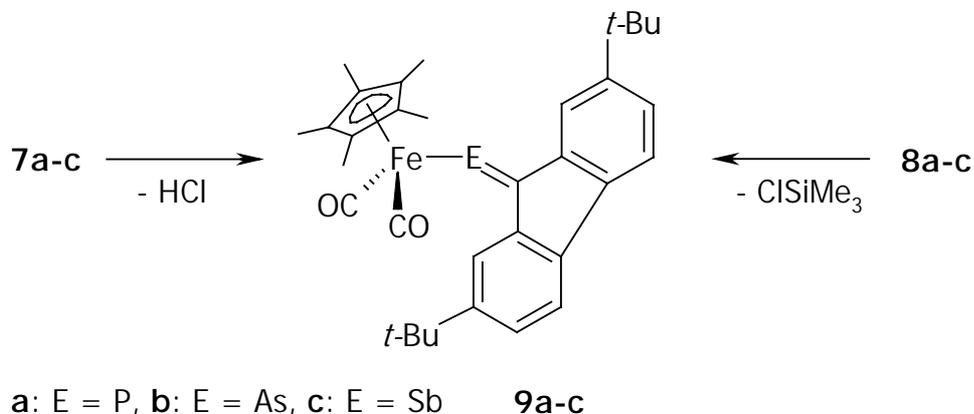
Zunächst sollen die Ferrio(flourenyl)pnicogenchloride **7a-c** dargestellt werden, die anschließend analog der Synthese von **6a-c** zu den ungesättigten Vertretern umgesetzt werden können.

Daß die Darstellung der Heterodibenzofulvene nicht auf die Eliminierung von HCl beschränkt ist, konnten YOSHIFUJI *et al.* kürzlich mit der Dehalosilylierung von (9-Silyl)fluorenylchlorophosphanen zeigen.^[30] Es gilt nun zu belegen, daß dies auch auf die Metallkomplexfragment-substituierten Vertreter übertragbar ist. Hierfür müssen zunächst die entsprechenden silylierten Analoga zu **7a-c** hergestellt werden, und zwar die Ferrio-(9-trimethylsilyl)fluorenyl-pnicogenchloride **8a-c**.



Schema 60: Darstellung der Ferrio[(silyl)fluorenyl]chloropnicogene **8a-c**

Das Hauptziel bleibt jedoch die Darstellung der Heterofulvene. Hierzu könnte einerseits eine baseninduzierte HCl-Eliminierung aus **7a-c** oder eine Dehalosilylierung aus **8a-c** dienen. Beide Varianten sollten zu den Heterodibenzofulvenen **9a-c** führen.



Schema 61: Darstellung der Metallophospha-, Metalloarsa- und Metallostibaalkene **9a-c**

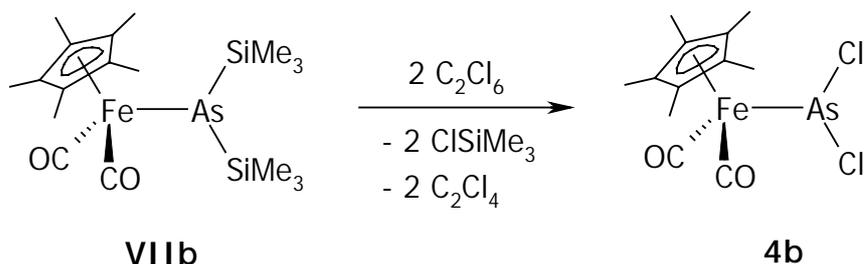
C. 3 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

C. 3. 1 Darstellung der Ferriopnicogendichloride **4a-c**

C. 3. 1. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAsCl}_2]$ **4b**

Präparative Ergebnisse

Analog der Synthese von **4a**^[33] gelingt die Darstellung von **4b** durch Reaktion von $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{SiMe}_3)_2$ (**VIIb**) mit der doppelten Menge Hexachlorethan bei -30°C in *n*-Pentan. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man **4b** als orangefarbenen Feststoff in einer Ausbeute von 42%.



Schema 62: Darstellung von **4b**

Verbindung **4b** ist bedingt luftstabil und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß spontan. In unpolaren Lösemitteln, wie *n*-Pentan, ist es mäßig und in polaren Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **4b** wird dominiert durch zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2018 und 1972 cm^{-1} .

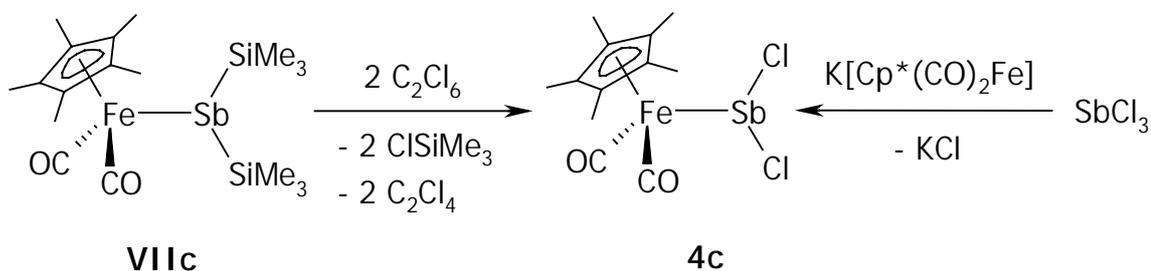
Die Methylprotonen des Cp^* -Liganden weisen sich im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum durch ein Singulett bei $\delta = 1.25 \text{ ppm}$ aus.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind lediglich drei Signale zu erkennen, die den verschiedenen Kohlenstoffatomen des Metallkomplex-Fragments zugeordnet werden können. So ist die Resonanz bei $\delta = 8.7$ ppm den Methylkohlenstoffatomen und jene bei $\delta = 96.7$ ppm den Ringkohlenstoffen des Cp*-Liganden zuzuordnen. Weit tieffeldverschoben erscheinen die Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 213.0$ ppm.

C. 3. 1. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSbCl}_2]$ **4c**

Präparative Ergebnisse

Ähnlich wie die beiden leichteren Homologen **4a,b** läßt sich auch das Dichlorstiban **4c** erhalten. Durch Umsetzung von **VIIc** mit zweifacher Menge Hexachlorethan läßt sich **4c** nach entsprechender Aufarbeitung in einer Ausbeute von 71% isolieren. Alternativ kann auch das Kaliummetallat $\text{K}[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$ mit äquimolarer Menge SbCl_3 umgesetzt werden, um **4c** in einer Ausbeute von 43% zu erzielen.



Schema 63: Darstellung von **4c**

4c zeichnet sich durch geringe Luftbeständigkeit und spontanes Zersetzen unter Feuchtigkeitseinfluß aus. Das Löseverhalten ist analog dem von **4b**. Es ist schwach löslich in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan, jedoch mäßig bis gut löslich in polaren Lösemitteln wie THF.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **4b** weist zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $\tilde{\nu} = 1993$ und 1939 cm^{-1} auf.

Die Methylprotonen des Cp^* -Liganden geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 1.26 \text{ ppm}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt sich der Cp^* -Ligand durch zwei Resonanzen bei $\delta = 8.8$ und 96.0 ppm zu erkennen, die den Methyl- und den Ringkohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Bei einer chemischen Verschiebung von 211.2 ppm erscheint das Signal der magnetisch äquivalenten Carbonylkohlenstoffe.

C. 3. 1. 3 Diskussion

Die Darstellung der Ferriodichlororhodiumene **4b,c** gelingt analog zur literaturbekannten Darstellung von **4a**^[33] in akzeptablen Ausbeuten (42-71%) und erfolgt durch Umsetzung des jeweiligen Ferrio(disilyl)rhodiumens **VIIb,c** und der doppelten Menge an Hexachlorethan. Während **4a** direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden kann, müssen zur Isolierung von **4b** und **4c** diverse Extraktionsschritte angefügt werden.

Die Spektren von **4a-c** weisen im Vergleich zu den jeweils analogen Ferriodisilylrhodiumenen **VIIa-c** signifikante Differenzen auf. Bei allen drei Verbindungen **4a-c** ist in den IR-Spektren eine hypsochrome Verschiebung der CO-Absorptionen zu beobachten.

Ein analoger Trend ist in den NMR-Daten zu erkennen. Am deutlichsten weichen die ^1H -Resonanzen der Dichlorrhodiumene **4a-c** von ihren Disilyl-Analoga **VIIa-c** ab.

$^1\text{H-NMR}, \delta \text{ [ppm]}$	VIIa	4a	VIIb	4b	VIIc	4c
$\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$	1.47	1.29	1.48	1.25	1.55	1.26

Tabelle 17: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **VIIa-c**^[34-36] und **4a**^[33] sowie **4b,c**.

Die Verringerung der Elektronendichte am Eisenzentrum durch die Substitution Cl gegen SiMe_3 hat Auswirkung auf den Cp^* -Liganden. Sie bewirkt eine Abschirmung der

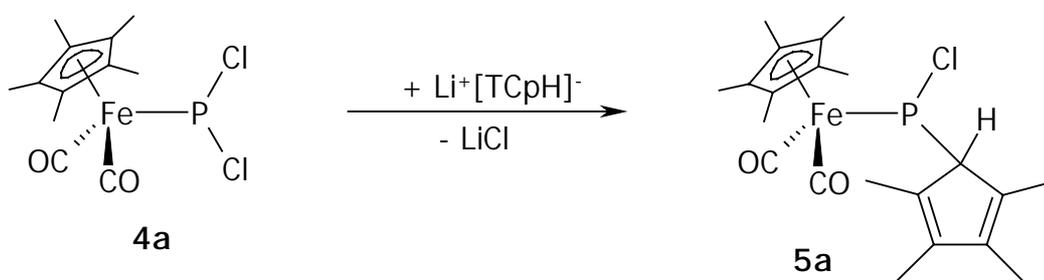
Methylprotonen am Liganden, da sie einem schwächeren Ringstrom ausgesetzt sind, wie aus den Werten in Tabelle 18 ersichtlich wird.

Der erstaunlichste Unterschied zeigt sich in den ^{31}P -NMR-Spektren. Weist der Phosphor-Kern für **VIIa** noch eine Resonanz bei $\delta = -216.8 \text{ ppm}^{[34]}$ auf, so ist er in **4a** um knapp 700 ppm tieffeldverschoben und erscheint bei $\delta = 480.5 \text{ ppm}^{[33]}$. Zu begründen ist dies ebenfalls mit der extremen Differenz in der Gruppenelektro negativität zwischen Cl und SiMe_3 .

C. 3. 2 Darstellung der Ferrio(tetramethylcyclopentadienyl)pnicogenchloride **5a-c**C. 3. 2. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5a**

Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung von **5a** werden äquimolare Mengen **4a** und frisch vorbereitetes Lithium-tetramethylcyclopentadienid bei -30°C miteinander umgesetzt. Isoliert wird **5a** in Form eines tiefroten mikrokristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 62%.

Schema 64: Darstellung von **5a**

5a weist sich durch hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus und ist in allen gängigen organischen Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR-Spektrum** von **5a** zeigt zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 2021$ und 1968 cm^{-1} , die den CO-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Ein Singulett bei $\delta = 1.41 \text{ ppm}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird den fünfzehn Methylprotonen des Cp^* -Liganden zugewiesen. Die Methylgruppen des Tetramethylcyclopentadienyl-Substituenten geben sich durch Resonanzen bei $\delta = 1.74, 1.84, 1.93$ und 2.52 ppm zu erkennen. Das am Fünfring verbliebene Wasserstoffatom zeigt sich in einem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.49 ppm .

Die Kohlenstoffatome des Cp^* -Liganden geben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 9.4 \text{ ppm}$ und einem Singulett bei $\delta = 97.5 \text{ ppm}$ für die primären und

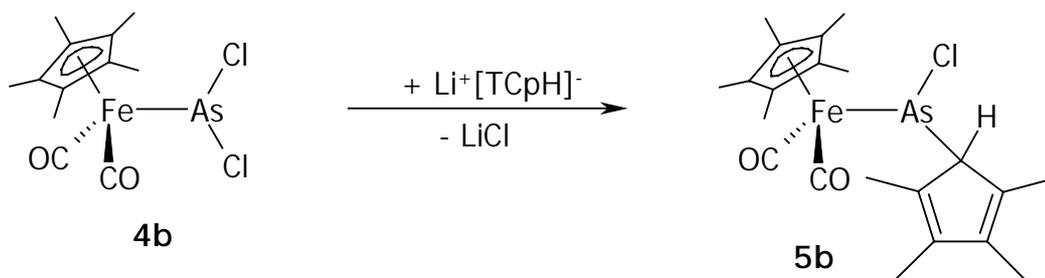
quartären Kohlenstoffe. Die Methylkohlenstoffe des Tetramethylcyclopentadienyl-Substituenten zeigen sich in verschiedenen Signalen bei $\delta = 11.1, 11.7, 13.0$ und 15.5 ppm, während die Ringkohlenstoffatome bei $\delta = 129.7, 136.7, 139.3$ und 141.8 ppm auftreten. Der Phosphor-substituierte ^{13}C -Kern weist im Spektrum ein Singulett bei $\delta = 66.0$ ppm auf. Weit tieffeldverschoben erscheinen die Carbonyl-Kohlenstoffatome bei chemischen Verschiebungen von 215.9 und 216.3 ppm.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man das Signal für das Phosphoratom in **5a** bei $\delta = 330.1$ ppm.

C. 3. 2. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5b**

Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung von **5b** werden gleiche Mengen **4b** und frisch vorbereitetes Lithium-tetramethylcyclopentadienid bei -30°C zur Reaktion gebracht. Isolieren läßt sich **5b** in Form orangeroter Kristalle mit einer Ausbeute von 68%.



Schema 64: Darstellung von **5b**

5b weist ebenso wie sein Phosphor-Analogon **5a** eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinfluß auf. Es löst sich in polaren wie unpolaren Lösemitteln recht gut.

Spektroskopische Ergebnisse

Zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 1991$ und 1944 cm^{-1} im **IR-Spektrum** von **5b** sind den CO-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum weist ein Singulett bei $\delta = 1.39 \text{ ppm}$ auf, das auf die Methylprotonen des Cp*-Liganden zurückzuführen ist. Die zwölf Methylprotonen des Tetramethylcyclopentadienyl-Substituenten geben Anlaß zu Resonanzen bei $\delta = 1.80, 1.90, 1.94$ und 2.40 ppm . Das verbliebene Proton am C₅-Ring erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 4.96 ppm .

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand gibt sich im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum durch Signale bei $\delta = 8.8$ und 96.8 ppm zu erkennen, die den Methyl- bzw. den Ringkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Weitere Resonanzen bei $\delta = 11.3, 11.8, 13.7$ und 15.1 ppm gehen auf die Methyl- ^{13}C -Kerne des organischen Substituenten am Arsenatom zurück, dessen Ringkohlenstoffatome im Spektrum nicht in Erscheinung treten. Durch Singuletts bei $\delta = 215.6$ und 215.9 ppm geben sich die Carbonylliganden zu erkennen.

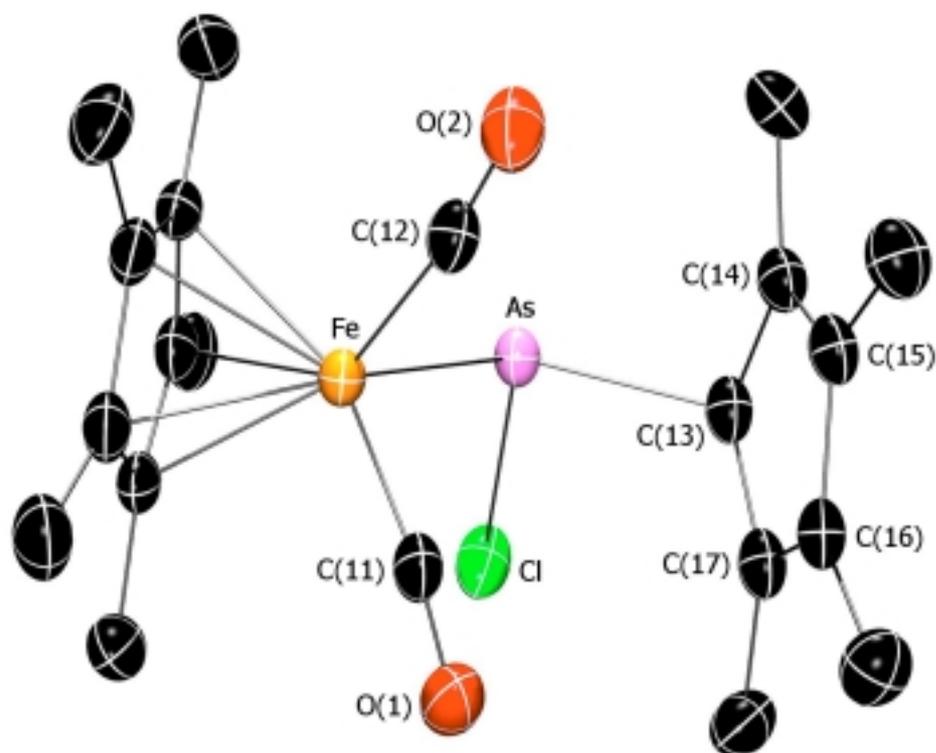
Röntgenstrukturanalyse

Zur zweifelsfreien Bestimmung der Bindungsverhältnisse in **5b** konnte eine Einkristall-Strukturanalyse angefertigt werden. Entsprechende Kristalle von **5b** ließen sich aus *n*-Pentan bei -20°C züchten.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5b** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße	$0.30 \cdot 0.28 \cdot 0.04 \text{ mm}^3$	Zellvolumen	$2115.33(8) \text{ \AA}^3$
Zelldimensionen	$a = 8.5320(2) \text{ \AA}$	Winkel	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.3380(3) \text{ \AA}$		$\beta = 102.9860(12)^\circ$
	$c = 19.0760(4) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
berechnete Dichte	1.503 g/cm^3	Meßtemperatur	$100(2) \text{ K}$

Tabelle 18: Kristallographische Daten von **5b**.

Abbildung 17: Molekülstruktur von **5b** im Kristall.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
As-C(13)	2.031(3)	C(12)-O(2)	1.149(3)
As-Cl	2.2581(9)	C(13)-C(14)	1.490(4)
As-Fe	2.3658(4)	C(14)-C(15)	1.354(4)
Fe-C(11)	1.772(3)	C(15)-C(16)	1.465(4)
C(11)-O(1)	1.141(4)	C(16)-C(17)	1.357(4)
Fe-C(12)	1.758(3)	C(17)-C(13)	1.500(4)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen von **5b** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-As-C(13)	111.26(8)	Fe-C(12)-O(2)	172.0(2)
C(13)-As-Cl	96.09(8)	C(17)-C(13)-C(14)	104.6(2)
Cl-As-Fe	105.65(3)	C(17)-C(13)-As	105.27(17)
Fe-C(11)-O(1)	172.7(2)	C(14)-C(13)-As	118.77(18)

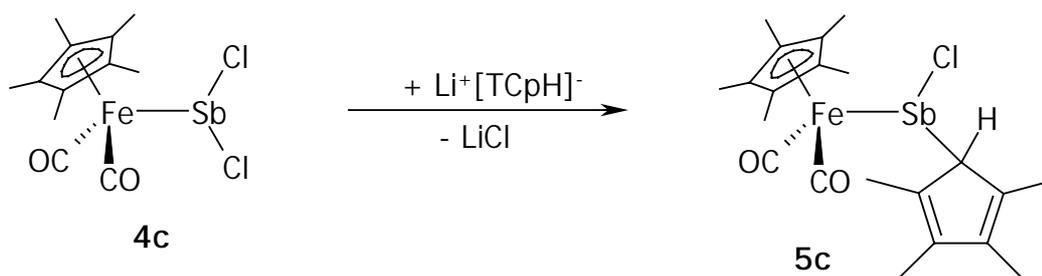
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel von **5b** im Kristall.

In Abbildung 17 ist die Komplexverbindung **5b** dargestellt, die eine "Klavierstuhl"-Konfiguration am Eisenzentrum aufweist, wobei zwei der drei Beine durch terminale, leicht gewinkelte Carbonyl-Liganden [$\text{Fe-C(11)-O(1)} = 172.7(2)^\circ$; $\text{Fe-C(12)-O(2)} = 172.0(2)^\circ$] gebildet werden. Als drittes Stuhlbein fungiert ein η^1 -Arsanyl-Ligand, in dem das Arsenatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist, was aus der Winkelsumme von 313.0° hervorgeht. Die Arsen-Eisen-Bindungslänge von $2.3658(4) \text{ \AA}$ ist zwar zu jener in **2b** ($2.43327(19) \text{ \AA}$) deutlich verkürzt kann bei Betrachtung der Kovalenzradien jedoch als reine Einfachbindung interpretiert werden. Das Arsenatom ist außerdem über eine Einfachbindung mit einem trigonal-pyramidalen (Winkelsumme der nicht-H-Substituenten: 328.6°) Kohlenstoffatom des Tetramethyl-cyclopentadienyl-Substituenten verbunden. Die As-C-Bindungslänge ist mit $2.031(3) \text{ \AA}$ identisch mit der analogen Bindung in $\text{Cl}_2\text{As}(\text{C}_5\text{-}i\text{-Pr}_4\text{H})$ ($2.056(6) \text{ \AA}$)^[37] und kann ebenfalls als reine Einfachbindung interpretiert werden. Pnicogene können ihre Haptizität am Cyclopentadienyl-Substituenten variieren. So besteht durchaus die Möglichkeit, Bindungen zu den beiden β -Kohlenstoffen des Fünfrings auszubilden und die Verknüpfung so auf eine η^3 -Koordination zu erweitern. Mit Abständen As-C(14) von 2.630 \AA und As-C(17) von 3.062 \AA und einem Winkel der As-C(13)-Bindung zum planaren Fünfring (Winkelsumme 539.8°) von 145.2° ist hier von einer einfachen Koordination des Pnicogens auszugehen. In der vergleichbaren Verbindung $\text{Cl}_2\text{As}(\text{C}_5\text{-}i\text{-Pr}_4\text{H})$ beträgt eben dieser Winkel 86.9° . Die Bindungen im Fünfring des TCpH-Substituenten sind lokalisierte C-C-Doppel- und Einfachbindungen, was aus den Daten in Tabelle 19 ersichtlich wird. Die dritte Bindung bildet das Arsenatom zu einem Chloratom aus. Mit einer Länge von $2.2581(9) \text{ \AA}$ ist sie nicht signifikant länger als die beiden As-Cl-Abstände in $\text{Cl}_2\text{As}(\text{C}_5\text{-}i\text{-Pr}_4\text{H})$ ($2.223(2) \text{ \AA}$ bzw. $2.235(2) \text{ \AA}$)^[37] so daß auch diese als Einfachbindung zu verstehen ist.

C. 3. 2. 3 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5c**

Präparative Ergebnisse

Werden gleiche Mengen **4c** und frisch bereitetes Lithium-tetramethylcyclopentadienid bei -30°C miteinander umgesetzt, so läßt sich nach entsprechender Aufarbeitung **5c** in Form orangeroter Kristalle mit einer Ausbeute von 71% isolieren.

Schema 65: Darstellung von **5c**

Die Eigenschaften von **5c** bezüglich der Beständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit sowie die Löslichkeit in organischen Solventien spiegeln exakt die der leichteren Homologen **5a,b** wider.

Spektroskopische Ergebnisse

Die beiden intensiven Absorptionen bei Wellenzahlen von 1983 und 1941 cm^{-1} im **IR**-Spektrum von **5c** lassen sich den CO-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum weist ein Singulett bei $\delta = 1.40$ ppm auf die Methylprotonen des Cp^* -Liganden hin. Die vier Methylgruppen des TCpH-Substituenten geben sich durch Signale bei $\delta = 1.91, 2.01, 2.13$ und 2.25 ppm zu erkennen. Das verbliebene Proton am C_5 -Ring erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 5.50 ppm.

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand gibt sich im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum durch Resonanzen bei $\delta = 9.1$ und 95.9 ppm zu erkennen, die den Methyl- bzw. den Ringkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Die Methylkohlenstoffatome des organischen Substituenten weisen bei $\delta = 11.3, 12.2, 14.6$ und 14.8 ppm Singuletts auf. Dessen Ringkohlenstoffatome sind im Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $87.6, 104.5,$

134.9, 137.9 und 140.2 ppm zu finden, wobei der am weitesten zu hohem Feld verschobene δ -Wert auf das Antimon-substituierte C-Atom zurückgeht. Die Carbonylliganden geben Anlaß zu zwei Singulets bei $\delta = 215.4$ und 215.5 ppm.

Röntgenstrukturanalyse

Eine Einkristallstrukturanalyse konnte weitere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in **5c** geben. Entsprechende Kristalle ließen sich aus *n*-Pentan bei -20°C züchten.

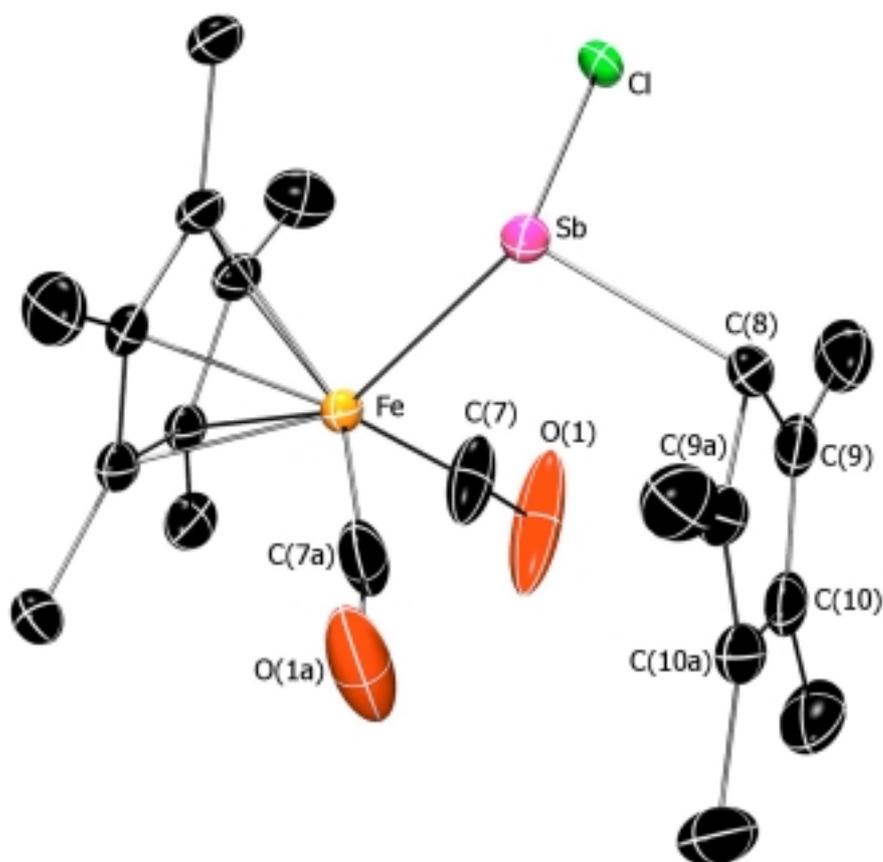


Abbildung 18: Molekülstruktur von **5c** im Kristall.

In den nachfolgenden Tabellen sind kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5c** zu finden.

Kristallgröße	0.28 · 0.15 · 0.04 mm ³	Zellvolumen	2217.5(5) Å ³
Zelldimensionen	a = 9.5910(13) Å	Winkel	α = 90°
	b = 15.1550(13) Å		β = 90°
	c = 15.256(2) Å		γ = 90°
berechnete Dichte	1.574 g/cm ³	Meßtemperatur	100(2) K

Tabelle 21: Kristallographische Daten von **5c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(8)	2.218(4)	C(7)-O(1)	1.142(4)
Sb-Cl	2.4505(14)	C(8)-C(9)	1.489(4)
Sb-Fe	2.5198(7)	C(9)-C(10)	1.348(4)
Fe-C(7)	1.750(3)	C(10)-C(10a)	1.462(4)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen von **5c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-Sb-C(8)	108.95(10)	Fe-C(7)-O(1)	172.2(3)
C(8)-Sb-Cl	96.45(6)	C(9)-C(8)-C(9a)	104.9(4)
Cl-Sb-Fe	101.07(4)	C(9)-C(8)-Sb	103.42(19)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel von **5c** im Kristall.

Abbildung 18 zeigt die Komplexverbindung **5c** mit einer "Klavierstuhl"-Konfiguration am Eisenzentrum, wobei zwei der drei Beine durch terminale, leicht gewinkelte Carbonyl-Liganden [Fe-C(7)-O(1) = 172.2(3)°] gebildet werden. Als drittes Stuhlbein fungiert ein Stibanyl-Ligand, in dem das Antimonatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist (Winkelsumme 306.5°). Der Fe-Sb-Abstand (2.5198(7) Å) gleicht nahezu jenem in **1c** (2.539(1) Å) und ist somit als Einfachbindung interpretierbar. Das Pnicogen ist über eine Einfachbindung mit dem trigonal-pyramidalen Kohlenstoffatom (Winkelsumme 324.7°) des Tetramethylcyclopentadienyl-Substituenten verknüpft. Die Sb-C-Bindung ist mit einer Länge von 2.218(4) Å deutlich kürzer als jene in Cl₂Sb(C₅i-Pr₄H) (2.331(7) Å)^[37] und Cl₂Sb(C₅H₅) (2.271(8) Å),^[38] jedoch gut vergleichbar mit der analogen Bindung im Cp^{*}SbCl₂

(2.254(9) Å).^[39] Aufgrund der Abstände Sb-C(9) (2.944 Å) und Sb-C(9a) (3.173 Å) sowie dem Winkel der Sb-C(8)-Bindung zur Ringebene von 120.9° kann bei **5c** analog zu **5b** von einer reinen η^1 -Koordination des Pnicogens zum Cyclopentadienyl-System ausgegangen werden. Die Bindungen im Fünfring sind lokalisierte C-C-Doppel- und C-C-Einfachbindungen, was aus den Daten in Tabelle 22 hervorgeht. Die dritte Bindung bildet das Antimonatom zu einem Chloratom aus. Mit einer Länge von 2.4505(14) Å ist sie nicht signifikant länger als die beiden Sb-Cl-Abstände in $\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{C}_5\text{-}i\text{-Pr}_4\text{H})$ (2.449(2) Å bzw. 2.425(3) Å),^[37] so daß auch diese als Einfachbindung zu verstehen ist.

C. 3. 2. 4 Diskussion

Die Darstellungen der Ferrio(tetramethylcyclopentadienyl)chlorpnicogene **5a-c** können in guten Ausbeuten (62-71%) realisiert werden. Sie erfolgen durch Umsetzung der jeweiligen Ferriopnicogendichloride **4a-c** mit einer äquimolaren Menge an Lithium-tetramethylcyclopentadienid. **5b** und **5c** fallen in kristalliner Form an, so daß Einkristallstrukturanalysen erstellt werden konnten, um die genauen Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen aufzuklären.

Vergleicht man die IR-Daten von **5a-c** mit denen ihrer Ausgangsverbindungen, so ist eine bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ersichtlich. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch den verminderten Elektronenzug des Pnicogen-Fragments am Eisenzentrum in Folge der Substitution des Chloratoms. In der Reihe **5a** bis **5c** verringern sich die Wellenzahlen für die genannten Banden ebenfalls, was an den sinkenden Elektronegativitäten vom Phosphor zum Antimon liegt [$\tilde{\nu} = 2021 \text{ cm}^{-1}$, 1968 cm^{-1} (**5a**); $\tilde{\nu} = 1991 \text{ cm}^{-1}$, 1944 cm^{-1} (**5b**); $\tilde{\nu} = 1983 \text{ cm}^{-1}$, 1943 cm^{-1} (**5c**)].

Die ^1H -NMR-Resonanzen der Cp^* -Methylprotonen von **5a-c** differieren nicht voneinander, wohingegen die Protonen des Pnicogen-gebundenen Fünfrings untereinander deutlich abweichen. Mit sinkender Elektronegativität des Heteroatoms steigen die δ -Werte sowohl für die Methylprotonen als auch für das ringgebundene Wasserstoffatom. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch in den zugehörigen Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren; auch hier ist die Differenz beim α -C-Atom am größten (s. Tabelle 24). Durch die Substitution des stark elektronegativen Chloratoms gegen den organischen Fünfring erfährt auch der Phosphorkern

eine deutlich verringerte Entschirmung. Dies ist aus der Verringerung des ^{31}P -NMR-Wertes um $\Delta\delta = 150$ ppm beim Übergang **4a** zu **5a** ersichtlich.

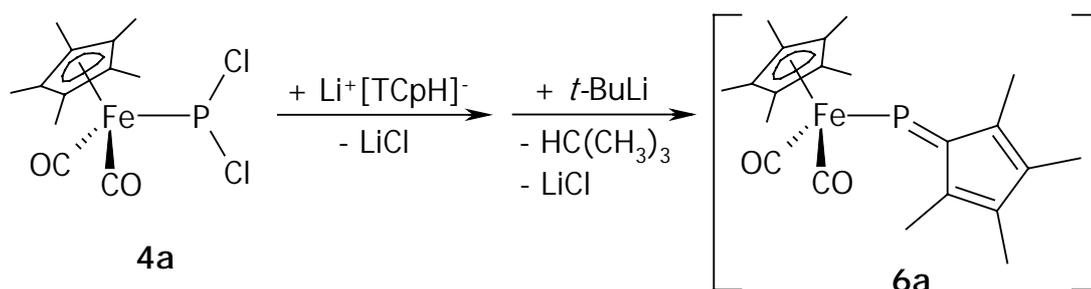
δ [ppm]	5a		5b		5c	
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^1H -NMR	^{13}C -NMR
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$	1.74	11.1	1.80	11.3	1.91	11.3
	1.84	11.7	1.90	11.8	2.01	12.2
	1.93	13.0	1.94	13.7	2.13	14.6
	2.52	15.5	2.40	15.1	2.25	14.8
	4.49	66.0	4.96	-	5.50	87.6

Tabelle 24: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten **5a-c**.

C. 3. 3 Versuch der Darstellung der Ferriohetero(tetramethyl)fulvene **6a-c**

Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **4a** mit äquimolaren Mengen an Lithium-tetramethylcyclopentadienid und anschließender Zugabe von gleichen Mengen an *t*-Butyllithium entsteht das Phosphaalken **6a**.



Schema 66: Versuch der Darstellung von **6a**

Spektroskopische Ergebnisse

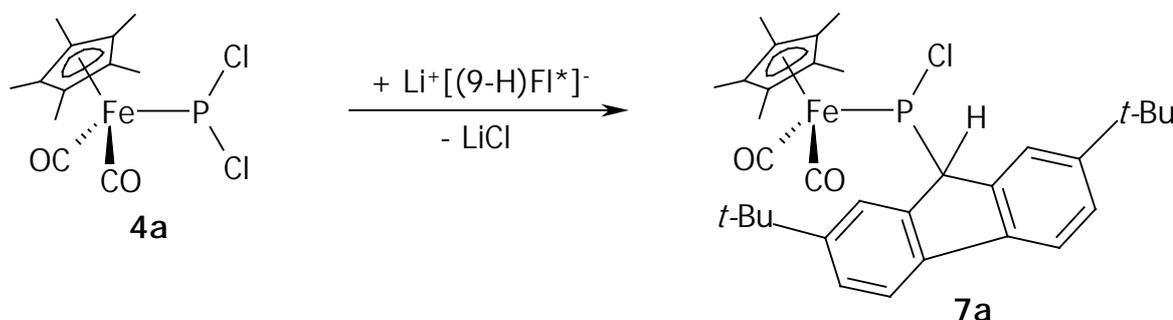
Aufgrund der geringen Stabilität konnte **6a** nicht isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Die Identifikation bleibt auf die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz beschränkt. Die chemische Verschiebung von $\delta = 550.6$ ppm liegt im erwarteten Bereich für Phosphaalkene, die eine zusätzliche positive Polarisierung erfahren. Vergleichbar ist die Resonanz beispielsweise mit der des Metallophosphaalkens $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph})]$, dessen ^{31}P -NMR-Verschiebung bei $\delta = 520.7$ ppm^[40] zu finden ist. Als weiteres Indiz für die Existenz von **6a** ist die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals verglichen mit dem Zwischenprodukt **5a** zu werten. Es wird ein Shift von ca. 220 ppm beobachtet, der auch beim Übergang zu **LXXX** auftritt ($\Delta\delta = 253$ ppm).^[22]

Die Synthese der höheren Homologen **6b,c** des Phosphaalkens **6a** ist unter vergleichbaren Bedingungen nicht möglich. Es ist lediglich die Zersetzung des Zwischenproduktes **5b,c** zu beobachten. Der Grund hierfür dürfte in der geringeren Stabilität der intermediär gebildeten As=C- bzw. Sb=C-Bindung zu finden sein.

C. 3. 4 Darstellung der Ferrio(flourenyl)pnicogenchloride **7a-c**C. 3. 4. 1 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ **7a**

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung des Ferrio(flourenyl)chlorophosphans **7a** erfolgt durch Umsetzung des Dichlorphosphans **4a** mit einer frisch bereiteten äquimolaren Menge an Lithium-(di-*tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF. **7a** wird in Form eines rotbraunen Feststoffs mit einer Ausbeute von 56% erhalten.

Schema 67: Darstellung von **7a**

Ferriophosphan **7a** ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es löst sich gut in allen gängigen aprotischen organischen Solventien.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **7a** weist zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei Wellenzahlen von 2003 und 1961 cm^{-1} auf.

Im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum können Singulettts bei $\delta = 1.27$, 1.36 und 1.46 ppm den Methylprotonen des Cp^* -Liganden, bzw. der beiden *t*-Butylgruppen des Fluoren-Fragments zugeordnet werden. Ein weiteres Singulett bei $\delta = 5.66$ ppm geht auf das Fluorenyl-Proton in 9-Stellung zurück. Die restlichen sechs aromatischen Wasserstoffkerne geben Anlaß zu Resonanzen in einem Bereich von $\delta = 7.37\text{-}8.70$ ppm.

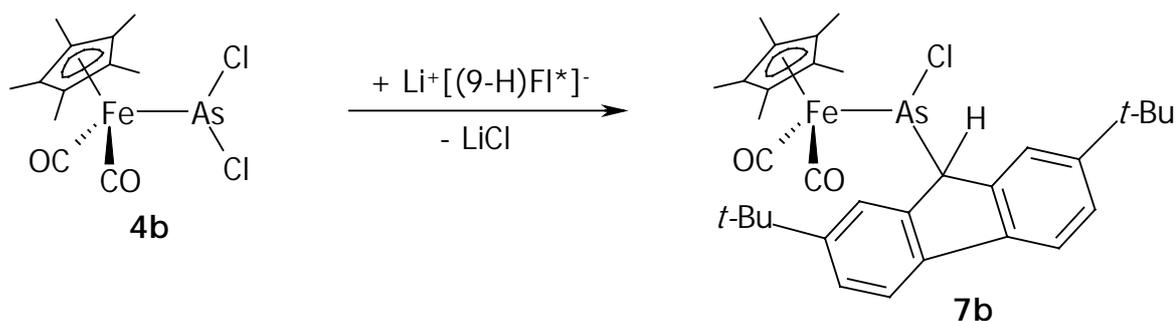
Die Methylkohlenstoffatome des Cp*-Liganden zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 8.6$ ppm. In den Resonanzen bei $\delta = 31.7, 31.8, 34.9$ und 35.0 ppm geben sich die primären und quartären Kohlenstoffatome der *t*-Butyl-Substituenten zu erkennen. Ein Dublett bei $\delta = 55.6$ ppm beschreibt das Phosphor-gebundene C-Atom. Die fünf Ringkohlenstoffe des Cp*-Liganden geben Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 97.2$ ppm. In einem Bereich von $\delta = 119.5$ bis 149.4 ppm zeigen sich die aromatischen ^{13}C -Kerne des Fluorenyl-Substituenten. Die Carbonylkohlenstoffatome der CO-Liganden werden in Form eines Dubletts bei $\delta = 213.6$ ppm und eines Singuletts bei $\delta = 215.2$ ppm detektiert.

Das Phosphoratom in **7a** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta = 321.7$ ppm identifiziert.

C. 3. 4. 2 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ **7b**

Präparative Ergebnisse

Eine Umsetzung des Dichlorarsans **4a** mit äquimolaren Mengen an Lithium(*di**tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF liefert das Fluorenylarsan **7b** in einer Ausbeute von 60%. **7b** läßt sich dabei nach entsprechender Aufarbeitung in Form orangefarbener Kristalle isolieren.



Schema 68: Darstellung von **7b**

Ferriofluorenylarsan **7b** zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und zersetzt sich spontan unter Feuchtigkeitseinfluß. Es ist gut in allen unpolaren und polaren organischen Solventien löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **7b** weist zwei sehr starke Banden bei Wellenzahlen von 2001 und 1959 cm^{-1} für die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung des CO-Liganden auf.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum wird durch drei Singulets bei $\delta = 1.25$, 1.35 und 1.46 ppm dominiert. Diese Signale gehen auf die Methylprotonen sowohl des Cp*-Liganden als auch der beiden *t*-Butylgruppen zurück. Ein weiteres Singulett bei $\delta = 5.72$ identifiziert das verbliebene Proton am Fluorenyl-Substituenten in 9-Stellung. Die aromatischen Wasserstoffkerne geben Anlaß zu verschiedenen Resonanzen im Bereich von $\delta = 7.36$ bis 8.56 ppm.

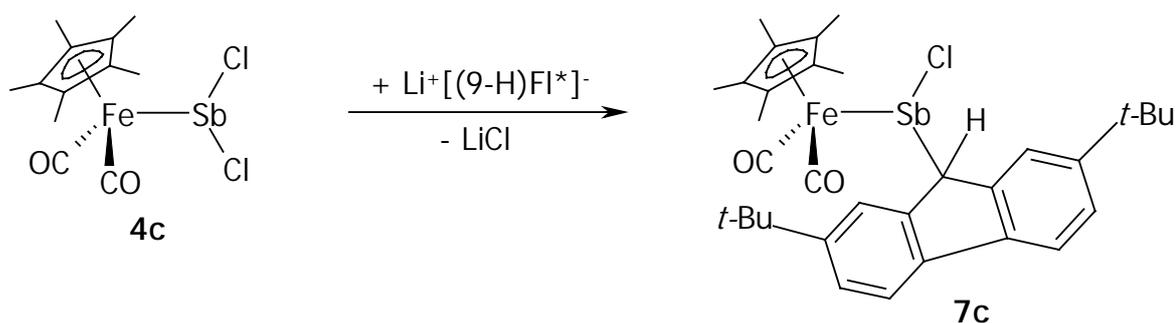
Eine Resonanz bei $\delta = 8.7$ ppm im **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**-Spektrum wird den Methylkohlenstoffen des Cp*-Liganden zugeordnet. Die primären und quartären ^{13}C -Kerne der beiden *t*-Butylgruppen geben sich in Singulets bei $\delta = 31.77$, 31.84, 34.1 und 35.1 ppm zu erkennen. Das Arsen-gebundene Kohlenstoffatom zeigt eine Resonanz bei $\delta = 52.3$ ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 96.4 ppm findet man ein Singulett für die Ringkohlenstoffatome des Cp*-Liganden. In einem Bereich von $\delta = 119.5$ bis 149.3 ppm werden die aromatischen Kohlenstoffe detektiert. Weit tieffeldverschoben im Spektrum liegen die Singulets der Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 213.4$ ppm und $\delta = 214.2$ ppm.

C. 3. 4. 3 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{Fl}^*]\}$ **7c**

Präparative Ergebnisse

Werden äquimolare Mengen an **4c** und Lithium(*di**tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF zur Reaktion gebracht, so kann nach entsprechender Aufarbeitung **7c** in Form orangefarbener Kristalle (53%) erhalten werden.

Neben geringer Luftstabilität weist **7c** eine hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf. Das Löslichkeitsverhalten ist dem von **7a,b** analog. Es löst sich gut in allen gängigen organischen Solventien.

Schema 69: Darstellung von **7c**

Spektroskopische Ergebnisse

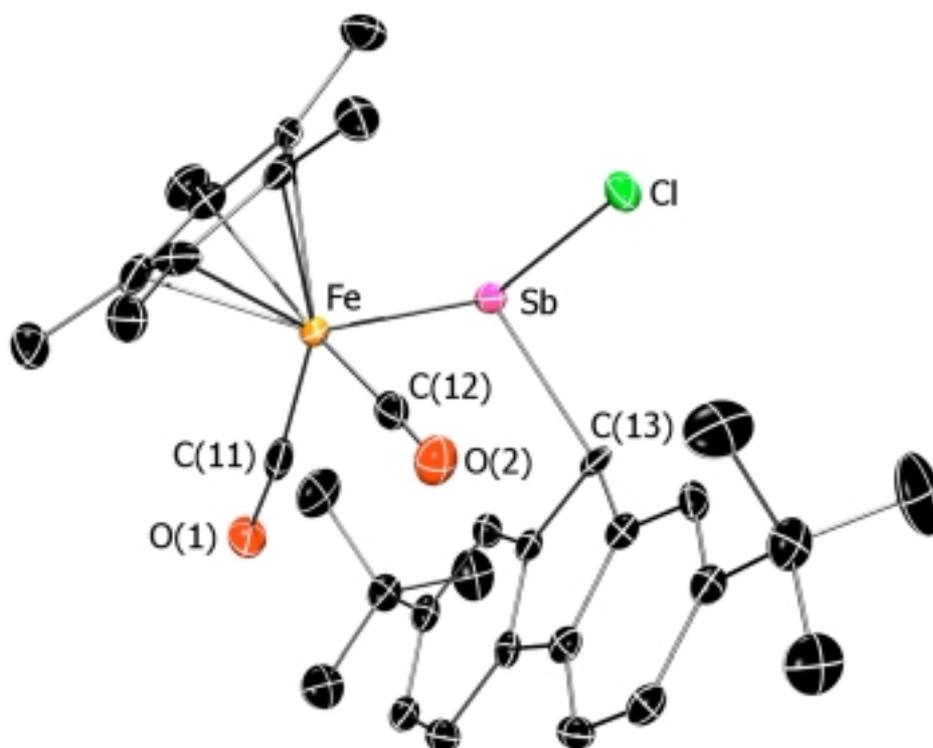
Das **IR**-Spektrum von **7c** zeigt bei $\tilde{\nu} = 1994$ und 1951 cm^{-1} zwei sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Banden. Neben den drei Singulets bei $\delta = 1.25$, 1.40 und 1.48 ppm im **¹H-NMR**-Spektrum für die Methylprotonen des Cp*-Liganden, sowie der beiden *t*-Butyl-Substituenten zeigt ein weiteres Signal bei $\delta = 5.76 \text{ ppm}$ das verbliebene Proton am Fluorenylring in 9-Stellung an. Die aromatischen Wasserstoffkerne erstrecken sich im Spektrum über einen Bereich von $\delta = 7.39$ bis 8.28 ppm .

Die Resonanz bei $\delta = 9.1 \text{ ppm}$ im **¹³C{¹H}**-NMR-Spektrum geht auf die Methylkohlenstoffe des Cyclopentadienyl-Liganden zurück. Die *t*-Butylgruppen des organischen Substituenten zeigen sich durch Singulets bei $\delta = 31.8$ und 35.1 ppm . Während sich das Pnicogengebundene Kohlenstoffatom durch ein Singulett bei $\delta = 45.3 \text{ ppm}$ identifizieren läßt, werden die fünf Ringatome des Cp*-Fragments bei $\delta = 95.7 \text{ ppm}$ detektiert. In einem Bereich von $\delta = 120.0$ bis 148.8 ppm sind die aromatischen ¹³C-Kerne zu erkennen. Die Carbonylliganden geben Anlaß zu zwei Singulets bei $\delta = 212.8$ und 213.3 ppm .

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von **7c** in Form unregelmäßiger orangefarbener Nadeln konnten aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet werden und wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

In den nachfolgenden Tabellen sind kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7c** zu finden.

Abbildung 19: Molekülstruktur von **7c** im Kristall.

Kristallgröße	0.30 · 0.19 · 0.16 mm ³	Zellvolumen	6257(2) Å ³
Zelldimensionen	a = 15.031(4) Å	Winkel	α = 90°
	b = 18.572(4) Å		β = 108.443(10)°
	c = 23.628(3) Å		γ = 90°
berechnete Dichte	1.447 g/cm ³	Meßtemperatur	100(2) K

Tabelle 25: Kristallographische Daten von **7c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.219(4)	C(12)-O(2)	1.143(5)
Sb-Cl	2.4290(10)	C(13)-C(14)	1.479(5)
Sb-Fe	2.5071(8)	C(14)-C(19)	1.398(6)
Fe-C(11)	1.769(4)	C(19)-C(20)	1.467(5)
C(11)-O(1)	1.143(5)	C(20)-C(25)	1.404(5)
Fe-C(12)	1.762(4)	C(25)-C(13)	1.490(5)

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen von **7c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-Sb-C(13)	110.20(11)	Fe-C(12)-O(2)	173.6(4)
C(13)-Sb-Cl	93.66(10)	C(25)-C(13)-C(14)	103.8 (3)
Cl-Sb-Fe	101.92(3)	C(25)-C(13)-Sb	105.7(3)
Fe-C(11)-O(1)	172.0(4)	C(14)-C(13)-Sb	117.5(3)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel von **7c** im Kristall.

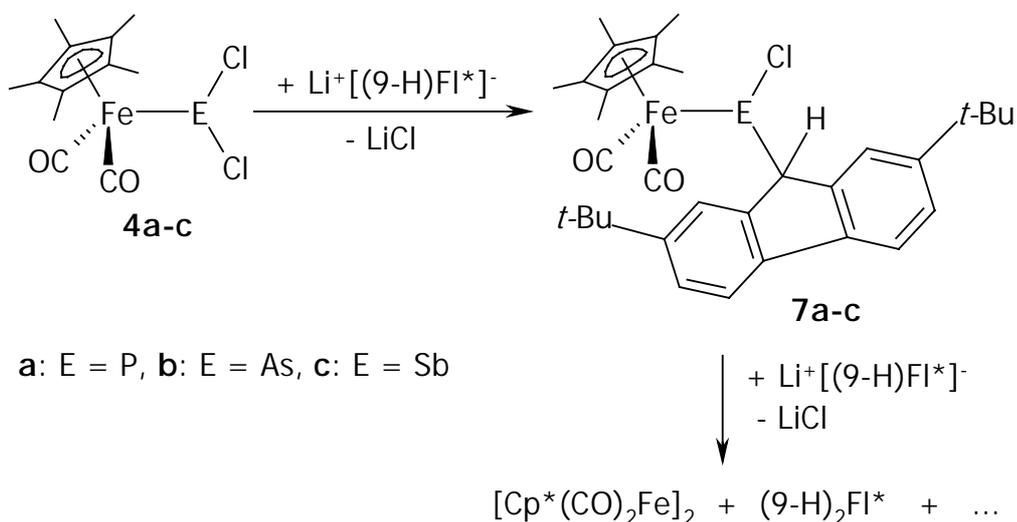
Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur von **7c** im Kristall. Hierbei ist anzumerken, daß die Einheitszelle aus vier inäquivalenten Molekülen von **7c** besteht, deren Binungsparameter sich jedoch nicht signifikant unterscheiden. Da lediglich eine Differenz innerhalb der dreifachen Standardabweichung vorliegt, werden die Strukturparameter exemplarisch an einem der Moleküle diskutiert.

7c zeigt sich als eine Komplexverbindung mit einer "Klavierstuhl"-Konfiguration am Eisenzentrum, wobei zwei der drei Beine durch terminale, leicht gewinkelte Carbonyl-Liganden [Fe-C(11)-O(1) = 172.0(4)°, Fe-C(12)-O(2) = 173.6(4)°] gebildet werden. Als drittes Stuhlbein fungiert ein Stibanyl-Ligand, in dem das Antimonatom trigonal-pyramidal konfiguriert ist (Winkelsumme 305.8°). Der Fe-Sb-Abstand ist mit 2.5071(8) Å nahezu gleich jener in **5c** (2.5198(7) Å) und somit als Einfachbindung anzusehen. Das Pnicogen ist über eine weitere Einfachbindung mit dem trigonal-pyramidalen Kohlenstoffatom C(13) (Winkelsumme 327.0°) des Fluorenyl-Substituenten verknüpft. Die Sb-C-Bindung ist mit einer Länge von 2.219(4) Å gut vergleichbar mit der analogen Bindung in **5c** (2.218(4) Å). Die Bindungen im Fünfring des Fluorenyl-Substituenten sind lokalisierte C-C-Doppel- und

C-C-Einfachbindungen, was aus den Daten in Tabelle 26 hervorgeht. Die dritte Bindung bildet das Antimonatom zu einem Chloratom aus. Mit einer Länge von 2.4290(10) Å ist sie zwischen den beiden Sb-Cl-Abständen in $\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{C}_5\text{i-Pr}_4\text{H})$ (2.449(2) Å bzw. 2.425(3) Å)^[37] anzusiedeln und auch nicht signifikant kürzer als jene in **5c** (2.4505(14) Å), so daß auch diese als Einfachbindung zu verstehen ist.

C. 3. 4. 3 Diskussion

Durch Umsetzung der Ferriopnicogendichloride **4a-c** mit äquimolaren Mengen an Lithium-(di*tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF lassen sich die Ferrio(fluorenyl)chloropnicogene **7a-c** in akzeptablen Ausbeuten (53-60%) erhalten und einwandfrei charakterisieren. Der Grund für die recht geringen Ausbeuten ist in einer Nebenreaktion zu finden. Bereits gebildetes **7a-c** wird durch die Zugabe des Lithiumorganyls deprotoniert und zersetzt sich infolgedessen. Ersichtlich ist dies an der recht hohen Menge an 2,7-Di*tert*butylfluoren in dem Reaktionsgemisch, was zweifelsfrei im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar ist. Es bietet sich daher an, die Reaktion in etwas höherer Verdünnung durchzuführen.



Schema 70: Nebenreaktion bei der Darstellung von **7a-c**.

Die Substitution des Chloratoms gegen einen organischen Rest bewirkt analog zu den bereits beschriebenen Chloropnicogenen **5a-c** eine bathochrome Verschiebung der CO-Absorptionen

von **4a-c** zu **7a-c** in den IR-Spektren. Sie hat im Falle der Fluorenyl-substituierten Pnicogene in etwa das gleiche Ausmaß wie bei den Cyclopentadienyl-substituierten Vertretern, was aufgrund des geringen Unterschieds in der Gruppenelektronegativität auch zu erwarten ist.

Da die Unterschiede der Verbindungen **7a-c** in der Variation der Pnicogenatome liegt und diese räumlich in großer Entfernung sowohl zum Cp*-Liganden als auch zu den *t*-Butylgruppen des Fluorenyl-Substituenten sind, ist es nicht verwunderlich, daß die ¹H-NMR-Daten dieser Fragmente kaum voneinander abweichen. Selbst im Fall der α -Protonen ist keine große Differenz in den Resonanzen von **7a-c** zu erkennen. Lediglich zum Edukt 2,7-Di*tert*butylfluoren ist eine Varianz der Protonen in 9-Stellung auffällig. So sorgt die Substitution des Protons gegen das Ferriopnicogenyl-Fragment für eine Tieffeldverschiebung des α -Protons um ca. $\Delta\delta = 2$ ppm.^[41]

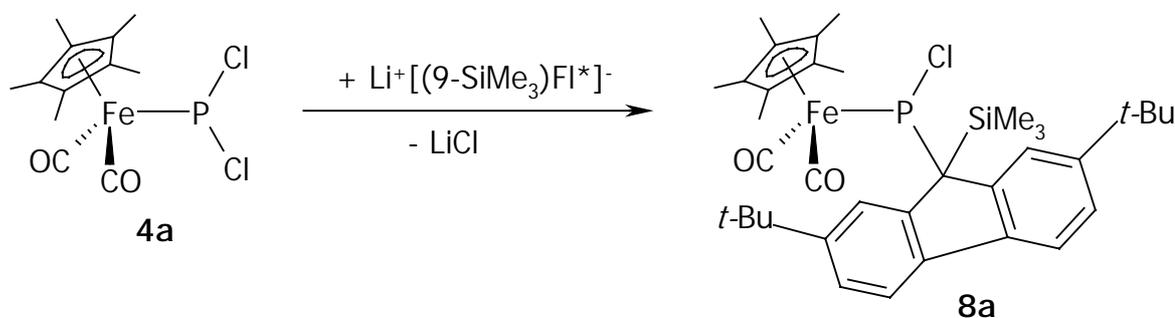
Die ¹³C-NMR-Daten zeigen ebenfalls kaum Unterschiede. Hier ist lediglich die chemische Verschiebung des Pnicogen-gebundenen Kohlenstoffatoms einer geringen Varianz unterworfen. So ist in der Reihe Phosphor - Arsen - Antimon eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 3.3$ bzw. 7.0 ppm zu beobachten [δ (E-CH) = 55.6 ppm (**7a**), 52.3 ppm (**7b**), 45.3 ppm (**7c**)].

Die ³¹P-NMR-Resonanz von **7a** zeigt eine nahezu gleiche chemische Verschiebung wie die des Cyclopentadienyl-Phosphans **5a**. Vergleicht man **7a** jedoch mit dem (Tri*tert*butyl)-phenyl-substituierten Chlorphosphan Mes*P(Cl)(9-H)FI*, so ist die Differenz in den ³¹P-NMR-Daten immens. Allein der Wechsel vom organischen Substituenten zum Metallkomplexfragment läßt die Resonanz eine Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta = 245$ ppm erfahren.^[29] Ein Grund für diese Entschirmung des Phosphor-Kerns könnte in der wesentlich stärkeren Akzeptoreigenschaft des Eisenzentrums zu finden sein. Während der Mesityl-Substituent lediglich aufgrund seiner hohen Gruppenelektronegativität in der Lage ist, das Phosphorzentrum magnetisch zu entschirmen, kann das Eisen die vom P-Atom abgezogene Elektronendichte in die π -Rückbindungen zu seinen Carbonylliganden abführen und somit diese hohe ³¹P-NMR-Resonanz verursachen.

C. 3. 5 Darstellung der Ferrio(trimethylsilyl-fluorenyl)chloropnicogene **8a-c**C. 3. 5. 1 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ **8a**

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von **4a** mit gleichen Mengen frisch hergestelltem Lithium(trimethylsilyl)-(di-*tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF ergibt **8a** in Form eines dunkelroten mikrokristallinen Feststoffs (45% Ausbeute).

Schema 71: Darstellung von **8a**

Ferriophosphan **8a** weist eine deutliche Instabilität gegen Luft- und Feuchtigkeitseinflüsse auf. Es ist in polaren organischen Solventien gut, in unpolaren eher mäßig löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **8a** weist neben den beiden Absorptionen für die CO-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2004$ und 1961 cm^{-1} eine Bande für die Deformationsschwingung der Trimethylsilylgruppe bei $\tilde{\nu} = 1259 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Pendelschwingung des SiMe_3 -Substituenten läßt sich einer Bande bei 840 cm^{-1} zuordnen.

Die neun Protonen der Silylgruppe geben sich im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum von **8a** durch ein Singulett bei $\delta = 0.26 \text{ ppm}$ zu erkennen. Resonanzen bei $\delta = 1.25$, 1.40 und 1.51 ppm können den Methylprotonen des Cp^* -Liganden und der beiden *t*-Butylgruppen zugewiesen

werden. Die aromatischen Wasserstoffe geben Anlaß zu verschiedenen Signalen in einem Bereich von $\delta = 7.21$ bis 8.65 ppm.

Das Dublett bei $\delta = -0.7$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Existenz der Methylkohlenstoffe des Silyl-Substituenten. Das Singulett bei $\delta = 6.5$ ppm geht auf die Methylkohlenstoffe des Cp*-Liganden zurück. Die primären und quartären Kohlenstoffatome zeigen sich im Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 31.6 und 32.0 ppm, sowie 34.9 und 35.1 ppm. Das Phosphor-gebundene Kohlenstoffatom ist verantwortlich für eine Resonanz bei $\delta = 53.9$ ppm. Die fünf quartären ^{13}C -Kerne des Cyclopentadienyl-Fragments weisen sich durch ein Singulett bei $\delta = 96.9$ ppm aus. Verschiedene Resonanzen im Bereich von $\delta = 118.9$ bis 150.7 ppm lassen sich den aromatischen Kohlenstoffen des Fluorenyl-Substituenten zuordnen. Zu tiefem Feld verschoben lassen sich die Carbonylkohlenstoffatome durch ein Singulett bei $\delta = 215.9$ ppm und ein Dublett bei $\delta = 218.8$ ppm identifizieren.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Siliciumatoms der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe als Dublett bei $\delta = 9.4$ ppm.

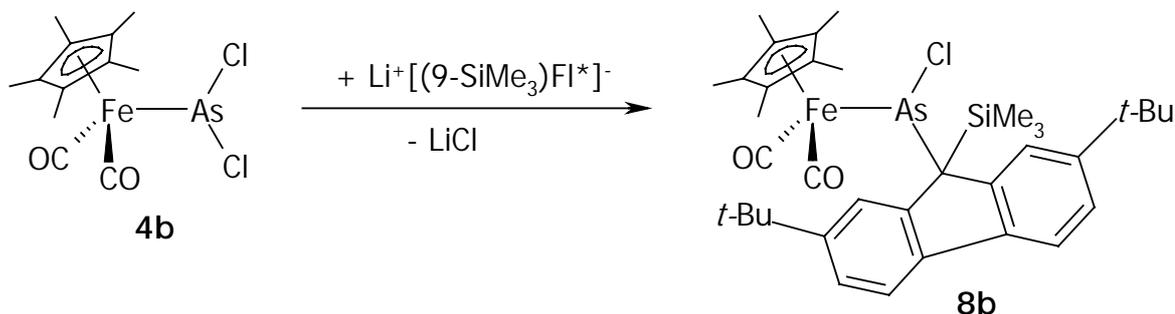
Das Phosphoratom in **8a** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta = 325.4$ ppm detektiert.

C. 3. 5. 2 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ **8b**

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von **4b** mit frisch vorbereitetem Lithium(trimethylsilyl)(di*tert*butyl)-fluorenid bei -30°C in THF ergibt **8b** in Form orangefarbener Kristalle mit einer Ausbeute von 43%.

Analog zu Ferriophosphan **8a** ist **8b** sehr empfindlich gegen Atmosphärien. Es ist in polaren organischen Solventien gut, in unpolaren mäßig löslich.

Schema 72: Darstellung von **8b**

Spektroskopische Ergebnisse

Zwei sehr starke Banden bei 2003 und 1958 cm^{-1} im IR-Spektrum von **8b** sind auf die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden zurückzuführen. Die Deformations- und die Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppe zeigen sich in Banden bei $\tilde{\nu} = 1254$ und 842 cm^{-1} .

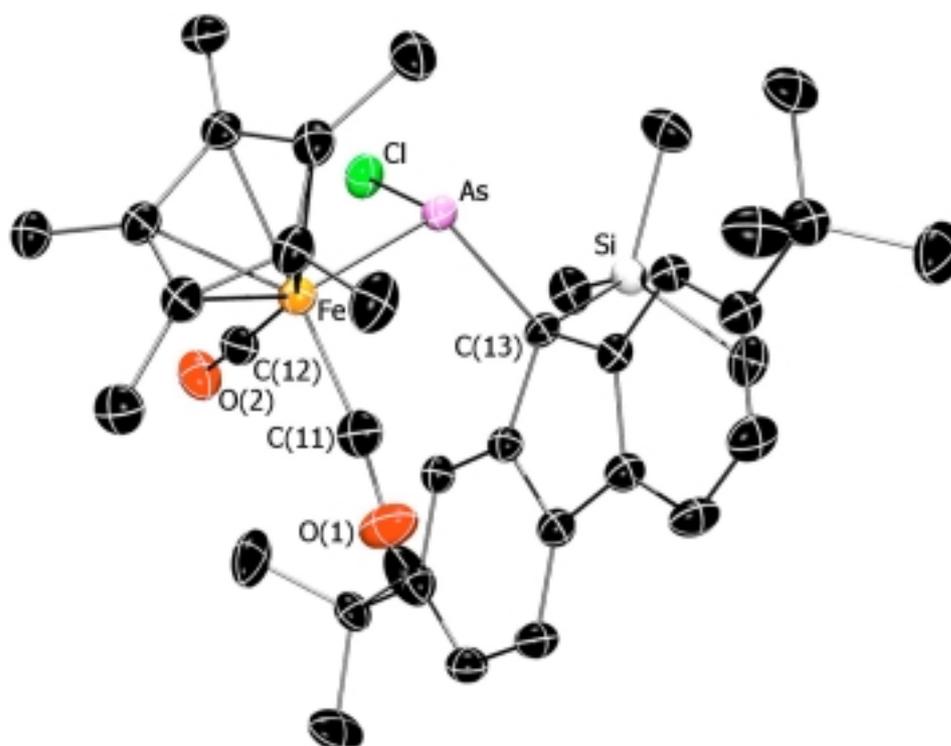
Die vier Singulets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8b** bei chemischen Verschiebungen von 0.32 , 1.25 , 1.39 und 1.52 ppm lassen sich den Methyprotonen der Silylgruppe, des Cp^* -Liganden und der beiden *t*-Butylsubstituenten zuordnen. Die aromatischen Wasserstoffatome geben Anlaß zu verschiedenen Signalen in einem Bereich von $\delta = 7.40$ bis 8.59 ppm .

Die Methylkohlenstoffe der Silylgruppe zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -0.7\text{ ppm}$. Der Cp^* -Ligand gibt sich durch Resonanzen bei $\delta = 8.7$ und 96.1 ppm für die primären, sowie quartären Kohlenstoffatome zu erkennen. Durch die vier Signale bei $\delta = 31.8$, 31.9 , 34.9 und 35.1 ppm lassen sich die ^{13}C -Kerne der beiden *t*-Butylgruppen identifizieren. Der Arsen-substituierte Kohlenstoff wird bei einer chemischen Verschiebung von 53.0 ppm detektiert. In einem Bereich von $\delta = 119.1$ bis 151.1 ppm zeigen sich die aromatischen Kohlenstoffe des Fluorenyl-Substituenten. Die beiden Carbonylliganden erscheinen im Spektrum bei $\delta = 213.3$ und 214.7 ppm .

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist lediglich bei $\delta = 7.9\text{ ppm}$ ein Singulett für das Siliciumatom der Trimethylsilylgruppe auf.

Röntgenstrukturanalyse

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Bindungssituationen in **8b** konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Geeignete Kristalle in Form orangefarbener Plättchen des Ferrioarsans **8b** ließen sich aus *n*-Pentan bei -30°C züchten.

Abbildung 20: Molekülstruktur von **8b** im Kristall.

In den nachfolgenden Tabellen sind einige kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **8b** zu finden.

Kristallgröße	0.26 · 0.18 · 0.17 mm ³	Zellvolumen	1748.37(4) Å ³
Zelldimensionen	a = 11.02200(10) Å	Winkel	α = 79.9290(7)°
	b = 11.2850(2) Å		β = 77.8490(7)°
	c = 14.8930(2) Å		γ = 76.9570(6)°
berechnete Dichte	1.343 g/cm ³	Meßtemperatur	100(2) K

Tabelle 28: Kristallographische Daten von **8b**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
As-C(13)	2.0026(16)	C(12)-O(2)	1.150(2)
As-Cl	2.2678(4)	C(13)-C(14)	1.518(2)
As-Fe	2.3766(3)	C(14)-C(19)	1.402(2)
Fe-C(11)	1.7716(19)	C(19)-C(20)	1.462(2)
C(11)-O(1)	1.148(2)	C(20)-C(25)	1.410(2)
Fe-C(12)	1.7617(19)	C(25)-C(13)	1.504(2)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen von **8b** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-As-C(13)	111.33(5)	Fe-C(12)-O(2)	176.96(16)
C(13)-As-Cl	98.43(5)	C(25)-C(13)-C(14)	102.27(13)
Cl-As-Fe	105.861(14)	C(25)-C(13)-As	121.21(17)
Fe-C(11)-O(1)	169.99(16)	C(14)-C(13)-As	102.25(10)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungswinkel von **8b** im Kristall.

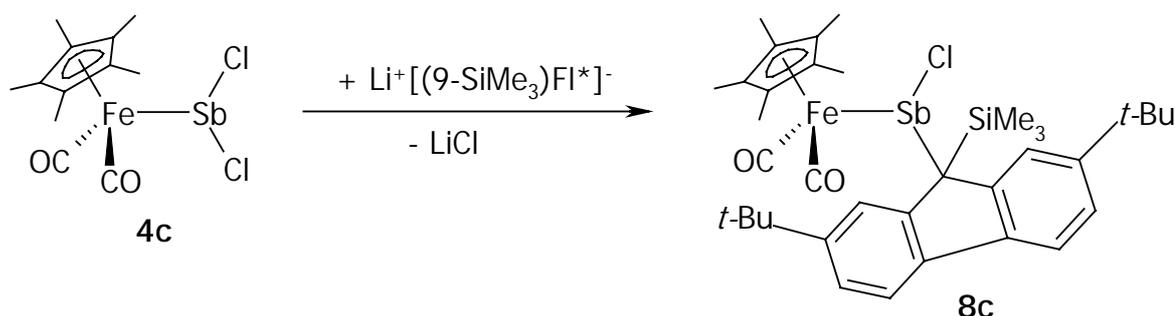
Abbildung 19 zeigt mit **8b** eine Komplexverbindung des Eisens in dem das Metallzentrum in einer "Klavierstuhl"-Konfiguration vorliegt. Zwei der drei Beine werden durch nahezu lineare [Fe-C(11)-O(1) = 169.99(16)°, Fe-C(12)-O(2) = 176.96(16)°] Carbonylliganden gebildet. Als drittes Stuhlbein fungiert ein η^1 -gebundener Arsanyl-Ligand. Die Arsen-Eisen-Bindung ist mit einer Länge von 2.3766(3) Å mit jener in **5b** (2.3658(4) Å) vergleichbar und ist als reine Einfachbindung zu interpretieren. Das trigonal-pyramidale Arsenzentrum (Winkelsumme 315.6°) ist des weiteren mit einem Chloratom über eine Einfachbindung mit der Länge 2.2678(4) Å verknüpft. Der As-Cl-Abstand ist dabei nahezu identisch mit jenem in **5b** (2.2581(9) Å) und ebenso vergleichbar mit den beiden As-Cl-Bindungslängen in Cl₂As(C₅/Pr₄H) (2.223(2) Å bzw. 2.235(2) Å).^[37] Der dritte Substituent am Arsenatom ist ein (9-Trimethylsilyl)(2,7-ditertbutyl)fluorenyl-Fragment. Verknüpft ist der organische Rest über eine Bindung der Länge As-C(13) = 2.0026(16) Å, was einer Arsen-Kohlenstoff-Einfachbindung entspricht (Summe der Kovalenzradien 1.98 Å). Dieser Wert ist gut vergleichbar mit dem analogen Abstand in **5b** (2.031(3) Å) und nur unwesentlich länger als die beiden As-C-Abstände in **2b** (1.9780(11) Å und 1.9773(11) Å), wobei zu beachten ist,

daß es sich in dem Fall um sp^2 -hybridisierte C-Atome handelt, wohingegen bei C(13) in **8b** eine sp^3 -Hybridisierung vorliegt, was aus den Winkeln um das C-Atom hervorgeht. Als letztes Strukturelement ist die Planarität des zentralen Fünfrings im Fluorenyl-Substituenten hervorzuheben (Winkelsumme 539.7°).

C. 3. 5. 3 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ **8c**

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung des Ferriostibans **8c** erfolgt durch Umsetzung des Dichlorstibans **4c** mit gleichen Mengen an Lithium(trimethylsilyl)(*di**tert*butyl)fluorenid bei -30°C in Et_2O . Nach entsprechender Aufarbeitung kann **8c** in Form orangefarbener Kristalle mit einer Ausbeute von 35% isoliert werden.



Schema 73: Darstellung von **8c**

8c weist ebenso wie seine Phosphor- und Arsen-Analoga **8a,b** eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf. Es löst sich in polaren Solventien wesentlich besser als in unpolaren.

Spektroskopische Ergebnisse

Das IR-Spektrum von **8c** weist zwei sehr starke Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2001$ und 1954 cm^{-1} für die CO-Valenzschwingungen auf. Des weiteren sind die Banden der Deformations-, sowie

der Pendelschwingung der Trimethylsilylgruppe bei Wellenzahlen von 1256 und 855 cm^{-1} zu finden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vier Singulets hoher Intensität bei $\delta = 0.35, 1.22, 1.38$ und 1.54 ppm. Diese Resonanzen sind den Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe, des Cp^* -Liganden sowie der beiden *t*-Butyl-Substituenten zuzuordnen. Die aromatischen Wasserstoffatome lassen sich als verschiedene Signale in einem Bereich von $\delta = 7.39$ bis 8.52 ppm detektieren.

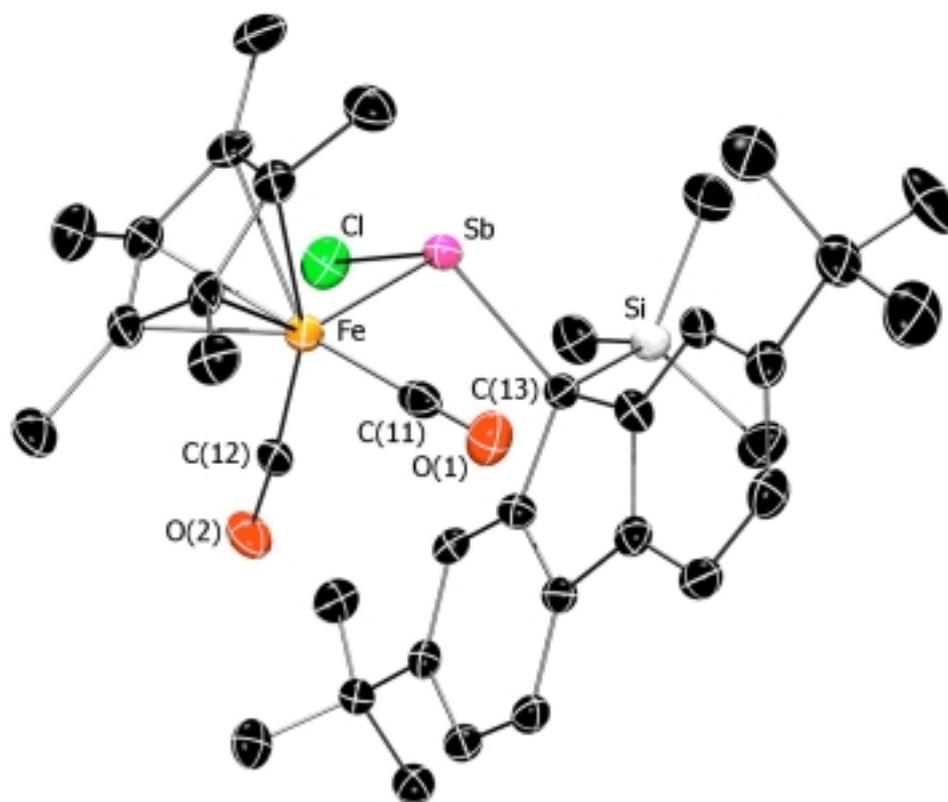
Die Methylkohlenstoffe der Trimethylsilylgruppe und des Cyclopentadienyl-Liganden lassen sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anhand zweier Singulets bei $\delta = -0.7$ bzw. 8.9 ppm identifizieren. Etwas weiter tieffeldverschoben zeigen sich die beiden *t*-Butyl-Substituenten in Form von vier Resonanzen bei $\delta = 31.87$ und 31.94 ppm, sowie 35.0 und 35.2 ppm, jeweils für die primären und quartären C-Atome. Bei einer chemischen Verschiebung von 45.9 ppm erscheint das Signal für den Antimon-gebundenen Kohlenstoff des Fluorenyl-Fragments. Die fünf Ringkohlenstoffe des Cp^* -Liganden geben Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 95.3$ ppm. Verschiedene Resonanzen im Bereich von $\delta = 118.9$ bis 150.7 ppm können den aromatischen Kohlenstoffen des Fluorenyl-Substituenten zugeordnet werden. Zwei weitere Singulets bei $\delta = 211.8$ und 212.3 ppm gehen auf das Vorhandensein der beiden Carbonylliganden zurück.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.3 ppm das Signal für das Siliciumatom des organischen Substituenten zu finden.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von **8c** in Form orangefarbener Plättchen konnten aus *n*-Pentan bei -30°C gezüchtet werden und wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8c** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Abbildung 21: Molekülstruktur von **8c** im Kristall.

Kristallgröße	$0.23 \cdot 0.23 \cdot 0.14 \text{ mm}^3$	Zellvolumen	$3903.03(10) \text{ \AA}^3$
Zelldimensionen	$a = 8.65900(10) \text{ \AA}$	Winkel	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3260(2) \text{ \AA}$		$\beta = 90.5370(7)^\circ$
	$c = 14.8930(2) \text{ \AA}$		$\gamma = 90^\circ$
berechnete Dichte	1.371 g/cm^3	Meßtemperatur	$100(2) \text{ K}$

Tabelle 31: Kristallographische Daten von **8c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.213(4)	C(12)-O(2)	1.152(5)
Sb-Cl	2.460(15)	C(13)-C(14)	1.513(6)
Sb-Fe	2.5303(7)	C(14)-C(19)	1.421(6)
Fe-C(11)	1.761(5)	C(19)-C(20)	1.450(6)
C(11)-O(1)	1.148(5)	C(20)-C(25)	1.402(6)
Fe-C(12)	1.764(5)	C(25)-C(13)	1.508(6)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen von **8c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-Sb-C(13)	109.90(11)	Fe-C(12)-O(2)	169.3(4)
C(13)-Sb-Cl	97.8(3)	C(25)-C(13)-C(14)	102.2 (3)
Cl-Sb-Fe	100.5(3)	C(25)-C(13)-Sb	118.4(3)
Fe-C(11)-O(1)	175.1(4)	C(14)-C(13)-Sb	101.8(3)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungswinkel von **8c** im Kristall.

Abbildung 20 zeigt das Ferriostiban **8c** das im wesentlichen die strukturellen Aspekte der analogen Arsenverbindung **8b** widerspiegelt. Das Eisenzentrum ist in Form eines "Klavierstuhls" koordiniert, wobei zwei der drei Beine von nahezu linearen [Fe-C(11)-O(1) = 175.1(4)°, Fe-C(12)-O(2) = 169.3(4)°] Carbonylliganden eingenommen werden, während das dritte Bein durch einen einfach gebundenen Stibanylrest gebildet wird. Der Antimon-Eisen-Abstand ist mit 2.5303(7) Å im Bereich der analogen Bindung in **5c** (2.5198(7) Å) und kann ebenso mit der Fe-Sb-Bindungslänge in **1c** (2.539(1) Å) verglichen werden. Neben der Bindung zum Eisenatom bildet das trigonal-pyramidale (Winkelsumme 308.2°) Pnictogen zwei weitere Bindungen aus. Zum einen ist es über einen Abstand von 2.460(15) Å mit einem Chloratom verknüpft. Diese Bindungslänge entspricht denen der Ferriostibane **1c** (2.429(1) Å) und **5c** (2.4505(14) Å); außerdem ist sie gut vergleichbar mit den Sb-Cl-Abständen in Cl₂Sb(C₅H₄Pr₄H) (2.449(2) Å bzw. 2.425(3) Å).^[37] Zum anderen hat das Antimon das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom C(13) des Fluorenylgerüsts als Bindungspartner. Die Antimon-Kohlenstoff-Bindungslänge ist mit 2.213(4) Å recht lang, wenn man die Summe der Kovalenzradien (Sb: 1.41 Å, C: 0.77 Å) betrachtet, jedoch nahezu gleich

mit jener in **5c** (2.218(4) Å). Das organische Fragment weist zentral einen planaren (Winkelsumme 540.0°) Fünfring auf, der alternierend durch Einfachbindungen und konjugierte Doppelbindungen gebildet wird.

C. 3. 5. 4 Diskussion

Die Darstellung der Ferrio(trimethylsilyl-fluorenyl)pnicogenchloride **8a-c** gelingt durch die Umsetzung der Dichlorpnicogene **4a-c** mit äquimolaren Mengen an Lithium(trimethylsilyl)-(di*tert*butyl)fluorenid. **8a-c** lassen sich dabei in mäßigen Ausbeuten (35-45%) isolieren. **8b** und **8c** fallen in kristalliner Form an, so daß Einkristallstrukturanalysen erstellt werden konnten, um die genauen Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen aufzuklären.

Beim Vergleich der IR-Spektren von **8a-c** sind keine signifikanten Unterschiede in den Absorptionen der CO-Valenzschwingungen zu erkennen. Selbst in Relation zu den leichteren Vertretern **7a-c** treten lediglich Differenzen von maximal $\Delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ auf. So scheint der Wechsel des Substituenten am Fluorenyl-Rest keinen Einfluß auf die CO-Liganden des Eisenkomplex-Fragments zu haben.

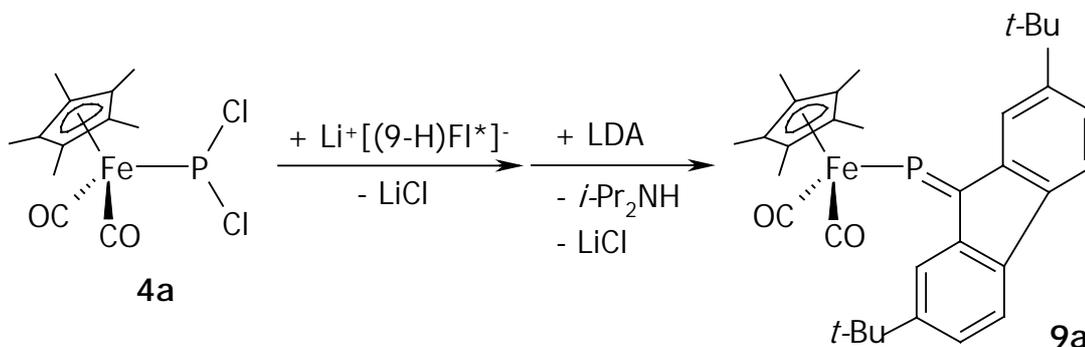
Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **8a-c** sind nahezu identisch. So ist nur in der chemischen Verschiebung der Silyl-Methylprotonen eine leichte Varianz ersichtlich. Eine Änderung von $\Delta\delta = 0.09 \text{ ppm}$ von **8a** zu **8c** kann jedoch nicht als signifikant erachtet werden. Selbiger Trend setzt sich in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten fort. So ist einzig in den δ -Werten der jeweiligen α -Kohlenstoffatome ein Unterschied zu erkennen. Die Differenz von $\Delta\delta = 8.0 \text{ ppm}$ von **8a** zu **8c** ist allerdings nicht allzu groß. Die ^{13}C -Resonanzen von **8a-c** unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Verbindungen **7a-c**. Auch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten von **8a** und **7a** stimmen nahezu überein.

Die hohe Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von **8a-c** mit denen von **7a-c** geht auf den geringen Unterschied zwischen dem Proton und der Trimethylsilylgruppe bezüglich ihres elektronischen Einflusses zurück. Dies wird ebenfalls beim Vergleich der beiden Ausgangsverbindungen deutlich. So weisen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen des Kohlenstoffatoms in 9-Stellung Werte von $\delta = 37.3$ und 42.8 ppm für das zweifach protonierte bzw. silylierte Fluoren auf.^[41,42]

C. 3. 6 Darstellung der Ferrioheteropentafulvene **9a-c**C. 3. 6. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}=\text{Fl}^*]$ **9a**

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung von **9a** gelingt in einer Eintopfsynthese ausgehend von **4a** und einer äquimolaren Menge an Lithium(*di**tert*butyl)fluorenid bei -30°C in THF und anschließender Zugabe der entsprechenden Menge einer Lithiumdiisopropylamid-Lösung. **9a** wird als rotbrauner Feststoff erhalten und läßt sich in einer Ausbeute von 51% isolieren.

Schema 74: Darstellung von **9a**

9a weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf. Es löst sich in polaren Solventien gut, in unpolaren kaum.

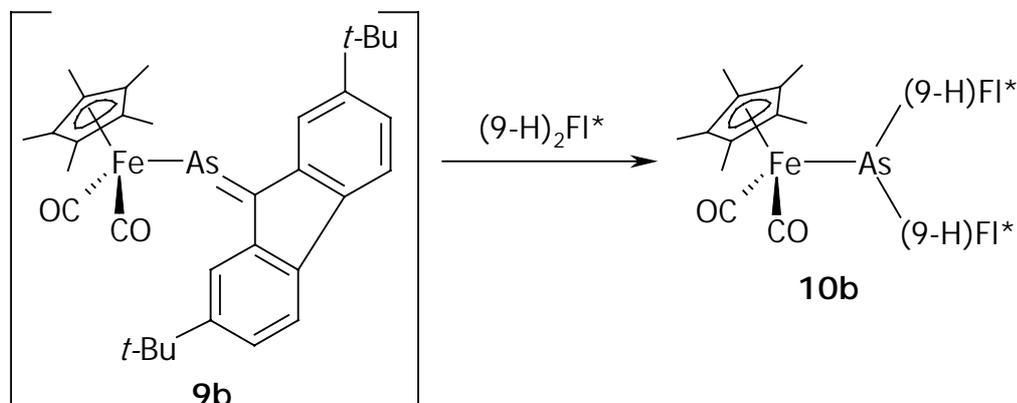
Spektroskopische Ergebnisse

Das **IR**-Spektrum von **9a** zeigt zwei sehr starke Absorptionen bei 1983 cm^{-1} und 1943 cm^{-1} , die den symmetrischen und antisymmetrischen CO-Valenz-schwingungen zuzuordnen sind.

Singulets bei $\delta = 1.41, 1.44$ und 1.55 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich den Methylprotonen des Cp^* -Liganden und der beiden *t*-Butylgruppen zuweisen. Die aromatischen Wasserstoffe geben Anlaß zu verschiedenen Resonanzen in einem Bereich von $\delta = 7.39$ bis 8.62 ppm .

Bei einer chemischen Verschiebung von 9.0 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Methylkohlenstoffe des Cp^* -Liganden detektieren. Die beiden *t*-Butylgruppen geben sich

Metalloarsaalkens **9b** identifiziert werden kann. **10b** wird in einer Ausbeute von 27% gemessen an **4b** isoliert.



Schema 76: Bildung des Bisfluorenylarsans **10b**

Ferriarsan **10b** ist nur bedingt beständig gegen Luft und zersetzt sich spontan unter Feuchtigkeitseinfluß. Die Löslichkeit von **10b** steigt mit Zunahme des polaren Charakters des Solvens.

Spektroskopische Ergebnisse

Das IR-Spektrum von **10b** weist zwei sehr starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1987\text{ cm}^{-1}$ und 1928 cm^{-1} für die CO-Valenzschwingungen auf.

Bei einer chemischen Verschiebung von 1.16 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10b** können die Methylprotonen des Cyclopentadienyl-Liganden detektiert werden. Zwei weitere Singulets bei $\delta = 1.39$ und 1.48 ppm lassen sich den Wasserstoffatomen der *t*-Butylgruppen zuordnen. Die beiden Methinprotonen der Fluorenyl-Substituenten geben Anlaß zu einer Resonanz bei $\delta = 4.67$ ppm. Die aromatischen Wasserstoffe sind in einem Bereich von $\delta = 7.30$ bis 7.97 ppm in Form verschiedener Signale zu finden.

Der Cp*-Ligand gibt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch zwei Singulets bei $\delta = 9.0$ und 96.0 ppm für die primären und quartären Kohlenstoffe zu erkennen. Resonanzen bei $\delta = 32.0$, 32.1 , 35.1 und 35.2 ppm können den ^{13}C -Kernen der *t*-Butyl-Substituenten zugewiesen werden. Das Arsen-gebundene Kohlenstoffatom wird durch ein Singulett bei $\delta = 46.2$ ppm identifiziert. Die aromatischen Kohlenstoffatome geben Anlaß zu mehreren

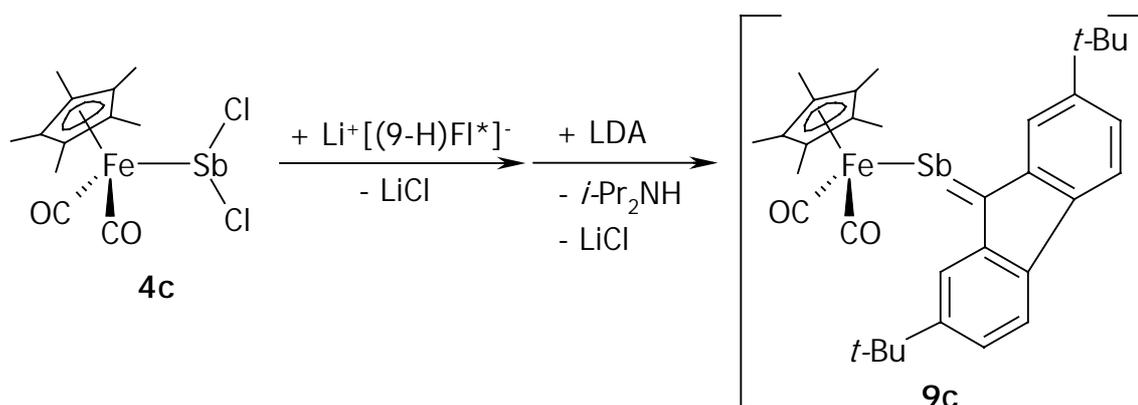
Resonanzen in einem Bereich von $\delta = 119.3$ bis 150.2 ppm. Weit tieffeldverschoben sind die Carbonylkohlensoffe der CO-Liganden bei $\delta = 217.8$ ppm aufzufinden.

C. 3. 6. 3 Versuch der Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}=\text{Fl}^*]$ **9c**

Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{(\text{9-H})\text{Fl}^*\}_2]$ **10c**

Präparative Ergebnisse

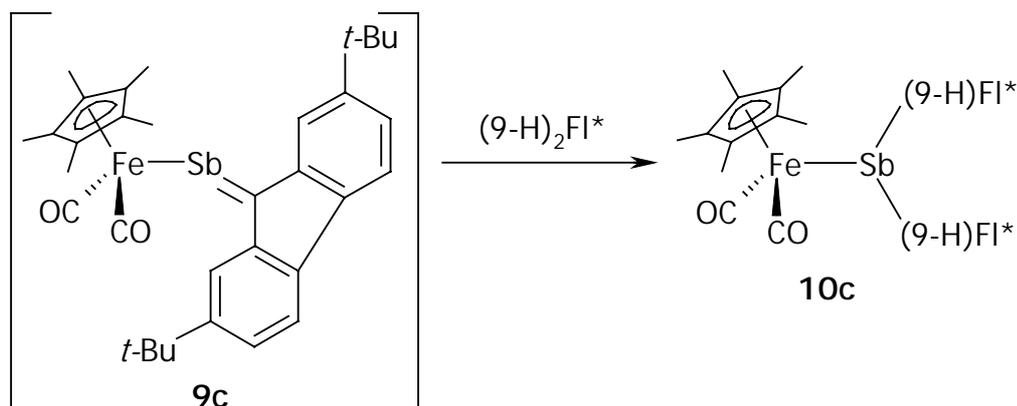
Eine zur Darstellung von **9a** analoge Umsetzung von **4c** mit äquimolaren Mengen an Lithium(*di-tert*butyl)fluorenid und anschließender Zugabe von Lithiumdiisopropylamid-Lösung führt zunächst zum instabilen Metallostibaalken **9c**.



Schema 77: Versuch der Darstellung von **9c**

Nach entsprechender Aufarbeitung ist die spontane Bildung eines orangefarbenen Niederschlages zu erkennen, der als Produkt einer Folgereaktion von **9c** zu identifizieren ist. Analog zur Darstellung von **10b** kann hier das Bisfluorenylstiban **10c** in einer Ausbeute von 31% gemessen an **4c** erhalten werden.

Ferriostiban **10c** ist nur bedingt beständig gegen Luft und zersetzt sich unter Feuchtigkeitseinfluß. Die Löslichkeit von **10c** steigt mit Zunahme des polaren Charakters des Solvens.

Schema 78: Bildung des Bisfluorenylstibans **10c**

Spektroskopische Ergebnisse

Zwei sehr starke Absorptionen im **IR**-Spektrum von **10c** bei Wellenzahlen von 1978 und 1925 cm⁻¹ lassen sich den CO-Valenzschwingungen der Carbonylliganden zuordnen.

Ein Singulett bei $\delta = 1.15$ ppm im **¹H-NMR**-Spektrum geht auf die fünfzehn Methylprotonen des Cp*-Liganden zurück. Die beiden Resonanzen bei $\delta = 1.41$ und 1.44 ppm können den Wasserstoffatomen der *t*-Butylgruppen zugewiesen werden. Ein weiteres Singulett bei $\delta = 4.89$ ppm identifiziert die beiden Fluorenyl-Protonen in 9-Stellung. Die restlichen aromatischen Wasserstoffkerne geben Anlaß zu Resonanzen in einem Bereich von $\delta = 7.30$ bis 7.84 ppm.

Die Methylkohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden lassen sich im **¹³C{¹H}-NMR**-Spektrum durch ein Signal bei $\delta = 9.2$ ppm detektieren. Die primären und quartären Kohlenstoffe der *t*-Butyl-Substituenten sind in Form von vier Singulett bei $\delta = 32.0$, 32.1, 35.11 und 35.13 ppm zu finden. Das α -Kohlenstoffatom erscheint als Resonanz bei $\delta = 39.2$ ppm. Während die Cp*-Ringkohlenstoffatome durch ein Singulett bei $\delta = 95.4$ ppm beschrieben werden, zeigen verschiedene Signale in einem Bereich von $\delta = 119.6$ bis 150.4 ppm die Existenz der aromatischen Kohlenstoffe auf. Das Signal für die Carbonyl-Kohlenstoffatome der CO-Liganden ist bei einer chemischen Verschiebung von 216.8 ppm zu beobachten.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle von **10c** in Form orangefarbener Nadeln ließen sich aus Benzol- d_6 bei 20°C züchten und wurden einer Kristallstrukturanalyse unterzogen.

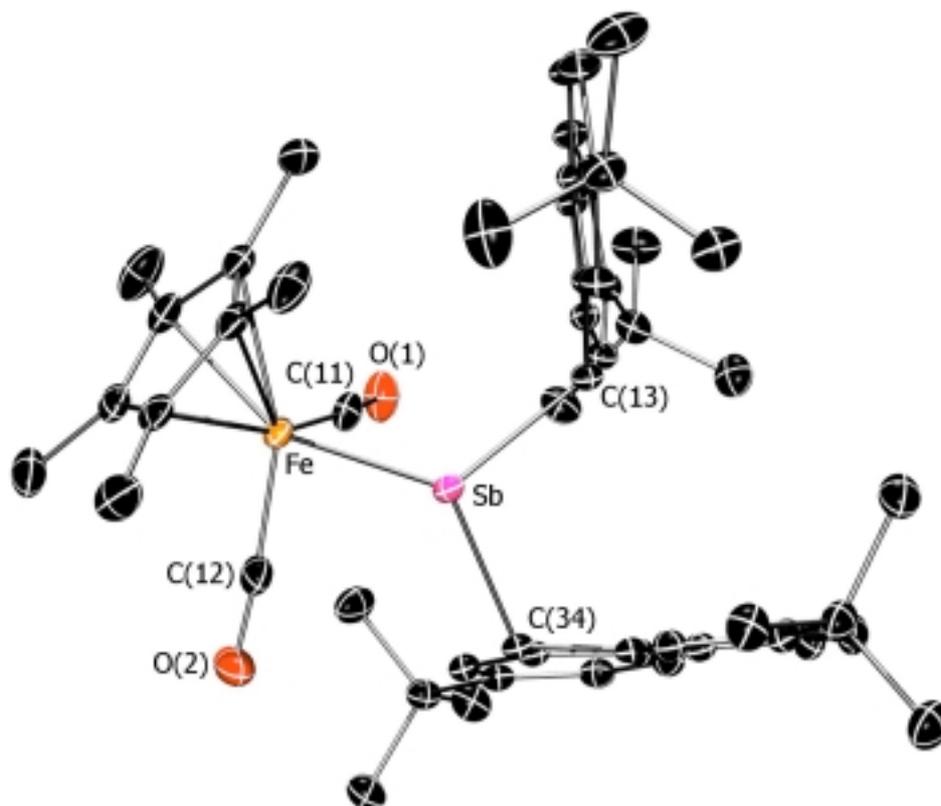


Abbildung 22: Molekülstruktur von **10c** im Kristall.

Kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **10c** sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Kristallgröße	0.13 · 0.10 · 0.10 mm ³	Zellvolumen	2322.43(4) Å ³
Zelldimensionen	a = 10.34100(10) Å	Winkel	α = 89.8230(5)°
	b = 15.21400(10) Å		β = 73.7590(4)°
	c = 16.2210(2) Å		γ = 72.1330(5)°
berechnete Dichte	1.321 g/cm ³	Meßtemperatur	100(2) K

Tabelle 34: Kristallographische Daten von **10c**.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Sb-C(13)	2.2509(17)	C(12)-O(2)	1.149(3)
Sb-C(34)	2.2407(18)	C(13)-C(14)	1.507(2)
Sb-Fe	2.5654(3)	C(13)-C(25)	1.508(3)
Fe-C(11)	1.757(2)	C(34)-C(35)	1.503(2)
C(11)-O(1)	1.154(3)	C(34)-C(46)	1.511(2)
Fe-C(12)	1.768(2)		

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen von **10c** im Kristall.

Bindungen	Bindungswinkel [°]	Bindungen	Bindungswinkel [°]
Fe-Sb-C(13)	110.93(5)	C(25)-C(13)-Sb	122.62(12)
C(13)-Sb-C(34)	96.34(6)	C(14)-C(13)-Sb	102.48(11)
C(34)-Sb-Fe	112.76(5)	C(35)-C(34)-C(46)	102.88(14)
Fe-C(11)-O(1)	174.91(19)	C(35)-C(34)-Sb	121.09(12)
Fe-C(12)-O(2)	173.61(18)	C(46)-C(34)-Sb	104.40(11)
C(25)-C(13)-C(14)	102.97(15)		

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungswinkel von **10c** im Kristall.

Abbildung 21 zeigt das Bisfluorenylstiban **10c**. Eines der Strukturelemente stellt ein Eisenkomplexfragment mit einer "Klavierstuhl"-Konfiguration am Metallzentrum dar. Zwei der drei Beine werden dabei durch beinahe lineare [Fe-C(11)-O(1) = 174.91(19)°, Fe-C(12)-O(2) = 173.61(18)°] Carbonylliganden gebildet. Das dritte Bein stellt einen η^1 -Stibanylliganden dar. Die Eisen-Antimon-Bindung ist mit einer Länge von 2.5654(3) Å nur geringfügig länger als in **8c** (2.5303(7) Å), aber kürzer als in **2c** (2.5773(8) Å) und kann so einwandfrei als Einfachbindung interpretiert werden. Das trigonal-pyramidale (Winkelsumme 320.0°) Pnicogen-Zentrum ist über zwei Einfachbindungen mit den sperrigen organischen Substituenten verknüpft. Die Sb-C-Abstände sind dabei mit 2.2509(17) Å bzw. 2.2407(18) Å recht lang, wenn man die Summe der Kovalenzradien zugrunde legt (2.18 Å). Gut zu vergleichen sind diese Werte mit der Sb-C-Bindungslänge in [Cp*(CO)₂RuSb(SiMe₃){C(O)*t*-Bu}] (2.245(7) Å).^[36]

C. 3. 6. 4 Diskussion

Die Darstellung des Ferriophosphaalkens **9a** erfolgt durch Umsetzung des Dichlorphosphans **4a** mit gleichen Mengen Lithium(*di**tert*butyl)fluorenid und anschließendem Versetzen mit einem entsprechenden Volumen einer Lithiumdi*is*opropylamid-Lösung. Es wird dabei in einer Ausbeute von 51% erhalten. Die Synthese der schwereren Homologen **9b,c** läßt sich auf diesem Weg nicht realisieren, da diese eine zu hohe Instabilität aufweisen und lediglich in Form der Folgeprodukte **10b,c** isoliert werden können. Die Bisfluorenylpcicogene entstehen dabei in Ausbeuten von 27 und 31%. Ein alternativer Syntheseweg zu **10b,c** konnte bei der Aufklärung des Mechanismus zur Bildung von **10b,c** entwickelt werden. So können die beiden Folgeprodukte auch durch nachträgliche Zugabe einer äquimolaren Menge des *Di**tert*butylfluorens zur aufgearbeiteten Reaktionslösung erhalten werden, und dies in einer Ausbeute von 48%. Eine direkte Synthese ausgehend vom Dichlorarsan **4b** bzw. -stiban **4c** und Zugabe der doppelt molaren Menge an Lithium(*di**tert*butyl)fluorenid ist nicht möglich. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung wurde durch die 1,2-Dehalosilylierung von **8a-c** angestrebt. Eine thermische Behandlung der silylierten Vertreter **8a-c** in siedendem Toluol brachte keine Umsetzung zu den Heterofulvenen **9a-c**, sondern ließ spektroskopisch nur die Ausgangsverbindungen und entsprechende Zersetzungsprodukte erkennen. Auch ein Versetzen mit katalytischen Mengen an Hexamethylphosphorsäuretriamid zeigt lediglich die Zersetzung der Ferrio(trimethylsilyl-fluorenyl)pcicogenchloride **8a-c**. Ein leicht zu charakterisierendes Spaltungsprodukt ist hierbei der dimere Eisenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$, der sowohl IR- als auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig nachzuweisen ist. Desweiteren ließen sich keine anderen Verbindungen als Folge der Zersetzung isolieren und entsprechend charakterisieren.

Beim Vergleich der IR-Spektren von **9a** mit denen seiner Ausgangsverbindung **4a** bzw. des Zwischenproduktes **7a**, so ist deutlich die bathochrome Verschiebung der Banden für die CO-Valenzschwingung zu erkennen. Während **4a** bei Wellenzahlen von 2035 cm^{-1} und 1982 cm^{-1} absorbiert, können bei **7a** Absorptionen um $\tilde{\nu} = 2003\text{ cm}^{-1}$ und 1961 cm^{-1} beobachtet werden. Das IR-Spektrum von **9a** weist Banden bei $\tilde{\nu} = 1983\text{ cm}^{-1}$ und 1943 cm^{-1} auf. Ein Verringern der Wellenzahl geht bei CO-Liganden meist auf eine verstärkte π -Rückbindung des Metalles zum Carbonylkohlenstoff zurück. Diese Rückbindung bewirkt eine erhöhte Population des π^* -Orbitals, was letztendlich dazu führt, daß die CO-Bindungsordnung erniedrigt und die Bindung somit geschwächt wird. Im Endeffekt

verantwortlich für die verstärkte Rückbindung des Metalls ist das Entfernen des verbliebenen Chloratoms in **7a** bei der Reaktion zu **9a**, wodurch sich der Elektronenzug des Pnicogenylfragments deutlich reduziert. Eine analoge Entwicklung konnte bereits bei den vergleichbaren Metallkomplexen **VIIa** bzw. **1a** beobachtet werden.

Analog ist die Verschiebung der ^1H -NMR-Resonanzen zu bewerten. Eine erhöhte Elektronendichte am Eisenzentrum bewirkt einen verstärkten Ringstrom am Cp^* -Liganden, was zu einer magnetischen Entschirmung der Methylprotonen des Liganden führt. Diese zeigt sich dann in der Erhöhung des δ -Wertes um $\Delta\delta = 0.15$ ppm von **7a** zu **9a**. Auf die Resonanzen des Fluorenyl-Substituenten hat die Änderung kaum Einfluß.

Signifikant ist jedoch die Erhöhung zweier chemischer Verschiebungen. Erstens zeigt das α -Kohlenstoffatom in **9a** ein Signal bei 182.0 ppm, was für Phosphaalkene charakteristisch ist. So weist das fast identische Phosphaalken **XXVIIIa**, in dem lediglich der Eisenkomplex gegen einen Mes^* -Substituenten ausgetauscht ist, eine ^{13}C -Resonanz bei $\delta = 170.8$ ppm auf.^[29] Der nur geringe Unterschied von ca. 10 ppm läßt sich mit den unterschiedlichen Resten am Phosphoratom erklären.

Die zweite sehr aussagekräftige Resonanz ist die des Phosphoratoms in **9a**. So erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 510.3$ ppm, was für elektronenarme Phosphaalkene typisch ist. Hier ist eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 190$ ppm auffällig. Dieser Effekt wurde bereits unter C. 3. 3 angedeutet und erfährt jetzt die Bestätigung. Zeigt das Phosphaalken **XXVIIIa** ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 250$ ppm so weist seine Ausgangsverbindung, das zu **7a** analoge Chlorphosphan, eine um $\Delta\delta = 173$ ppm niedrigere chemische Verschiebung auf.

Wegen der hohen Thermolabilität lassen sich die Intermediate **9b,c** spektroskopisch nicht identifizieren. Lediglich die Umsetzung zu den Bisfluorenylnicogenen **10b,c** bestätigt die kurzfristige Existenz der Metalloarsa- und Metallostibaalkene **9b,c**.

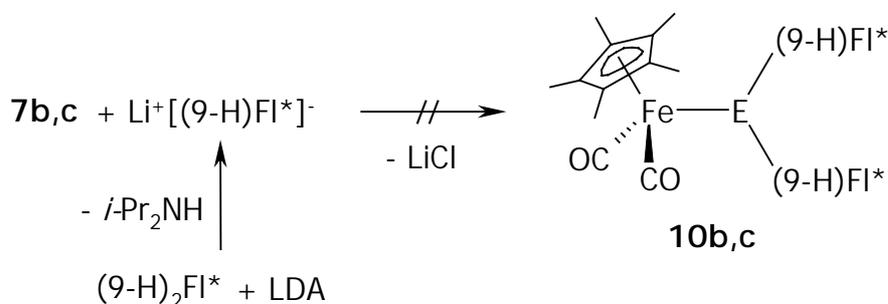
Die IR-Spektren von **10b,c** weisen zu **9a** analoge Absorptionen auf. Sie bestätigen damit die Annahme, daß lediglich der nicht mehr vorhandene Elektronenzug des Chloratoms verantwortlich ist für die bathochrome Verschiebung der CO-Banden. Ebenso ersichtlich ist die Tatsache, daß es für die CO-Valenzschwingung unerheblich ist, ob sich am Pnicogenzentrum ein doppelt gebundener Fluorenylrest wie in **9a** befindet oder zwei einfach gebundene organische Reste wie in **10b,c**.

Die ^1H -NMR-Daten geben weiteren Aufschluß über die Charakteristika der beiden Bisfluorenylnicogene **10b,c**. So scheinen die Methylprotonen des Cp^* -Liganden den

Ringstrom eines der beiden Fluorenylreste zu spüren. Dies wird auch beim Betrachten der Molekülstruktur von **10c** ersichtlich. Hiermit läßt sich die Hochfeldverschiebung der Methylprotonen-Resonanz um $\Delta\delta = 0.10$ ppm von **7b,c** zu **10b,c** erklären. Ein weiteres Indiz für die Existenz von **10b,c** sind die Signale für die Protonen des α -Kohlenstoffes. Zeigen sie im reinen organischen Edukt eine chemische Verschiebung von 3.68 ppm^[41] und in **7b,c** einen δ -Wert von 5.72 ppm bzw. 5.76 ppm, so weisen **10b,c** Resonanzen nahezu exakt in der Mitte dieser beiden Vergleichssubstanzen auf. Es werden Singulets bei $\delta = 4.67$ ppm (**10b**) und 4.89 ppm (**10c**) beobachtet.

Vergleichbares wird in den ¹³C-NMR-Daten für **10b,c** beobachtet. Auch die Resonanzen des α -Kohlenstoffes befinden sich mit $\delta = 46.2$ und 39.2 ppm zwischen denen des reinen organischen Vertreters ($\delta = 38.3$ ppm)^[41] und der Zwischenprodukte **7b,c** ($\delta = 52,3$ bzw. 45.3 ppm).

Die spektroskopischen Befunde können jedoch keinen Aufschluß darüber geben, auf welchem Weg sich die beiden Bisfluorenylpnicogene **10b,c** bilden. Der Versuch, sie direkt aus den Dichlorpnicogenen und der doppelten Menge Fluorenid zu erhalten war nicht erfolgreich. So scheidet auch die Möglichkeit der Bildung von **10b,c** durch Erzeugung eines zweiten Äquivalents Fluorenid mittels Zugabe von LDA-Lösung aus.



Schema 79: Auszuschließender Mechanismus zur Bildung von **10b,c**

In Abschnitt C. 3. 4. 3 wurde auf eine Nebenreaktion bei der Darstellung von **7a-c** hingewiesen. Das hierbei in geringem Umfang entstehende 2,7-Di*tert*butylfluoren wird im Verlauf der Synthese von **9b,c** nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt. So kann es mit dem entstandenen Metalloarsa- und Metallostibaalken zu den Bisfluorenylpnicogenen **10b,c** reagieren. Es ergibt sich folgender Mechanismus zur Darstellung von **10b,c**.

Das ausbleibende Entstehen einer analogen Phosphorverbindung **10a** läßt sich zum einen durch die erhöhte Stabilität des Heterofulvens **9a** verglichen mit den schwereren Homologen erklären. Andererseits dürfte auch die sterische Abschirmung am Pnicogenzentrum in **9a** so groß sein, daß der Angriff eines zweiten Fluoren-Moleküls nicht möglich ist.

C. 4 Experimenteller Teil

C. 4. 1 Allgemeine Arbeitstechniken

Siehe Abschnitt B. 4. 1.

C. 4. 2 Analytische Messungen

Siehe Abschnitt B. 4. 2.

C. 4. 3 Ausgangsverbindungen

1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien

Darstellung aus 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon und LiAlH_4 in Et_2O .^[43]

$\text{K}[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$

Darstellung aus $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und K/Hg-Legierung in THF.^[44]

$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe-PCl}_2$ **4a**

Darstellung aus $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe-P}(\text{SiMe}_3)_2$ und Hexachlorethan in *n*-Pentan.^[32b]

2,7-Di-*tert* butyl-fluoren

Darstellung aus Fluoren, 2-Chlor-2-methylpropan und Aluminiumtrichlorid.^[41]

2,7-Di-*tert* butyl-9-(trimethyl)silyl-fluoren

Darstellung aus 2,7-Di-*tert* butyl-fluoren, MeLi und Chlortrimethylsilan in THF.^[42]

Lithium-di-*iso* propylamid

Darstellung aus Di-*iso* propylamin und *n*-BuLi in *n*-Pentan.^[45]

Sonstige Darstellungen wurden bereits unter Abschnitt B. 4. 3 erwähnt. Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld zur Verfügung gestellt.

C. 4. 4 Versuchsbeschreibungen

C. 4. 4. 1 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAsCl}_2]$ **4b**

Zu einer Lösung von 2.13 g (4.6 mmol) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{SiMe}_3)_2]$ **VIIb** in 20 ml *n*-Pentan werden bei -30°C 2.15 g (9.1 mmol) Hexachlorethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und für 24 h gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend mit *n*-Pentan extrahiert, bis das Extrakt nahezu farblos ist. Die Lösung wird abschließend bis zur Trockne eingeeengt und man erhält **4b** als orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 0.75 g (1.9 mmol, 42%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2911 w; v (CO) 2018 vs, 1972 vs; 1451 m; 1383 s; 1261 m; 1027 m; 801 m; 622 m; 580 s.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.25 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 8.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 96.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 213.0 [FeCO].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{AsCl}_2\text{FeO}_2$	C gef.:	36.96 %	(ber.: 36.68 %)
	(M = 392.92 g/mol)	H gef.:	3.69 %	(ber.: 3.85 %)

C. 4. 4. 2 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSbCl}_2]$ **4c**

Zu einer Lösung von 1.51 g (2.9 mmol) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{SiMe}_3)_2]$ **VIIc** in 50 ml *n*-Pentan werden bei 0°C 1.39 g (5.8 mmol) Hexachlorethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Anschließend wird die Suspension etwa auf die Hälfte eingeeengt, filtriert und der Rückstand so lange mit *n*-Pentan gewaschen bis das Extrakt nahezu farblos ist. Daraufhin wird der Rückstand im Vakuum getrocknet und mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird abschließend bis zur Trockne eingeeengt und man erhält **4c** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 0.90 g (2.0 mmol, 71%).

Alternativsynthese:

Zu einer Lösung von 2.31 g (10.0 mmol) SbCl_3 in 25 ml THF wird bei -30°C eine Lösung von 2.17 g (10.0 mmol) $\text{K}[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$ unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, für weitere 18 h gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird abschließend bis zur Trockne eingeeengt und man erhält **4c** als orangefarbenen Feststoff. Ausbeute:

1.90 g (4.3 mmol, 43%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2919 w; v (CO) 1993 vs, 1939 vs; 1453 m; 1381 s; 1026 m; 632 m; 586 s; 515 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.26 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 8.8 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 96.0 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 211.2 [FeCO].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FeO}_2\text{Sb}$	C	gef.:	32.47 %	(ber.: 32.78 %)
	(M = 439.75 g/mol)	H	gef.:	3.40 %	(ber.: 3.44 %)

C. 4. 4. 3 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5a**

Zu einer Lösung von 0.40 g (1.2 mmol) **4a** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (0.88 ml einer 1.3 M Lösung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ in THF (1.2 mmol) und 0.72 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.2 mmol) in 15 ml THF) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere halbe Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei 0°C belassen. Man erhält **5a** in Form eines tiefroten mikrokristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 0.31 g (0.7 mmol, 62%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2965 s; ν (CO) 2021 vs, 1968 vs; 1384 m; 1262 s; 1095 vs; 801 vs; 703 w; 618 w; 584 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.41 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.74 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 1.84 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 1.93 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 2.52 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 4.49 [s, 1H, C_5H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 9.4 [d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 11.1 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 11.7 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 13.0 [d, $^3J_{\text{PC}} = 20.6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 15.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 66.0 [d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, PCH]; 97.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 129.7 [d, $^2J_{\text{PC}} = 18.3$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 136.7 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 139.3 [d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 141.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 215.9 [d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, FeCO]; 216.3 [s, FeCO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 330.1 [s, FePCI].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{ClFeO}_2\text{P}$	C gef.:	57.55 %	(ber.: 58.02 %)
	(M = 434.73 g/mol)	H gef.:	6.45 %	(ber.: 6.49 %)

C. 4. 4. 4 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5b**

Zu einer Lösung von 0.38 g (1.0 mmol) **4b** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (0.74 ml einer 1.3 M Lösung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ in THF (1.0 mmol) und 0.60 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.0 mmol) in 15 ml THF) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere halbe Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei 0°C belassen. Man erhält **5b** in Form eines orangeroten kristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 0.32 g (0.7 mmol, 68%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2964 s; ν (CO) 1991 vs, 1944 vs; 1380 m; 1262 s; 1096 vs; 800 vs; 705 w; 630 w; 580 w.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.39 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.80 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 1.90 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 1.94 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 2.40 [s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 4.96 [s, 1H, C_5H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 8.8 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 11.3 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 11.8 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 13.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 15.1 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$]; 96.8 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 215.6 [FeCO]; 215.9 [FeCO].

CHN-Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{AsClFeO}_2$ **C** gef.: 52.65 % (ber.: 52.69 %)
($M = 478.67$ g/mol) **H** gef.: 5.99 % (ber.: 5.90 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **5b** in Form orangefarbener Nadeln wurden aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: $0.30 \cdot 0.28 \cdot 0.04$ mm³, $T = 100(2)$ K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $P21_c$, Zelldimensionen: $a = 8.5320(2)$ Å, $b = 13.3380(3)$ Å, $c = 19.0760(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.9860(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2115.33(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$ g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.05^\circ \leq 2\theta \leq 27.49^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-17 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$, Reflexe: 59514, davon symmetrieabhängig 4850 ($R_{\text{int}} = 0.064$), 245 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0294$, $wR2 = 0.0693$, für 4384 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) 0.0355, maximale / minimale Restelektronendichte: 0.583 / -0.383 e/Å³; Fehlordnung von As(1) und Cl(1) auf zwei Positionen im Verhältnis 94:6.

C. 4. 4. 5 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ **5c**

Zu einer Lösung von 0.54 g (1.2 mmol) **4c** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (0.94 ml einer 1.3 M Lösung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ in THF (1.2 mmol) und 0.77 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.2 mmol) in 15 ml THF) zugetropft. Das

Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei 0°C belassen. Man erhält **5c** in Form eines orangeroten kristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 0.46 g (0.9 mmol, 71%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2962 s; ν (CO) 1983 vs, 1941 vs; 1381 m; 1262 s; 1096 vs; 801 vs; 706 w; 635 w; 577 w.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 1.40 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.91 [s, 3H, C₅(CH₃)₄]; 2.01 [s, 3H, C₅(CH₃)₄]; 2.13 [s, 3H, C₅(CH₃)₄]; 2.25 [s, 3H, C₅(CH₃)₄]; 5.50 [s, 1H, C₅H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 9.1 [C₅(CH₃)₅]; 11.3 [C₅(CH₃)₄]; 12.2 [C₅(CH₃)₄]; 14.6 [C₅(CH₃)₄]; 14.8 [C₅(CH₃)₄]; 87.6 [SbCH]; 95.9 [C₅(CH₃)₅]; 104.5 [C₅(CH₃)₄]; 134.9 [C₅(CH₃)₄]; 137.9 [C₅(CH₃)₄]; 140.2 [C₅(CH₃)₄]; 215.4 [FeCO]; 215.5 [FeCO].

CHN-Analyse: C₂₁H₂₈ClFeO₂Sb **C** gef.: 47.41 % (ber.: 48.00 %)
(M = 525.50 g/mol) **H** gef.: 5.42 % (ber.: 5.37 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **5c** in Form orangefarbener Nadeln wurden aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.28 · 0.15 · 0.04 mm³, T = 100(2) K, Graphitmonochromator, orthorhombisch, Raumgruppe P_{nma}, Zelldimensionen: a = 9.5910(13) Å, b = 15.1550(13) Å, c = 15.256(2) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 2217.5(5) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.574$ g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.41^\circ \leq 2\theta \leq 27.50^\circ$, $-12 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 19$, Reflexe: 49430, davon symmetrieabhängig 2647 ($R_{\text{int}} = 0.0717$), 137 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0324, wR2 = 0.0675, für 1989 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R1 (alle Daten) 0.0588, maximale / minimale

Restelektronendichte: 0.680 / -0.499 e/Å³; Fehlordnung von Sb(1) und Cl(1) in der Spiegelebene im Verhältnis 50:50.

Außerdem wurden polymorphe Einkristalle von **5c** in Form unregelmäßiger orangefarbener Nadeln aus Et₂O bei -20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.08 · 0.1 · 0.1 mm³, T = 100(2) K, Graphitmonochromator, orthorhombisch, Raumgruppe P₁, Zelldimensionen: a = 9.1490(5) Å, b = 9.7100(9) Å, c = 13.5320(8) Å, α = 73.291(7)°, β = 87.612(6)°, γ = 69.753(6)°, V = 1078.00(13) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.639 g/cm³, Datensammlung nach der ω-Scan-Methode: 3.15° ≤ 2θ ≤ 27.50°, -11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 16, Reflexe: 42539, davon symmetrieabhängig 4940 (R_{int} = 0.0442), 254 Parameter, Absorptionskorrektur: semi-empirisch, ψ-Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0208, wR2 = 0.0437, für 4458 Reflexe mit I > 2σ(I), R1 (alle Daten) 0.0263, maximale / minimale Restelektronendichte: 1.235 / -0.405 e/Å³; Cl(1) und Br(1) sind auf der selben Seite in einem Verhältnis 85:15 zu finden.

C. 4. 4. 6 Versuch der Darstellung von [Cp*(CO)₂FeP=(C₅Me₄)] **6a**

Zu einer Lösung von 0.41 g (1.2 mmol) [Cp*(CO)₂FePCL₂] in 20 ml *n*-Pentan wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung LiC₅Me₄H (0.90 ml einer 1.3 M Lösung von C₅Me₄H₂ in THF (1.2 mmol) und 0.73 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et₂O (1.2 mmol) in 15 ml THF) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt und anschließend mit 0.78 ml einer 1.5 M *t*-BuLi-Lösung in *n*-Pentan (1.2 mmol) versetzt. Es wird für weitere 30 min gerührt und daraufhin alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Et₂O aufgenommen, filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. **6a** läßt sich nicht isolieren und zersetzt sich innerhalb von Minuten.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 550.6 [s, Fe-P=C].

Versuche der Darstellung der höheren Homologen **6b,c** von **6a** führen unter analogen Bedingungen nur zur Zersetzung der Reaktionspartner.

C. 4. 4. 7 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ **7a**

Zu einer Lösung von 0.34 g (1.0 mmol) **4a** in 20 ml THF wird bei -40°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-H})\text{FI}^*]$ (0.27 g (1.0 mmol) $(9\text{-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 10 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.61 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.0 mmol)) zugetropft. Es wird für eine weitere Stunde gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -25°C belassen. Man erhält **7a** in Form eines rotbraunen Festsoffs.

Ausbeute: 0.32 g (0.5 mmol, 56%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 s; ν (CO) 2003 vs, 1961 vs; 1476 m; 1384 w; 1258 m; 1027 w; 822 m; 630 w; 581 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.27 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.36 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.46 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 5.66 [s, 1H, P-CH]; 7.37 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_{Ar}]; 7.46 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_{Ar}]; 7.67 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 7.74-7.75 [m, 2H, CH_{Ar}]; 8.70 [s, 1H, CH_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 8.6 [d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 31.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 55.6 [d, $^1J_{\text{PC}} = 58.6$ Hz, P-C]; 97.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 119.5 [s, C_{Ar}]; 119.8 [s, C_{Ar}]; 121.4 [d, $^3J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, C_{Ar}]; 123.7 [s, C_{Ar}]; 124.7 [s, C_{Ar}]; 124.8 [s, C_{Ar}]; 138.9 [s, C_{Ar}]; 140.4 [s, C_{Ar}]; 142.9 [d, $^2J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, C_{Ar}]; 148.9 [s, C_{Ar}]; 149.0 [s, C_{Ar}]; 149.4 [s, C_{Ar}]; 213.6 [d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, FeCO]; 215.2 [s, FeCO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 321.7 [Fe-P-C].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{ClFeO}_2\text{P}$	C gef.:	67.09 %	(ber.: 67.07 %)
	(M = 590.95 g/mol)	H gef.:	6.99 %	(ber.: 6.82 %)

C. 4. 4. 8 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ **7b**

Zu einer Lösung von 0.36 g (0.9 mmol) **4b** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-H})\text{FI}^*]$ (0.25 g (0.9 mmol) $(9\text{-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 10 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.57 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (0.9 mmol)) zugetropft. Es wird für eine weitere Stunde gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -25°C belassen. Man erhält **7b** in Form orangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 0.35 g (0.6 mmol, 60%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 s; ν (CO) 2001 vs, 1959 vs; 1476 m; 1411 w; 1259 m; 1028 w; 822 m; 630 w; 580 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.25 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.35 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.46 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 5.72 [s, 1H, As-CH]; 7.36 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{Ar}]; 7.45 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{Ar}]; 7.61 [s, 1H, CH_{Ar}]; 7.71 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 7.77 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 8.56 [s, 1H, CH_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 8.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.77 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 31.84 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 52.3 [As-C]; 96.4 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 119.5 [C_{Ar}]; 120.1 [C_{Ar}]; 120.6 [C_{Ar}]; 123.3 [C_{Ar}]; 124.3 [C_{Ar}]; 124.6 [C_{Ar}]; 138.6 [C_{Ar}]; 139.7 [C_{Ar}]; 142.7 [C_{Ar}]; 149.0 [C_{Ar}]; 149.3 [C_{Ar}]; 213.4 [FeCO]; 214.2 [FeCO].

CHN-Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{AsClFeO}_2$ **C** gef.: 62.48 % (ber.: 62.43 %)
(M = 634.90 g/mol) **H** gef.: 6.42 % (ber.: 6.35 %)

C. 4. 4. 9 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-H})\text{FI}^*]\}$ **7c**

Zu einer Lösung von 0.50 g (1.1 mmol) **4c** in 30 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-H})\text{FI}^*]$ (0.32 g (1.1 mmol) $(9\text{-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 20 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.71 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.1 mmol)) zugetropft. Es wird für weitere 18 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Et_2O aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -30°C belassen. Man erhält **7c** in Form orangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 0.41 g (0.6 mmol, 53%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2958 s; ν (CO) 1994 vs, 1951 vs; 1475 m; 1379 m; 1256 m; 1025 w; 814 m; 629 w; 578 m.

^1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 1.25 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.40 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.48 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 5.76 [s, 1H, Sb-CH]; 7.39 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_{Ar}]; 7.43 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_{Ar}]; 7.77 [s, 1H, CH_{Ar}]; 7.82 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 7.87 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 8.28 [s, 1H, CH_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 9.1 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 45.3 [Sb-C]; 95.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 120.0 [C_{Ar}]; 121.0 [C_{Ar}]; 123.5 [C_{Ar}]; 137.9 [C_{Ar}]; 147.8 [C_{Ar}]; 148.8 [C_{Ar}]; 212.8 [FeCO]; 213.3 [FeCO].

CHN-Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{ClFeO}_2\text{Sb}$ **C** gef.: 57.72 % (ber.: 58.14 %)
($M = 681.73$ g/mol) **H** gef.: 5.83 % (ber.: 5.91 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **7c** in unregelmäßiger Form orangefarbener Nadeln wurden aus *n*-Pentan bei -20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: $0.30 \cdot 0.19 \cdot 0.16$ mm³, $T = 100(2)$ K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P_{21} , Zelldimensionen: $a = 15.031(4)$ Å, $b = 18.572(4)$ Å, $c = 23.628(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.443(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6257(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447$ g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.06^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-21 \leq h \leq 21$, $-26 \leq k \leq 26$, $-33 \leq l \leq 33$,

Reflexe: 192224, davon symmetrieabhängig 36446 ($R_{\text{int}} = 0.0657$), 1370 Parameter, Absorptionskorrektur: semi-empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.0744$, für 28290 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) 0.0715, maximale / minimale Restelektronendichte: 1.788 / -0.911 $e/\text{\AA}^3$; höchste Restelektronendichte 0.83 \AA entfernt von C(36).

C. 4. 4. 10 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ **8a**

Zu einer Lösung von 0.39 g (1.1 mmol) **4a** in 25 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]$ (0.39 g (1.1 mmol) $(9\text{-SiMe}_3)(9\text{-H})\text{Fl}^*$ gelöst in 15 ml THF und bei 0°C versetzt mit 0.75 ml einer 1.5 M Lösung von *t*-BuLi in *n*-Hexan (1.1 mmol)) zutropft. Es wird für eine weitere Stunde gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert, engt das Filtrat auf ein Volumen von ca. 10 ml ein und beläßt es bei -30°C . Man erhält **8a** in Form eines dunkelroten Feststoffs.

Ausbeute: 0.33 g (0.5 mmol, 45%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2963 m; ν (CO) 2004 vs, 1961 vs; 1476 m; 1386 m; δ (SiMe₃) 1259 s; 1099 m; 1047 s; ρ (SiMe₃) 840 s; 731 w.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 0.26 [s, 9H, Si(CH₃)₃]; 1.25 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.40 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1.51 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 7.21 [dd, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 2H, CH_{Ar.}]; 7.47 [dd, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 7.74-7.75 [m, 1H, CH_{Ar.}]; 7.83 [d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 8.65 [d, ⁴*J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: -0.7 [d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 8.7 [d, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 32.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 53.9 [s, P-C]; 96.9 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 118.9 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 119.3 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 119.9 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 123.4 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 124.0 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 124.5 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 138.3 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 138.9 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 148.1 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 148.5 [d, $^3J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 148.8 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 150.7 [s, $\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 215.9 [s, FeCO]; 218.8 [d, $^2J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, FeCO].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 9.4 [d, $^2J_{\text{PSi}} = 12.1$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 325.4 [s, Fe-P-C].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{ClFeO}_2\text{PSi}$	C gef.:	65.11 %	(ber.: 65.20 %)
	(M = 663.12 g/mol)	H gef.:	7.00 %	(ber.: 7.30 %)

C. 4. 4. 11 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{FI}^*]\}$ **8b**

Zu einer Lösung von 0.35 g (0.9 mmol) **4b** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-SiMe}_3)\text{FI}^*]$ (0.31 g (0.9 mmol) $(9\text{-SiMe}_3)(9\text{-H})\text{FI}^*$ gelöst in 15 ml THF und bei 0°C versetzt mit 0.59 ml einer 1.5 M Lösung von *t*-BuLi in *n*-Hexan (0.9 mmol)) zugegeben. Es wird für eine weitere Stunde gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -30°C belassen. Man erhält **8b** in Form orangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 0.27 g (0.4 mmol, 43%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 w; ν (CO) 2003 vs, 1958 vs; 1637 w; 1384 m; δ (SiMe_3) 1254 s; 1098 m; 889 m; ρ (SiMe_3) 842 s; 723 w.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm]: 0.32 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 1.25 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.39 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.52 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 7.40 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$]; 7.48 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$]; 7.69 [d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$]; 7.82 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$]; 7.88 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$]; 8.59 [d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Ar.}}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: -0.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 8.7 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 31.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 53.0 [As-C]; 96.1 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 119.1 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 119.4 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 120.2 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 123.3 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 123.6 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 124.3 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 138.2 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 139.2 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 145.9 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 148.5 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 148.7 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 151.1 [$\text{C}_{\text{Ar.}}$]; 213.3 [FeCO]; 214.7 [FeCO].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 7.9 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

CHN-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{AsClFeO}_2\text{Si}$ C gef.: 60.97 % (ber.: 61.15 %)
(M = 707.07 g/mol) H gef.: 6.83 % (ber.: 6.84 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **8b** in Form orangefarbener Plättchen wurden aus *n*-Pentan bei -30°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: $0.26 \cdot 0.18 \cdot 0.17 \text{ mm}^3$, $T = 100(2) \text{ K}$, Graphitmonochromator, triklin, Raumgruppe P_1 , Zelldimensionen: $a = 11.02200(10) \text{ \AA}$, $b = 11.2850(2) \text{ \AA}$, $c = 14.8930(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.9290(7)^\circ$, $\beta = 77.8490(7)^\circ$, $\gamma = 76.9570(6)^\circ$, $V = 1748.37(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.343 \text{ g/cm}^3$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.94^\circ \leq 2\theta \leq 27.48^\circ$, $-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 17$, Reflexe: 43827, davon symmetrieabhängig 7820 ($R_{\text{int}} = 0.030$), 403 Parameter, Absorptionskorrektur: semi-empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0286$, $wR2 = 0.0729$, für 6764 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) 0.0356, maximale / minimale Restelektronendichte: $0.556 / -0.375 \text{ e/\AA}^3$, Fehlordnung der *t*-Butylgruppe C(31), C(32) und C(33) in zwei Positionen im Verhältnis 75:25.

C. 4. 4. 12 Darstellung von $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ **8c**

Zu einer Lösung von 0.76 g (1.7 mmol) **4c** in 50 ml Et₂O wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von Li[(9-SiMe₃)Fl*] (0.61 g (1.7 mmol) (9-SiMe₃)(9-H)Fl* gelöst in 20 ml Et₂O und bei 0°C versetzt mit 1.10 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et₂O (1.7 mmol)) zuge tropft. Es wird für weitere 4 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -30°C belassen. Man erhält **8c** in Form orangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 0.46 g (0.6 mmol, 35%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2954 m; ν (CO) 2001 vs, 1954 vs; 1476 m; 1381 m; δ (SiMe₃) 1256 s; 926 m; ρ (SiMe₃) 855 s; 816 w; 722 w.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 0.35 [s, 9H, Si(CH₃)₃]; 1.22 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.38 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1.54 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 7.39 [dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 7.45 [dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 7.65 [d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 7.90 [d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 7.95 [d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar.}]; 8.52 [d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Ar.}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: -0.7 [Si(CH₃)₃]; 8.9 [C₅(CH₃)₅]; 31.87 [C(CH₃)₃]; 31.94 [C(CH₃)₃]; 35.0 [C(CH₃)₃]; 35.2 [C(CH₃)₃]; 45.9 [Sb-C]; 95.3 [C₅(CH₃)₅]; 118.4 [C_{Ar.}]; 119.3 [C_{Ar.}]; 120.2 [C_{Ar.}]; 122.7 [C_{Ar.}]; 123.2 [C_{Ar.}]; 123.9 [C_{Ar.}]; 137.6 [C_{Ar.}]; 138.7 [C_{Ar.}]; 146.1 [C_{Ar.}]; 148.4 [C_{Ar.}]; 148.7 [C_{Ar.}]; 151.4 [C_{Ar.}]; 211.8 [FeCO]; 212.3 [FeCO].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 6.3 [Si(CH₃)₃].

CHN-Analyse: C₃₆H₄₈ClFeO₂SbSi **C** gef.: 57.55 % (ber.: 57.35 %)
(M = 753.91 g/mol) **H** gef.: 6.28 % (ber.: 6.42 %)

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **8c** in Form orangefarbener Plättchen wurden aus *n*-Pentan bei -30°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.23 · 0.23 · 0.14 mm³, T = 100(2) K, Graphitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Zelldimensionen: a = 8.65900(10) Å, b = 15.3260(2) Å, c = 29.4120(5) Å, α = 90°, β = 90.5370(7)°, γ = 90°, V = 3903.03(10) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.371 g/cm³, Datensammlung nach der ω-Scan-Methode: 3.00° ≤ 2θ ≤ 27.50°, -11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -38 ≤ l ≤ 38, Reflexe: 61608, davon symmetrieabhängig 8888 (R_{int} = 0.265), 604 Parameter, Absorptionskorrektur: semiempirisch, ψ-Scans, Strukturlösung nach der Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0531, wR2 = 0.0793, für 5659 Reflexe mit I > 2σ(I), R1 (alle Daten) 0.1105, maximale / minimale Restelektronendichte: 0.779 / -1.305 e/Å³; Br(1) und H(6a)-H(36c) wurden isotrop verfeinert; Verhältnis Cl(1) : Br(1) 80:20.

C. 4. 4. 13 Darstellung von [Cp*(CO)₂FeP=Fl*] **9a**

Zu einer Lösung von 0.36 g (1.0 mmol) **4a** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von Li[(9-H)Fl*] (0.29 g (1.0 mmol) (9-H)₂Fl* gelöst in 10 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.64 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et₂O (1.0 mmol)) zugetropft. Es wird für 30 min gerührt und anschließend mit 1.19 ml einer 0.9 M Lösung von LDA in THF (1.0 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 min werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus 20 ml *n*-Pentan und 10 ml Et₂O aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -20°C belassen. Man erhält **9a** in Form eines rotbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 0.29 g (0.5 mmol, 51%).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2960 s; ν (CO) 1983 vs, 1943 vs; 1606 w; 1477 m; 1256 m; 1027 m; 817 m; 577 m.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm]: 1.41 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.44 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.55 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 7.39 [dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CH_{Ar}]; 7.42 [dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, CH_{Ar}]; 7.68 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, CH_{Ar}]; 7.70 [d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_{Ar}]; 8.56 [s, 1H, CH_{Ar}]; 8.62 [s, 1H, CH_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 9.0 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 31.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 31.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 98.5 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 118.7 [s, C_{Ar}]; 119.1 [s, C_{Ar}]; 122.3 [s, C_{Ar}]; 123.8 [s, C_{Ar}]; 124.7 [s, C_{Ar}]; 139.3 [s, C_{Ar}]; 148.4 [s, C_{Ar}]; 148.6 [s, C_{Ar}]; 182.0 [s, $\text{P}=\text{C}$]; 215.5 [s, FeCO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 510.3 [s, $\text{Fe-P}=\text{C}$].

CHN-Analyse:	$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{FeO}_2\text{P}$ (M = 554.49 g/mol)	C	gef.:	70.77 %	(ber.:	71.48 %)
			H	gef.:	7.38 %	(ber.:

C. 4. 4. 14 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}\{(\text{9-H})\text{FI}^*\}_2]$ **10b**

Zu einer Lösung von 0.40 g (1.0 mmol) **4b** in 20 ml THF wird bei -30°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(\text{9-H})\text{FI}^*]$ (0.28 g (1.0 mmol) $(\text{9-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 10 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.64 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.0 mmol)) zugetropft. Es wird für 30 min gerührt und anschließend mit 1.17 ml einer 0.9 M Lösung von LDA in THF (1.0 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 min werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Et_2O aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -20°C belassen. Der entstandene Feststoff wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält **10b** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 0.24 g (0.3 mmol, 27% gemessen an **4b**).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2954 s; 2863 m; ν (CO) 1987 vs, 1928 vs; 1609 m; 1477 m; 1360 w; 1258 m; 819 m; 582 m.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm]: 1.16 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 1.39 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 1.48 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 4.67 [s, 2H, As-CH]; 7.30-7.31 [m, 2H, CH_{Ar}]; 7.36-7.38 [m, 2H, CH_{Ar}]; 7.63-7.70 [m, 6H, CH_{Ar}]; 7.97 [s, 2H, CH_{Ar}].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]: 9.0 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 32.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 32.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 35.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 46.2 [As-C]; 96.0 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 119.3 [C_{Ar}]; 119.5 [C_{Ar}]; 123.0 [C_{Ar}]; 123.6 [C_{Ar}]; 123.6(6) [C_{Ar}]; 123.7(0) [C_{Ar}]; 138.6 [C_{Ar}]; 138.7 [C_{Ar}]; 148.4 [C_{Ar}]; 149.0 [C_{Ar}]; 150.0 [C_{Ar}]; 150.2 [C_{Ar}]; 217.8 [FeCO].

CHN-Analyse: $\text{C}_{54}\text{H}_{65}\text{AsFeO}_2$ C gef.: 71.78 % (ber.: 73.97 %)
 (M = 876.88 g/mol) H gef.: 7.50 % (ber.: 7.47 %)

Die Varianz des C-Wertes läßt sich mit der Bildung eines Carbides der Stöchiometrie " As_2C_3 " erklären.

C. 4. 4. 15 Darstellung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeSb}\{(9\text{-H})\text{FI}^*\}_2]$ **10c**

Zu einer Lösung von 0.51 g (1.2 mmol) **4c** in 20 ml THF wird bei -50°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-H})\text{FI}^*]$ (0.32 g (1.2 mmol) $(9\text{-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 15 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.72 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.2 mmol)) zugetropft. Es wird für 30 min gerührt und anschließend mit 1.33 ml einer 0.9 M Lösung von LDA in THF (1.2 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 min werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Et_2O aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -20°C belassen. Der entstandene Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält **10c** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 0.33 g (0.4 mmol, 31% gemessen an **4c**).

Alternativsynthese:

Zu einer Lösung von 0.58 g (1.3 mmol) **4c** in 30 ml THF wird bei -50°C langsam eine frisch bereitete Lösung von $\text{Li}[(9\text{-H})\text{FI}^*]$ (0.37 g (1.3 mmol) $(9\text{-H})_2\text{FI}^*$ gelöst in 15 ml THF bei 0°C versetzt mit 0.82 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et_2O (1.3 mmol)) zugetropft. Es wird für

30 min gerührt und anschließend mit 1.52 ml einer 0.9 M Lösung von LDA in THF (1.3 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 min werden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml Et₂O aufgenommen, filtriert und mit weiteren 0.37 g (1.3 mmol) (9-H)₂FI* gelöst in 10 ml Et₂O versetzt. Der entstandene Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.58 g (0.6 mmol, 48% gemessen an **4c**).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2959 s; 2866 m; ν (CO) 1978 vs, 1925 vs; 1609 m; 1478 m; 1362 w; 1259 m; 818 m; 585 m.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 1.15 [s, 15H, C₅(CH₃)₅]; 1.41 [s, 18H, C(CH₃)₃]; 1.44 [s, 18H, C(CH₃)₃]; 4.89 [s, 2H, Sb-CH]; 7.30-7.34 [m, 4H, CH_{Ar.}]; 7.73-7.75 [m, 6H, CH_{Ar.}]; 7.84 [s, 2H, CH_{Ar.}].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm]: 9.2 [C₅(CH₃)₅]; 32.0 [C(CH₃)₃]; 32.1 [C(CH₃)₃]; 35.11 [C(CH₃)₃]; 35.13 [C(CH₃)₃]; 39.2 [Sb-C]; 95.4 [C₅(CH₃)₅]; 119.6 [C_{Ar.}]; 122.1 [C_{Ar.}]; 122.7 [C_{Ar.}]; 122.9 [C_{Ar.}]; 123.1 [C_{Ar.}]; 137.4 [C_{Ar.}]; 137.6 [C_{Ar.}]; 148.7 [C_{Ar.}]; 148.9 [C_{Ar.}]; 150.0 [C_{Ar.}]; 150.4 [C_{Ar.}]; 216.8 [FeCO].

CHN-Analyse: C₅₄H₆₅FeO₂Sb **C** gef.: 66.07 % (ber.: 70.22 %)
(M = 923.71 g/mol) **H** gef.: 7.29 % (ber.: 7.09 %)

Die Varianz des C-Wertes läßt sich mit der Bildung eines Carbides der Stöchiometrie "SbC₃" erklären.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **10c** in Form orangefarbener Nadeln wurden aus Benzol-d₆ bei 20°C gezüchtet, Abmessungen des Einkristalls: 0.13 · 0.10 · 0.10 mm³, T = 100(2) K, Graphitmonochromator, triklin, Raumgruppe P₁, Zelldimensionen: a = 10.34100(10) Å, b = 15.21400(10) Å, c = 16.2210(2) Å, α = 89.8230(5)°, β = 73.7590(4)°, γ = 72.1330(5)°, V = 2322.43(4) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.321 g/cm³, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: 2.94° ≤ 2 θ ≤ 30.00°, 0 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 22, Reflexe: 95916, davon symmetrieabhängig 13551 (R_{int} = 0.043), 540 Parameter, Absorptionskorrektur: semi-empirisch, ψ -Scans, Strukturlösung nach der

Direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0334$, $wR2 = 0.0830$, für 12003 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1$ (alle Daten) 0.0400, maximale / minimale Restelektronendichte: $4.097 / -0.462 \text{ e/\AA}^3$.

C. 5 Literatur

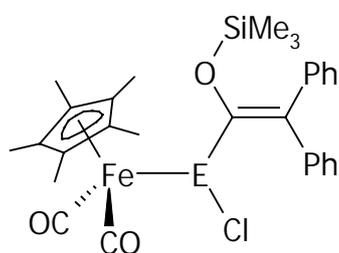
- [1] A. G. BROOK, F. ABDESAKEN, B. GUTEKUNST, G. GUTEKUNST, R. K. KALLURY, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [2] R. WEST, M. J. FINK, J. MICHL, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [3] K. B. DILLON, F. MATHEY, J. F. NIXON, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [4] W. W. SCHOELLER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 334.
- [5] A. MERIEM, J.-P. MAJORAL, M. REVEL, J. NAVECH, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1975.
- [6] S. BAUER, A. MARINETTI, L. RICARD, F. MATHEY, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1188.
- [7] R. DE VAUMAS, A. MARINETTI, F. MATHEY, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 411.
- [8] T. C. KLEBACH, R. LOURENS, F. BICKELHAUPT, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886.
- [9] A. H. COWLEY, C. M. NUNN, M. PAKULSKI, *Polyhedron* **1989**, 8, 2087.
- [10] R. APPEL, A. WESTERHAUS, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 578.
- [11] (a) R. APPEL, A. WESTERHAUS, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159; (b) R. APPEL, G. MAIER, H. P. REISENAUER, A. WESTERHAUS, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 215.
- [12] K. ISSLEIB, H. SCHMIDT, C. WIRKNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 85.
- [13] M. J. HOPKINSON, H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [14] H. ESHTIAGH-HOSSENI, H. W. KROTO, J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- [15] T. C. KLEBACH, H. VAN DONGEN, F. BICKELHAUPT, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 423.
- [16] H. ESHTIAGH-HOSSENI, H. W. KROTO, J. F. NIXON, O. OHASHI, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, C1.
- [17] (a) A. B. BURG, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3734; (b) A. B. BURG, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2573.
- [18] J. GROBE, D. LE VAN, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 716.
- [19] M. BINNEWIES, J. GROBE, D. LE VAN, *Phosphorous and Sulfur* **1985**, 21, 349.
- [20] (a) A. J. ASHE III, S. AL-AHMAD, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 325; (b) A. J. ASHE III, *Top. Current Chem.* **1982**, 105, 125; (c) A. J. ASHE III, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 153.
- [21] T. A. VAN DER KNAAP, F. BICKELHAUPT, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 915.
- [22] G. MÄRKL, K. M. RAAB, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1077.

- [23] (a) E. P. O. FUCHS, H. HEYDT, M. REGITZ, *Euchem Conference, Psiblocs*, Paris-Palaiseau, **1988**; (b) E. P. O. FUCHS, H. HEYDT, M. REGITZ, W. W. SCHOELLER, T. BUSCH, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5111.
- [24] E. P. O. FUCHS, B. BREIT, H. HEYDT, W. W. SCHOELLER, T. BUSCH, C. KRÜGER, P. BETZ, M. REGITZ, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2843.
- [25] E. P. O. FUCHS, F. KREBS, H. HEYDT, M. REGITZ, *Tetrahedron* **1994**, 50, 759.
- [26] E. P. O. FUCHS, B. BREIT, U. BERGSTRÄBER, J. HOFFMANN, H. HEYDT, M. REGITZ, *Synthesis* **1991**, 1099.
- [27] M. A. HOFMANN, U. BERGSTRÄBER, G. J. REIB, L. NYULÁSZI, M. REGITZ, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1318.
- [28] W. EISFELD, M. SLANY, U. BERGSTRÄBER, M. REGITZ, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1527.
- [29] A. DECKEN, C. J. CARMALT, J. A. C. CLYBURN, A. H. COWLEY, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3741.
- [30] K. TOYOTA, S. KAWASAKI, A. NAKAMURA, M. YOSHIFUJI, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 430.
- [31] M. YOSHIFUJI, H. TAKAHASHI, K. SHIMURA, K. TOYOTA, K. HIROTSU, K. OKADA, *Heteroatom Chem.* **1997**, 8, 375.
- [32] (a) H. SCHUMANN, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1990**; (b) U. SONNENBERG, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1991**.
- [33] L. WEBER, U. SONNENBERG, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 725.
- [34] L. WEBER, K. REIZIG, R. BOESE, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1193.
- [35] L. WEBER, G. MEINE, R. BOESE, D. BUNGARDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 73.
- [36] L. WEBER, C. A. MAST, M. H. SCHEFFER, H. SCHUMANN, S. UTHMANN, R. BOESE, D. BLÄSER, H.-G. STAMMLER, A. STAMMLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 421.
- [37] Y. EHLEITER, G. WOLMERSHÄUSER, H. SITZMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 923.
- [38] W. FRANK, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 331.
- [39] R. A. BARTLETT, A. COWLEY, P. JUTZI, M. M. OLMSTEAD, H.-G. STAMMLER, *Organometallics* **1992**, 11, 2837.
- [40] A. RÜHLICKE, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1994**.
- [41] F. A. KAPLAN, B. W. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 518.
- [42] L. A. CARPINO, A. C. WU, *PCT Int. Appl.* **1991**, 121.
- [43] Universität Bielefeld, Hausvorschrift.
- [44] D. CATHELIN, D. ASTRUC, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C52.
- [45] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (Ost) **1988**.

D Zusammenfassung

Die Chemie niederkoordinierter Verbindungen der schweren Elemente der Gruppe 15 hat in den vergangenen Jahren eine rasante Entwicklung genommen. Während vom Phosphor schon viele Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt sind, ist die Anzahl der Arsaalkene bzw. Arsaalkine auf einen Bruchteil beschränkt. Vom Antimon gar sind nur eine Hand voll strukturell charakterisierter Beispiele existent. Dieser Trend läßt sich durch die zurückgehende Fähigkeit, mit p-Elektronen an Mehrfachbindungen teilzuhaben, begründen. Daher ist es von hohem Interesse, weitere Synthesen der höheren Homologen des Phosphors zu realisieren, um so ein größeres Verständnis über die Unterschiede in der Organoelementchemie innerhalb der Gruppe-15 zu erhalten.

Ein Zugang zu Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -koordinierten Pnicogenatomen kann unter anderem durch Umlagerungsreaktionen von Carbenen erreicht werden. Diese Carbenzentren lassen sich durch Distickstoff-Extrusion aus Diazoalkanen generieren. Zu diesem Zweck wurden die Ferrio(alkenyl)chloropnicogene **1a-c** dargestellt, die als Ausgangsverbindungen für die Ferrio(alkenyl)(diazookyl)pnicoene **2b,c** fungieren können.



1a-c

a: E = P, **b:** E = As, **c:** E = Sb

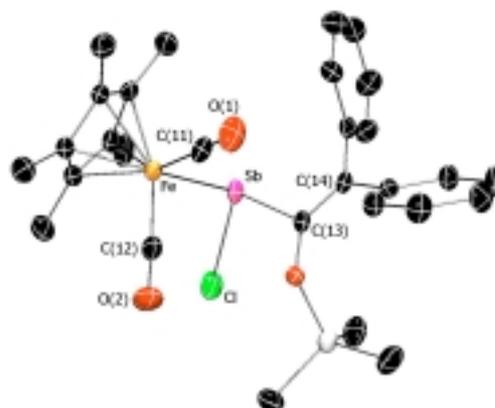


Abbildung 23: Ferrio(alkenyl)chloropnicogene **1a-c** und Molekülstruktur von **1c** im Kristall

Während die Darstellung von **2a** aus sterischen Gründen unterbleibt, können **2b,c** durch Umsetzung von **1b,c** mit Lithium(trimethylsilyl)diazomethanid erzielt werden. Generell läßt sich Distickstoff auf drei möglichen Wegen aus Diazoalkanen entfernen. Einerseits kann thermische Behandlung dazu führen, daß N_2 eliminiert wird, andererseits läßt sich dieses auch durch Bestrahlen mit UV-Licht erreichen. Als dritte Möglichkeit wird Kupfer(II)-Salzen

eine katalytische Aktivität bei dieser Reaktion zugeschrieben. Keine dieser Methoden führt jedoch zu definierten Umsetzungen bzw. zu den entsprechenden Umlagerungsprodukten.

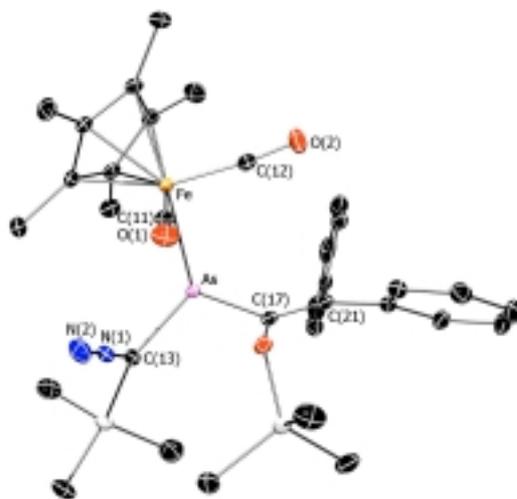
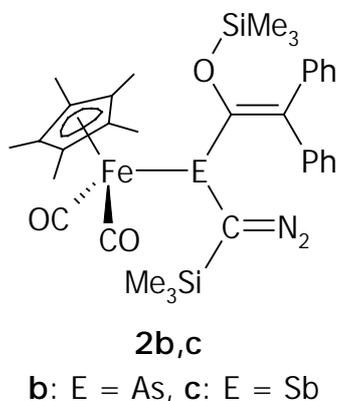


Abbildung 24: Ferrio(alkenyl)(dialkyl)pnictogene **2b,c** und Molekülstruktur von **2b** im Kristall

Dialkylalkane sind vielseitige Synthesebausteine in der präparativen organischen Chemie. Unter anderem dienen sie als 1,3-Dipole in [3+2]-Cycloadditionen. Durch Umsetzungen mit elektronenarmen Dreifachbindungen können verschiedenste Derivate des Pyrazols erreicht werden. So wurden **2b,c** mit Acetylendicarbonsäuredialkylestern zur Reaktion gebracht, wobei sich **2b** als inert gegenüber einer Cyclisierung erwies. Es lassen sich aber die entsprechenden Vertreter **3d,e** des Antimons erhalten.

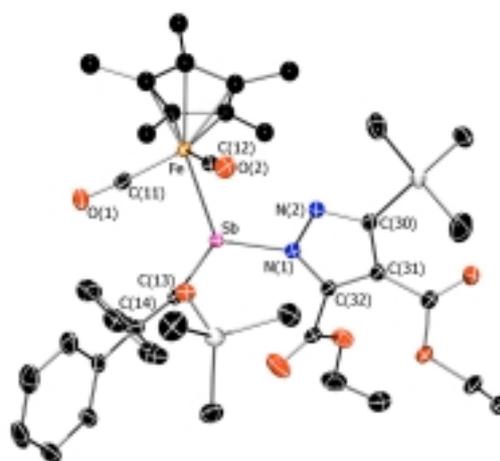
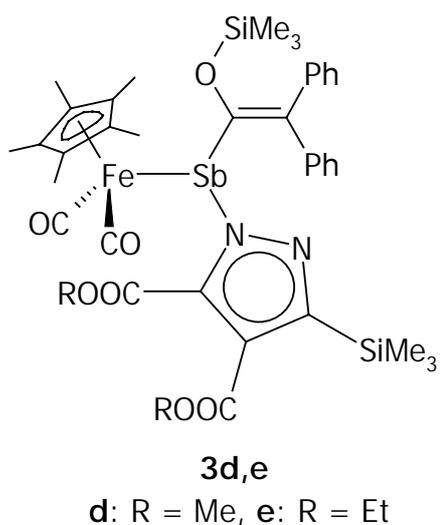
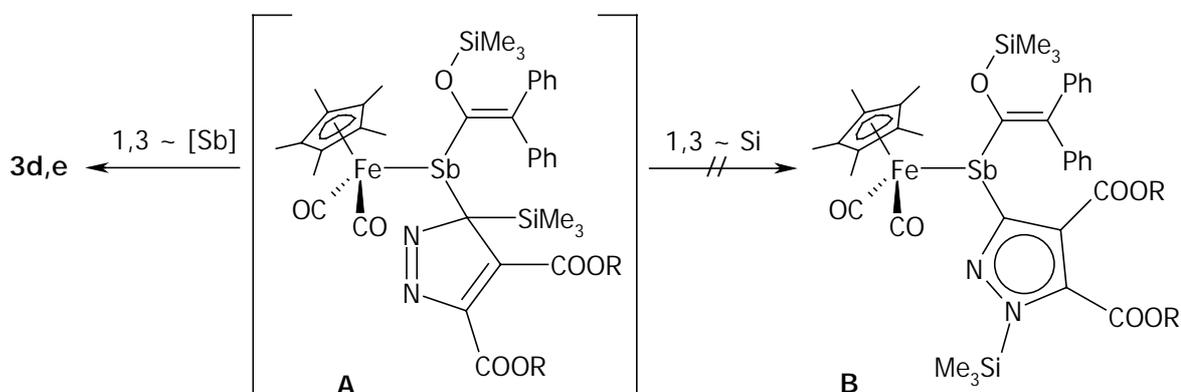


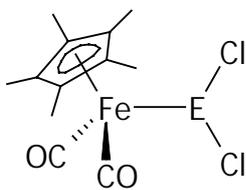
Abbildung 25: Ferrio(alkenyl)(*N*-pyrazolyl)pnictogene **3d,e** und Molekülstruktur von **3e** im Kristall

Die Bildung von **3d,e** durchläuft dabei einen hochinteressanten Mechanismus ausgehend vom Primäraddukt **A**. Nicht die Silylgruppe am ehemaligen Diazoalkyl-Kohlenstoff geht wie zu erwarten wäre die 1,3-Wanderung ein, sondern das gesamte Stibanyl-Fragment lagert unter Aromatisierung des Fünfringes um. Ein mögliches *N*-Silyl-Pyrazol **B** wird nicht erhalten.



Schema 81: Umlagerungsreaktion zu **3d,e**

Aufgrund der Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor besteht eine hohe Ähnlichkeit in der Chemie dieser beiden Elemente. Diese setzt sich in der Darstellung ihrer niederkoordinierten Vertreter fort. So läßt sich die Hauptzugangsquelle zu Alkenen, die 1,2-Eliminierungsreaktion, auch auf Phosphaalkene übertragen. Mittlerweile konnten auf jenem Wege auch entsprechende Vertreter des Arsens erhalten werden. Als geeignete Ausgangsverbindungen hierfür konnten die Ferriopnicogendichloride **4b,c** analog zum bereits bekannten **4a** synthetisiert werden.



4a-c

a: E = P, **b:** E = As, **c:** E = Sb

Abbildung 26: Ferriodichloropnicogene **4a-c**

E=C-Doppelbindungen (E = P, As, Sb) sind an sich thermodynamisch nicht stabil. Sie können aber sowohl thermodynamisch, beispielsweise durch Konjugation, als auch kinetisch mittels

sterisch anspruchsvoller Substituenten stabilisiert werden. Eine Kombination dieser beiden Prinzipien kann mit der Darstellung sperrig substituierter Fulvene erzielt werden. So ist der Alken-Kohlenstoff Bestandteil eines konjugierten aromatischen Systems, und durch die großen organischen Reste lassen sich typische Folgereaktionen unterbinden.

So wurden auf dem Weg zu den Heterofulvenen die Ferrio(tetramethylcyclopentadienyl)-pnicogenchloride **5a-c** aus **4a-c** und Lithiumtetramethylcyclopentadienid hergestellt.

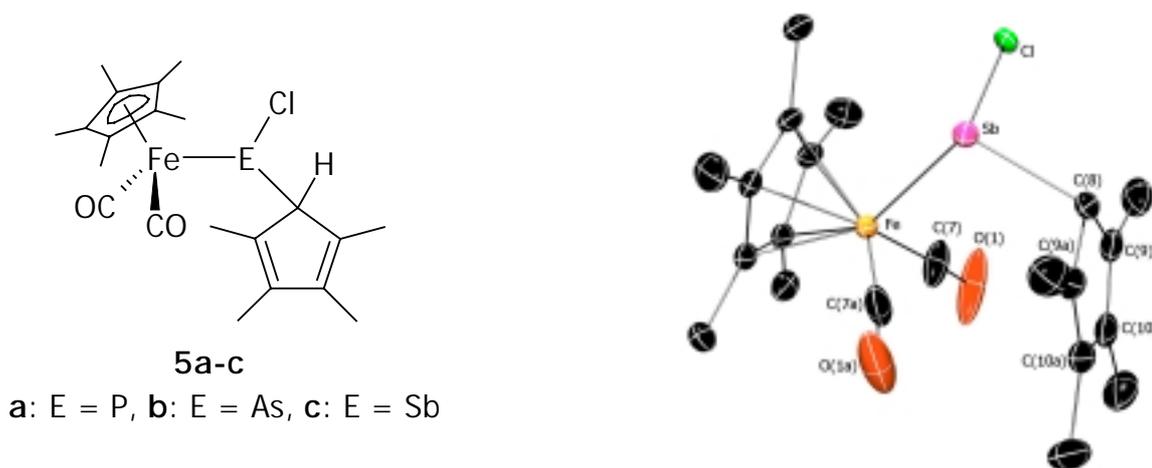


Abbildung 27: Ferrio(cyclopentadienyl)chlorpnicogene **5a-c** und Molekülstruktur von **5c** im Kristall

Eine kontrollierte Eliminierung zu den Tetramethylheteropentafulvenen **6a-c** ist jedoch nicht möglich. Lediglich das instabile Phosphaalken **6a** konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ($\delta = 550.1$ ppm) als Intermediat nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. So führten die Versuche, **6a-c** zu isolieren letztlich nur zu Zersetzungsprodukten.

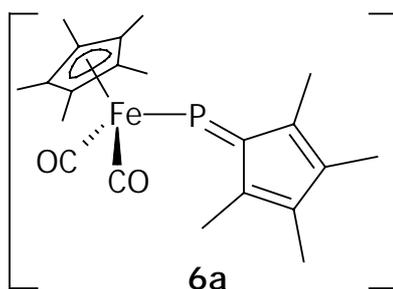


Abbildung 28: Instabiles Tetramethylphosphapentafulven **6a**

Es ist also offensichtlich, daß die thermodynamische und kinetische Stabilität in diesem Fall nicht ausreichend ist. Eine verstärkte thermodynamische Stabilisierung läßt sich durch

Ringannellierung, eine entsprechend erhöhte kinetische Inertheit mit Hilfe sperrigerer Substituenten erreichen. Ein Grundkörper der beiden Zielen entspricht, stellt das 2,7-Di*tert*butylfluoren dar. So werden durch Umsetzung von **4a-c** mit Lithium(di*tert*butyl)fluorenid die Ferrio(flourenyl)pnicogenchloride **7a-c** generiert.

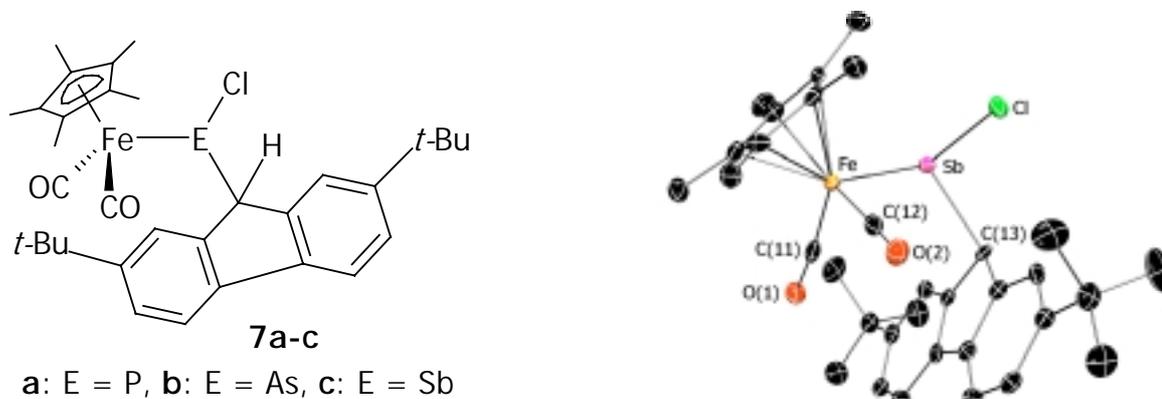


Abbildung 29: Ferrio(flourenyl)pnicogenchloride **7a-c** und Molekülstruktur von **7c** im Kristall

Heteroalken-Synthesen über 1,2-Eliminierungsreaktionen sind nicht nur auf Dehydrohalogenierungen beschränkt, sondern können auch über Dehalosilylierungen realisiert werden. Um herauszufinden, ob dieser Reaktionstypus zur Darstellung von Heterofulvenen verwendet werden kann, wurden die Ferrio(trimethylsilyl-flourenyl)pnicogendichloride **8a-c** aus **4a-c** und Lithium(trimethylsilyl)(di*tert*butyl)fluorenid präpariert.

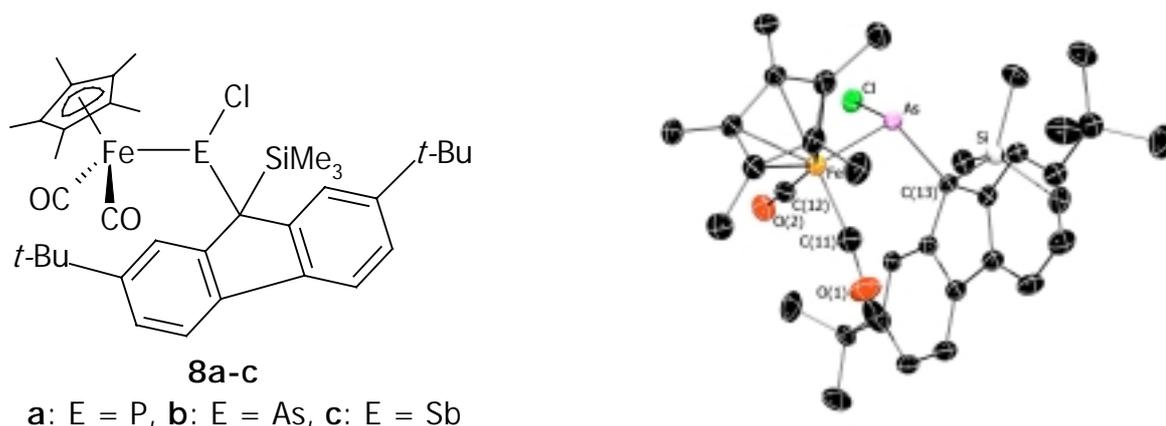
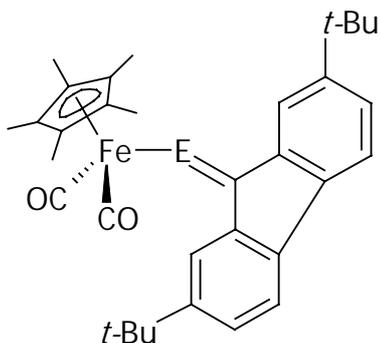


Abbildung 30: Ferrio(silyl-flourenyl)pnicogenchloride **8a-c** und Molekülstruktur von **8b** im Kristall

8a-c stellten sich als ungeeignet für die Synthese von E=C-Systemen heraus. Weder eine kontrollierte thermische Eliminierung noch eine durch Hexamethyl-phosphorsäuretriamid

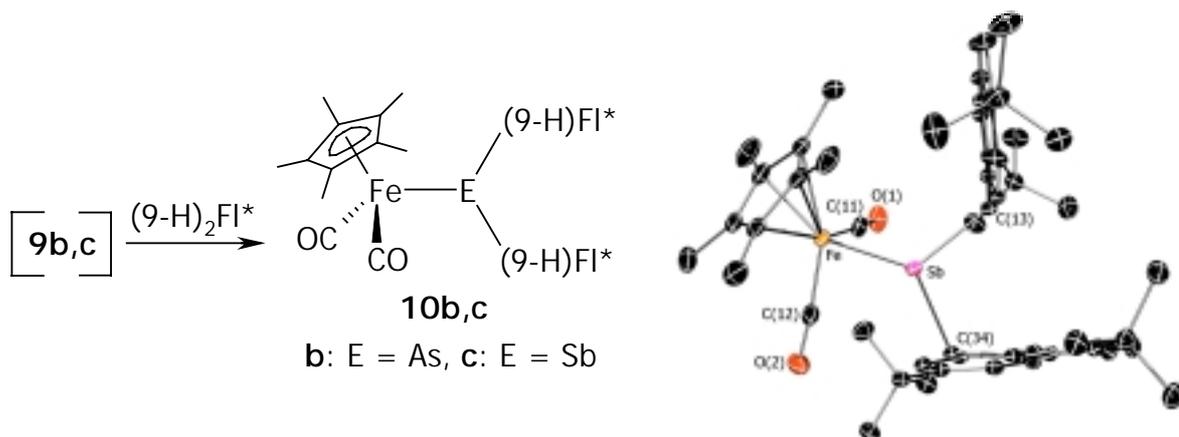
katalytisch aktivierte Dehalosilylierung hatte die ungesättigten Vertreter zur Folge. Letztlich konnten die Metallheteropentafulvene **9a-c** durch Dehydrochlorierung mit Hilfe von Lithiumdiisopropylamid aus **7a-c** erhalten werden. Während das Metallophosphaalken **9a** eindeutig charakterisiert werden kann, weisen die Arsa- und Stibaalkene **9b,c** eine derart hohe Reaktivität auf, daß sie sich ausschließlich in Form ihrer Folgeprodukte **10b,c** isolieren lassen.

**9a-c**

a: E = P, **b:** E = As, **c:** E = Sb

Abbildung 31: Ferriopnicogenyl(dibenzo)fulvene **9a-c**

Die Bisfluorenylpnicogene **10b,c** entstehen dabei aus dem Metalloarsaalken **9b** bzw. Metallostibaalken **9c** und 2,7-Di-*tert*-butylfluoren, das als Nebenprodukt bei der zwischenzeitlichen Synthese von **7b,c** anfällt.

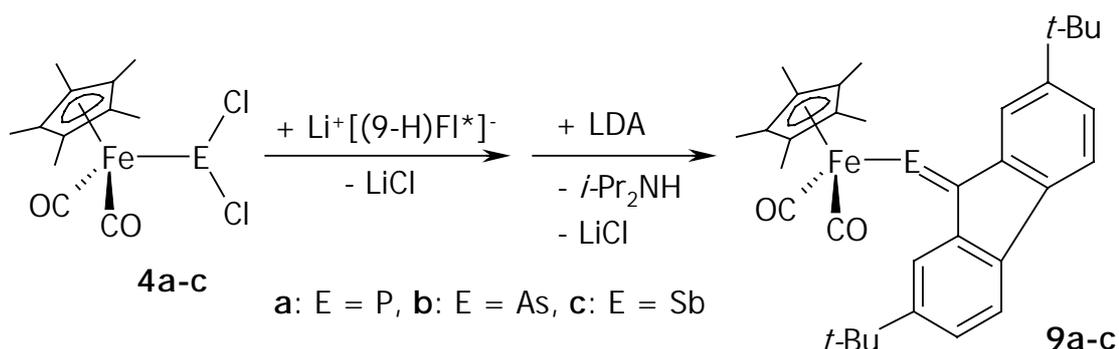
**10b,c**

b: E = As, **c:** E = Sb

Abbildung 32: Ferrio-bis(fluorenyl)pnicogene **10b,c** und Molekülstruktur von **10c** im Kristall

In dieser Arbeit konnten am Beispiel der η^1 -Phospha-, η^1 -Arsa- und η^1 -Stibaallyleisenkomplexe **1a-c** weitere Erkenntnisse zum unterschiedlichen Verhalten in der Organoelementchemie der Gruppe-15 gewonnen werden. Sowohl sterische Einflüsse (**1b** läßt sich mühelos zu **2b** umsetzen, während **1a** inert gegen das Lithiumorganyl **IL** ist; bzw. **2c** geht im Gegensatz zu **2b** bereitwillig 1,3-dipolare Cycloadditionen ein), als auch elektronische Faktoren (**2c** reagiert spontan mit Me/Et-OOC \equiv CCOO-Me/Et zum [3+2]-Cycloaddukt **3d,e**, es wird jedoch keine Umsetzung mit Me/H-C \equiv CCOO-Me/Et beobachtet) konnten in diesem Gebiet weiter ausgeleuchtet werden.

Der zweite Hauptaspekt dieser Arbeit bezieht sich auf eine neue Syntheseroute zu Metallophospha-, Metalloarsa- und Metallostibaalkenen. Ausgehend von den Ferriopnicogendichloriden **4a-c** konnten viele neuartige Metallkomplex-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane synthetisiert und eindeutig charakterisiert werden. Hierbei zeigten sich einige sowohl strukturelle als auch spektroskopische Gemeinsamkeiten. Der entscheidende Gesichtspunkt ist, daß sich die dargestellten Chloropnicogene **5a-c**, **7a-c** und **8a-c** als geeignete Verbindungen für eine anschließende 1,2-Dehydrochlorierung bzw. Dehalosilylierung erweisen. Während die kinetische Stabilisierung in **5a-c** unzureichend ist, um die entsprechenden Heterofulvene **6a-c** zu realisieren, weisen sich die ringannellierten Systeme **7a-c** als hervorragende Ausgangspunkte zur Darstellung niederkoordinierter Organo-Gruppe-15-Einheiten aus. So konnten auf diesem Weg erstmalig Metallophospha-, Metalloarsa- und Metallostibaalkene **9a-c** des Heteropentafulven-Typs dargestellt werden. Allein **9a** läßt sich isolieren. Von **9b,c** hingegen werden lediglich die Folgeprodukte **10b,c** identifiziert.



Schema 82: Darstellung der neuartigen Metallophospha-, Metalloarsa- und Metallostibaalkene **9a-c**

So konnte eine Syntheseroute, die bislang organisch substituierten Vertretern vorbehalten war, auch für die metallorganischen Exemplare etabliert werden.

E Anhang

Röntgenstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten von

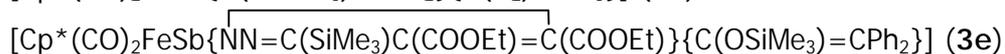
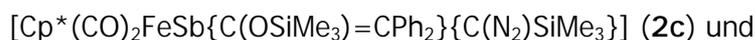
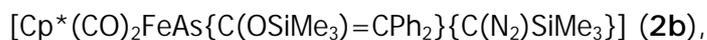


sind publiziert in:

'Synthesis, structure and reactivity of highly functionalized η^1 -stibaallyliron complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-Sb}(\text{Cl})\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CPhR}]$ (R = Ph, Me, *c*-C₆H₁₁)',

L. WEBER, L. PUMPENMEIER, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4379.

Die Kristallstrukturdaten von



sind publiziert in :

'Synthesis, structure and reactivity of highly functionalized arsanyl- and stibanyl-diazomethanes',

L. WEBER, L. PUMPENMEIER, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, P. LÖNNECKE, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 81.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten der Verbindungen

[Cp*(CO)₂FeAs(Cl)(C₅Me₄H)] (**5b**),
[Cp*(CO)₂FeSb(Cl)(C₅Me₄H)] (**5c**),
{Cp*(CO)₂FeSb(Cl)[(9-H)Fl*]} (**7c**),
{Cp*(CO)₂FeAs(Cl)[(9-SiMe₃)Fl*]} (**8b**),
{Cp*(CO)₂FeSb(Cl)[(9-SiMe₃)Fl*]} (**8c**) und
[Cp*(CO)₂FeSb{(9-H)Fl*}₂] (**10c**)

sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter unter folgender Adresse angefordert werden:

H.-G. Stammler
Universität Bielefeld
Fak. f. Chemie, AC III
Universitätsstraße 25
33615 Bielefeld
Tel.: 0521-1066165
Fax: 0521-1066026

Kristallstrukturdaten von
[Cp* (CO)₂FeAs(Cl)(C₅Me₄H)] (**5b**)

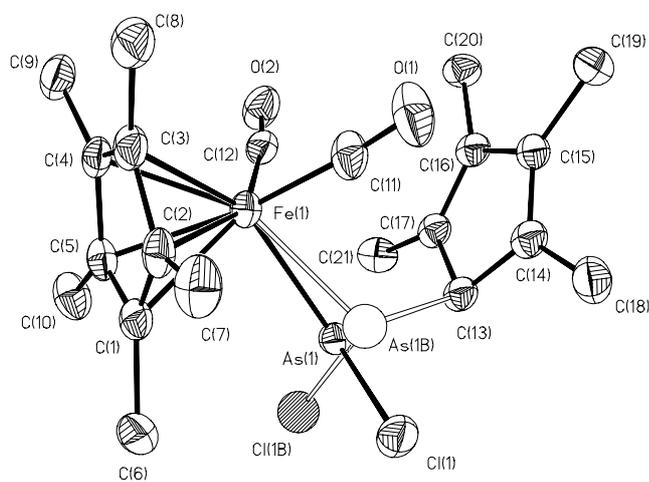
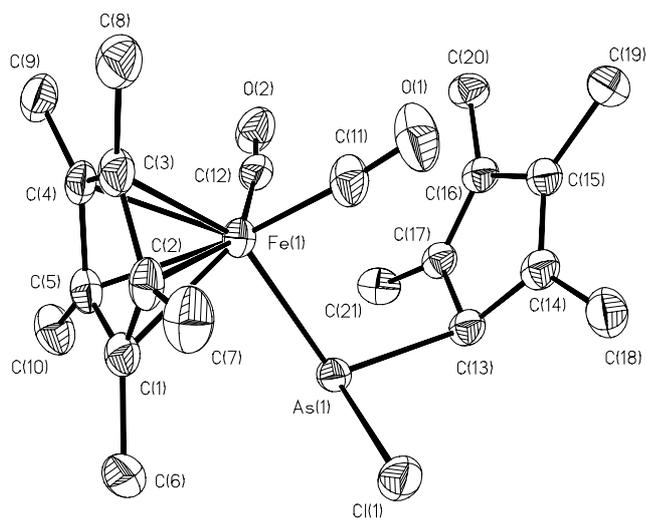


Tabelle 37: Crystal data and structure refinement for **5b**.

Identification code	pump10b	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₈ As Cl Fe O ₂	
Formula weight	478.65	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 8.5320(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.3380(3) Å	beta = 102.9860(12) deg.
	c = 19.0760(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2115.33(8) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.503 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.404 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.28 x 0.04 mm ³ , orange irregular	
Theta range for data collection	3.05 to 27.49 deg.	
Index ranges	-11 <= h <= 11, -17 <= k <= 17, -24 <= l <= 24	
Reflections collected / unique	59514 / 4850 [R(int) = 0.064]	
Completeness to theta = 27.49	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.5325	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4850 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0693 [4384]	
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0716	
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.383 e.Å ⁻³	
remarks	The crystals were twined by pseudo-merohedry (BASF: 0.43757). Disorder of As1 and Cl1 on two positions with a 94:6 distribution.	

Tabelle 38: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump10b.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	2687(1)	9196(1)	1263(1)	23(1)
As(1B)	1858(8)	8851(4)	1195(3)	26(2)
Fe(1)	3145(1)	7960(1)	2175(1)	23(1)
Cl(1)	40(1)	9564(1)	1062(1)	37(1)
Cl(1B)	3408(16)	10239(9)	1291(7)	41(3)
O(1)	888(3)	6470(2)	1428(1)	48(1)
O(2)	6114(3)	7286(2)	1829(1)	39(1)
C(1)	2636(4)	9100(2)	2887(1)	28(1)
C(2)	1736(3)	8217(2)	2933(1)	28(1)
C(3)	2863(4)	7410(2)	3176(1)	29(1)
C(4)	4435(4)	7793(2)	3254(1)	27(1)
C(5)	4300(4)	8844(2)	3063(1)	27(1)
C(6)	1970(4)	10139(2)	2764(2)	38(1)
C(7)	-59(4)	8142(3)	2830(2)	40(1)
C(8)	2451(4)	6361(2)	3356(2)	39(1)
C(9)	5974(4)	7230(2)	3543(2)	37(1)
C(10)	5669(4)	9565(2)	3103(2)	38(1)
C(11)	1789(4)	7073(2)	1679(1)	32(1)
C(12)	4894(4)	7559(2)	1915(1)	27(1)
C(13)	2606(3)	8581(2)	281(1)	27(1)
C(14)	1536(4)	7702(2)	51(1)	28(1)
C(15)	2472(3)	6897(2)	6(1)	26(1)
C(16)	4169(3)	7193(2)	177(1)	26(1)
C(17)	4271(3)	8192(2)	316(1)	26(1)
C(18)	-281(4)	7736(2)	-129(2)	38(1)
C(19)	1930(4)	5833(2)	-189(2)	34(1)
C(20)	5518(4)	6463(2)	193(2)	31(1)
C(21)	5767(4)	8823(2)	496(2)	33(1)

Kristallstrukturdaten von
[Cp* (CO)₂FeSb(Cl)(C₅Me₄H)] (5c)

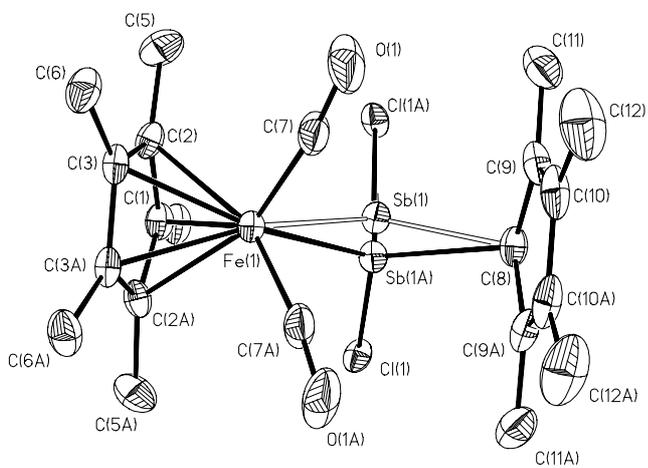
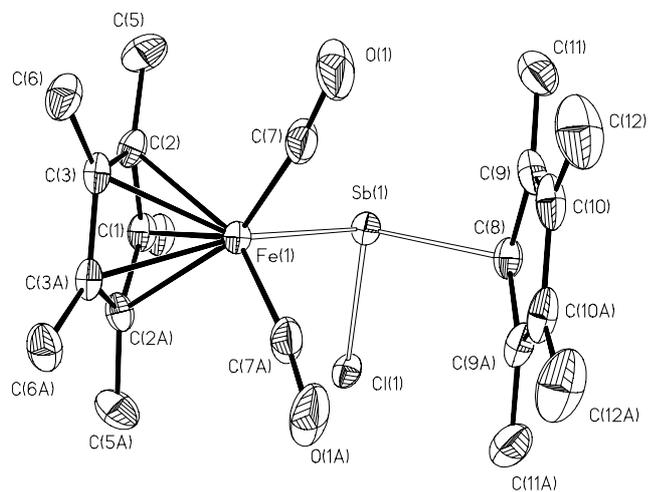


Tabelle 39: Crystal data and structure refinement for 5c.

Identification code	pump09
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₈ Cl Fe O ₂ Sb
Formula weight	525.48
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P n m a
Unit cell dimensions	a = 9.5910(13) Å alpha = 90 deg. b = 15.1550(13) Å beta = 90 deg. c = 15.256(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2217.5(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.574 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.004 mm ⁻¹
F(000)	1056
Crystal size, colour and habit	0.28 x 0.15 x 0.04 mm ³ , orange needle
Theta range for data collection	3.41 to 27.50 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -19<=k<=19, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	49430 / 2647 [R(int) = 0.0717]
Completeness to theta = 27.50	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.635751
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2647 / 0 / 137
Goodness-of-fit on F ²	1.108
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0675 [1989]
R indices (all data)	R1 = 0.0588, wR2 = 0.0794
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.499 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of Sb1 and Cl1 on the mirror plane (50:50).

Tabelle 40: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump09.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	6431(1)	2304(1)	4458(1)	19(1)
Cl(1)	5775(1)	3735(1)	3834(1)	23(1)
Fe(1)	9025(1)	2500	4638(1)	17(1)
O(1)	9003(3)	1029(2)	5839(2)	85(1)
C(1)	9178(4)	2500	3238(2)	22(1)
C(2)	9829(3)	1735(2)	3598(2)	23(1)
C(3)	10935(3)	2030(2)	4166(2)	22(1)
C(4)	8115(5)	2500	2518(3)	29(1)
C(5)	9510(4)	802(2)	3364(2)	36(1)
C(6)	11966(3)	1446(2)	4620(2)	29(1)
C(7)	8927(4)	1630(2)	5389(2)	39(1)
C(8)	5407(4)	2500	5747(3)	23(1)
C(9)	5872(3)	1721(2)	6265(2)	28(1)
C(10)	6594(3)	2018(2)	6963(2)	32(1)
C(11)	5527(4)	787(2)	6033(2)	39(1)
C(12)	7314(4)	1476(3)	7659(2)	53(1)

Kristallstrukturdaten von
[Cp* (CO)₂FeSb(Cl)(C₅Me₄H)] (5c)

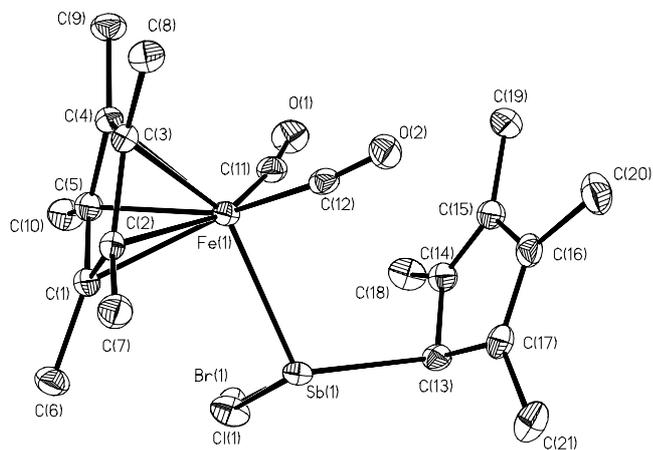


Tabelle 41: Crystal data and structure refinement for **5c**.

Identification code	pump13
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₈ Br _{0.15} Cl _{0.85} Fe O ₂ Sb
Formula weight	532.15
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 9.1490(5) Å alpha = 73.291(7) deg. b = 9.7100(9) Å beta = 87.612(6) deg. c = 13.5320(8) Å gamma = 69.753(6) deg.
Volume	1078.00(13) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.639 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.321 mm ⁻¹
F(000)	533
Crystal size, colour and habit	0.08 x 0.1 x 0.1 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	3.15 to 27.50 deg.
Index ranges	-11 <= h <= 11, -12 <= k <= 12, -17 <= l <= 16
Reflections collected / unique	42539 / 4940 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 27.50	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.635106
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4940 / 0 / 254
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0437 [4458]
R indices (all data)	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0452
Largest diff. peak and hole	1.235 and -0.405 e.Å ⁻³
remarks	Cl1 and Br1 shares the same site with a 85:15 distribution.

Tabelle 42: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump13.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	3515(1)	8284(1)	3821(1)	16(1)
Fe(1)	2228(1)	8206(1)	2219(1)	14(1)
Cl(1)	6342(7)	7276(6)	3560(4)	27(1)
Br(1)	6347(16)	7327(13)	3496(11)	28(2)
O(1)	3500(2)	10202(2)	659(1)	28(1)
O(2)	-758(2)	10423(2)	2500(1)	21(1)
C(1)	3268(2)	5723(2)	2757(1)	18(1)
C(2)	1612(2)	6213(2)	2850(1)	16(1)
C(3)	862(2)	7051(2)	1819(1)	17(1)
C(4)	2062(2)	7103(2)	1113(1)	18(1)
C(5)	3557(2)	6304(2)	1696(2)	20(1)
C(6)	4457(2)	4598(2)	3613(2)	23(1)
C(7)	845(2)	5772(2)	3836(2)	20(1)
C(8)	-865(2)	7672(2)	1527(2)	21(1)
C(9)	1820(2)	7772(2)	-48(2)	23(1)
C(10)	5138(2)	6000(3)	1251(2)	27(1)
C(11)	3015(2)	9473(2)	1325(2)	20(1)
C(12)	473(2)	9601(2)	2418(1)	16(1)
C(13)	3458(2)	10679(2)	3665(2)	18(1)
C(14)	3546(2)	11563(2)	2581(2)	20(1)
C(15)	2075(2)	12545(2)	2211(2)	21(1)
C(16)	997(2)	12441(2)	3045(2)	21(1)
C(17)	1817(2)	11389(2)	3931(2)	20(1)
C(18)	5059(3)	11397(3)	2055(2)	29(1)
C(19)	1561(3)	13568(2)	1119(2)	28(1)
C(20)	-720(2)	13391(2)	2917(2)	29(1)
C(21)	1302(3)	11012(3)	5015(2)	27(1)

Kristallstrukturdaten von
{Cp*(CO)₂FeSb(Cl)[(9-H)Fl*]} (7c)

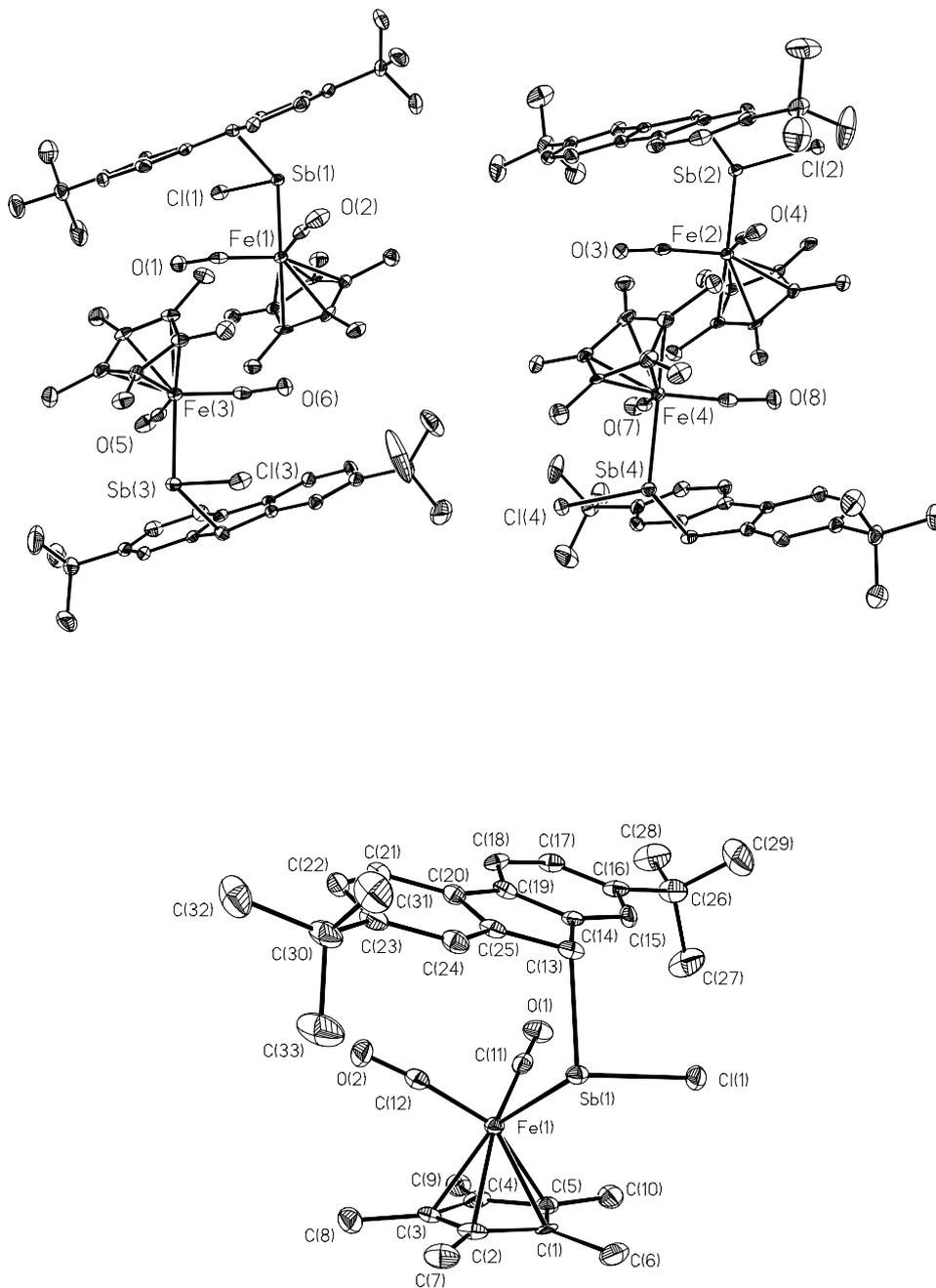


Tabelle 43: Crystal data and structure refinement for **7c**.

Identification code	pump05c	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C33 H40 Cl Fe O2 Sb	
Formula weight	681.70	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21	
Unit cell dimensions	a = 15.031(4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.572(4) Å	beta = 108.443(10) deg.
	c = 23.628(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	6257(2) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.447 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.439 mm ⁻¹	
F(000)	2784	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.19 x 0.16 mm ³ , orange irregular	
Theta range for data collection	3.06 to 30.00 deg.	
Index ranges	-21 <= h <= 21, -26 <= k <= 26, -33 <= l <= 33	
Reflections collected / unique	192224 / 36446 [R(int) = 0.0657]	
Completeness to theta = 30.00	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.731408	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	36446 / 1 / 1370	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0744 [28290]	
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0849	
Absolute structure parameter	0.216(10)	
Largest diff. peak and hole	1.788 and -0.911 e.Å ⁻³	
remarks	Largest diff. peak 0.83 Å from C36.	

Tabelle 44: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump05c.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	-956(1)	4624(1)	-91(1)	14(1)
Fe(1)	336(1)	5526(1)	46(1)	13(1)
Cl(1)	-1706(1)	4649(1)	-1165(1)	21(1)
O(1)	1129(2)	4890(2)	-811(1)	26(1)
O(2)	1493(2)	4875(2)	1149(1)	33(1)
C(1)	-763(3)	6333(2)	-176(2)	16(1)
C(2)	-207(3)	6381(2)	423(2)	20(1)
C(3)	753(3)	6542(2)	444(2)	20(1)
C(4)	773(3)	6542(2)	-145(2)	19(1)
C(5)	-147(3)	6395(2)	-534(2)	17(1)
C(6)	-1804(3)	6292(2)	-414(2)	25(1)
C(7)	-562(3)	6352(2)	949(2)	27(1)
C(8)	1534(3)	6724(2)	994(2)	27(1)
C(9)	1609(3)	6721(2)	-348(2)	22(1)
C(10)	-453(3)	6376(2)	-1206(2)	23(1)
C(11)	796(3)	5092(2)	-467(2)	18(1)
C(12)	1016(3)	5094(2)	705(2)	20(1)
C(13)	-405(3)	3516(2)	-96(2)	16(1)
C(14)	227(3)	3387(2)	-455(2)	14(1)
C(15)	34(3)	3384(2)	-1068(2)	17(1)
C(16)	756(3)	3277(2)	-1316(2)	18(1)
C(17)	1661(3)	3152(2)	-932(2)	19(1)
C(18)	1857(3)	3137(2)	-317(2)	18(1)
C(19)	1139(3)	3259(2)	-80(2)	16(1)
C(20)	1125(3)	3245(2)	538(2)	15(1)
C(21)	1826(3)	3140(2)	1081(2)	18(1)
C(22)	1588(3)	3152(2)	1608(2)	20(1)
C(23)	666(3)	3272(2)	1606(2)	21(1)
C(24)	-30(3)	3384(2)	1055(2)	18(1)
C(25)	199(3)	3375(2)	528(2)	16(1)
C(26)	521(3)	3311(2)	-2002(2)	27(1)
C(27)	222(4)	4079(3)	-2200(2)	43(1)
C(28)	1370(4)	3123(3)	-2197(2)	41(1)
C(29)	-278(4)	2792(3)	-2297(2)	45(1)
C(30)	399(3)	3282(2)	2183(2)	25(1)
C(31)	-391(3)	2742(3)	2139(2)	33(1)
C(32)	1221(4)	3080(3)	2731(2)	36(1)
C(33)	62(4)	4042(3)	2261(2)	41(1)
Sb(2)	-765(1)	6905(1)	5170(1)	15(1)
Fe(2)	414(1)	7802(1)	5048(1)	13(1)
Cl(2)	-404(1)	6888(1)	6247(1)	23(1)
O(3)	541(2)	7175(2)	3947(1)	30(1)
O(4)	2022(2)	7154(2)	5919(1)	24(1)
C(34)	-442(3)	8597(2)	5271(2)	15(1)

C(35)	496(3)	8679(2)	5625(2)	16(1)
C(36)	1033(3)	8830(2)	5225(2)	16(1)
C(37)	420(3)	8808(2)	4635(2)	15(1)
C(38)	-512(3)	8652(2)	4657(2)	17(1)
C(39)	-1273(3)	8575(2)	5503(2)	21(1)
C(40)	862(3)	8687(2)	6287(2)	20(1)
C(41)	2062(3)	9009(2)	5425(2)	26(1)
C(42)	654(3)	8985(2)	4081(2)	26(1)
C(43)	-1385(3)	8612(2)	4145(2)	26(1)
C(44)	484(3)	7380(2)	4394(2)	18(1)
C(45)	1371(3)	7362(2)	5567(2)	16(1)
C(46)	-272(3)	5779(2)	5138(2)	14(1)
C(47)	-316(3)	5676(2)	4502(2)	14(1)
C(48)	-1065(3)	5740(2)	3984(2)	16(1)
C(49)	-935(3)	5679(2)	3422(2)	22(1)
C(50)	-32(3)	5551(2)	3408(2)	21(1)
C(51)	721(3)	5468(2)	3920(2)	19(1)
C(52)	593(3)	5543(2)	4476(2)	15(1)
C(53)	1229(3)	5513(2)	5085(2)	14(1)
C(54)	2195(3)	5393(2)	5311(2)	19(1)
C(55)	2628(3)	5387(2)	5923(2)	21(1)
C(56)	2122(3)	5483(2)	6324(2)	20(1)
C(57)	1158(3)	5601(2)	6092(2)	17(1)
C(58)	722(3)	5628(2)	5480(2)	14(1)
C(59)	-1786(3)	5765(2)	2856(2)	28(1)
C(60)	-2293(4)	6474(3)	2893(2)	37(1)
C(61)	-1492(4)	5785(3)	2297(2)	42(1)
C(62)	-2464(4)	5140(3)	2812(2)	48(2)
C(63)	2598(3)	5452(2)	7002(2)	30(1)
C(64)	2412(6)	4729(3)	7224(2)	97(3)
C(65)	3664(4)	5538(4)	7169(2)	57(2)
C(66)	2237(4)	6052(4)	7299(2)	68(2)
Sb(3)	5905(1)	6808(1)	118(1)	15(1)
Fe(3)	4629(1)	5899(1)	26(1)	14(1)
Cl(3)	6659(1)	6836(1)	1190(1)	23(1)
O(5)	3377(2)	6533(2)	-1063(1)	29(1)
O(6)	3902(2)	6537(2)	910(1)	25(1)
C(67)	5725(3)	5112(2)	260(2)	16(1)
C(68)	5128(3)	5024(2)	610(2)	17(1)
C(69)	4195(3)	4870(2)	213(2)	19(1)
C(70)	4225(3)	4888(2)	-381(2)	18(1)
C(71)	5172(3)	5051(2)	-359(2)	19(1)
C(72)	6782(3)	5144(2)	489(2)	23(1)
C(73)	5432(3)	5032(2)	1269(2)	22(1)
C(74)	3375(3)	4677(2)	417(2)	26(1)
C(75)	3442(3)	4702(3)	-930(2)	27(1)
C(76)	5544(3)	5079(3)	-873(2)	30(1)
C(77)	3892(3)	6322(2)	-624(2)	20(1)
C(78)	4203(3)	6331(2)	554(2)	18(1)
C(79)	5371(3)	7930(2)	97(2)	15(1)

C(80)	4769(3)	8044(2)	-535(2)	14(1)
C(81)	4985(3)	7989(2)	-1066(2)	17(1)
C(82)	4284(3)	8069(2)	-1615(2)	19(1)
C(83)	3372(3)	8200(2)	-1620(2)	23(1)
C(84)	3143(3)	8265(2)	-1098(2)	20(1)
C(85)	3836(3)	8176(2)	-552(2)	15(1)
C(86)	3817(3)	8195(2)	59(2)	13(1)
C(87)	3084(3)	8310(2)	292(2)	17(1)
C(88)	3266(3)	8293(2)	905(2)	21(1)
C(89)	4172(3)	8178(2)	1298(2)	18(1)
C(90)	4901(3)	8072(2)	1063(2)	16(1)
C(91)	4719(3)	8065(2)	447(2)	15(1)
C(92)	4553(3)	7975(2)	-2189(2)	27(1)
C(93)	5020(4)	7242(3)	-2171(2)	50(2)
C(94)	3690(4)	8019(3)	-2750(2)	39(1)
C(95)	5231(4)	8571(3)	-2224(2)	43(1)
C(96)	4360(3)	8190(3)	1976(2)	26(1)
C(97)	4538(5)	8959(3)	2191(2)	64(2)
C(98)	3493(4)	7929(3)	2130(2)	50(2)
C(99)	5170(5)	7704(5)	2294(2)	91(3)
Sb(4)	5859(1)	9084(1)	4941(1)	14(1)
Fe(4)	4715(1)	8164(1)	5066(1)	13(1)
Cl(4)	5546(1)	9064(1)	3870(1)	22(1)
O(7)	3070(2)	8800(2)	4212(1)	24(1)
O(8)	4605(2)	8811(2)	6162(1)	29(1)
C(100)	5608(3)	7374(2)	4833(2)	16(1)
C(101)	5649(3)	7320(2)	5436(2)	20(1)
C(102)	4727(3)	7143(2)	5465(2)	19(1)
C(103)	4109(3)	7131(2)	4880(2)	21(1)
C(104)	4633(3)	7298(2)	4479(2)	17(1)
C(105)	6407(3)	7427(2)	4592(2)	26(1)
C(106)	6538(3)	7351(2)	5961(2)	27(1)
C(107)	4493(3)	6942(2)	6014(2)	27(1)
C(108)	3072(3)	6946(2)	4670(2)	23(1)
C(109)	4265(3)	7315(2)	3812(2)	22(1)
C(110)	3739(3)	8590(2)	4552(2)	18(1)
C(111)	4663(3)	8593(2)	5721(2)	20(1)
C(112)	5300(3)	10190(2)	4941(2)	15(1)
C(113)	4299(3)	10315(2)	4575(2)	15(1)
C(114)	3883(3)	10313(2)	3964(2)	17(1)
C(115)	2920(3)	10424(2)	3711(2)	17(1)
C(116)	2394(3)	10560(2)	4094(2)	18(1)
C(117)	2802(3)	10581(2)	4706(2)	17(1)
C(118)	3757(3)	10457(2)	4951(2)	15(1)
C(119)	4385(3)	10463(2)	5568(2)	14(1)
C(120)	4212(3)	10572(2)	6106(2)	18(1)
C(121)	4958(3)	10551(2)	6634(2)	17(1)
C(122)	5881(3)	10420(2)	6645(2)	17(1)
C(123)	6044(3)	10313(2)	6098(2)	17(1)
C(124)	5303(3)	10332(2)	5568(2)	14(1)

C(125)	2468(3)	10365(2)	3031(2)	24(1)
C(126)	2514(4)	9579(3)	2861(2)	40(1)
C(127)	1441(3)	10605(3)	2829(2)	33(1)
C(128)	3004(4)	10834(3)	2714(2)	43(1)
C(129)	6712(3)	10385(2)	7229(2)	20(1)
C(130)	7441(3)	10955(3)	7218(2)	32(1)
C(131)	6407(3)	10509(3)	7778(2)	31(1)
C(132)	7158(3)	9642(3)	7268(2)	33(1)

Kristallstrukturdaten von
 $\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{Cl})[(9\text{-SiMe}_3)\text{Fl}^*]\}$ (**8b**)

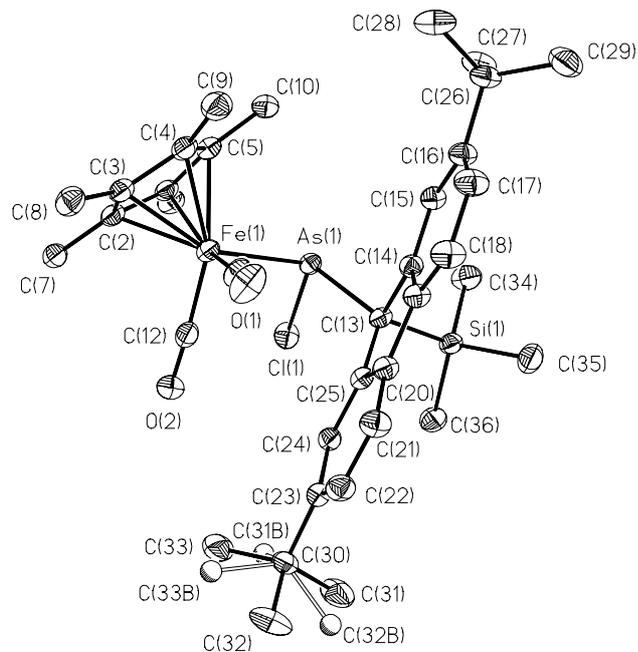


Tabelle 45: Crystal data and structure refinement for **8b**.

Identification code	pump08
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₈ As Cl Fe O ₂ Si
Formula weight	707.05
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 11.02200(10) Å alpha = 79.9290(7) deg. b = 11.2850(2) Å beta = 77.8490(7) deg. c = 14.8930(2) Å gamma = 76.9570(6) deg.
Volume	1748.37(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.343 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.511 mm ⁻¹
F(000)	740
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.18 x 0.17 mm ³ , orange plate
Theta range for data collection	2.94 to 27.48 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -19<=l<=17
Reflections collected / unique	43827 / 7820 [R(int) = 0.030]
Completeness to theta = 27.48	97.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7833 and 0.6948
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7820 / 0 / 403
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0729 [6764]
R indices (all data)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0762
Largest diff. peak and hole	0.556 and -0.375 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of t-butylgroup C(31), C(32), C(33) on two positions (75:25).

Tabelle 46: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump08.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	8565(1)	6764(1)	3621(1)	19(1)
Fe(1)	7626(1)	5491(1)	2972(1)	21(1)
Cl(1)	7095(1)	7453(1)	4825(1)	27(1)
Si(1)	9043(1)	9565(1)	3419(1)	22(1)
O(1)	7775(2)	6572(1)	1039(1)	40(1)
O(2)	5126(1)	6907(1)	3603(1)	33(1)
C(1)	7947(2)	4006(2)	4027(1)	23(1)
C(2)	7004(2)	3842(2)	3554(1)	23(1)
C(3)	7556(2)	3784(2)	2604(1)	24(1)
C(4)	8855(2)	3910(2)	2490(1)	26(1)
C(5)	9100(2)	4009(2)	3371(1)	26(1)
C(6)	7753(2)	4038(2)	5056(1)	29(1)
C(7)	5689(2)	3680(2)	4006(1)	27(1)
C(8)	6933(2)	3545(2)	1871(1)	31(1)
C(9)	9813(2)	3867(2)	1605(1)	35(1)
C(10)	10375(2)	4010(2)	3578(2)	32(1)
C(11)	7742(2)	6239(2)	1816(1)	29(1)
C(12)	6127(2)	6376(2)	3351(1)	26(1)
C(13)	8631(2)	8374(2)	2814(1)	19(1)
C(14)	9737(2)	8031(2)	2045(1)	21(1)
C(15)	10950(2)	7350(2)	2108(1)	22(1)
C(16)	11845(2)	7133(2)	1307(1)	25(1)
C(17)	11490(2)	7642(2)	449(1)	31(1)
C(18)	10291(2)	8314(2)	373(1)	29(1)
C(19)	9398(2)	8502(2)	1178(1)	23(1)
C(20)	8067(2)	9113(2)	1323(1)	23(1)
C(21)	7271(2)	9703(2)	703(1)	27(1)
C(22)	6006(2)	10167(2)	1039(1)	27(1)
C(23)	5512(2)	10068(2)	1990(1)	23(1)
C(24)	6324(2)	9467(2)	2609(1)	21(1)
C(25)	7588(2)	8995(2)	2283(1)	20(1)
C(26)	13176(2)	6347(2)	1345(1)	28(1)
C(27)	13428(2)	5993(2)	2338(1)	33(1)
C(28)	13296(2)	5160(2)	931(1)	38(1)
C(29)	14187(2)	7058(2)	786(2)	45(1)
C(30)	4130(2)	10634(2)	2355(1)	26(1)
C(31)	4142(3)	11699(3)	2867(2)	45(1)
C(32)	3366(3)	11183(3)	1575(2)	44(1)
C(33)	3456(3)	9699(3)	3006(2)	46(1)
C(31B)	3766(8)	10338(8)	3452(6)	36(2)
C(32B)	3811(11)	11954(10)	2071(8)	56(3)
C(33B)	3316(10)	9897(10)	2007(7)	51(3)
C(34)	10225(2)	8806(2)	4179(1)	34(1)
C(35)	9768(2)	10660(2)	2484(2)	34(1)

E

Anhang

C(36)

7636(2)

10485(2)

4098(1)

31(1)

Kristallstrukturdaten von
{Cp*(CO)₂FeSb(Cl)[(9-SiMe₃)Fl*]} (8c)

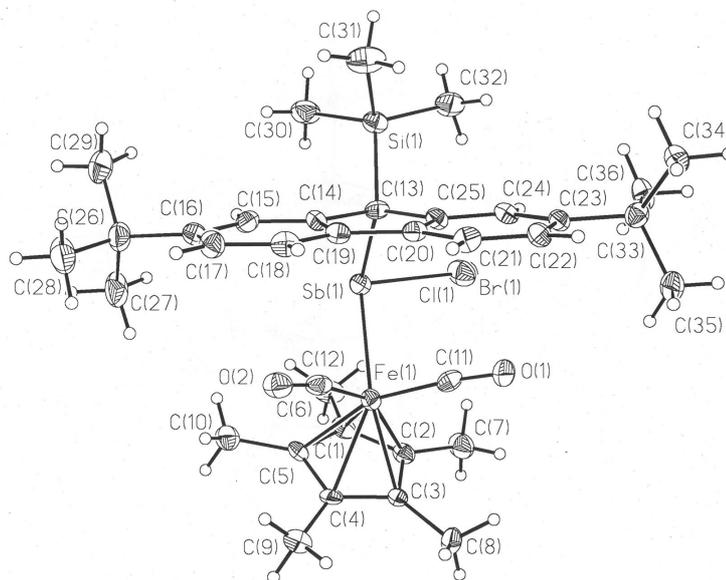


Tabelle 47: Crystal data and structure refinement for **8c**.

Identification code	pump04
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₈ Br _{0.20} Cl _{0.80} Fe O ₂ Sb Si x 0.5 C ₆ H ₁₄
Formula weight	805.86
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 8.65900(10) Å alpha = 90 deg. b = 15.3260(2) Å beta = 90.5370(7) deg. c = 29.4120(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	3903.03(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.371 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.385 mm ⁻¹
F(000)	1666
Crystal size, colour and habit	0.23 x 0.23 x 0.14 mm ³ , orange plates
Theta range for data collection	3.00 to 27.50 deg.
Index ranges	-11 <= h <= 11, -19 <= k <= 19, -38 <= l <= 38
Reflections collected / unique	61608 / 8888 [R(int) = 0.265]
Completeness to theta = 27.50	99.2%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.8298 and 0.7413
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8888 / 2 / 604
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0793 [5659]
R indices (all data)	R1 = 0.1105, wR2 = 0.0968
Largest diff. peak and hole	0.779 and -1.305 e.Å ⁻³
remarks	Br(1), H(6A)-H(36C) wurden isotrop

verfeinert.Cl(1):Br(1) 80:20

Tabelle 48: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump04.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	-1541(1)	4406(1)	6969(1)	20(1)
Fe(1)	1236(1)	4689(1)	7200(1)	19(1)
Cl(1)	-1893(14)	2922(9)	7268(5)	34(4)
Br(1)	-1900(2)	2891(14)	7288(8)	21(4)
Si(1)	-3714(1)	3782(1)	6037(1)	23(1)
O(1)	2237(4)	3030(2)	6825(1)	31(1)
O(2)	1885(4)	5914(2)	6474(1)	29(1)
C(1)	393(5)	5024(3)	7859(2)	23(1)
C(2)	1464(5)	4317(3)	7889(1)	22(1)
C(3)	2930(5)	4619(3)	7724(1)	19(1)
C(4)	2746(5)	5497(3)	7583(1)	20(1)
C(5)	1159(5)	5741(3)	7655(1)	20(1)
C(6)	-1195(6)	5036(4)	8058(2)	32(1)
C(7)	1193(7)	3456(4)	8115(2)	33(1)
C(8)	4407(6)	4113(4)	7724(2)	28(1)
C(9)	3988(6)	6094(4)	7420(2)	27(1)
C(10)	491(6)	6621(4)	7572(2)	29(1)
C(11)	1795(5)	3688(3)	6958(2)	21(1)
C(12)	1550(5)	5383(3)	6732(2)	23(1)
C(13)	-1672(5)	4082(3)	6236(1)	19(1)
C(14)	-1187(5)	4934(3)	6020(2)	20(1)
C(15)	-1775(5)	5764(3)	6078(2)	21(1)
C(16)	-1142(5)	6475(3)	5849(2)	24(1)
C(17)	69(6)	6326(3)	5550(2)	26(1)
C(18)	679(5)	5497(3)	5490(2)	24(1)
C(19)	85(5)	4797(3)	5726(2)	20(1)
C(20)	480(5)	3878(3)	5746(1)	19(1)
C(21)	1613(5)	3396(3)	5521(2)	23(1)
C(22)	1746(5)	2515(3)	5595(2)	22(1)
C(23)	742(5)	2065(3)	5889(1)	19(1)
C(24)	-379(5)	2552(3)	6115(2)	19(1)
C(25)	-510(5)	3449(3)	6047(2)	19(1)
C(26)	-1804(6)	7390(3)	5937(2)	30(1)
C(27)	-1715(9)	7590(4)	6447(2)	42(2)
C(28)	-947(8)	8104(4)	5683(2)	42(2)
C(29)	-3504(7)	7414(4)	5784(3)	46(2)
C(30)	-5178(6)	4564(4)	6257(2)	35(1)
C(31)	-3722(7)	3841(5)	5405(2)	39(2)
C(32)	-4279(7)	2669(4)	6224(2)	34(1)
C(33)	935(5)	1078(3)	5956(2)	23(1)
C(34)	879(6)	610(4)	5492(2)	28(1)
C(35)	2496(6)	898(4)	6184(2)	30(1)
C(36)	-358(7)	698(4)	6252(2)	31(1)
C(37)	4777(8)	-406(5)	5102(3)	90(4)

C(38)	3658(10)	-867(7)	4794(3)	99(3)
C(39)	3216(16)	-1553(9)	5008(4)	163(6)

Kristallstrukturdaten von
[Cp*(CO)₂FeSb{(9-H)Fl*}₂] (10c)

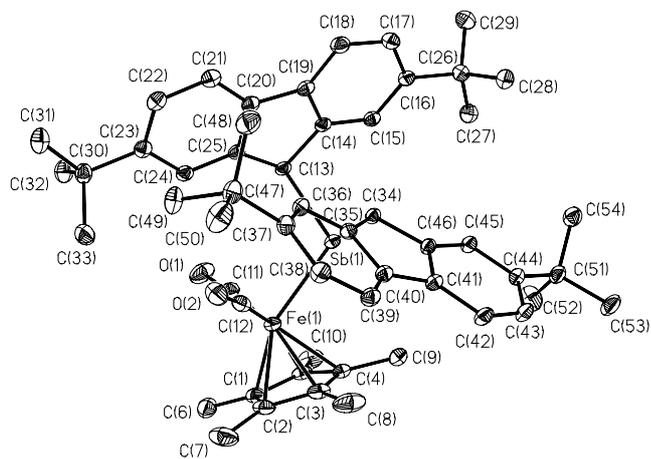


Tabelle 49: Crystal data and structure refinement for **10c**.

Identification code	pump12
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₅ Fe O ₂ Sb
Formula weight	923.66
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 10.34100(10) Å alpha = 89.8230(5) deg. b = 15.21400(10) Å beta = 73.7590(4) deg. c = 16.2210(2) Å gamma = 72.1330(5) deg.
Volume	2322.43(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.321 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.933 mm ⁻¹
F(000)	964
Crystal size, colour and habit	0.13 x 0.10 x 0.10 mm ³ , orange needle
Theta range for data collection	2.94 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	95916 / 13551 [R(int) = 0.043]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9125 and 0.8883
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13551 / 0 / 540
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0830 [12003]
R indices (all data)	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0866
Largest diff. peak and hole	4.097 and -0.462 e.Å ⁻³
remarks	The two largest diff. peaks can be refined as disordered Fe1 and Sb1 with a ratio of 97:3 resulting in significant better R-values. But because it is impossible to locate the weak scattering atoms of the disordered molecule, the disordering is neglected.

Tabelle 50: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pump12.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalizedUij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5747(1)	3807(1)	1715(1)	14(1)
Fe(1)	7410(1)	2615(1)	453(1)	16(1)
O(1)	4915(2)	2497(1)	24(1)	37(1)
O(2)	7809(2)	1034(1)	1479(1)	29(1)
C(1)	8497(2)	2453(2)	-867(1)	22(1)
C(2)	9464(2)	2016(2)	-409(1)	24(1)
C(3)	9505(2)	2705(2)	175(1)	23(1)
C(4)	8583(2)	3576(1)	59(1)	22(1)
C(5)	7928(2)	3421(1)	-570(1)	21(1)
C(6)	8195(3)	1996(2)	-1579(1)	32(1)
C(7)	10374(3)	1017(2)	-557(2)	39(1)
C(8)	10520(2)	2536(2)	708(2)	40(1)
C(9)	8428(3)	4513(2)	441(2)	33(1)
C(10)	6939(3)	4170(2)	-913(2)	33(1)
C(11)	5871(2)	2548(2)	233(1)	24(1)
C(12)	7602(2)	1688(1)	1116(1)	22(1)
C(13)	3706(2)	3490(1)	2280(1)	15(1)
C(14)	3068(2)	4090(1)	3122(1)	16(1)
C(15)	2823(2)	5036(1)	3279(1)	17(1)
C(16)	2379(2)	5445(1)	4124(1)	19(1)
C(17)	2155(2)	4881(2)	4806(1)	22(1)
C(18)	2372(2)	3943(1)	4657(1)	21(1)
C(19)	2846(2)	3538(1)	3811(1)	17(1)
C(20)	3184(2)	2584(1)	3458(1)	17(1)
C(21)	3036(2)	1794(1)	3854(1)	20(1)
C(22)	3334(2)	978(1)	3348(1)	20(1)
C(23)	3781(2)	930(1)	2444(1)	18(1)
C(24)	3957(2)	1728(1)	2052(1)	17(1)
C(25)	3673(2)	2545(1)	2549(1)	16(1)
C(26)	2194(2)	6467(1)	4329(1)	21(1)
C(27)	2451(2)	6979(2)	3513(1)	26(1)
C(28)	3264(2)	6512(2)	4808(1)	26(1)
C(29)	668(2)	6964(2)	4895(2)	29(1)
C(30)	4064(2)	47(1)	1873(1)	21(1)
C(31)	3821(3)	-752(2)	2407(2)	28(1)
C(32)	3064(2)	251(2)	1298(2)	27(1)
C(33)	5615(2)	-269(2)	1298(2)	30(1)
C(34)	6470(2)	3621(1)	2903(1)	15(1)
C(35)	7412(2)	2700(1)	3048(1)	15(1)
C(36)	7079(2)	1907(1)	3321(1)	16(1)
C(37)	8115(2)	1146(1)	3498(1)	17(1)
C(38)	9496(2)	1189(1)	3351(1)	20(1)
C(39)	9848(2)	1978(1)	3079(1)	19(1)
C(40)	8789(2)	2746(1)	2956(1)	16(1)

C(41)	8776(2)	3695(1)	2822(1)	16(1)
C(42)	9819(2)	4117(1)	2749(1)	20(1)
C(43)	9482(2)	5068(1)	2683(1)	21(1)
C(44)	8110(2)	5620(1)	2685(1)	18(1)
C(45)	7069(2)	5184(1)	2759(1)	17(1)
C(46)	7395(2)	4235(1)	2827(1)	15(1)
C(47)	7690(2)	315(1)	3878(1)	21(1)
C(48)	6504(3)	652(2)	4735(2)	30(1)
C(49)	7140(2)	-122(1)	3249(2)	27(1)
C(50)	8927(3)	-440(2)	4056(2)	32(1)
C(51)	7741(2)	6664(1)	2584(1)	21(1)
C(52)	7488(3)	6844(2)	1698(2)	35(1)
C(53)	8929(2)	7040(2)	2647(2)	32(1)
C(54)	6384(2)	7205(1)	3296(2)	25(1)

Lebenslauf

Lars Pumpenmeier, Jöllenbecker Heide 8, 33739 Bielefeld

Tel.: 05206-8028, 0175-9661139

eMail: Pumpenmeier@web.de

Persönliche Daten

geboren	09.05.1972 in Bielefeld
Familienstand	ledig
Fremdsprachen	Englisch, in Wort und Schrift Französisch, erweiterte Grundkenntnisse
EDV-Kenntnisse	MS Office und weitere Anwendungen in ständigem Gebrauch

Schule und Studium

08.1982 - 06.1992	Abitur, Note 2,7
10.1993 - 09.2000	Studium der Chemie, Universität Bielefeld
11.1995	Diplomvorprüfungen, Note 'gut'
02.1997 - 04.1997	Biochemisches Blockpraktikum: 'Synthese von Matrix-Metallo-Proteinase-Inhibitoren'
08.1997 - 10.1997	Anorganisches Blockpraktikum: 'Darstellung hochkonjugierter Octamethyl-ferrocenyl-Einheiten'
07.1998 - 08.1998	Metallorganisches Blockpraktikum: 'Entwicklung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Chrom(VI)-Basis'
10.1998 - 12.1998	Organisches Blockpraktikum: 'Synthese und thermische Untersuchung verkappter Isocyanate'
01.2000 - 02.2002	mündliche Diplomprüfungen, Note 'sehr gut'
02.2000 - 08.2000	Diplomarbeit zum Thema ' η^1 -Stibaallyleisenkomplexe [[η^5 -C ₅ Me ₅](CO) ₂ Fe-Sb(SiMe ₃)C(OSiMe ₃)=CRR'] (R = Ph; R' = Ph, Me, <i>c</i> -Hex) auf dem Weg zu Metallostibaalkenen', Note 'sehr gut'
08.2000	Abschluß: Diplom, Note 'sehr gut'
ab 09.2000	Forschungsarbeit zur Dissertation zum Thema 'Neue Aspekte in der Chemie schwerer niederkoordinierter Elemente der Gruppe-15'

Fortbildung

12.2000 - 02.2001

Teilnahme an einem Seminar zur 'Einführung in das Patentwesen'

Berufstätigkeiten

07.1992 - 09.1993

Zivildienst

03.1994 - 05.1999

Teilzeitmitarbeiter, United Parcel Service, Herford

- Überprüfung von Zollwaren
- Dateneingabe / Bearbeitung von internationalen Paketen am PC
- Anlernen neuer Teammitglieder

ab 02.2000

Wissenschaftlicher Angestellter, Universität Bielefeld

- Betreuung von Grund- und Hauptstudiumspraktika
- Führung von Studenten in praktikumsgebundenen Übungen
- Leitung eines vorlesungsbegleitenden Seminars
- Wartung und Instandhaltung des NMR-Spektrometers
- Erstellen der Homepage des Forschungskreises
- Ausbildung von Chemielaboranten

Bielefeld, September 2003