

Neuartige Zinn- und Gallium-substituierte Ferrocene

Synthese, Struktur und Eigenschaften

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

vorgelegt von
Norman Lenze
aus Bielefeld

Bielefeld 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi
2. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber
Tag der mündl. Prüfung: 16.02.2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1997 bis November 2000 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, möchte ich herzlich für das interessante Thema, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie für sein fortwährendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken. Des weiteren möchte ich mich an dieser Stelle für die vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung bedanken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. K.-P. Mester für die Messung der NMR-Spektren, Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Frau B. Hoppe für die Ausführung präparativer Arbeiten sowie Frau H. Niermann für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten. Bei Herrn Dipl.-Chem. A. Salmon bedanke ich mich für die Durchführung der elektrochemischen Messungen. Meinem Blockpraktikanten Herrn T. Hagemeister danke ich für die im Rahmen seines sechswöchigen Praktikums erbrachten Leistungen.

Ferner danke ich Frau Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. H.-F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die Messung der Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets unterstützend und ermutigend durch die Zeit des Studiums und der Arbeiten an der Dissertation begleitet haben.

Abkürzungsverzeichnis/Anmerkungen

2D	zweidimensional	fc	Ferrocen-1,1'-diyl
3D	dreidimensional	FCP	Ferrocenophan
Abb.	Abbildung	FcSi ₀₃	1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen
Å	Ångström		
Ber.	Berechnet	FcSi ₂₂	1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen
<i>n</i> -Bu, ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, C ₄ H ₉		
<i>t</i> -Bu, ^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, C ₄ H ₉	FcSi ₃₃	1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen
Cp	Cyclopentadienyl		
CpSn ₃	Tris(trimethylstannyl)-cyclopentadien	FcSn ₀₁	Mono(trimethylstannyl)ferrocen
CpSn ₄	Tetrakis(trimethylstannyl)-cyclopentadien	FcSn ₀₂	1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl	FcSn ₀₃	1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen
CT	Charge-Transfer	FcSn ₁₁	1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen
CV	Cyclovoltammogramm		
δ	chemische Verschiebung	FcSn ₂₂	1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen
Δ	Erwärmen		
d	Tag(e)	FcSn ₃₃	1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen
dba	Dibenzylidenaceton		
DME	Dimethylether	Gef.	Gefunden
DMF	Dimethylformamid	h	Stunde(n)
DMSO	Dimethylsulfoxid	HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
Do	Donor		
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	J	Kopplungskonstante
		Kat ⁺	Kation
DZ	Donorzahl	KZ	Koordinationszahl
E _{1/2}	Halbstufenpotential	L	Ligand
EI	Elektronenstoß-Ionisation	Lit.	Literatur
Et	Ethyl, C ₂ H ₅	M	Metall bzw. molar
Fc	Ferrocenyl	M ⁺	Molekülion

Abkürzungsverzeichnis/Anmerkungen

Me	Methyl, CH ₃	r _{vdW}	van-der-Waals-Radius
min	Minuten	Σ	Summe
MS	Massenspektrometrie	Sdp.	Siedepunkt
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis	T	Temperatur
NMR	kernmagnetische Resonanz	TCNE	Tetracyanethylen
		Td	Tridentrianion
Oct	Octyl, C ₈ H ₁₇	TFP	Tri-α-furylphosphin
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅	THF	Tetrahydrofuran
ppm	parts per million	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Py	Pyridin	vs.	versus
Pyz	Pyrazin	X	Halogen
R, R', R''	organische Reste	Ø	Durchschnitt
RT	Raumtemperatur	~	ungefähr

Zur Numerierung der Verbindungen in dieser Arbeit:

Eigene Verbindungen sind mit fettgedruckten arabischen Ziffern fortlaufend numeriert. Römische fettgedruckte Ziffern werden im laufenden Abschnitt zur Kennzeichnung literaturbekannter Verbindungen verwendet.

Teile der Arbeit sind bereits publiziert bzw. zur Publikation angenommen:

"Multiply Trimethylstannyl Substituted Ferrocenes. Synthesis, NMR Studies, X-Ray Structural Analysis and Electrochemistry", N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammler, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000** oder **2001**, im Druck.

"{[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·C₅H₅N)₂} - ein dreikerniges Gallium-verbrücktes Ferrocenophan mit Karussell-Struktur", P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann und H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, im Druck.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Kapitel 1	
Trimethylstannylsubstituierte Ferrocene	
Einleitung	3
Bisheriger Kenntnisstand	
<i>Organostannylverbindungen</i>	5
<i>Stannylierte Ferrocene und homologe Verbindungen</i>	7
Ergebnisse und Diskussion	
Synthesen	12
<i>Synthese von Mono- und 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Darstellung unsymmetrisch stannylierter Ferrocene</i>	
<i>Darstellung symmetrisch stannylierter Ferrocene</i>	
<i>Aufreinigung trimethylstannylierter Ferrocene</i>	
<i>Alternative Darstellung</i>	
<i>Syntheseversuche zu perstannylierten Ferrocenen</i>	
NMR-spektroskopische Daten	18
¹ H-NMR-Messungen	
¹³ C-NMR-Messungen	
¹¹⁹ Sn-NMR-Messungen	
Moleküldynamik in Lösung	24
<i>Temperaturabhängige NMR-Messungen von FcSn₂₂</i>	
<i>Temperaturabhängige NMR-Messungen von FcSn₃₃</i>	
<i>Die dynamischen Prozesse von FcSn₂₂ und FcSn₃₃</i>	
Molekülstrukturen im Kristall	30
<i>Struktur von 1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Struktur von 1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Struktur von 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Struktur von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Struktur von 1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen</i>	
<i>Zusammenfassung</i>	
Elektrochemie	40
<i>Cyclo- und Square-Wave-voltammetrische Messungen</i>	
<i>Abhängigkeit des Potentials von sterischen Effekten</i>	
Versuche zur Pd-katalysierten Kreuz-Kupplung (Stille-Kupplung)	45
<i>Einführung und Kenntnisstand</i>	
<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	

Experimenteller Teil	51
Literatur und Anmerkungen	65

Kapitel 2

Chlorstannylsubstituierte Ferrocene - Beiträge zur Chemie und Struktur

Einleitung	70
Bisheriger Kenntnisstand	
<i>Organohalogenstannane und Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen</i>	72
<i>Chlorstannylsubstituierte Ferrocene</i>	77
<i>Spezielle Themen</i>	79
Ergebnisse und Diskussion	
1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen	81
Synthese	
Das Problem der unvollständigen Chlorierung	
NMR-spektroskopische Daten	
Festkörperstruktur	
Synthesepotential	
Komplexe I: Einfache Donor/Akzeptor-Komplexe	89
Komplexe mit monofunktionalen O- und N-Donoren	
Festkörperstruktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3 \cdot (\text{THF})]_2$	
Festkörperstruktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3 \cdot (\text{Py})_2]$	
Komplexe II: Koordinationsmakromoleküle	97
Umsetzungen mit difunktionalen O- und N-Donoren	
Festkörperstruktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3 \cdot (\text{Dioxan})_{1/2}]_2$	
Festkörperstruktur von $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3 \cdot (\text{Pyrazin})]_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}\}$	
Komplexe III: Anionische Komplexe	108
Komplexe mit anionischen Donoren	
Festkörperstruktur von $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_4 \cdot (\text{Py})]_2^{2-} \cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\}$	
Festkörperstruktur von $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_4]_2^{2-} \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{N}^+\}$	
Komplexe I-III: Vergleich der Abstände und Winkel	
Zur Hydrolyse von Organotrihalogenstannanen	117
Bildung und Struktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH} \cdot \text{Py}) \cdot (\text{Py})]_2$	
Bildung und Struktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{OH} \cdot \text{Py})_2\text{O} \cdot (\text{Py})]_2$	
Syntheseveruche zu Alkoxy-verbrückten	
1,1'-Distannylferrocenen	125
Ausblick	127
Experimenteller Teil	128
Literatur und Anmerkungen	137

Kapitel 3

Gallium-substituierte Ferrocene

Einleitung	142
Bisheriger Kenntnisstand	
<i>Gruppe-13-Element-substituierte Ferrocene</i>	143
<i>Ferrocenophane</i>	146
Ergebnisse und Diskussion	
<i>Neue Gallylferrocene - Syntheseveruche und Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen</i>	151
<i>Versuche zur Darstellung 1,1'-substituierter Digallylferrocene</i>	
<i>Synthese, Struktur und Eigenschaften von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen</i>	
<i>{[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·Donor)₂} - dreikernige Gallium-verbrückte Ferrocenophane mit Karussell-Struktur</i>	155
<i>Darstellung von {[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·Py)₂}</i>	
<i>Festkörperstruktur von {[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·Py)₂}</i>	
<i>Analytik und elektrochemische Messungen</i>	
<i>Bildung und Struktur von {[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·Et₂O)₂}</i>	
<i>Digalla[1.1]ferrocenophane - die ersten [1.1]Ferrocenophane mit Gruppe-13-Element-Brücken</i>	165
<i>Darstellung von {[Fe(C₅H₄)₂]₂(GaMe·Py)₂}</i>	
<i>Festkörperstruktur von {[Fe(C₅H₄)₂]₂(GaMe·Py)₂}</i>	
<i>Struktur in Lösung und konformative Beweglichkeit</i>	
<i>Bildung und Struktur von {[Fe(C₅H₄)₂]₂(GaMe·Et₂O)₂}</i>	
<i>Bildung und Struktur von Ga,Ga'-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan</i>	
Ausblick	173
Experimenteller Teil	174
Literatur und Anmerkungen	182

Kapitel 4

<i>Zusammenfassung</i>	186
------------------------------	-----

Anhang

Kristallstrukturdaten	196
-----------------------------	-----

Vorwort

Die Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 gilt als die Geburtsstunde der modernen Metallorganischen Chemie.^[1] Obwohl seitdem über 35000 Ferrocen-Derivate in mehr als 13500 Publikationen^[2] beschrieben worden sind, ist über die Stoffklasse der Zinn-haltigen Ferrocene nur wenig und über die der Gallium-haltigen Ferrocene fast gar nichts bekannt.^[3] Die unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente Zinn bzw. Gallium im Vergleich zu denen der jeweils leichteren Gruppen-Homologen sollten sich auch in den entsprechenden Ferrocen-Verbindungen dieser Elemente widerspiegeln.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich daher mit der Darstellung und Charakterisierung neuer Ferrocen-Verbindungen der Elemente Zinn und Gallium sowie Untersuchungen zu deren Struktur und Eigenschaften. Während das erste Kapitel **→Trimethylstannylsubstituierte Ferrocene** die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuartiger trimethylstannylsubstituierter Ferrocene sowie systematische Untersuchungen zu deren Struktur und elektrochemischen Eigenschaften beschreibt, werden im zweiten Kapitel **→Chlorstannylsubstituierte Ferrocene** die Synthese, die Struktur und Untersuchungen zur Reaktivität eines trihalogenstannylsubstituierten Ferrocens, des ersten Vertreters einer neuen Verbindungsklasse, vorgestellt. Des Weiteren werden die Darstellung sowie die zum Teil makromolekularen Strukturen von Donor/Akzeptor-Komplexen dieser Verbindung beschrieben. Im dritten Kapitel **→Gallium-substituierte Ferrocene** werden grundlegende Arbeiten zu Gallium-haltigen Ferrocenen, einer bis auf zwei Vertreter nicht erschlossenen Stoffklasse, vorgestellt. Es wird die Synthese eines zweifach dimethylgallylsubstituierten Ferrocens beschrieben, welches als Edukt für die Darstellung neuartiger zwei- und dreikerniger Ferrocenophane Verwendung findet. Insbesondere die dreikernigen Ferrocenophane stellen einen in der metallorganischen Chemie völlig neuen und mit Blick auf weitere Untersuchungen und Anwendungen hochinteressanten Strukturtyp dar.

Literatur

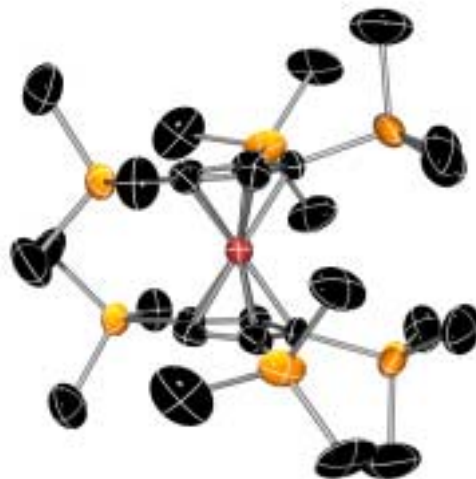
[1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.

[2] *Chemical-Abstracts-Register* zum Suchbegriff "ferrocen" (Stand: August 2000).

- [3] a) Zur Übersicht über Anwendungsbereiche von Ferrocenen siehe: A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**; b) Ferrocene allgemein: Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A Ferrocen 1 bis Teil C Ferrocen 7, Springer-Verlag, Berlin, **1974**;
c) Bei einer Suche im *Chemical-Abstracts*-Register (Stand: August **2000**) findet man für das $\text{Fe}[(\mu^5\text{-C}_5)\text{Sn}][\mu^5\text{-C}_5]$ -Fragment ca. 40 Einträge, für das $\text{Fe}[(\mu^5\text{-C}_5)\text{Ga}][\mu^5\text{-C}_5]$ -Fragment nur 2 (!) Einträge.

Kapitel 1

Trimethylstannylsubstituierte Ferrocene



Einleitung

Trotz unzähliger Publikationen, sowohl auf dem Gebiet der Ferrocen-Chemie als auch zu Organozinn(IV)verbindungen, ist der Anteil der Literatur über stannylierte Ferrocene überraschend klein. Die geringe Anzahl bekannter Stannylferrocene erlaubt es, diese hier aufzuzählen.^[1] Es sind fast ausnahmslos monostannylierte und 1,1'-distannylierte Ferrocene, z.B. Trimethylstannylferrocen,^[2,3] 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen,^[2,4,5] 1,1'-Bis(triethylstannyl)ferrocen,^[6] Tributylstannylferrocen,^[3,7,8,9-11] 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen,^[7,8,9,12-16] Triphenylstannylferrocen,^[3,7,13,17] 1,1'-Bis(triphenylstannyl)ferrocen,^[13,17] verschiedene organochlor-^[3,5,18,19] und organohydridostannylierte Ferrocene,^[5,18] Zinnverbrückte Ferrocenophane^[18,20-27] und mehrere gemischt-substituierte Stannylferrocene.^[3,12,28-31]

Aufgrund der geringen Anzahl dieser Verbindungen verwundert es nicht, daß Herberhold und Wrackmeyer 1996 auf die fehlende systematische Untersuchung 1,1'-disubstituierter Ferrocene wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$ hinwiesen.^[18] Die bekanntesten und in chemischen Synthesen am häufigsten verwendeten Verbindungen sind trimethyl- bzw. tri-*n*-butylstannylsubstituierte Ferrocene. Von dieser Verbindungsklasse sind bis auf eine jüngst veröffentlichte Ausnahme (1,2-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen)^[32] nur die in 1- sowie 1,1'-Position substituierten Vertreter bekannt. Ferrocene, die an nur einem Cp-Ring mehrfach stannyliert sind oder die mehr als zwei Stannylgruppen tragen, sind bisher nicht beschrieben worden.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten ist es, neue stannylierte Ferrocene darzustellen und diese auf ihre Struktur und Eigenschaften hin zu untersuchen. Stannylferrocene sind u.a. in der präparativen metallorganischen Chemie aufgrund der Reaktivität der C(Fc)-Zinn-Bindung (siehe *→Bisheriger Kenntnisstand*) von Interesse. Daher könnten insbesondere solche Ferrocene von Bedeutung sein, welche bisher nicht zugängliche Substitutionsmuster aufweisen und sich somit in weiteren Synthesen als Edukte verwenden ließen.

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen. Es umfaßt die Beschreibung und Diskussion der Synthese, der NMR-spektroskopischen Daten, der Molekülstrukturen im Kristall und der elektrochemischen Eigenschaften der neuen Stannylferrocene 1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{02})^[33] **2**, 1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{03}) **3**, 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{22}) **5** und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{33}) **6**. Um die NMR-spektroskopischen und elektrochemischen Daten systematisch diskutieren zu können, werden die bekannten Verbindungen Trimethylstannylferrocen (FcSn_{01}) **1** und 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{11}) **4** in die Untersuchungen mit einbezogen.

Das Interesse an mehrfach funktionalisierten Ferrocenen (z.B. Decaallylferrocen)^[34] und jüngste Untersuchungen zu redoxschaltbaren Katalysatoren,^[35] bei denen Ethinylferrocen-Einheiten eine Rolle spielen, veranlassen zu einigen Versuchen, mehrfach Ethinylsubstituierte ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$) Ferrocene darzustellen. Unter den Bedingungen der Palladiumkatalysierten Kreuz-Kupplung (Stille-Kupplung) sollen dabei Me_3Sn -substituierte Ferrocene als Edukte Verwendung finden. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in kurzer Form im letzten Teilkapitel dieses 1. Kapitels vorgestellt. Aufgrund der Eigenständigkeit des Themas findet sich auch erst dort eine allgemeine Einführung zur Methode der Stille-Kupplung sowie eine Übersicht über literaturbekannte Anwendungen dieser C-C-Verknüpfungsmethode, sofern diese bezüglich der eigenen Arbeiten von Bedeutung sind.

Anstelle der Organohalogenstannane können auch Sn-O-Verbindungen, wie z.B. Alkoxide R_3SnOR' und Distannoxane $(R_3Sn)_2O$, durch Umsetzung mit Grignard-Reagenzien $R''MgX$ oder Lithiumorganylen $R''Li$ zur Synthese von Tetraorganostannanen R_3SnR'' verwendet werden (Abb. 4; $R =$ meist Me, nBu ; $R'/R'' =$ beliebiger organischer Rest).

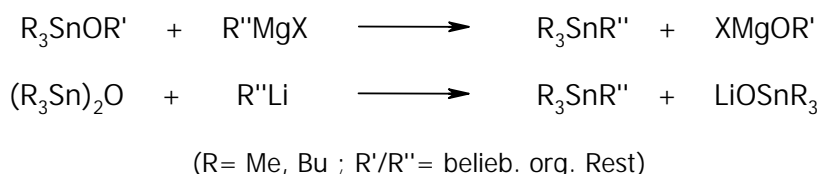


Abb. 4: Verwendung von Sn-O-Verbindungen bei der Synthesen von R_3SnR'' .

In der Literatur werden weitere, zumeist spezielle oder selten angewendete Darstellungsmethoden beschrieben.^[36] Zur Synthese und Chemie von Organohalogenstannanen und Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen siehe \rightarrow Kapitel 2, Bisheriger Kenntnisstand.

Tetraorganostannane R_3SnR' sind in Abhängigkeit der Reste R und R' mehr oder weniger reaktiv gegenüber Protonensäuren, Nucleophilen (Alkoholate, Metallalkyle), Metallhalogeniden (SnX_4 , HgX_2 , BX_3), Halogenen (X_2), Palladium(0)-Verbindungen (Stille-Kupplung) sowie freien Radikalen. Abbildung 5 zeigt schematisch einige beispielhafte Reaktionen sowie die jeweils daraus resultierenden Produkte.

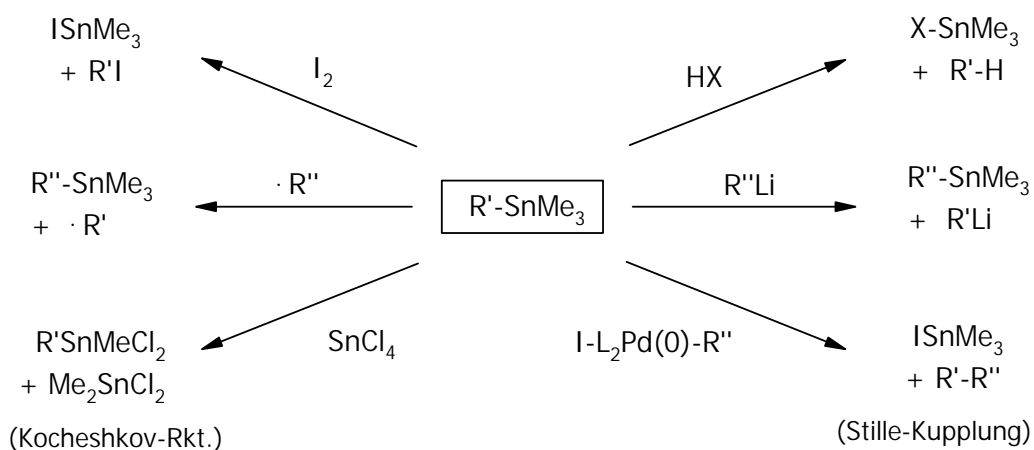


Abb. 5: Beispielhafte Reaktionen zur Reaktivität von Tetraorganostannanen.

Stannylierte Ferrocene und homologe Verbindungen

Die ersten Triorganostannylferrocene, Triphenylstannyl- und Tributylstannylferrocen, wurden Anfang der 60'er Jahre durch Umsetzung von Lithioferrocen mit Ph_3SnCl bzw. Bu_3SnCl dargestellt und aufgrund ihrer Verwendbarkeit als Schmieröl-Additive patentrechtlich geschützt; als Nebenprodukt der Synthese und erstes zweifach stannyliertes Ferrocen wurde 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen nachgewiesen (Abb. 6).^[7]

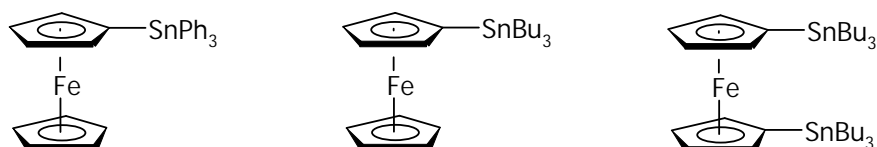


Abb. 6: Die ersten bekannten Triorganostannylferrocene.

Die Darstellung der entsprechenden methylierten Derivate, Trimethylstannyl- **1** und 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **4**, gelang auf analoge Weise durch Umsetzung von Ferrocen mit *n*-Butyllithium unter Bildung eines Gemisches aus Mono- und Dilithioferrocen und der anschließenden Reaktion mit Trimethylchlorstannan (Abb. 7). Die Verbindungen **1** und **4** wurden nach destillativer Trennung in mäßigen Ausbeuten erhalten (34% bzw. 12%).^[2]

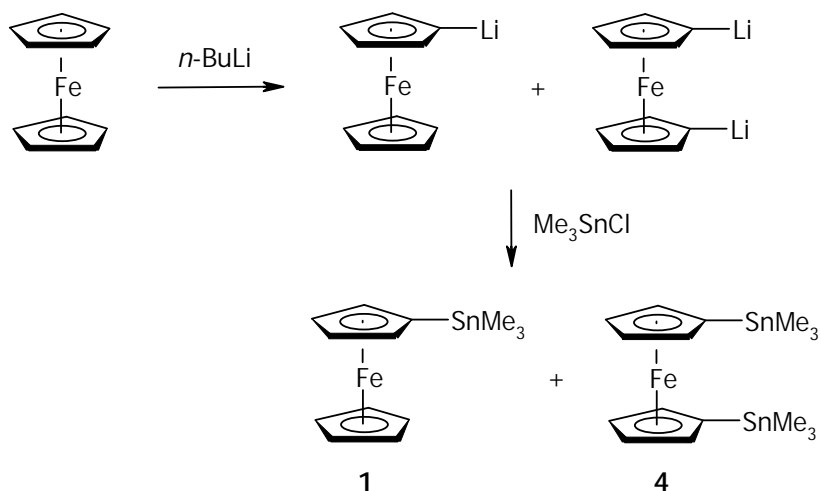


Abb. 7: Klassische Darstellungsmethode von Triorganostannylferrocenen.

Diese als klassisch zu bezeichnende Darstellungsmethode ist aufgrund der später optimierten Synthesen von Mono- und Dilithioferrocen inzwischen mit wesentlich besserer Ausbeute anwendbar und für die Darstellung von Tributylstannyl-, 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen^[10] sowie von 1,1'-Bis(triethylstannyl)ferrocen^[6] dokumentiert.

Verbindung **4** ist auch nach einer anderen Synthesestrategie dargestellt worden; ausgehend von Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien, $C_5H_4(SnMe_3)_2$, wurde zuerst mit Hilfe eines Äquivalents *n*-Butyllithium das Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_4SnMe_3^-$ gebildet und dieses anschließend mit Eisen(II)chlorid zu **4** umgesetzt (Ausbeute: 36%; Abb. 8).^[4] Nachteil dieser Syntheseroute ist der Verlust einer Me_3Sn -Einheit bei der Darstellung des Cp-Anions. Im Falle silylierter Cyclopentadiene tritt dieses Problem nicht auf, da die C(Cp)-Si-Bindung stabil gegenüber Nucleophilen (z.B. *n*-Butyllithium) ist und sich daher das $C_5H_4SiMe_3^-$ -Anion aus dem einfach silylierten Cyclopentadien darstellen läßt.^[4]

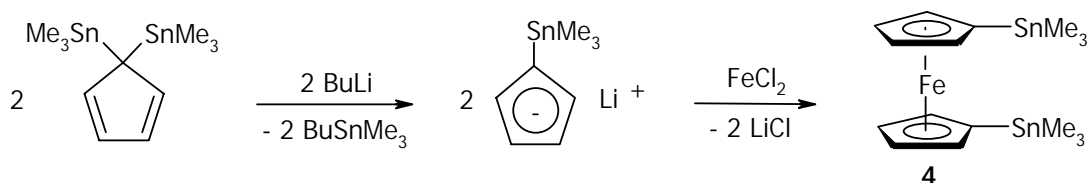


Abb. 8: Alternative Synthesemethode für Ferrocen **4**.

Triorganostannylferrocene sind auf einem weiteren Weg synthetisiert worden. Durch Umsetzung von Diferrocenylquecksilber mit Bis(triorganostannyl)sulfid $(R_3Sn)_2S$ (R= Me, ⁿBu, Ph) gelang die Darstellung von **1**, Triphenylstannyl- und Tri-*n*-butylstannylferrocen unter Abspaltung von HgS in guten Ausbeuten (76-86%; Abb. 9).^[3]

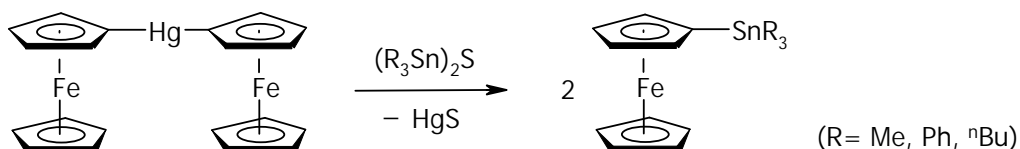


Abb. 9: Diferrocenylquecksilber als Edukt für Triorganostannylferrocene.

Von den triorganostannylierten Ferrocenen sind bislang nur Verbindungen des Typs $Fe(C_5H_5)(C_5H_4SnR_3)$ (R= Me, ⁿBu, Ph) und $Fe(C_5H_4SnR_3)_2$ (R= Me, Et, ⁿBu, Ph) publiziert. Derivate mit von R verschiedenen Resten sowie mehrfach stannylierte oder nicht in 1,1'-Position substituierte Distannylferrocene sind bis auf eine Ausnahme nicht bekannt. Einziges Beispiel ist das jüngst aus einem Sulfinylferrocen in vierstufiger Synthese dargestellte 1,2-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen. Entscheidender Schritt bei der Synthesesequenz ist die selektive *ortho*-Lithiierung des Sulfinylferrocens (Abb. 10).^[32]

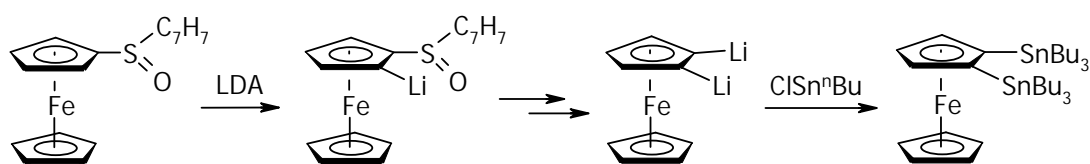


Abb. 10: Darstellung von 1,2-Bis(tri-n-butylstannyl)ferrocen.

Wie in der Einleitung erwähnt, sind Triorganostannylferrocene bisher nicht systematisch untersucht worden. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte meist nur ^1H -NMR-spektroskopisch sowie in einigen Fällen durch ^{13}C -NMR, ^{119}Sn -NMR- und Mößbauer-Spektroskopie.^[13,31] Triphenylstannyl- und 1,1'-Bis(triphenylstannyl)ferrocen konnten bisher als einzige Verbindungen dieser Art durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden;^[17] die übrigen bekannten Triorganostannylferrocene liegen als Öle vor.

Neben den Triorganostannylferrocenen bilden Zinn-verbrückte [n]Ferrocenophane eine wichtige Verbindungsklasse. Als Monomere für die ringöffnende Polymerisation (ROP) zu metallhaltigen Polymeren haben diese Verbindungen Interesse gefunden; Abbildung 11 zeigt die bisher bekannten Stanna[n]ferrocenophane **I**^[18] (n= 3), **II**^[18] (n= 2) und **III**^[27] (n= 1) sowie deren Darstellung. Zur Darstellung und Chemie der in Abbildung 11 gezeigten chlorstannylierten Ferrocene siehe →Kapitel 2, Bisheriger Kenntnisstand.

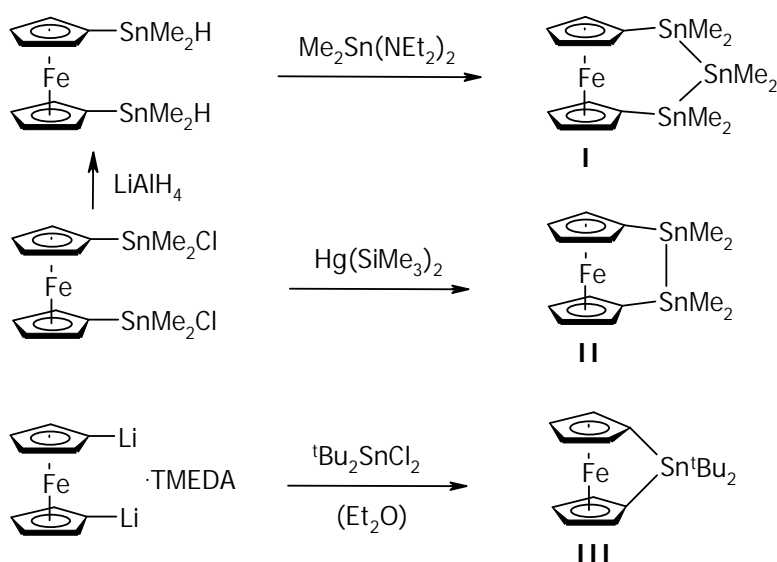


Abb. 11: Stanna[n]ferrocenophane **I-III** und deren Darstellung.

Bei Versuchen zur Darstellung von Stanna[1]ferrocenophanen wurden überwiegend polymere Produkte erhalten; in geringer Ausbeute konnten jedoch die zweikernigen Distanna[1.1]Ferrocenophane $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2(\text{SnR}_2)_2$ **IV** (R= Et, 6%)^[20] und **V** (R= ⁿBu, 3%)^[20,23] isoliert werden (Abb. 12). Zu [1.1]Ferrocenophanen siehe auch →Kapitel 3.

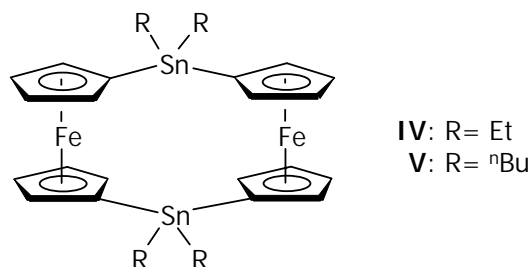


Abb. 12: Distanna[1.1]ferrocenophane **IV** und **V**.

Unter den gemischt-substituierten Ferrocenen sind auch einige stannylierte Verbindungen bekannt.^[6,12,28-31] Abbildung 13 zeigt das zweifach silylierte und stannylierte Ferrocen **VI**,^[12] welches zu dem unter →Ergebnisse und Diskussion vorgestellten Ferrocen FcSn_{22} **5** homolog, jedoch im Vergleich zu diesem auf leichtere Weise darstellbar ist. Während Stannylferrocene in Gegenwart von Nucleophilen leicht destannylieren, können silylierte Ferrocene durch Umsetzen mit *n*-Butyllithium in die entsprechenden lithiierten Silylferrocene und anschließend durch Reaktion mit organischen oder metallorganischen Halogeniden in die höher substituierten Ferrocene überführt werden.

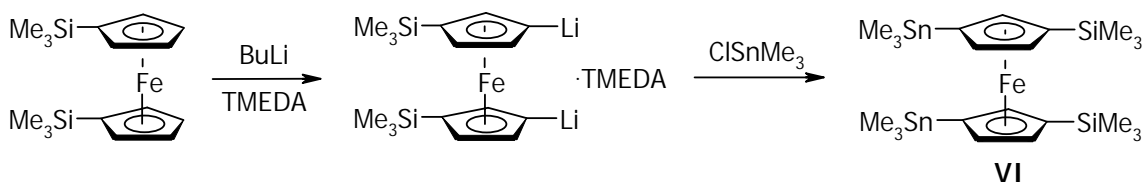


Abb. 13: Darstellung des gemischt-substituierten Ferrocens **VI**.

Untersuchungen zeigen, daß sich die C(Fc)-Sn-Bindung gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen ähnlich reaktiv verhält wie vinyliche oder phenylische C-Sn-Bindungen. Dies läßt sich anhand beispielhafter Reaktionen a) mit *n*-Butyllithium, b) mit Iod, c) mit Trifluoressigsäure und d) mit Quecksilberdichlorid nachvollziehen (Abb. 14).^[9,10,13,14]

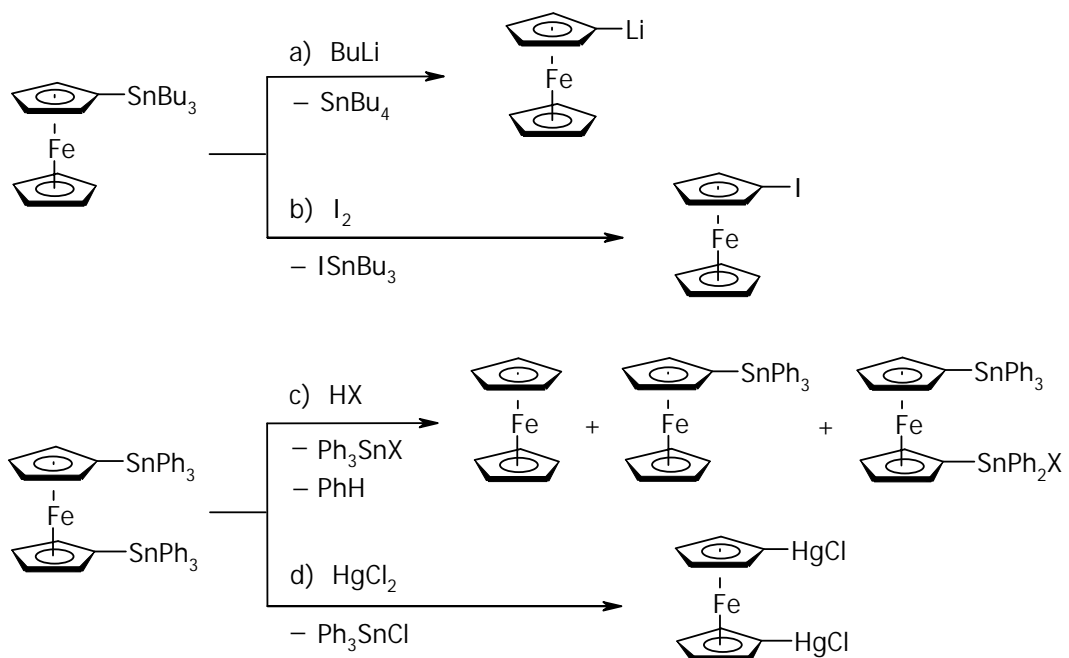


Abb. 14: Stannylderrocene in chemischen Reaktionen.

Im Gegensatz zu den Stannylderrocenen sind in der Gruppe der Silylderrocene neben den einfach darzustellenden mono- und 1,1'-disilylierten Verbindungen auch zwei Vertreter bekannt, die mehr als zweifach silylsubstituiert sind. Abbildung 15 zeigt die Syntheserouten zu den von Okuda et al. erstmals dargestellten Verbindungen 1,1',3,3'-Tetrakis-**VII**^[38] und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen **VIII**^[39].

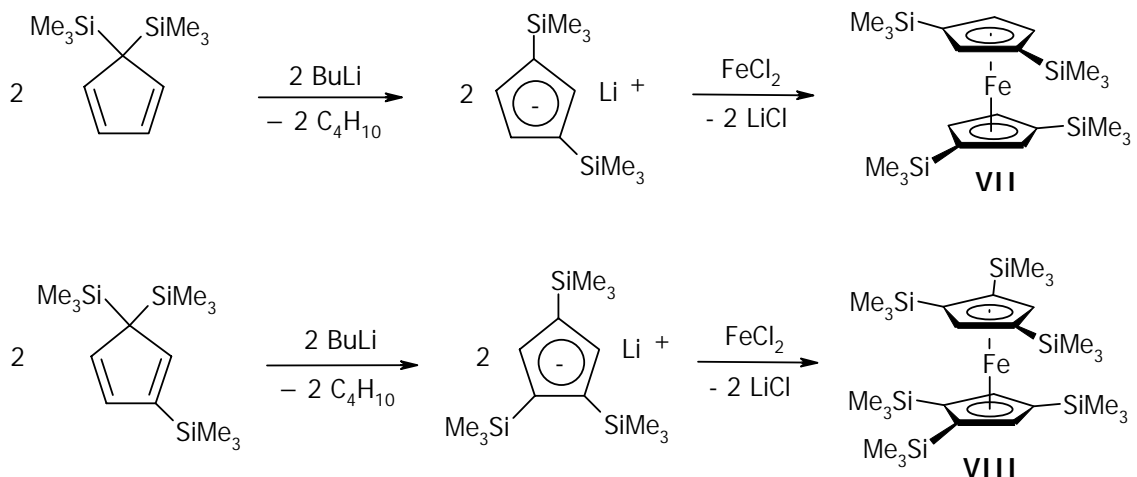


Abb. 15: Darstellung der Silylderrocene **VII** und **VIII**.

Die vier- bzw. sechsfach silylierten Ferrocene **VII** und **VIII** sind durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und erweisen sich als sterisch überladene und dadurch strukturell verzerrte Verbindungen. Ebenfalls darstellen konnten Okuda et al. die Sandwichverbindung 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen **IX**, indem sie das bei der Synthese von **VIII** gebildete Intermediat $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$ (Abb. 15) mit Cyclopentadienyllithium (CpLi) bei tiefer Temperatur umsetzten (Abb. 16).^[39]

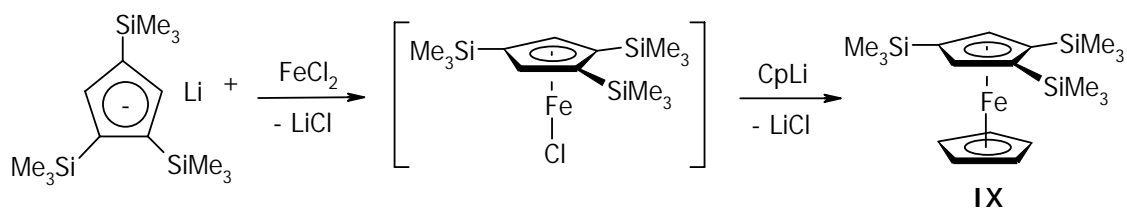


Abb. 16: Darstellung des unsymmetrisch substituierten Silylferrocens **IX**.

Cyclovoltammetrische Messungen der Ferrocene **VII**, **VIII** und **IX** lassen einen Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Redoxpotential der jeweiligen Verbindung erkennen. Dieser ist bislang jedoch noch nicht vollständig verstanden (siehe →*Ergebnisse und Diskussion, Elektrochemie*).^[40]

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Mono(trimethylstannyl)ferrocen **1** und 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **4** werden durch Metathese aus den entsprechend lithiierten Ferrocenen und Me_3SnCl dargestellt. Die bezüglich der Cp-Liganden unsymmetrisch substituierten Ferrocene 1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **2** und 1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen **3** und die entsprechend symmetrisch substituierten Ferrocene 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen **5** und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen **6** werden auf anderem Weg dargestellt. Der Aufbau der Stannylferrocene erfolgt hierbei nicht durch Stannylierung des bestehenden Ferrocengerüsts, sondern durch Umsetzung der bereits stannylierten Cyclopentadienylanionen mit Eisen(II)chlorid. Dieser Syntheseweg ist bis auf die Darstellung der Cyclopentadienylanionen analog zu dem von Okuda et al. beschriebenen Syntheseweg zur Darstellung der entsprechenden Silylferrocene.^[38,39]

Synthese von Mono- und 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen

Bei der in der Literatur beschriebenen klassischen Synthese der Ferrocene **1** und **4** wird ein Gemisch aus Lithio- und Dilithioferrocen, welche damals nicht in Reinform präparativ zugänglich waren, mit Trimethylchlorstannan umgesetzt und das erhaltene Produktgemisch anschließend destillativ getrennt.^[2] Da sowohl Lithioferrocen^[10,41] als auch Dilithioferrocen (bzw. dessen TMEDA-Addukt)^[42] inzwischen selektiv darstellbar sind, ist nun auch eine selektive Darstellung von **1** und **4** möglich (Abb. 17); entsprechende Synthesevorschriften sind bisher jedoch noch nicht beschrieben worden.

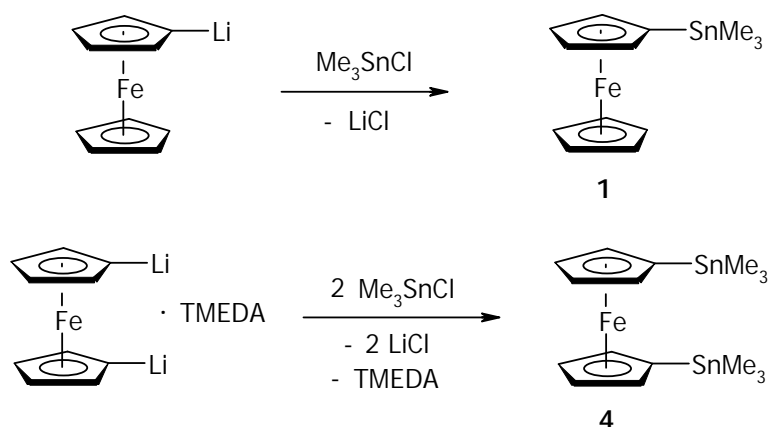


Abb. 17: Synthese der Ferrocene $FcSn_{01}$ **1** und $FcSn_{11}$ **4**.

Darstellung unsymmetrisch stannylierter Ferrocene

Als Edukte der Synthese von **2** und **3** dienen Tris(trimethylstannyl)cyclopentadien ($CpSn_3$) **7**^[43] bzw. Tetrakis(trimethylstannyl)cyclopentadien ($CpSn_4$) **8**^[43,44]. Durch Umsetzung der Cyclopentadiene mit *n*-Butyllithium erhält man unter Abspaltung von ⁿBuSnMe₃ die entsprechenden lithiierten Cyclopentadienylanionen. Anders als silylierte Cyclopentadiene, die deprotonierbar sind, lassen sich die stannylierten Cyclopentadiene nur unter Verlust einer Stannylgruppe in die entsprechenden Anionen überführen.^[4]

Setzt man $Li[C_5H_3(SnMe_3)_2]$ **9** mit $FeCl_2$ in THF bei -95 °C um, so erhält man unmittelbar nach Reaktionsbeginn eine grünfarbene Reaktionsmischung, welche vermutlich die Verbindung $Fe[C_5H_3(SnMe_3)_2]Cl$ **11** als thermisch labiles Intermediat enthält. Analog dazu führt die Reaktion von $Li[C_5H_2(SnMe_3)_3]$ **10** mit $FeCl_2$ zum Intermediat $Fe[C_5H_2(SnMe_3)_3]Cl$ **12**, welches ebenfalls durch eine grüne Farbe charakterisiert ist. Um die Ferrocene **2** und **3** zu erhalten, läßt man die Halbsandwich-Komplexe **11** und **12** mit $Li(C_5H_5)$ bei -95 °C

reagieren. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Reaktionsmischungen ab ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ von grün nach rot und zeigt damit die Bildung der Ferrocene **2** bzw. **3** an (Abb. 18).

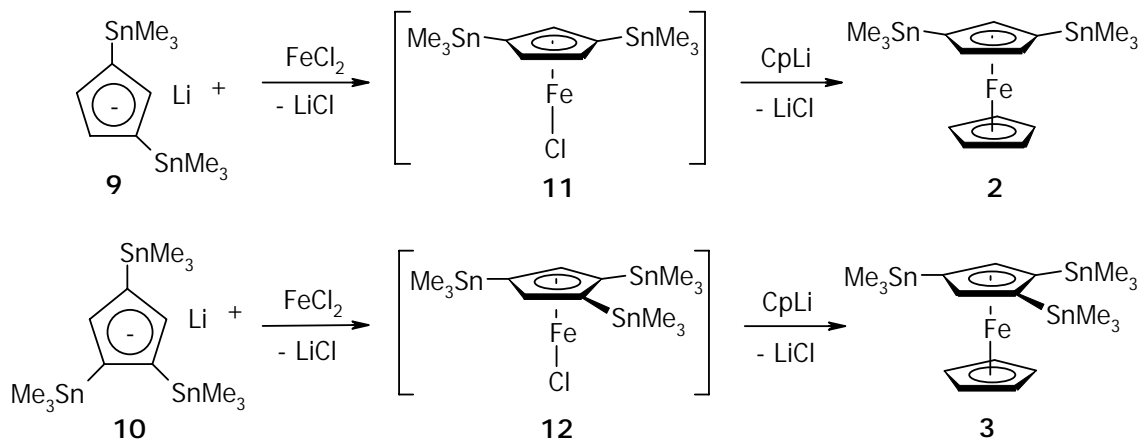


Abb. 18: Synthese der Ferrocene FcSn_{02} **2** und FcSn_{03} **3**.

Nach dem Aufarbeiten (siehe \rightarrow Aufreinigung trimethylstannylierter Ferrocene) werden die Verbindungen **2** und **3** in 20-25%iger Ausbeute als leuchtend gelbfarbener Feststoff (**2**) bzw. orangefarbenes Öl (**3**), welches nach einigen Tagen kristallisiert, erhalten. Aufgrund der hohen Reaktivität der Intermediate **11** und **12**, besonders bei Temperaturen über ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, findet teilweise Ligandenaustausch statt, so daß neben den gewünschten Produkten **2** und **3** auch Ferrocen und die symmetrisch stannylierten Ferrocene **5** und **6** gebildet werden. Die von Okuda et al. untersuchte silylierte Verbindung $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$ verhält sich zum Intermediat **11** analog.^[39]

Darstellung symmetrisch stannylierter Ferrocene

Die Ferrocene **5** und **6** werden erhalten, indem man zu einer Suspension von FeCl_2 in THF bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Äquivalente $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_2]\text{Li}$ **9** bzw. $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SnMe}_3)_3]\text{Li}$ **10** gibt und auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Ab ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ändern die Reaktionsmischungen ihre Farbe von grün nach rot, wobei die grüne Farbe auf die anfängliche Bildung der Intermediate **11** bzw. **12** hinweist. Die gewünschten Produkte können in ca. 35-40% Ausbeute als leuchtend orangefarbener (**5**) bzw. leuchtend rotfarbener (**6**) Feststoff erhalten werden (Abb. 19). Die Verbindung **6** konnte bereits in einer früheren Arbeit dargestellt werden, jedoch nicht in größerer Ausbeute und nicht in isolierter Reinform.^[45]

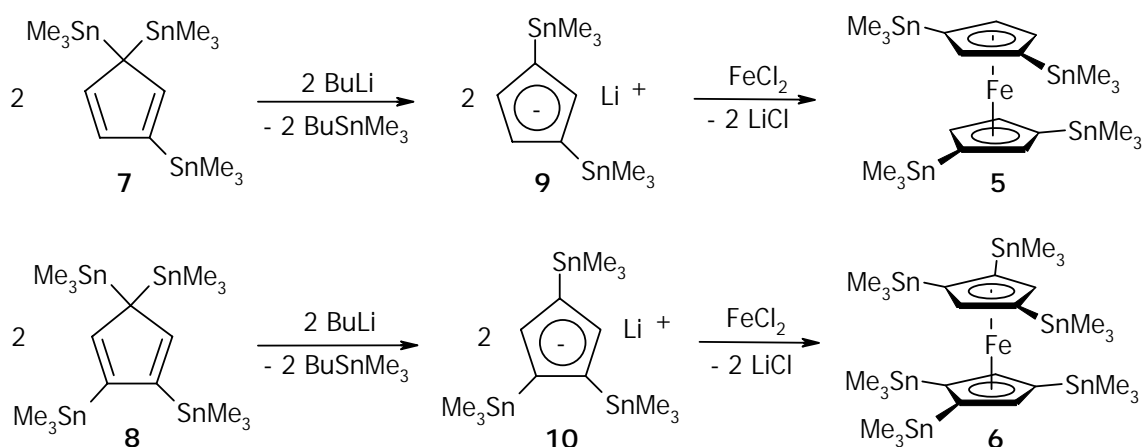


Abb. 19: Synthese der Ferrocene $FcSn_{22}$ **5** und $FcSn_{33}$ **6**.

Aufreinigung trimethylstannylierter Ferrocene

Um die Verbindungen **2**, **3**, **5** und **6** in Reinform zu erhalten, müssen die zunächst erhaltenen Rohprodukte einer speziellen Aufarbeitung unterworfen werden. Während die Verbindungen **1** und **4** destillativ gereinigt werden können, läßt sich diese Methode für die höher stannylierten Ferrocene nicht anwenden; die Siedepunkte liegen dafür zu hoch. Für alle Stannylferrocene **1-6** ist auch die chromatographische Reinigung an Al_2O_3 oder normalem Kieselgel aufgrund der hier erfolgenden partiellen Destannylierung nicht möglich. So wurde nach einem Umkristallisationsversuch von der über normalem Kieselgel chromatographierten Verbindung **6** die Verbindung 1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)-ferrocen **13** erhalten und durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen (siehe *→Molekülstrukturen im Kristall*); eine gezielte Darstellung von **13** ist auf diesem Wege nicht möglich. Farina et al. lösten ähnliche Probleme bei der Isolierung stannylierter Verbindungen durch Chromatographie an silanisiertem Kieselgel C_{18} -Umkehrphase.^[46,47] Der Erfolg dieser Reinigungsmethode kann auf die Stannylferrocene **2**, **3**, **5** und **6** übertragen werden. Die öligen Rohprodukte von **2**, **3**, **5** und **6** werden über eine 30 cm lange Säule (Durchmesser 2 cm) mit Acetonitril/Dichlormethan (2:1) als Laufmittel chromatographiert. Die gelb und orange gefärbten Banden erlauben eine leichte Trennung der verschiedenen Fraktionen, wobei Ferrocen und niedrig stannylierte Nebenprodukte zuerst eluiert werden. Die gewünschten Produkte werden nach dem Entfernen des Lösungsmittels als kristalline Feststoffe erhalten. Die Ferrocene **1-6** sind in aliphatischen und aromatischen Solventien löslich. **2**, **3**, **5** und **6** können aus Acetonitril

umkristallisiert werden, wobei vor allem die höher stannylierten Ferrocene **5** und **6** darin schwer löslich sind.

Alternative Darstellung

Das sechsfach stannylierte Ferrocen **6** kann auch ohne vorherige Erzeugung des Cyclopentadienylanions in einem Schritt aus CpSn_4 **8** und FeCl_2 unter Bildung von Me_3SnCl erhalten werden (Abb. 20).

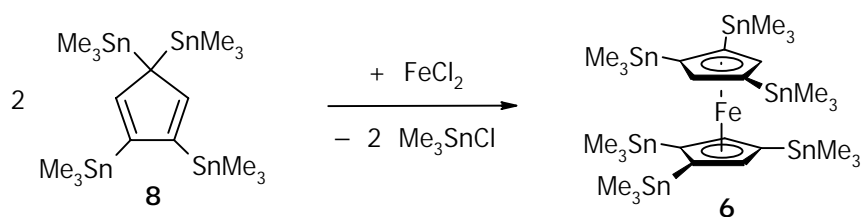


Abb. 20: Alternative Darstellung der Ferrocene **5** und **6**.

Dieser um einen Reaktionsschritt verkürzte Syntheseweg erweist sich jedoch in der Praxis aufgrund der geringen Ausbeute (<10%) als nicht vorteilhaft gegenüber der zuvor beschriebenen Methode über das stannylierte Cp-Anion.

Syntheseversuche zu perstannylierten Ferrocenen

Im Zusammenhang mit den in den folgenden Kapiteln beschriebenen systematischen Untersuchungen an trimethylstannylierten Ferrocenen wäre es wünschenswert, auch achtfach oder zehnfach stannylierte Ferrocene zugänglich zu machen. Analog nach der für **5** und **6** beschriebenen Synthesemethode würden dafür die entsprechend hoch substituierten Cyclopentadiene (Pentakis- und Hexakis(trimethylstannyl)cyclopentadien) als Ausgangsverbindungen benötigt. Einige der zur Darstellung derartiger Cyclopentadiene unternommenen Versuche sind bereits beschrieben worden.^[45] So führen die in Abbildung 21 gezeigten Umsetzungen von Cyclopentadienen mit Aminostannanen (z. B. $\text{Me}_3\text{SnNET}_2$) in aufeinanderfolgenden Entaminierungsreaktionen maximal zum vierfach stannylierten Cyclopentadien. Auch drastische Reaktionsbedingungen führen nicht zu einem höheren Stannylierungsgrad.

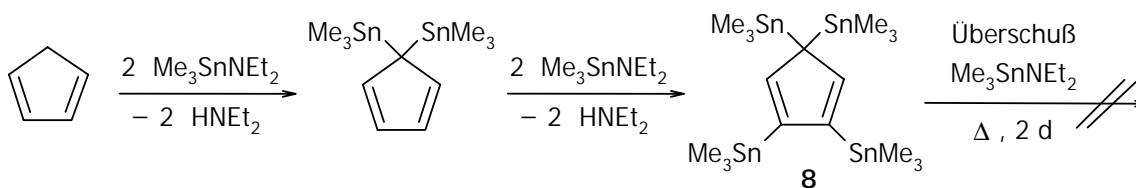


Abb. 21: Synthese stannylierter Cyclopentadiene.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein weiterer Versuch zur Darstellung perstannylierter Cyclopentadiene unternommen. In Anlehnung an die Entaminierungsbedingungen in einem von Lemenovskij^[48] beschriebenen Versuch wurde Me_3SnCl als Hilfsreagenz zum Reaktionsgemisch von $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SnMe}_3)_4$ und $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ zugesetzt, um die weitere Übertragung von Me_3Sn -Gruppen durch die Bildung von schwerlöslichem $\text{HNEt}_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnCl}$ zu erzwingen (Abb. 22). Dabei konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden.

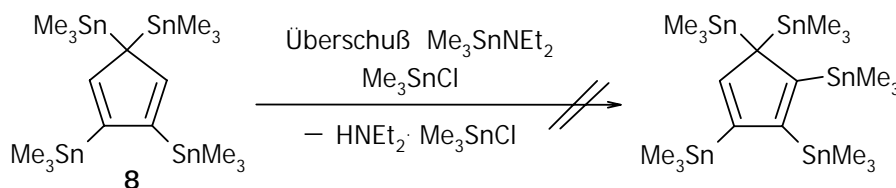


Abb. 22: Versuch der Stannylgruppenübertragung unter alternativen Entaminierungsbedingungen.

Da der Weg zu höher stannylierten Ferrocenen somit auf der zur Darstellung der Verbindungen **2**, **3**, **5** und **6** beschriebenen Syntheseroute nicht möglich ist, wurde nach alternativen Ferrocensynthesen gesucht. Die Umsetzung von speziellen Metallamiden $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) mit funktionalisierten Cyclopentadienen unter Bildung des entsprechenden Amins stellt eine solche alternative Methode dar.^[49] Besonders bei gegenüber Basen empfindlichen Cyclopentadienen hat sich diese elegante Methode bewährt.^[50] Bei der Übertragung der entsprechenden Reaktionsbedingungen auf die stannylierten Cp-Systeme stellt sich im Falle von CpSn_4 **8** jedoch heraus, daß zwar ein Stannylferrocen gebildet wird, jedoch nicht unter Abstraktion eines Cp-Protons, sondern unter Abspaltung einer Stannylgruppe bei gleichzeitiger Bildung des entsprechenden Aminostannans (Abb. 23).

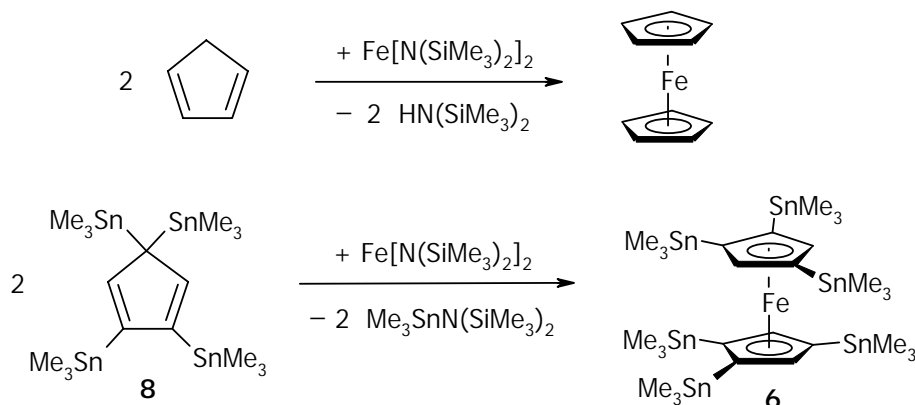


Abb. 23: Ferrocen- bzw. Stannylferrocen-Synthese durch Verwendung basischer Eisendiamid-Verbindungen.

Da die Ausbeute, in diesem Fall an FcSn_{33} **6**, relativ niedrig ist, scheint diese Methode unter präparativen Gesichtspunkten nicht als alternative Synthese für Stannylferrocene geeignet zu sein, zumal die Darstellung der Eisendiamide aufwendig ist. Da im Falle sterisch weniger anspruchsvoller Cp-Systeme die Abstraktion eines Protons unter Erhalt aller Stannylgruppen bevorzugt sein könnte, ist versucht worden, die Methode auf die niedriger stannylierten Cyclopentadiene zu übertragen. Man beobachtet jedoch einen zu dem in Abbildung 23 unten gezeigten analogen Reaktionsverlauf.

NMR-spektroskopische Daten

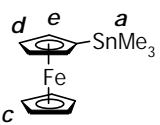
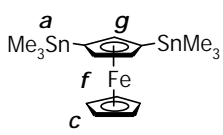
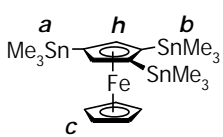
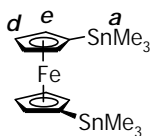
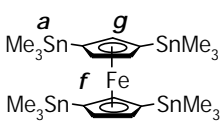
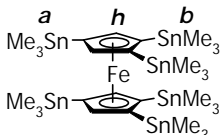
Die Ferrocene **1-6** sind ausführlich durch ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die bei Raumtemperatur (300 K) und in verschiedenen Lösungsmitteln (CDCl_3 , C_6D_6 und teilweise CD_2Cl_2) gemessenen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengefaßt. Neben der Beschreibung der NMR-Parameter werden einige systematische Trends aufgezeigt.

^1H -NMR-Messungen

In den ^1H -NMR-Experimenten werden die chemischen Verschiebungen der Trimethylstannylgruppen **a,b** zwischen 0.23 und 0.37 ppm detektiert. Dabei beobachtet man keinen systematischen Einfluß des verwendeten Lösungsmittels oder der Gesamtzahl der gebundenen Stannylgruppen; z.B. ist das Resonanzsignal der Stannylgruppe **b** von **3** bzw. **6** gegenüber dem von **a** in Abhängigkeit des Solvens hochfeld- oder tieffeldverschoben.

Die $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von **a,b** liegen bei 54 ± 2 Hz, die entsprechenden Kopplungen zum ^{117}Sn -Kern bei 53 ± 1 Hz (siehe \rightarrow Experimenteller Teil). Im Spektrum einer in CDCl_3 gemessenen Probe von **3** findet man für die Stannylgruppen **a,b** nur ein gemeinsames Signal bei 0.28 ppm mit einer $^2J(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 53.3 Hz. Der Verschiebungsbereich der Ringprotonen **c,d,e,f,g,h** erstreckt sich von 3.94 bis 4.49 ppm; die entsprechenden $^3J(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von 7.2 bis 10.2 Hz.

Tabelle 1: ^1H -NMR-Parameter^[a] der Ferrocene 1-6.

1		CDCl_3	a	c	d	e
		C_6D_6	0.27	4.10	4.34	4.06
		$^2/3J$	[55.0]			[10.2]
2		CDCl_3	a	c	f	g
		C_6D_6	0.26	4.04	4.24	3.94
		$^2/3J$	[54.6]		[7.5]	[9.4]
3		CDCl_3	a	b	c	h
		C_6D_6	0.28	0.28 ^[b]	4.05	4.15
		$^2/3J$	[54.5]	[53.7]		[9.1]
4		CDCl_3	a	d	e	
		C_6D_6	0.32	4.31	4.07	
		$^2/3J$	[54.6]		[10.3]	
5		CDCl_3	a	f	g	
		C_6D_6	0.27	4.13	3.98	
		$^2/3J$	[54.1]	[7.2]	[9.4]	
6		CDCl_3	a	b	h	
		C_6D_6	0.29	0.23	4.09	
		$^2/3J$	[54.1]	[53.4]	[10.1]	

^[a] In Solvens (5-15%ig) bei 300 K; δ -Werte in ppm; Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ für **a,b** und $J(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ für **d-h** in eckigen Klammern [± 0.3 Hz]. – ^[b] Ein Signal und eine $^2J(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplung (53.3 Hz) für **a,b**.

Obwohl keine Korrelation zwischen verwendetem Lösungsmittel oder der Gesamtzahl der gebundenen Stannylgruppen und der chemischen Verschiebung der Ringprotonen festzustellen ist, scheint das Substitutionsmuster des Ferrocens Einfluß auf die δ -Werte zu haben. Betrachtet man ein bestimmtes Ringproton (vergleiche Abb. 24), so findet man bei Einführung einer weiteren Stannylgruppe in α -Position in den meisten Fällen eine Verschiebung der entsprechenden Resonanz zu hohem Feld und bei Einführung in β -Position eine Verschiebung zu tiefem Feld.

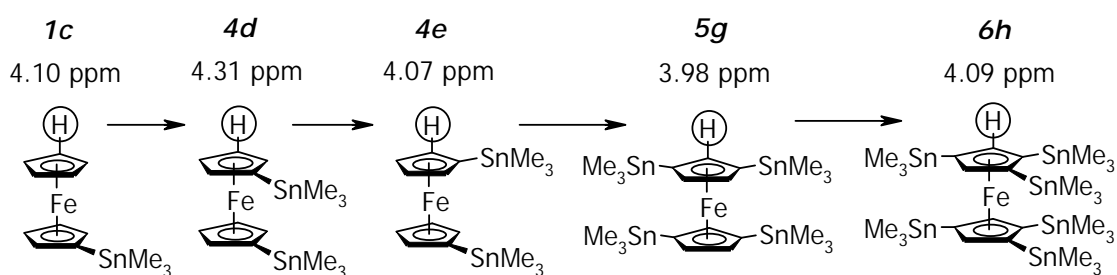


Abb. 24: Änderung der chemischen Verschiebung der Ringprotonen bei Variation des Substitutionsmusters in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Beispiel der Reihe **1c**→**4d**→**4e**→**5g**→**6h**.

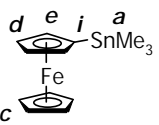

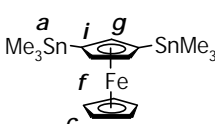

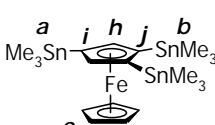

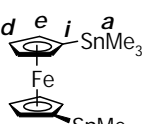

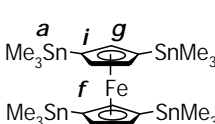

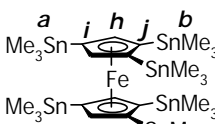

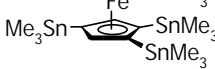
Der aufgezeigte Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Substitutionsmuster gilt in den Serien **1d**→**1e**→**2g**→**3h**, **4d**→**4e**→**5g**→**6h**, **2f**→**2g**, **2f**→**3h**, **5f**→**5g**, **5f**→**6h** in CDCl_3 , **1d**→**1e**, **2f**→**2g**→**3h**, **4d**→**4e**, **5f**→**5g**→**6h** in C_6D_6 sowie **5f**→**5g**→**6h**, **5f**→**6h** in CD_2Cl_2 . Er gilt nicht in den Serien **1e**→**2g**, **2f**→**3h**, **4e**→**5g** und **5f**→**6h** in C_6D_6 , so daß eine für alle Lösungsmittel gültige Regel hier nicht gegeben werden kann.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren beobachtet man für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen **a,b** chemische Verschiebungen von -6.5 bis -8.8 ppm. Die Ringkohlenstoffatome **c,d,e,f,g,i,j** haben δ -Werte von 67.9 bis 84.0 ppm, wobei die nicht stannylierten C-Atome **d,e,f,g,h** im Vergleich zu den stannylierten C-Atomen **i,j** zu tieferem Feld verschoben sind. Die Kohlenstoffatome der nicht substituierten Ringe (**c**) haben annähernd die gleiche Verschiebung wie in Ferrocen selbst (~68 ppm). In allen Fällen hat das verwendete Lösungsmittel keinen nennenswerten Einfluß auf die chemische Verschiebung; die Messungen in CDCl_3 , C_6D_6 und CD_2Cl_2 unterscheiden sich höchstens um 0.1 bis 0.4 ppm. Im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen der Ringprotonen zeigen die Ringkohlenstoffatome **c,d,e,f,g** eine fast lineare Verschiebung ihres Resonanzsignals zu

tieferem Feld sowohl bei jeder näheren Substitutionsposition einer Stannylgruppe als auch bei jeder weiteren eingeführten Stannylgruppe. Anhand folgender Serien wird dies deutlich: **1c** (67.9 ppm) → **1d** (70.5) → **1e** (74.0) → **2f** (76.4) → **2g** (80.2) → **3h** (84.0) und **4d** (70.6) → **4e** (73.9) → **5f** (76.3) → **5g** (80.1) → **6h** (83.0); jeweils in CDCl₃ als Lösungsmittel. In C₆D₆ wird ein analoger Zusammenhang beobachtet.

Tabelle 2: ¹³C-NMR-Parameter^[a] der Ferrocene 1-6.

1		CDCl ₃	a	c	d	e	i	
		C ₆ D ₆ 1/2/3 J	-8.8	68.2	70.9	74.4	68.6	
2		CDCl ₃	a	c	f	g	i	
		C ₆ D ₆ 1/2/3 J	-8.8	68.2	76.8	80.3	71.3	
3		CDCl ₃	a	b	c	h	i	j
		C ₆ D ₆ 1/2/3 J	-8.8	-7.7	68.3	83.9	73.0	78.6
4		CDCl ₃	a	d	e	i		
		C ₆ D ₆ 1/2/3 J	-8.8	71.0	74.2	68.9		
5		CDCl ₃	a	f	g	i		
		C ₆ D ₆	-8.3	76.7	80.3	71.9		
6		CDCl ₃	a	b	h	i	j ^[c]	
		C ₆ D ₆	-7.6	-6.5	83.4	73.0	81.1	
		CD ₂ Cl ₂ 1/2/3 J	-7.6	-6.6	83.4	72.8	80.5	

^[a] In Solvens (5-15%ig) bei 300 K; δ -Werte in ppm; Kopplungskonstanten ¹J(¹³C¹¹⁹Sn) für **a,b** und ^{2/3}J(¹³C^{119/117}Sn) für **d-h** in eckigen Klammern [± 3 Hz]; alle Kopplungen sind Dubletts (wegen Isotopenverteilung des Zinns). – ^[b] [²J-/³J-Kopplung]. – ^[c] Breite Signale.

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ und $^1J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn})$ von **a,b** unterscheiden sich um ca. 15-16 Hz, so daß die verschiedenen Kopplungen aufgelöst und zugeordnet werden können (für ^{117}Sn -Kopplungen siehe \rightarrow Experimenteller Teil). Die Kopplungskonstanten $^2J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ und $^2J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn})$ bzw. $^3J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ und $^3J(^{13}\text{C}^{117}\text{Sn})$ von **d,e,f,g,h** unterscheiden sich um weniger als 3 Hz, so daß hier $^2J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$ - bzw. $^3J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$ -Werte angegeben werden. Für **a,b** liegen die $^1J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen bei 344-358 Hz, für **e,f,g,h** die $^2J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen bei 47-58 Hz und für **d,f,h** die $^3J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen bei 39-51 Hz. Wie in den Fällen **1a** (358 Hz), **e** (50), **d** (39), **4a** (358), **e** (50) und **d** (39) deutlich wird, unterscheiden sich die 2J - und 3J -Kopplungen nur um ~ 10 Hz oder weniger, im Gegensatz zu den um eine Größenordnung größeren 1J -Kopplungen. 1J -, 2J - oder 3J -Kopplungen von **i,j** konnten nicht beobachtet werden.

Die 2J -Kopplungen in **2g** und **5g** erscheinen nicht, wie aufgrund zwei koppelnder Sn-Kerne vielleicht zu erwarten ist, als Triplett sondern als Dublett in Form einfacher Satelliten. Dieses Phänomen, daß Kopplungen höherer Ordnung nicht beobachtet werden, tritt in allen Spektren von **2**, **3**, **5** und **6** auf und erklärt sich durch die geringe Häufigkeit der relevanten Zinnisotope (^{119}Sn : 8.6%, ^{117}Sn : 7.7%). Im Falle der Signale **2f** und **5f** beobachtet man zwei Paare von Satelliten, ein Paar für die 2J - (**2f**: 54 Hz, **5f**: 53 Hz) und ein Paar für die 3J -Kopplung (**2f**: 44 Hz, **5f**: 43 Hz). Ebenfalls je zwei Satellitenpaare werden bei den Signalen **3h** und **6h** beobachtet. Aufgrund des Verhältnisses der Anzahl der Stannylgruppen **a** zu **b** (1:2) ist das zur 2J -Kopplung (**3h**: 58 Hz, **6h**: 57 Hz) gehörende Satellitenintegral doppelt so groß wie das zur 3J -Kopplung (**3h**: 51 Hz, **6h**: 50 Hz) gehörende Integral. Abbildung 25 zeigt beispielhaft einige der genannten Kopplungsmuster (**2g**, **2f** und **3h**).

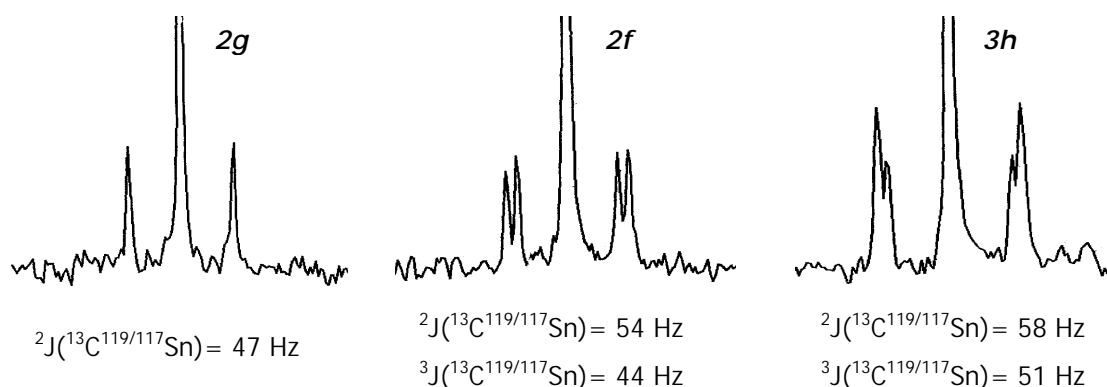
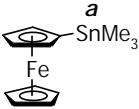
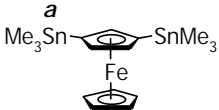
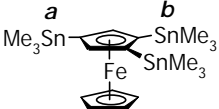
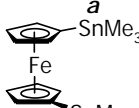
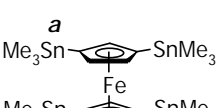
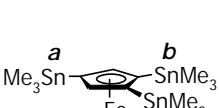


Abb. 25: Kopplungsmuster der ^{13}C -NMR-Signale (stark vergrößert) von **2g**, **2f** und **3h**.

¹¹⁹Sn-NMR-Messungen

In den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren reichen die chemischen Verschiebungen der Stannylgruppen **a,b** von -2.9 bis -7.9 ppm ohne erkennbare systematische Beeinflussung durch die Anzahl der gebundenen Stannylgruppen oder die Art des Substitutionsmusters. Das Lösungsmittel hat kaum Auswirkung auf die δ -Werte; in C₆D₆ sind die Resonanzsignale im Vergleich zu denen in CDCl₃ und CD₂Cl₂ um ca. 1 ppm zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 3: ¹¹⁹Sn-NMR-Parameter^[a] von 1-6.

1		CDCl ₃	a	
		C ₆ D ₆	-6.7	
2		CDCl ₃	a	
		C ₆ D ₆	-7.0	
3		CDCl ₃	a	b
		C ₆ D ₆	-4.7	-3.9
4		CDCl ₃	a	
		C ₆ D ₆	-6.0	
5		CDCl ₃	a	
		C ₆ D ₆	-5.8	
		CD ₂ Cl ₂	-4.5	
6		CDCl ₃	a	b
		C ₆ D ₆	-3.1	-7.0
		CD ₂ Cl ₂	-3.7	-7.9
		CD ₂ Cl ₂	-2.9	-6.9

^[a] In Solvens (5-15%ig) bei 300 K; δ -Werte in ppm.

Die ¹¹⁹Sn-Verschiebungen der Gruppen **a,b** der Verbindungen **3** und **6** sind bezüglich ihrer Hoch-/Tiefefeldlage nicht analog zueinander. Das Signal von **6b** ist, verglichen mit dem von **3b**, zu hohem Feld verschoben. Sterische Effekte im hochsubstituierten FcSn₃₃ **6** dürften dafür verantwortlich sein. Die Zuordnung der Signale gelingt im Falle von **6** durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie, da dort eine Aufspaltung des Signals **b** beobachtet

wird (\rightarrow Moleküldynamik in Lösung). Im Falle von **3** erlauben die Integralverhältnisse in ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektren eine Zuordnung der Signale (Abb. 26).

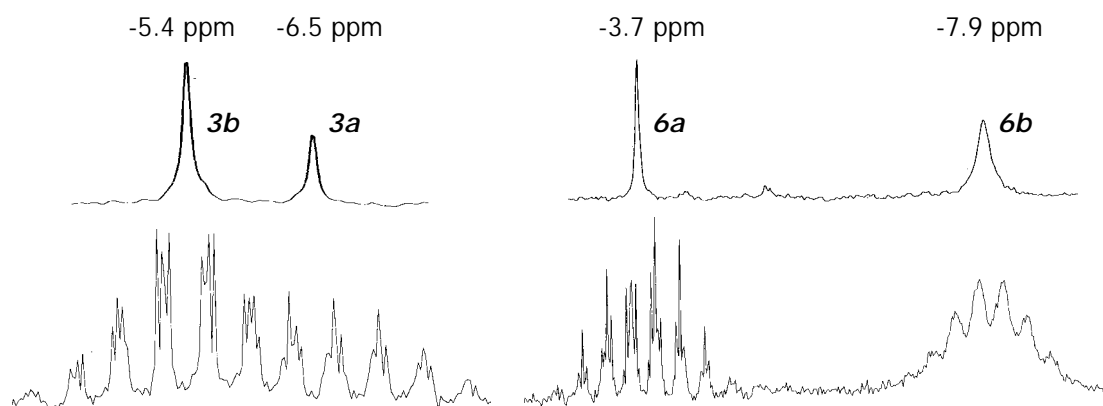


Abb. 26: Entkoppelte (oben) und ^1H -gekoppelte (unten) ^{119}Sn -NMR-Spektren von **3** (links) und **6** (rechts) in C_6D_6 .

Moleküldynamik in Lösung

Von den Ferrocenen **5** und **6** wurden temperaturabhängige ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Messungen durchgeführt. Dabei konnte jeweils eine Moleküldynamik der Verbindungen beobachtet werden. Von Okuda et al. wurden analoge Untersuchungen an 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen (FcSi_{22}) und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen (FcSi_{33}) durchgeführt. [38,39]

Temperaturabhängige NMR-Messungen von FcSn_{22} **5**

Abbildung 27 zeigt die bei 20, -40, -60 und -80 °C in CD_2Cl_2 gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren von FcSn_{22} **5**. Bei Raumtemperatur beobachtet man für die Methylgruppen **5a** nur ein scharfes Resonanzsignal bei -8.2 ppm. Dieses Signal spaltet bei -80 °C auf in zwei scharfe Signale bei -8.6 und -9.2 ppm. Dieser Effekt kann mit dem Vorliegen einer auf der NMR-Zeitskala eingefrorenen Konformation mit gestaffelt stehenden Stannylgruppen erklärt werden. In einer solchen Konformation sind die vier Stannylgruppen nicht länger äquivalent (vergleiche \rightarrow Molekülstrukturen im Kristall, Abb. 35). Die gleiche Überlegung trifft auch auf die stannylierten Kohlenstoffatome **5i** und die nicht stannylierten

Kohlenstoffatome **5f** des Ferrocengrundkörpers zu. In der Tat spalten die bei 20 °C bei 76.6 (**5f**) und 72.0 ppm (**5i**) liegenden Signale bei -80 °C in zwei Gruppen zu je zwei Signalen (**5f**: 77.0/74.7, **5i**: 71.8 /69.4 ppm) auf.

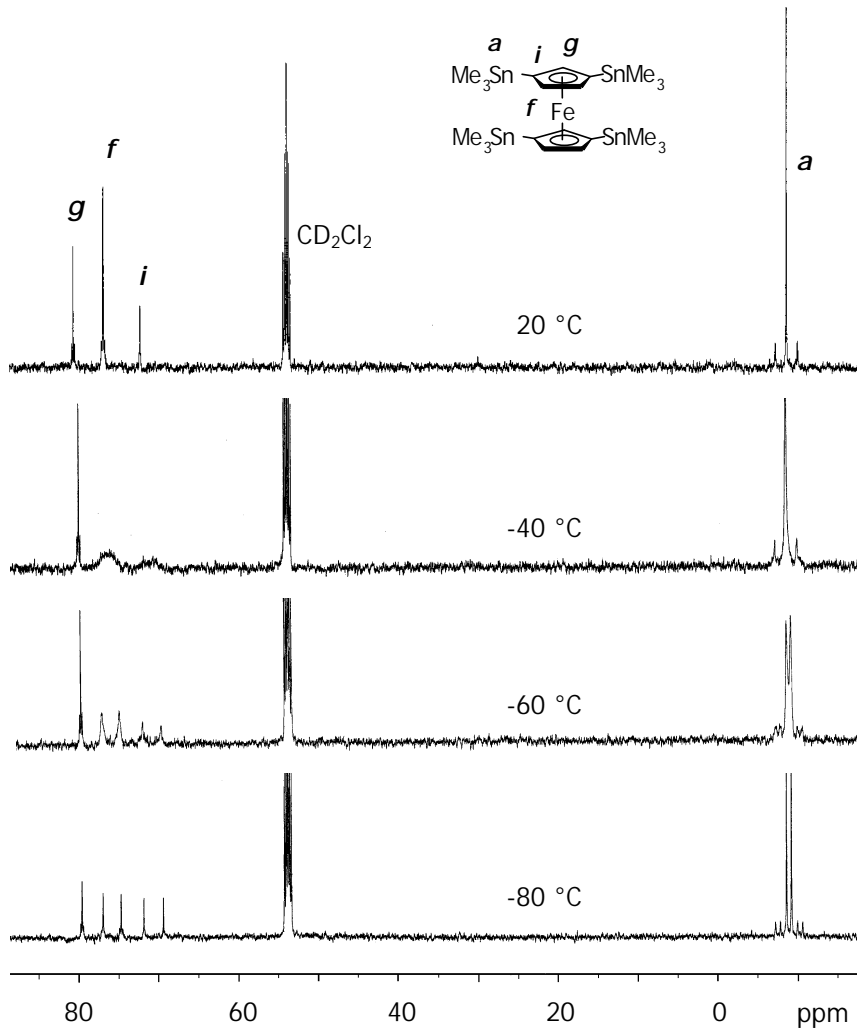


Abb. 27: Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren von FcSn_{22} **5**.

Vergleichbare Aufspaltungen werden auch in den ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Experimenten beobachtet. Abbildung 28 zeigt die bei 20, -40, -60 und -80 °C gemessenen ^1H -NMR- und die bei 20, -40 und -80 °C gemessenen ^{119}Sn -NMR-Spektren von **5** in CD_2Cl_2 .

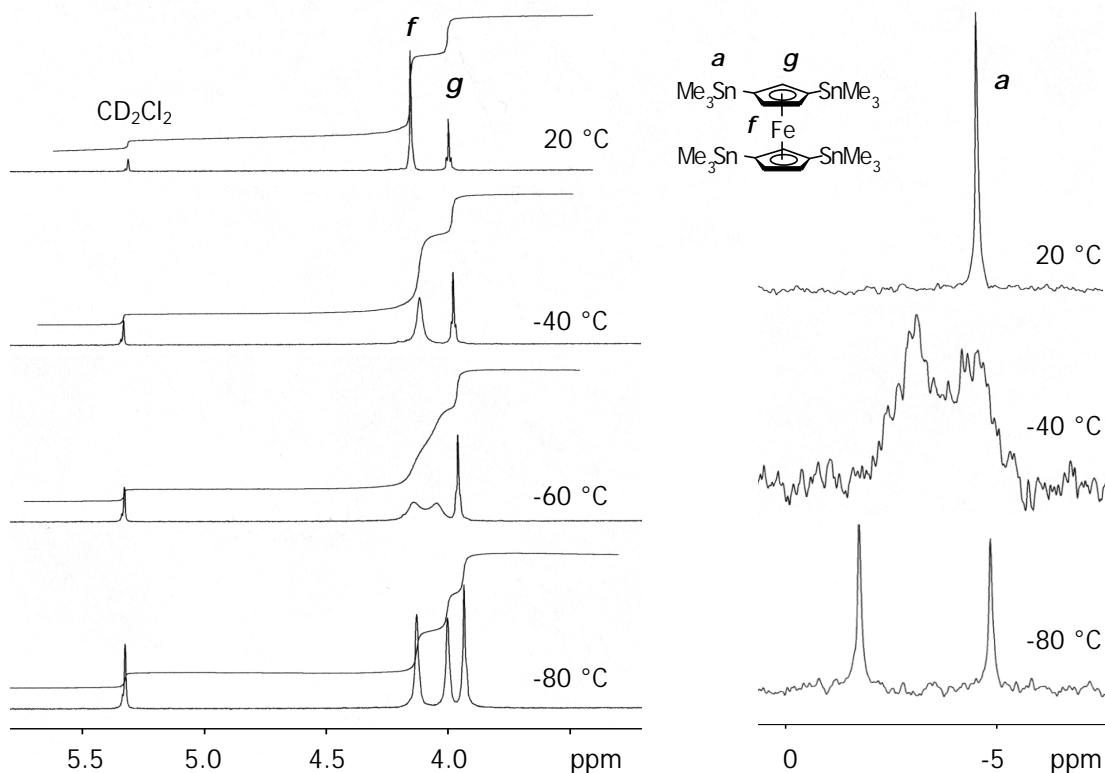


Abb. 28: Temperaturabhängige ^1H - (li.) und ^{119}Sn -NMR-Spektren (re.) von **5**.

Im ^1H -NMR-Spektrum bei 20 °C beobachtet man für die Protonen der Trimethylstannylgruppen **5a** ein scharfes Resonanzsignal bei 0.28 ppm und bei 4.15 ppm ein Signal für die Ringprotonen **5f** in den 4- und 5-Positionen. Im Falle der Stannylgruppenprotonen **5a** reicht jedoch eine Meßtemperatur von -80 °C nicht aus, um eine vollständige Aufspaltung der Signale zu erreichen. Die beiden Signale **5a** sind verbreitert und haben nahezu die gleiche chemische Verschiebung von 0.20 ppm; sie können nicht für die Bestimmung eines ΔG^\ddagger -Wertes herangezogen werden. Die Ringprotonen **5f** erzeugen bei -80 °C zwei Signale bei 4.13 und 4.00 ppm. In den temperaturabhängigen ^{119}Sn -NMR-Spektren beginnt die Aufspaltung des Signals von **5a** (-4.5 ppm, 20 °C) bereits bei ca. -35 °C; bei -80 °C erhält man zwei Signale bei -1.7 und -4.9 ppm.

Temperaturabhängige NMR-Messungen von FcSn_{33} **6**

Abbildung 29 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **6** in CD_2Cl_2 .

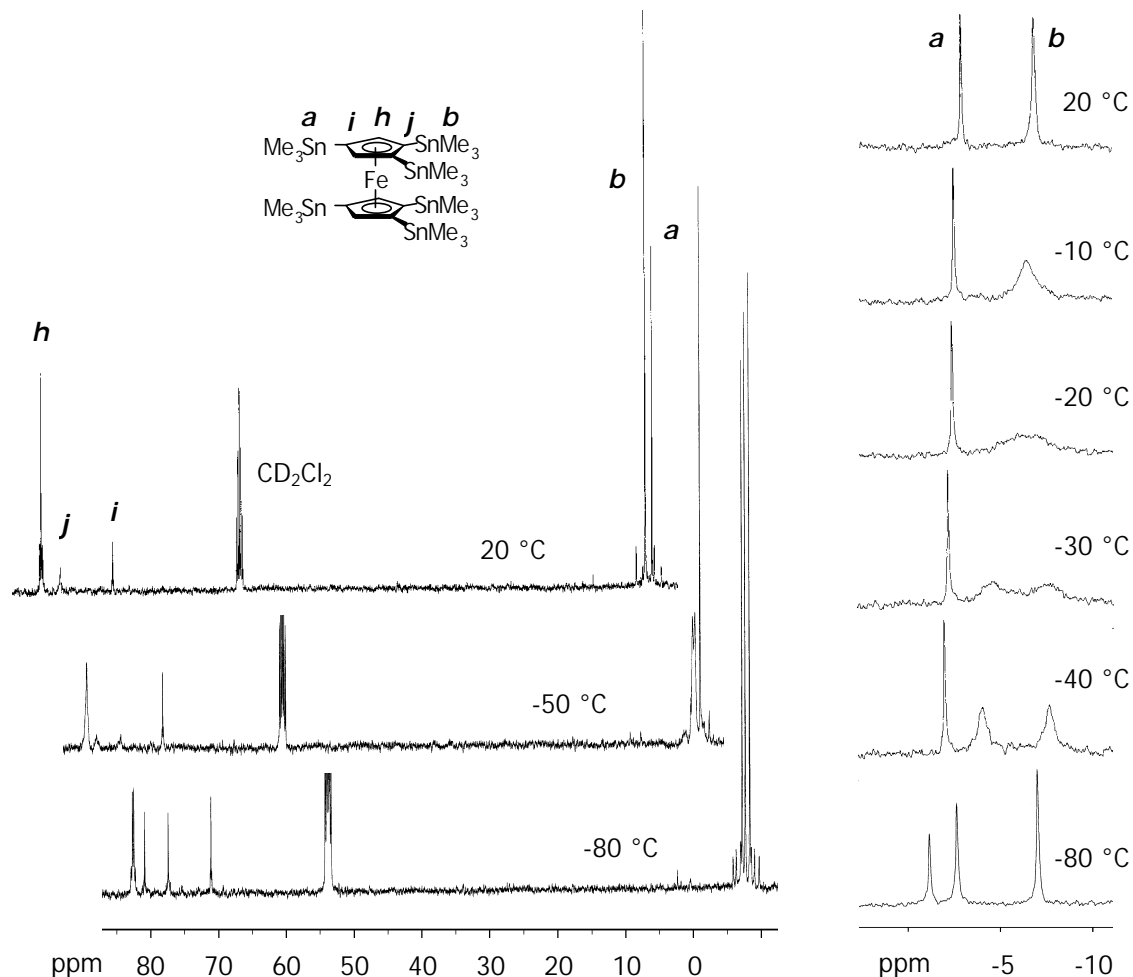
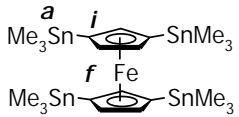
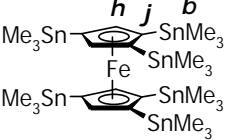


Abb. 29: Temperaturabhängige ^{13}C - (li.) und ^{119}Sn -NMR-Spektren (re.) von **6**.

In den ^{13}C -NMR-Experimenten wird in den entsprechenden Spektren bei tiefer Temperatur eine Aufspaltung der Resonanzsignale von **6b, h, j** zu jeweils zwei scharfen Signalen (**6b**: -7.2/-7.7, **6h**: 82.7/82.5, **6j**: 80.9/77.4 ppm; jeweils -80 °C) beobachtet. In den ^{119}Sn -NMR-Spektren spaltet das Signal **6b** (-2.7/-7.1 ppm bei -80 °C) in zwei Signale auf. In den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Experimenten beobachtet man Aufspaltungen der Signale **6b, h** (**6b**: 0.20/0.16, **6h**: 4.16/4.00 ppm; jeweils -80 °C). Ähnlich wie beim FcSn_{22} **5** sind die beobachteten Effekte zu erwarten, wenn für FcSn_{33} **6** eine eingefrorene Konformation mit gestaffelt angeordneten Stannylgruppen angenommen wird. Als Folge dieser Konformation müssen wenigstens zwei der vier Stannylgruppen **6b** übereinander

angeordnet sein. Aufgrund der unvermeidbaren Abstoßung der beiden entsprechenden Stannylgruppen führt diese Situation zu zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen von **6b** (vergleiche \rightarrow Molekülstrukturen im Kristall, Abb. 37).

Tabelle 4: NMR-Daten^[a], Koaleszenztemperaturen T_K und $\Delta G_{RS}^\#$ -Werte von **5** und **6**.

							
¹ H	20 °C	a	f		b	h	
	-80 °C	0.28	4.15		0.27	4.17	
	T_K	0.20/0.20 ^[c]	4.00/4.13		0.20/0.16	4.16/4.00	
	$\Delta G_{RS}^\#[b]$	[c]	-55 °C		-55 °C	-42 °C	
¹³ C	20 °C	a	f	i	b	h	j
	-80 °C	-8.2	76.6	72.0	-6.6	83.4	80.5
	T_K	-9.2/-8.6	74.7/77.0	69.4/71.8	-7.2/-7.7	82.7/82.5	80.9/77.4
	$\Delta G_{RS}^\#[b]$	-53 °C	-40 °C	-40 °C	-45 °C	-53 °C	-25 °C
¹¹⁹ Sn	20 °C	a			b		
	-80 °C	-4.5			-6.9		
	T_K	-4.9/-1.7			-2.7/-7.1		
	$\Delta G_{RS}^\#[b]$	-33 °C			-20 °C		
		a			b		
		10.5			11.0		

^[a] In CD₂Cl₂ (10-15%) bei 20/-80 °C; δ -Werte in ppm. – ^[b] $\Delta G_{RS}^\#$ in kcal/mol; Abweichung in T_K : ± 3 °C, in $\Delta G_{RS}^\#$: ± 0.2 kcal/mol. – ^[c] Zwei Signale; unvollständig separiert.

Die dynamischen Prozesse von FcSn₂₂ **5** und FcSn₃₃ **6**

Die Freien Aktivierungsenergien $\Delta G_{RS}^\#$ der dynamischen Prozesse in **5** und **6** konnten mit Hilfe temperaturabhängig gemessener ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren aus den Koaleszenztemperaturen T_K der entsprechenden Resonanzsignale (RS) errechnet werden.^[51] Aus den Werten von $\Delta G_{RS}^\#$ erhält man für den dynamischen Prozess von FcSn₂₂ **5** einen gemittelten Wert von $\Delta G^\# = 10.5 \pm 0.2$ kcal/mol und für den von FcSn₃₃ **6** einen Wert von $\Delta G^\# = 11.0 \pm 0.2$ kcal/mol. Die $\Delta G_{RS}^\#$ -Werte und alle zu deren Bestimmung relevanten Daten (δ -Werte bei 20/-80 °C und T_K) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Beschreibung der Art der Dynamik in **5** und **6** folgt derjenigen, die von Okuda et al. im Falle der Ferrocene FcSi_{22} und FcSi_{33} gegeben wurde.^[38,39] Danach sollte es sich bei dem dynamischen Prozess von **5** bzw. von **6** aus energetischen Gründen nicht um eine vollständige Rotation der Cp-Ringe um die Eisen-Ligand-Bindungen handeln, sondern um eine reversible Torsion zwischen den beiden Rotameren mit niedrigster Energie (r_3 und r_3') unter Vermeidung des energiereichen Rotamers r_1 . Abbildung 30 zeigt die möglichen Rotamere mit ekliptisch oder gestaffelt angeordneten Cp-Ringe von **5** und **6** und ihre relativen Energien zueinander (Ansicht entlang der Centroid(Cp)-Fe-Centroid(Cp)-Achse).

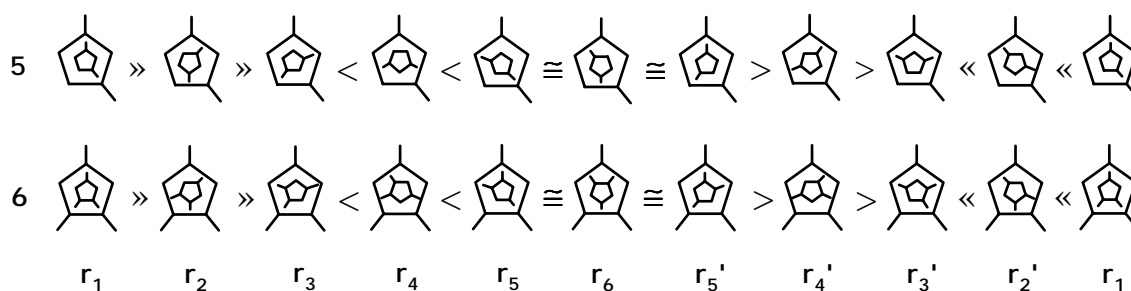


Abb. 30: Rotamere von **5** und **6** und qualitativer Vergleich ihrer Energien.

Die Rotamere **5r₃**, **6r₃** und **6r₃'** entsprechen den Konformationen der im Festkörper vorliegenden Moleküle **5**, **6₍₁₎** und **6₍₂₎** (siehe →Molekülstrukturen im Kristall). Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die Aktivierungsbarrieren des hochsubstituierten Ferrocens **6** ($\Delta G^\ddagger = \sim 11.0$ kcal/mol) und die des geringer substituierten Ferrocens **5** ($\Delta G^\ddagger = \sim 10.5$ kcal/mol) nahezu gleich sind. Ein analoges und auf den ersten Blick vielleicht überraschendes Phänomen wurde bereits von Okuda et al. an mehrfach trimethylsilylierten Ferrocenen beobachtet.^[38] Die Tatsache, daß die Grundzustände r_3 und r_3' von **6** bereits auf einem höherem Energieniveau liegen als die von **5**, macht die Ähnlichkeit der ΔG^\ddagger -Werte jedoch leicht verständlich.

Molekülstrukturen im Kristall

Sowohl von den unsymmetrisch substituierten als auch von den symmetrisch höher substituierten Trimethylstannylferrocenen **2** und **3** bzw. **5**, **6** und **13** sind die Festkörperstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden. Bei der Diskussion der Molekülstrukturen im Kristall wird auf folgende Parameter besonderes Augenmerk gerichtet:

1. Den Torsionswinkel α_a , den die beiden Cp-Ringe des Ferrocengrundgerüsts relativ zur idealen ekliptischen Anordnung bilden. Dabei wird das arithmetische Mittel der Beträge der fünf Winkel α , welche aufgrund leichter Verzerrungen der Cp-Ringe nicht notwendigerweise gleich sein müssen, angegeben.
2. Den Neigungswinkel β , der die Abweichung der beiden Cp-Ebenen von ihrer parallelen Orientierung angibt.
3. Den Neigungswinkel $\pm\gamma$, der die Abweichung des C(Cp)-Sn-Bindungsvektors von der Ebene des entsprechenden Cp-Rings beschreibt; ein negatives Vorzeichen gibt die Orientierung hin zum Eisen-Zentrum an.
4. Die Sn-C(Cp)-C(Cp)-Winkel; diese sollten in einem unverzerrten substituierten Ferrocenmolekül gleich (126°) sein.
5. Die Fe-C(Cp)-Bindungslänge, da diese durch die Einführung von Me_3Sn -Gruppen zum Ferrocengrundgerüst beeinflusst wird.

Abbildung 31 veranschaulicht die Definitionen der neu eingeführten Größen α , β und γ .^[52]

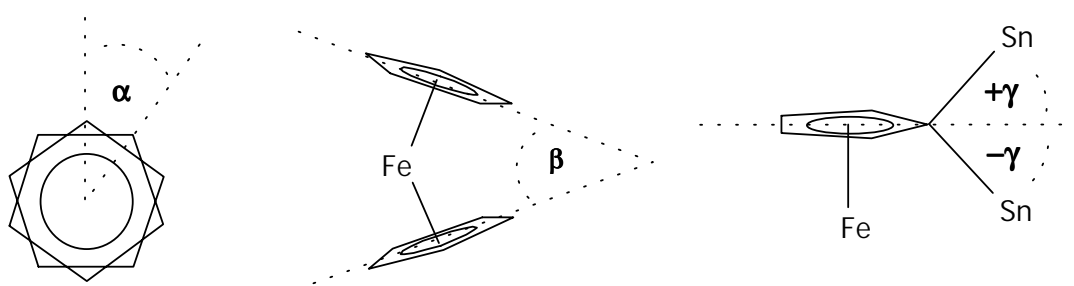


Abb. 31: Definition der Strukturparameter α , β und γ .

Struktur von 1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **2**

1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **2** kristallisiert aus Acetonitril in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ in Form leuchtend gelbfarbener Plättchen. Abbildung 32 zeigt die Molekülstruktur und die kristallographische Numerierung der Molekül-atome. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

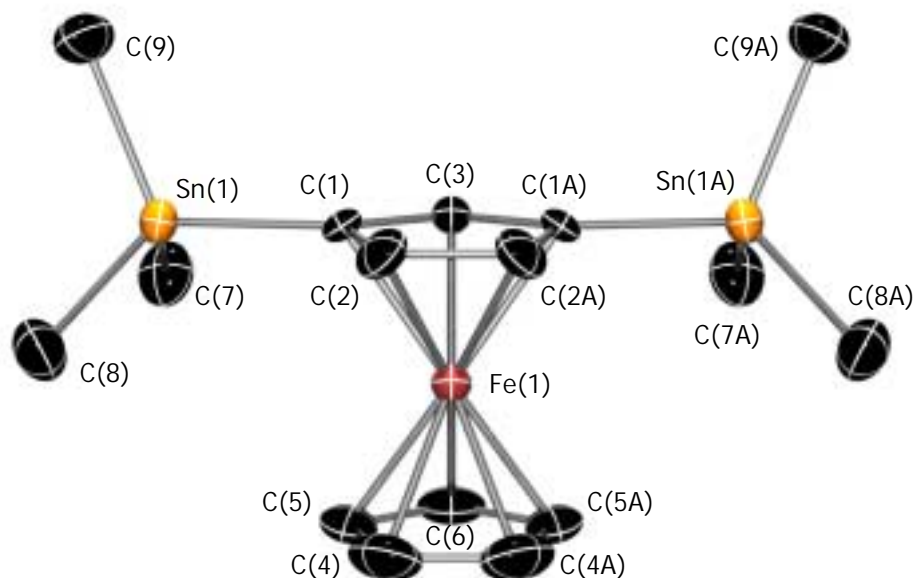


Abb. 32: Molekülstruktur von $FcSnO_2$ **2** im Kristall.

Die beiden Cp-Ringe sind ideal ekliptisch ($\alpha_a = 0^\circ$) und fast parallel ($\beta = 2^\circ$) angeordnet. Die leichte Abwinkelung der Me_3Sn -Gruppen aus der Cp-Ebene in Richtung des Eisen-Zentrums ($\gamma = -2^\circ$) sowie der Unterschied von 4° der beiden Winkel $Sn(1/1A)-C(1/1A)-C(2/2A)$ ($125.2(7)^\circ$) und $Sn(1/1A)-C(1/1A)-C(3)$ ($128.7(7)^\circ$) ist vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen. Die Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt im Mittel 2.05 \AA und ist somit annähernd gleich zu der im Ferrocen selbst.^[53] Dabei sind die Fe-C(1/1A)-Bindungen länger ($2.073(8) \text{ \AA}$) als die Fe-C(2/2A) und Fe-C(3)-Bindungen (2.02 \AA).

Struktur von 1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen **3**

1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen **3** kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ in Form orangefarbener Plättchen. Abbildung 33 zeigt die Molekülstruktur im Kristall sowie die kristallographische Numerierung der Molekül-atome. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Cp-Ringe sind annähernd ekliptisch ($\alpha_a = 2^\circ$) und parallel ($\beta = 1^\circ$) angeordnet. Zwei der drei Me_3Sn -

Gruppen sind leicht in Richtung des Eisen-Zentrums abgewinkelt ($\text{Me}_3\text{Sn}(2)$: $\gamma = -3^\circ$; $\text{Me}_3\text{Sn}(3)$: $\gamma = -3^\circ$), während die dritte Me_3Sn -Gruppe in die entgegengesetzte Richtung aus der Cp-Ebene geneigt ist ($\text{Me}_3\text{Sn}(1)$: $\gamma = 6^\circ$). Eine gegenseitige Abstoßung der $\text{Me}_3\text{Sn}(1)$ - und der $\text{Me}_3\text{Sn}(2)$ -Gruppe ist vermutlich die Ursache für die unterschiedliche Orientierung der $\text{Me}_3\text{Sn}(1)$ - und $\text{Me}_3\text{Sn}(2)$ -Gruppen relativ zur Cp-Ebene und verantwortlich dafür, daß sich die beiden Winkel $\text{Sn}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$ (131.3°) und $\text{Sn}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(5)$ ($122.2(6)^\circ$) um 9° , die Winkel $\text{Sn}(2)\text{-C}(2)\text{-C}(1)$ ($129.4(6)^\circ$) und $\text{Sn}(2)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$ ($123.7(7)^\circ$) um 6° unterscheiden. Die Differenz der Winkel $\text{Sn}(3)\text{-C}(4)\text{-C}(3)$ ($127.8(6)^\circ$) und $\text{Sn}(3)\text{-C}(4)\text{-C}(5)$ ($125.6(6)^\circ$) der $\text{Me}_3\text{Sn}(3)$ -Gruppe beträgt nur 2° und ist vermutlich, wie deren Abwinkelung um $\gamma = -3^\circ$ aus der Cp-Ebene, auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen. Die durchschnittliche Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt 2.05 \AA , wobei jene Fe-C(Cp)-Bindungen am längsten sind, die am Kohlenstoffatom eine Me_3Sn -Gruppe tragen (Fe-C(Cp1): 2.06 \AA ; Fe-C(Cp2): 2.03 \AA). Die gleiche Beobachtung ist bei der Diskussion der Molekülstruktur von FcSnO_2 **2** beschrieben worden.

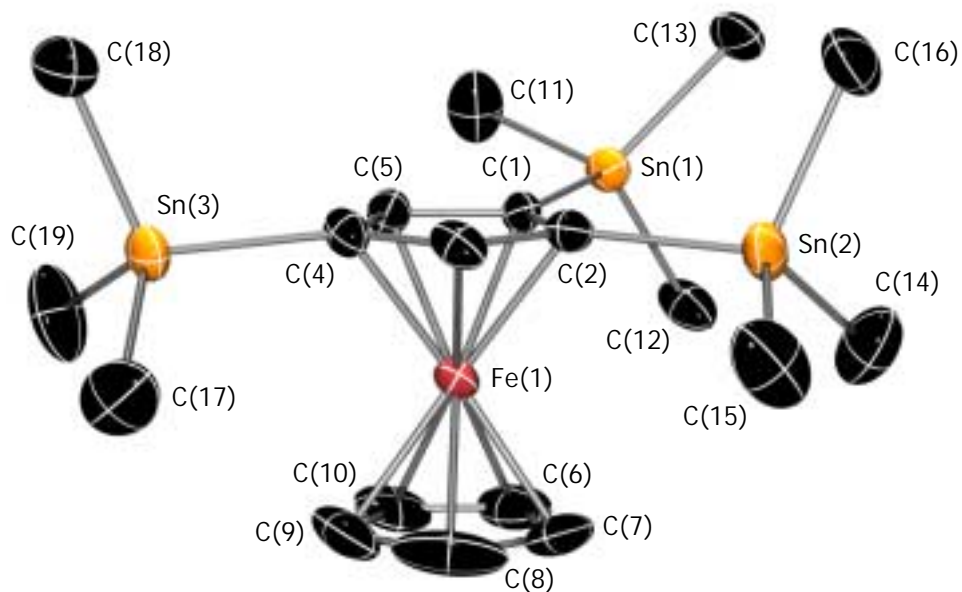
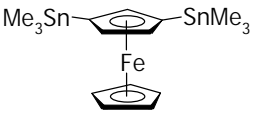
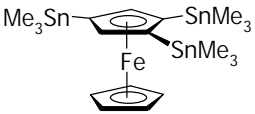


Abb. 33: Molekülstruktur von FcSnO_3 **3** im Kristall.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 2 und 3.

			
2		3	
<i>Bindungslängen[Å]</i>		<i>Bindungslängen[Å]</i>	
Fe–C(1)	2.073(8)	Fe–C(1)	2.073(8)
Fe–C(2)	2.020(9)	Fe–C(2)	2.079(8)
Fe–C(3)	2.021(11)	Fe–C(3)	2.043(8)
Fe–C(4)	2.047(10)	Fe–C(4)	2.065(9)
Fe–C(5)	2.048(10)	Fe–C(5)	2.052(8)
Fe–C(6)	2.054(10)	Fe–C(6)	2.030(11)
		Fe–C(7)	2.010(12)
		Fe–C(8)	2.017(11)
		Fe–C(9)	2.037(10)
		Fe–C(10)	2.050(10)
∅ Fe–C(Cp1)	2.04	∅ Fe–C(Cp1)	2.06
∅ Fe–C(Cp2)	2.05	∅ Fe–C(Cp2)	2.03
Sn(1)–C(1)	2.127(9)	Sn(1)–C(1)	2.125(8)
		Sn(2)–C(2)	2.127(9)
		Sn(3)–C(4)	2.135(8)
Sn–C(Me)	2.146(11)-2.151(10)	Sn–C(Me)	2.124(10)-2.148(12)
C–C	1.391(15)-1.453(14)	C–C	1.351(17)-1.453(11)
<i>Winkel [°]</i>		<i>Winkel [°]</i>	
Cp-Torsion (α_a)	0	Cp-Torsion (α_a)	2
Cp-Neigung (β)	2	Cp-Neigung (β)	1
Cp1-Sn(1) (γ)	-2	Cp1-Sn(1) (γ)	6
		Cp1-Sn(2) (γ)	-3
		Cp1-Sn(3) (γ)	-3
Sn(1)-C(1)-C(2)	125.2(7)	Sn(1)-C(1)-C(2)	131.3(6)
Sn(1)-C(1)-C(3)	128.7(7)	Sn(1)-C(1)-C(5)	122.2(6)
		Sn(2)-C(2)-C(1)	129.4(6)
		Sn(2)-C(2)-C(3)	123.7(7)
		Sn(3)-C(4)-C(3)	127.8(6)
		Sn(3)-C(4)-C(5)	125.6(6)
C-Sn-C	109.1(5)-110.4(4)	C-Sn-C	104.6(4)-116.6(4)

Struktur von 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen **5**

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen **5** kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form orangefarbener Rhomben. Die Abbildungen 34 und 35 zeigen die Molekülstruktur und die kristallographische Numerierung der Molekülatome, einmal in seitlicher Ansicht und einmal mit Blick entlang der Centroid(Cp)-Fe-Centroid(Cp)-Achse. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die beiden Cp-Ringe sind fast ekliptisch ($\alpha_a = 6^\circ$) angeordnet. Im Gegensatz zu **2** und **3** sind die beiden Cp-Ebenen signifikant geneigt, so daß sie einen Winkel von $\beta = 5^\circ$ einschließen. Ursächlich dafür ist die im Vergleich zu den $\text{Me}_3\text{Sn}(2/2A)$ -Gruppen stärkere intramolekulare Abstoßung der $\text{Me}_3\text{Sn}(1/1A)$ -Gruppen. Aus demselben Grund sind die $\text{Me}_3\text{Sn}(1/1A)$ -Gruppen um $\gamma = 6^\circ$ aus den jeweiligen Cp-Ebenen herausgebogen, während die $\text{Me}_3\text{Sn}(2/2A)$ -Gruppen praktisch nicht abgewinkelt sind ($\gamma = -1^\circ$; vgl. Abb. 34). Die Sn-C-C-Winkel am C(1)- und am C(3)-Atom sind praktisch gleich groß; die jeweilige Differenz dieser Winkel beträgt 0 bzw. 1° . Die durchschnittliche Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt wie im Ferrocen selbst 2.05 Å, wobei jene Fe-C(Cp)-Bindungen am längsten sind, die am Kohlenstoffatom eine Me_3Sn -Gruppe tragen.

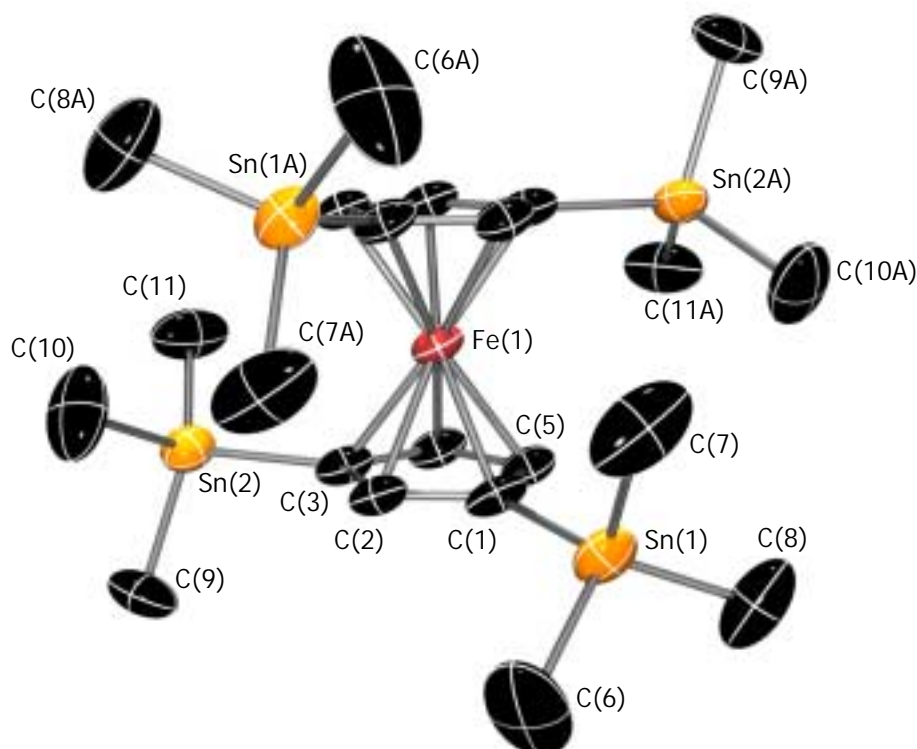


Abb. 34: Molekülstruktur von FcSn_{22} **5** im Kristall.

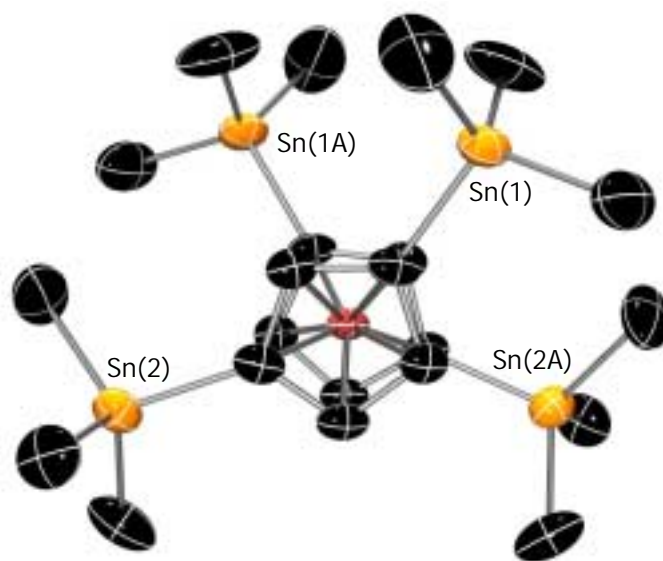


Abb. 35: Molekülstruktur von $FcSn_{22}$ **5** im Kristall.

Struktur von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen **6**

1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen **6** kristallisiert sowohl aus Acetonitril als auch aus Methanol in der monoklinen Raumgruppe $P2$ in Form rotfarbener Plättchen aus. In der Festkörperstruktur werden zwei kristallographisch unabhängige Moleküle ($\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$) mit ähnlicher Geometrie vorgefunden; beide liegen jeweils auf einer C_2 -Achse. Abgesehen von kleinen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln verhalten sie sich wie Bild und Spiegelbild zueinander. Die Abbildungen 36 und 37 zeigen die Molekülstruktur von $\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$, unabhängig von ihrer Lage im Kristall, und die kristallographische Numerierung der Molekülatome. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Die sechs Stannylgruppen in $FcSn_{33}$ **6** üben einen starken Einfluß auf die molekulare Struktur aus. Die Cp-Ringe sind, wie in den vorher beschriebenen Stannylferrocenen, nahezu ekliptisch angeordnet ($\mathbf{6}_{(1)}$: $\alpha_a = 3^\circ$; $\mathbf{6}_{(2)}$: $\alpha_a = 2^\circ$). Dabei sind vier Stannylgruppen gestaffelt und zwei notwendigerweise ekliptisch angeordnet, bei Ansicht des Moleküls entlang der Centroid(Cp)-Fe-Centroid(Cp)-Achse (vgl. Abb. 37). Als Folge ihres sterischen Anspruchs stoßen sich die ekliptisch angeordneten Me_3Sn -Gruppen gegenseitig stark ab, so daß sich zum einen die Ebenen der Cp-Ringe ($\mathbf{6}_{(1)}$: $\beta = 8^\circ$; $\mathbf{6}_{(2)}$: $\beta = 7^\circ$) und zum anderen die entsprechenden Stannylgruppen selbst aus der jeweiligen Cp-Ebene deutlich abwinkeln ($\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$: $\gamma = 14^\circ$). Die übrigen vier Stannylgruppen weisen im Durchschnitt

Cp-Sn-Neigungswinkel von $\gamma = 6^\circ$ auf (vgl. Abb. 36). Der intramolekulare sterische Druck führt darüber hinaus an den entsprechenden C(Cp)-Atomen zu großen Differenzen der beiden jeweiligen Sn-C-C-Winkel ($3-13^\circ$). Die mittlere Fe-C(Cp)-Bindungslänge von 2.08 \AA in $\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$ ist deutlich länger als in FcSn_{22} $\mathbf{5}$ (2.05 \AA) und ähnlich jener in der homologen Verbindung FcSi_{33} .^[39] Verantwortlich für die Bindungsverlängerungen ist die vergleichsweise starke interannulare Abstoßung der sechs Stannylgruppen.

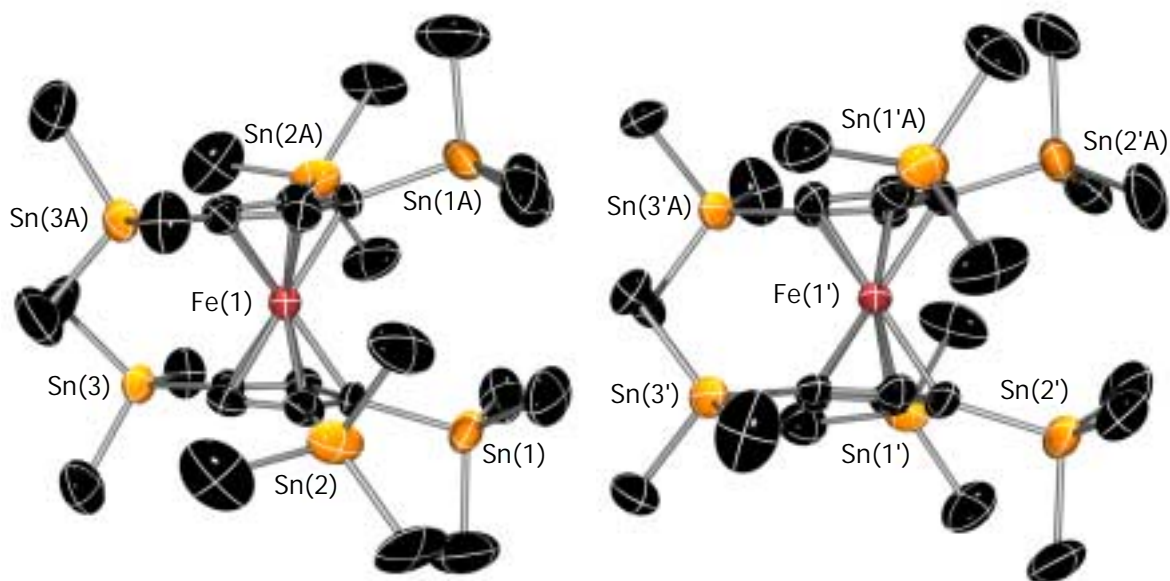


Abb. 36: Molekülstruktur von $\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$ (seitliche Ansicht).

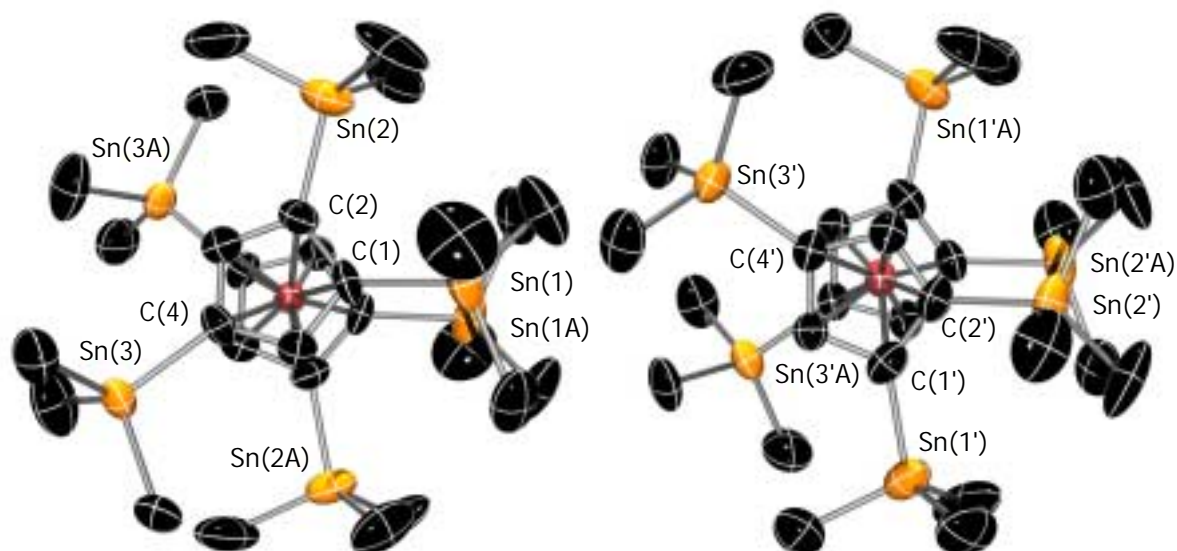
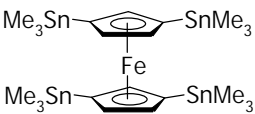
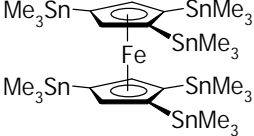


Abb. 37: Molekülstruktur von $\mathbf{6}_{(1)}$ und $\mathbf{6}_{(2)}$ (Ansicht senkrecht zu den Cp-Ebenen).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5** und **6**.

				
5		6₍₁₎	6₍₂₎ ^[a]	
<i>Bindungslängen [Å]</i>		<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe–C(1)	2.074(5)	Fe–C(1)	2.123(10)	2.105(11)
Fe–C(2)	2.061(6)	Fe–C(2)	2.064(10)	2.104(11)
Fe–C(3)	2.062(6)	Fe–C(3)	2.036(10)	2.053(10)
Fe–C(4)	2.034(6)	Fe–C(4)	2.088(10)	2.079(11)
Fe–C(5)	2.039(5)	Fe–C(5)	2.077(10)	2.060(11)
∅ Fe–C(Cp1)	2.05	∅ Fe–C(Cp1)	2.08	2.08
Sn(1)–C(1)	2.133(6)	Sn(1)–C(1)	2.118(10)	2.113(12)
Sn(2)–C(3)	2.128(7)	Sn(2)–C(2)	2.141(10)	2.136(11)
		Sn(3)–C(4)	2.116(10)	2.108(11)
Sn–C(Me)	2.130(10)- 2.163(7)	Sn–C(Me)	2.107(16)- 2.173(17)	2.141(12)- 2.192(16)
C–C	1.417(9)- 1.434(8)	C–C	1.411(15)- 1.462(17)	1.410(15)- 1.465(18)
<i>Winkel [°]</i>		<i>Winkel [°]</i>		
Cp-Torsion (α _a)	6	Cp-Torsion (α _a)	3	2
Cp-Neigung (β)	5	Cp-Neigung (β)	8	7
Cp1-Sn(1) (γ)	6	Cp1-Sn(1) (γ)	14	3
Cp1-Sn(2) (γ)	-1	Cp1-Sn(2) (γ)	5	14
		Cp1-Sn(3) (γ)	7	8
Sn(1)-C(1)-C(2)	126.5(5)	Sn(1)-C(1)-C(2)	128.3(8)	134.3(9)
Sn(1)-C(1)-C(5)	126.7(5)	Sn(1)-C(1)-C(5)	123.7(9)	121.7(9)
Sn(2)-C(3)-C(2)	127.6(5)	Sn(2)-C(2)-C(1)	129.9(8)	126.7(8)
Sn(2)-C(3)-C(4)	126.3(4)	Sn(2)-C(2)-C(3)	123.1(9)	122.8(9)
		Sn(3)-C(4)-C(3)	128.8(9)	129.2(8)
		Sn(3)-C(4)-C(5)	125.9(8)	125.9(8)
C-Sn-C	106.7(3)- 113.4(4)	C-Sn-C	103.7(6)- 115.3(6)	104.6(7)- 116.4(5)

^[a] Die Festkörperstruktur von $FcSn_{33}$ **6** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **6₍₁₎** und **6₍₂₎**.

Struktur von 1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen **13**

1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen **13** kristallisiert aus Acetonitril in der Raumgruppe $C2/c$ in Form orangefarbener Plättchen. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, liegen im Festkörper zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (**13**₍₁₎ und **13**₍₂₎), die jeweils auf einer C_2 -Achse liegen, vor. Anders als in $FcSn_{33}$ **6**, wo **6**₍₁₎ und **6**₍₂₎ Konformationen einnehmen, die zueinander enantiomer sind, nehmen **13**₍₁₎ und **13**₍₂₎ völlig verschiedene Konformationen ein. Die Cp-Ringe in **13**₍₁₎ sind gestaffelt ($\alpha_a = 36^\circ$), jene in **13**₍₂₎ nahezu ekliptisch ($\alpha_a = 6^\circ$) angeordnet. Anhand der in Abbildung 38 gezeigten Molekülstrukturen von **13**₍₁₎ und **13**₍₂₎ erkennt man die Orientierung der Cp-Ringe zueinander und die daraus resultierende Stellung der jeweiligen Stannylgruppen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **13**₍₁₎ und **13**₍₂₎ sind in Tabelle 7 aufgeführt.

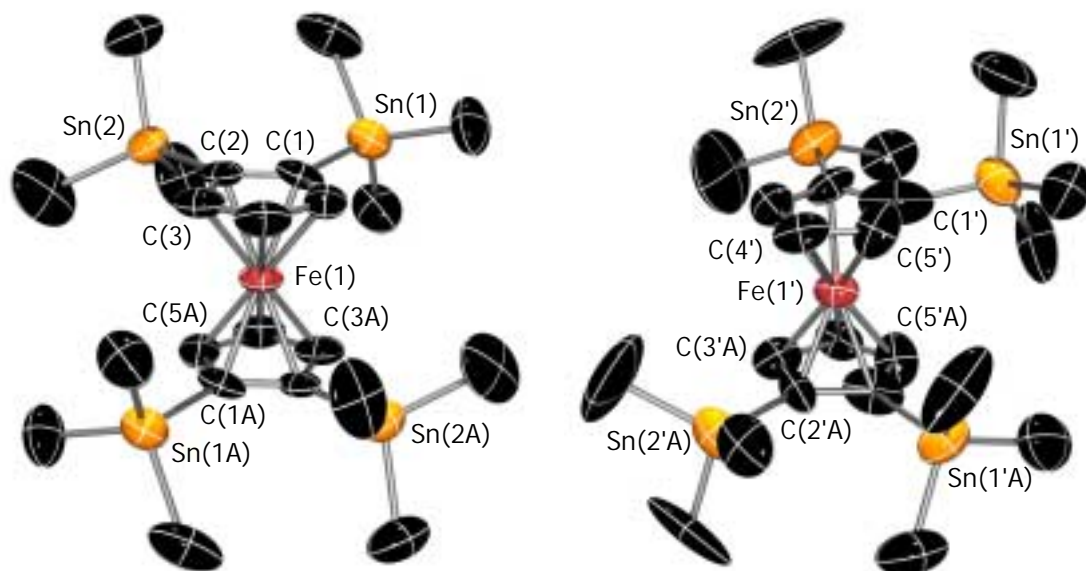
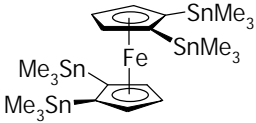


Abb. 38: Molekülstruktur von $FcSn_4$ **13**₍₁₎ und **13**₍₂₎.

Während die Cp-Ringe von **13**₍₁₎ bzw. **13**₍₂₎ parallel zueinander stehen ($\beta = 0^\circ$ bzw. 1°), sind in **13**₍₂₎ die $Me_3Sn(1'/1'A)$ -Gruppen aufgrund gegenseitiger Abstoßung aus den jeweiligen Cp-Ebenen herausgebogen ($\gamma = 5^\circ$); die übrigen Stannylgruppen sind kaum abgewinkelt (**13**₍₁₎: $\gamma = 2^\circ$ bzw. -1° ; **13**₍₂₎: 1°). Die unterschiedlich großen Sn-C-C-Winkel (120 - 133°) können als ungefähres Maß für den inneren sterischen Druck angesehen werden, dem die jeweils benachbarten Stannylgruppen eines Cp-Ringes ausgesetzt sind. Die Fe-C(Cp)-Abstände reichen von $2.02(3)$ bis $2.09(3)$ Å.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**.

	13 ₍₁₎	13 ₍₂₎ ^[a]
		
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe–C(1)	2.08(2)	2.06(4)
Fe–C(2)	2.09(2)	2.08(3)
Fe–C(3)	2.02(3)	2.09(3)
Fe–C(4)	2.08(3)	2.06(2)
Fe–C(5)	2.06(3)	2.08(3)
∅ Fe–C(Cp1)	2.07	2.07
Sn(1)–C(1)	2.11(3)	2.09(5)
Sn(2)–C(2)	2.12(3)	2.16(3)
Sn–C(Me)	2.08(3)-2.27(4)	2.05(4)-2.22(5)
C–C	1.40(4)-1.42(4)	1.38(4)-1.45(5)
<i>Winkel [°]</i>		
Cp-Torsion (α _a)	36	6
Cp-Neigung (β)	0	1
Cp1-Sn(1) (γ)	2	5
Cp1-Sn(2) (γ)	-1	1
Sn(1)-C(1)-C(2)	130(2)	132(2)
Sn(1)-C(1)-C(5)	123(2)	123(3)
Sn(2)-C(2)-C(1)	133(2)	128(3)
Sn(2)-C(2)-C(3)	121(2)	120(2)
C-Sn-C	106(2)-113.6(12)	100(3)-116.9(14)

^[a] Die Festkörperstruktur von **13** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **13**₍₁₎ und **13**₍₂₎.

Zusammenfassung

Der Raumananspruch der Me₃Sn-Gruppe ist so groß, daß sich zwei in 1,2-Position befindliche Gruppen nicht spannungsfrei anordnen können, wie der Vergleich der Sn-C-C-Winkel in **3**, **6** und **13** zeigt. Weitere Konsequenz dieses Raumanpruchs ist, daß sich die C₅R₄SnMe₃-Einheiten (R= H, SnMe₃) nicht ohne größere Verzerrung der Molekülstruktur deckungsgleich anordnen lassen; dies belegen einerseits die γ-Winkel der Verbindungen **5**, **6** und

13 und andererseits die durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie bestimmten Rotationsbarrieren von **5** und **6**. Ist ein Ausweichen der Stannylgruppen durch Drehen der Cp-Einheiten nicht möglich, wie im Falle der Verbindung **6**, führt dies zu einer extremen Verzerrung der gesamten Molekülstruktur; dies äußert sich in großen β - und γ -Winkeln sowie einer starken Zunahme der Fe-C(Cp)-Abstände.

Die geschilderten Beobachtungen lassen die Synthese eines acht- oder gar zehnfach stannylierten Ferrocens als äußerst unwahrscheinlich erscheinen.

Elektrochemie

Cyclo- und Square-Wave-voltammetrische Messungen

Die außergewöhnlichen Werte der Bindungsparameter der hochsubstituierten Ferrocene **5** und **6** (siehe \rightarrow Molekülstrukturen im Kristall) führen zu der Frage, ob neben der Anzahl der gebundenen Trimethylstannylgruppen auch strukturelle Verzerrungen das Redoxpotential der entsprechenden Stannylferrocene beeinflussen. Aus diesem Grund werden die Stannylferrocene **1-6** mit Hilfe der Cyclo- und der Square-Wave-Voltammetrie auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Abbildung 39 zeigt die typische Form der Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme von **1-6** am Beispiel von FcSn_{02} **2**.

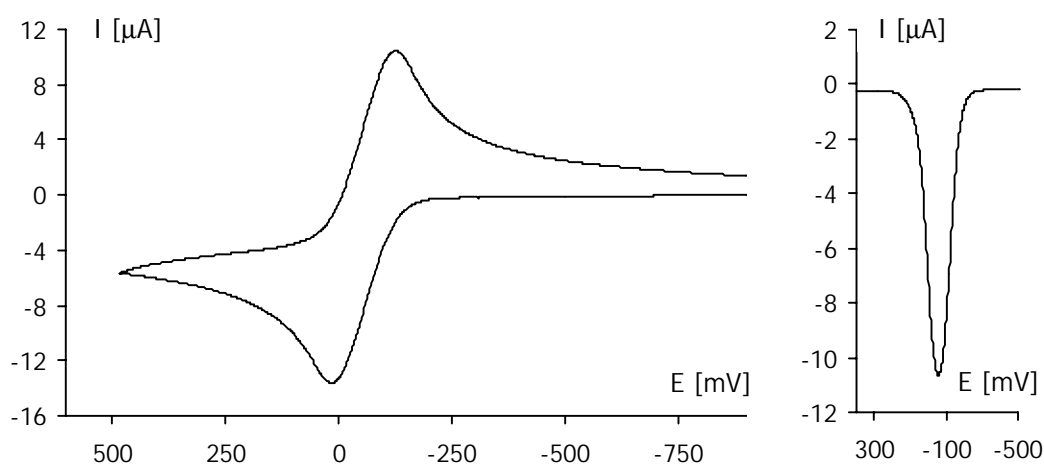


Abb. 39: Cyclo- (li.) und Square-Wave-Voltammogramm (re.) von FcSn_{02} **2**.

Die Redoxprozesse der Stannylferrocene **1-6** sind reversibel. Dies geht zum einen aus dem in Abbildung 39 gezeigten charakteristischen Linienvorlauf ihrer Cyclovoltammogramme und zum anderen aus der Tatsache hervor, daß die Peak-to-Peak-Separationen vergleichbar sind mit der von Decamethylferrocen, welches jeweils in einer zusätzlichen Messung als interne Referenz zugegeben wurde und reversibel oxidierbar ist. Die aus den Cyclo- und Square-Wave-Voltammogrammen bestimmten und gemittelten Redoxpotentiale $E_{1/2}$ der Verbindungen **1-6** werden in Tabelle 8 aufgelistet. Für eine weiter unten geführte Diskussion sind die entsprechende Werte einiger vergleichbarer trimethylsilylierter Ferrocene mitaufgeführt.

Tabelle 8: Redoxpotentiale $E_{1/2}$ ^[a] stannylierter und silylierter Ferrocene.

asym. stann. Ferrocene	$E_{1/2}$ [mV]	sym. stann. Ferrocene	$E_{1/2}$ [mV]	silylierte ^[b] Ferrocene	$E_{1/2}$ [mV]
FcSn ₀₁ 1	-40	FcSn ₁₁ 4	-67	FcSi ₁₁	5 ^{[c][54]} , 15 ^[55]
FcSn ₀₂ 2	-56	FcSn ₂₂ 5	-132	FcSi ₀₃	17 ^[40]
FcSn ₀₃ 3	-70	FcSn ₃₃ 6	-234	FcSi ₂₂	33 ^[40]
				FcSi ₃₃	-104 ^[40]

^[a] In CH₂Cl₂-Lösung (0.1 M NBu₄PF₆); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt, Pseudo-Referenz-Elektrode: Ag; interne Referenz: FeCp*₂; $E_{1/2}$ -Werte vs. Ferrocen/Ferrocenium. – ^[b] FcSi₁₁: 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen; FcSi₀₃: 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen; FcSi₂₂: 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen; FcSi₃₃: 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen. – ^[c] In CH₃CN.

Die negativen Redoxpotentiale $E_{1/2}$ (vs. Ferrocen/Ferrocenium) zeigen, daß sich die Verbindungen **1-6** leichter oxidieren lassen als Ferrocen selbst. Abbildung 40 zeigt ein Diagramm, in dem die $E_{1/2}$ -Werte der Ferrocene **1-6** und die der in Tabelle 8 aufgeführten Silylferrocene in Abhängigkeit von der Anzahl ihrer Stannyl- bzw. Silylgruppen aufgetragen sind.

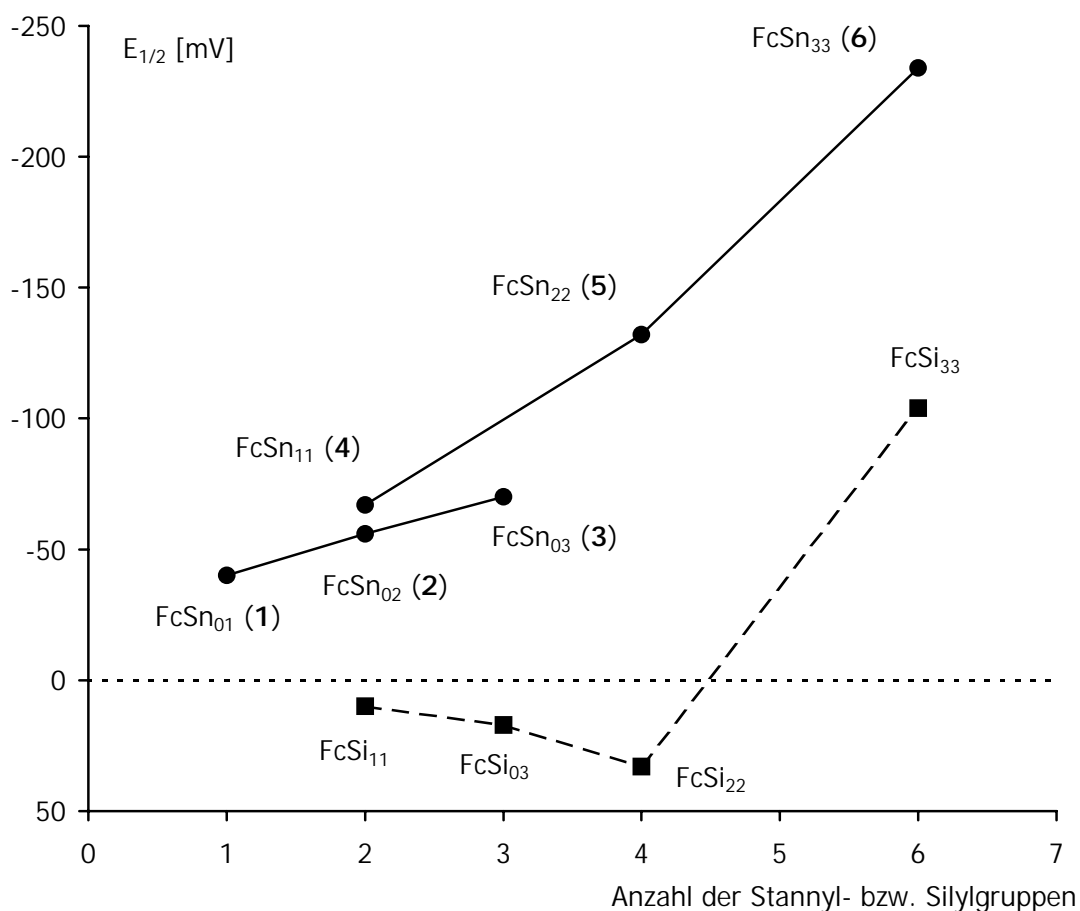


Abb. 40: $E_{1/2}$ (vs. $\text{FcCp}_2/\text{FcCp}_2^+$) von **1-6** und einiger Silylferrocene in Abhängigkeit der Anzahl der Stannyl- bzw. Silylgruppen. Für FcSi_{11} ist ein gemittelter Wert abgebildet.

Abhängigkeit des Potentials von sterischen Effekten

Die unsymmetrisch substituierten Ferrocene **1** (-40 mV), **2** (-56 mV) und **3** (-70 mV) weisen nahezu eine lineare Korrelation ihrer $E_{1/2}$ -Werte mit der Anzahl ihrer Stannylgruppen auf, so daß für jede weitere eingeführte Stannylgruppe eine Verschiebung des Redoxpotentials um ca. 15 mV zu negativeren Werten beobachtet wird. Dieser Zusammenhang stimmt mit der Annahme überein, daß eine in struktureller Hinsicht normal gebundene Trimethylstannylgruppe einen unveränderlichen elektronischen Effekt ausübt, der sich zusammensetzt aus starken σ -Donor- und schwachen π -Akzeptor-Eigenschaften (+I- bzw. -M-Effekt). Dieser Annahme folgend, werden für die Redoxpotentiale der symmetrisch zwei-, vier- und sechsfach stannylierten Ferrocene **4-6** $E_{1/2}$ -Werte von ca. -55 mV, -85 mV bzw. -115 mV erwartet. Tatsächlich jedoch lassen sich

die Ferrocene **4** (-67 mV), **5** (-132 mV) und **6** (-234 mV) leichter oxidieren als sich aus der Anzahl der Stannylgruppen und einem einfachen additiven Effekt ergeben würde. Die überproportionale Abnahme der Redoxpotentiale dieser Verbindungen, speziell der hochsubstituierten Ferrocene **5** und **6**, resultiert vermutlich aus deren verzerrten Molekülstrukturen. Zwei Effekte dürften dafür verantwortlich sein:

1) Der π -Akzeptor-Effekt der Stannylgruppen verringert sich in der Serie der Ferrocene **4-6** aufgrund der zunehmenden Abweichung der Centroid(Cp)-C-Sn-Einheiten von der Linearität ($\gamma \neq 0^\circ$) und läßt so den entsprechenden σ -Donor-Effekt, der stabilisierend auf die Ferrocenium-Form wirkt, stärker hervortreten (Abb. 41).

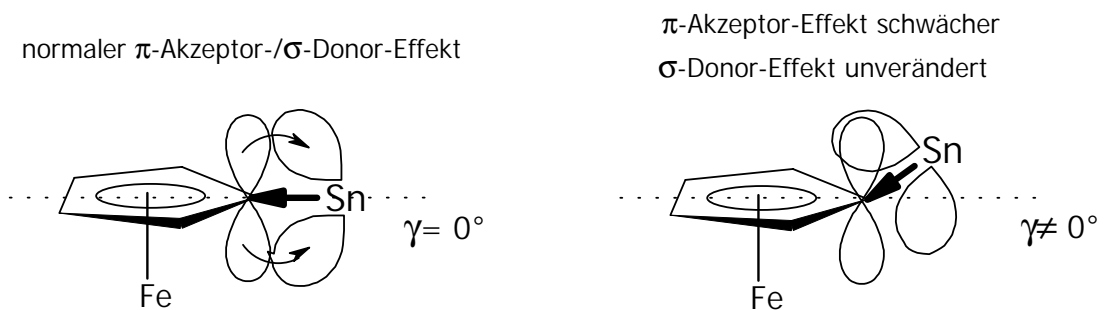


Abb. 41: Elektronische Effekte der Me_3Sn -Gruppe in Abhängigkeit des Winkels γ .

2) Der Oxidationsprozess führt zu einer Verlängerung der Fe-C(Cp)-Bindungen^[56] und verringert somit den durch die raumfüllenden Stannylgruppen verursachten internen sterischen Druck. Als Folge davon ist die Bildung der hochsubstituierten Ferrocenium-Ionen **5⁺** und **6⁺** stärker begünstigt als die Bildung der Ferrocenium-Ionen **1⁺-4⁺** mit geringerem Substitutionsgrad (Abb. 42).

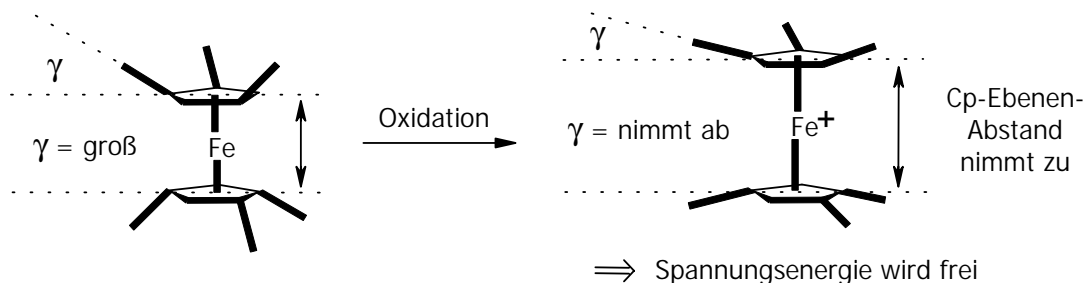


Abb. 42: Besonders in den hochsubstituierten Ferrocenium-Ionen **5⁺** und **6⁺** führen längere Fe-C(Cp)-Bindungen zur Verringerung des internen sterischen Drucks.

Bereits am sechsfach trimethylsilylierten Ferrocen FcSi_3 ist beobachtet worden, daß strukturelle Verzerrungen eines Moleküls starken Einfluß auf dessen elektrochemische Eigenschaften haben können. So weist die Me_3Si -Gruppe normalerweise einen schwachen elektronenziehenden Effekt auf.^[57,58] Diese Eigenschaft bestätigt sich auch in der Reihe der Redoxpotentiale von FcSi_{11} (+5 mV^[54], +15 mV^[55]), FcSi_3 (+17 mV^[40]) und FcSi_2 (+33 mV^[40]). Für das Redoxpotential von FcSi_3 wurde jedoch entgegen der Erwartung (bei Extrapolation der genannten Reihe) ein Wert von -104 mV^[40] gefunden (vgl. Abb. 40). Wie ein Vergleich der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen von FcSi_3 ^[39] und $\text{FcSi}_3^+\text{BF}_4^-$ ^[40] zeigt, sollten strukturelle Verzerrungen der Verbindung FcSi_3 für dieses Phänomen verantwortlich sein; im Ferrocenium-Ion ist die mittlere Fe-C(Cp)-Bindungslänge um $\sim 0.06 \text{ \AA}$ verlängert.

An dieser Stelle überrascht, daß für das Redoxpotential des vierfach silylierten Ferrocens FcSi_2 ein Wert von +33 mV festgestellt wurde, daß also die Dominanz der π -Akzeptor-Wirkung über die σ -Donor-Wirkung der Me_3Si -Gruppen unverändert besteht. Analog zum vierfach stannylierten Ferrocen **5** sollten die strukturellen Verzerrungen von FcSi_2 , welche durch Röntgenstrukturdaten dokumentiert sind,^[38] den -M-Effekt schwächen und so zu einer leichteren Oxidierbarkeit der Verbindung führen. Die unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften von FcSn_2 **5** und FcSi_2 lassen sich vielleicht mit der stärkeren π -Akzeptor-Eigenschaft der Me_3Si -Gruppe, verglichen mit der der Me_3Sn -Gruppe, erklären. Es ist vorstellbar, daß als Folge davon nur stark von $\gamma = 0^\circ$ abweichende Cp-Sn-Bindungswinkel, wie im sechsfach silylierten Ferrocen FcSi_3 , zur Schwächung oder zum Verlust der π -Akzeptor-Wirkung der Silylgruppen führen.

Zusammengefaßt zeigen diese Untersuchungen, daß sich bei den Stannylferrocenen die strukturellen Effekte der Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Verbindung anders auswirken als bei den analogen Silylferrocenen. Weitere elektrochemische Daten der fehlenden Verbindungen dieser Ferrocen-Familie (z.B. 1,1',3-Tris-, 1,2,3,4-Tetrakis- und 1,1',2,3',4-Pentakis(trimethylstannyl)ferrocen und die entsprechenden Silylferrocene) könnten für ein besseres Verständnis des elektrochemischen Verhaltens dieser Klasse von Verbindungen hilfreich sein.

Versuche zur Pd-katalysierten Kreuz-Kupplung (Stille-Kupplung)

Einführung und Kenntnisstand

Unter der Stille-Kupplung versteht man die Palladium-katalysierte Kreuz-Kupplung von Organozinn-Verbindungen mit unterschiedlichsten organischen Elektrophilen (Säurechloride, Benzyl-, Allyl-, Arylhalogenide, α -Halogenketone). Zahlreiche Übersichtsartikel führen in diese vielseitig anwendbare und häufig in ausgezeichneter Ausbeute verlaufende C-C-Verknüpfungsmethode ein.^[59] Abbildung 43 zeigt das allgemein verwendete Arbeitsmodell des in wesentlichen Teilen bewiesenen Kreisprozesses der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion.

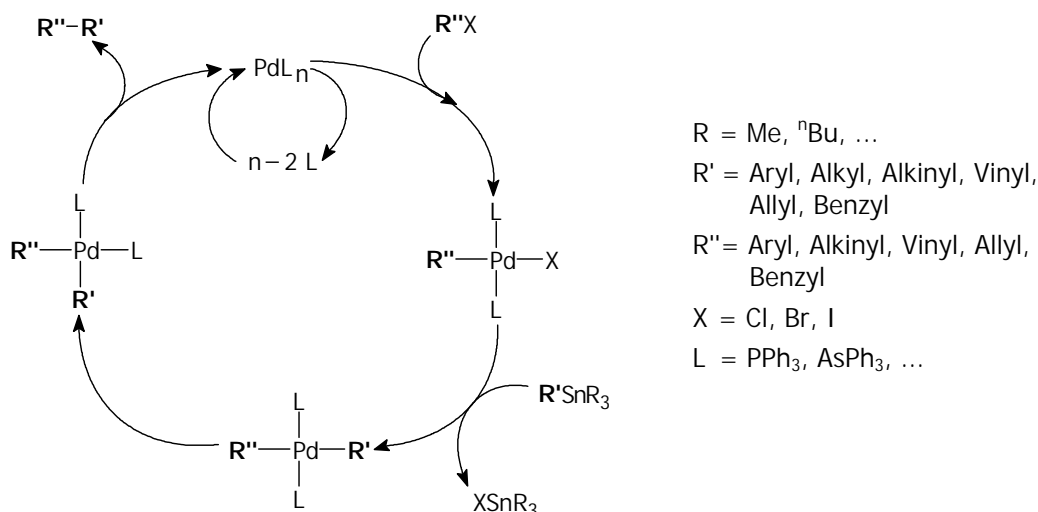


Abb. 43: Kreisprozess der Pd-katalysierten Kreuz-Kupplung (Stille-Kupplung).

Keine Verwendung bei der Stille-Kupplung können Elektrophile finden, die ein Wasserstoffatom an einem zur Abgangsgruppe β -ständigem sp^3 -Kohlenstoffatom besitzen (z.B. Alkylhalogenide), da die Transmetallierung viel langsamer abläuft als die β -Eliminierung aus dem Alkylpalladiumhalogenid-Komplex.^[59c] Für die Verwendung von Organozinn-Verbindungen werden in der Literatur keine Einschränkungen genannt. Auch Stannylferrocene sind grundsätzlich geeignet, wie die Bildung von Phenylferrocen durch Umsetzen von Tributylstannylferrocen mit Brombenzol unter Stille-Bedingungen zeigt (Abb. 44).^[10]



Abb. 44: Stille-Kupplung unter Verwendung eines Stannylderivats.

Die Verwendung von halogenierten Acetylen-Verbindungen ($X-C\equiv C-R$) als elektrophile Komponente wird in der Literatur vergleichsweise selten beschrieben. Trotzdem sind 1-Iod-Alkynyl-Verbindungen erfolgreich mit Organostannanen gekuppelt worden (Abb. 45).^[59a,60]

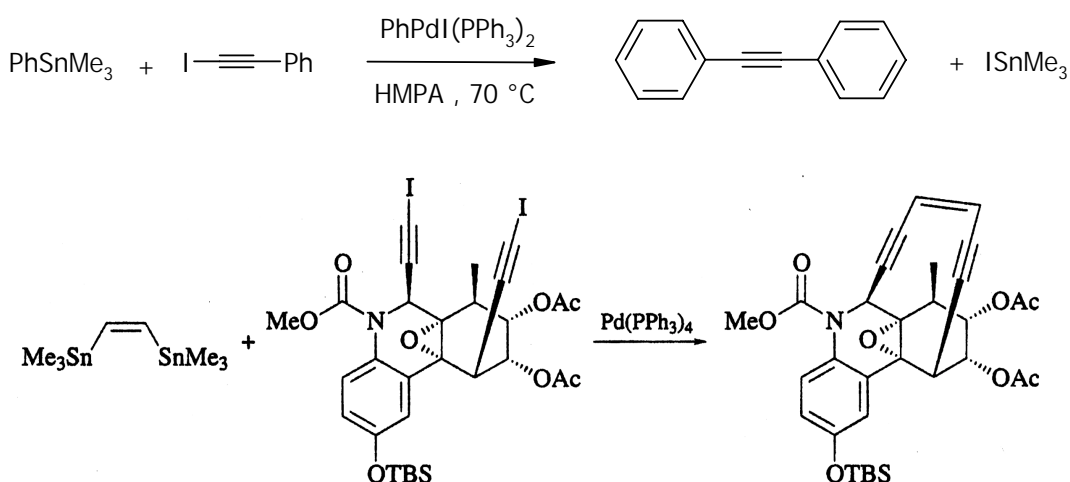


Abb. 45: Iodalkyne als elektrophile Komponente in Stille-Kupplungsreaktionen.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, in denen ein Stannylderivat eines Ferrocens mit einer Iodalkynyl-Verbindung unter Stille-Bedingungen zu einem alkylierten Ferrocen umgesetzt werden soll. Anschließend wird über Versuche berichtet, die umgekehrt die Kreuzkupplung eines Iodferrocens mit einer Alkynylzinn-Verbindung zum Ziel haben. Auch wenn eine Isolierung der gewünschten Verbindungen letztlich nicht gelingt, so können doch einige Kupplungs-Produkte nachgewiesen und somit Erkenntnisse über ablaufende Nebenreaktionen gewonnen werden, die bei zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet von Interesse sein könnten.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 46 zeigt die unter Stille-Bedingungen durchgeführten Umsetzungen 1a-c von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **4** mit Iodethinylbenzol **15**, die zur Bildung von 1,1'-Bis(phenylethynyl)ferrocen **14** führen sollten.

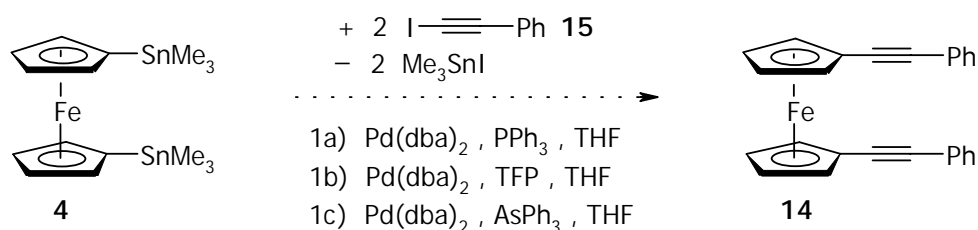


Abb. 46: Versuche 1a-c zur Stille-Kupplung.

Ausführliche Angaben zu den Versuchsbedingungen, der Analytik und Charakterisierung sind im *Experimentellen Teil* zusammengefaßt. Bei der folgenden Beschreibung der Versuchsergebnisse wird kurz auf das verwendete Katalysatorsystem eingegangen.

1a) Pd(dba)₂^[61]/PPh₃/THF (dba= Dibenzylidenacetone) ist ein gebräuchliches Katalysatorsystem. Nach 5 h Erwärmen auf 50 °C wird bei einer ¹H-NMR-Reaktionskontrolle die Bildung von Me₃SnI sowie nicht identifizierbarer Ferrocenverbindungen beobachtet. Nach weiteren 6 h Refluxieren kann durch Flash-Chromatographie 1,4-Diphenylbutadiin **18** isoliert und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Über den Bildungsmechanismus von **18** kann nur spekuliert werden. Dem Anschein nach tritt eine Homo-Kupplung der Iod-Alkynyl-Komponente in Konkurrenz zur Kreuz-Kupplung (Abb. 47). Unter 1c wird jedoch ein Reaktionsweg vorgestellt, nach welchem **18** auch durch eine Kreuz-Kupplungs-Reaktion gebildet werden könnte.

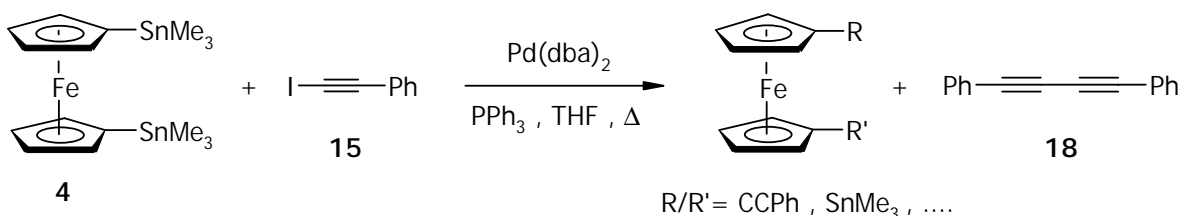


Abb. 47: Bildung von **18** unter Stille-Bedingungen.

1b) TFP (Tri- α -furylphosphin)^[62] und AsPh₃ (siehe 1c) sind zu PPh₃ alternative Co-Katalysatoren, die nach Untersuchungen von Farina et al. in zahlreichen beispielhaften Umsetzungen die Effektivität des Katalysatorsystems steigern und z.T. auch zu einer

höheren Produktausbeute führen.^[63] Nach 4 h Refluxieren wird in der Reaktionslösung ein ¹H-NMR-spektroskopisch nicht identifizierbares Produktgemisch erhalten.

1c) Die Umsetzung mit AsPh₃ als Co-Katalysator liefert nach 2 Tagen Rühren bei RT ebenfalls ein Produktgemisch. Dieses enthält nach Abtrennung polymerer Produkte durch Säulenchromatographie die NMR-spektroskopisch nachweisbaren Verbindungen **4** (Edukt) und Me₃SnI sowie das massenspektrometrisch identifizierbare 1,4-Diphenylbutadiin **18**. Letzteres kann in einem weiteren Reinigungsschritt isoliert werden. Im Massenspektrum werden darüber hinaus Fragmente der zweikernigen Ferrocen-Verbindungen **19** und **20** (Abb. 48) beobachtet. Das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum enthält Signale, die diesen Verbindungen zugeordnet werden können.

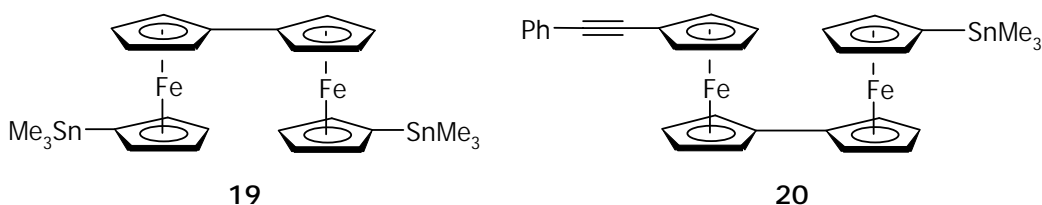


Abb. 48: Die Produkte **19** und **20** Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen.

Angenommen, die Verbindungen **19** und **20** sind nicht erst unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Messung entstanden, so sind zu deren Bildung zwei Reaktionsabläufe denkbar. In beiden Fällen würde die Bildung des tatsächlich nachgewiesenen 1,4-Diphenylbutadiins **18** erwartet werden. Im ersten Fall könnten zwei Phenylethynylsubstituierte Ferrocene eine Homo-Kupplung unter gleichzeitiger Bildung von **18** eingehen (Abb. 49a+b). Im zweiten Fall könnte in einer Kreuz-Kupplung ein alkyliertes mit einem stannylierten Ferrocen unter gleichzeitiger Bildung von (Phenylethynyl)trimethylstannan **17** reagieren (Abb. 49c+d). Verbindung **17** würde unter den gegebenen Stille-Bedingungen vermutlich sofort mit Iodethinylbenzol **15** zu **18** kreuzkuppeln (Abb. 49e). Eine Homo-Kupplung von Organozinn-Komponenten wird ausgeschlossen, da Pd(0)-Komplexe nicht in C-Sn-Bindungen einschleiben und dies der erste Schritt eines katalytischen Prozesses wäre. Als beteiligte Ferrocene kommen die Verbindungen **4**, **14** und vor allem das gemischt-substituierte Ferrocen **21** infrage. **21** konnte zwar bisher nicht unzweideutig nachgewiesen werden, die Bildung der Verbindung ergibt sich aber zwangsläufig aus dem Nachweis der Verbindungen **19** und **20**.^[64]

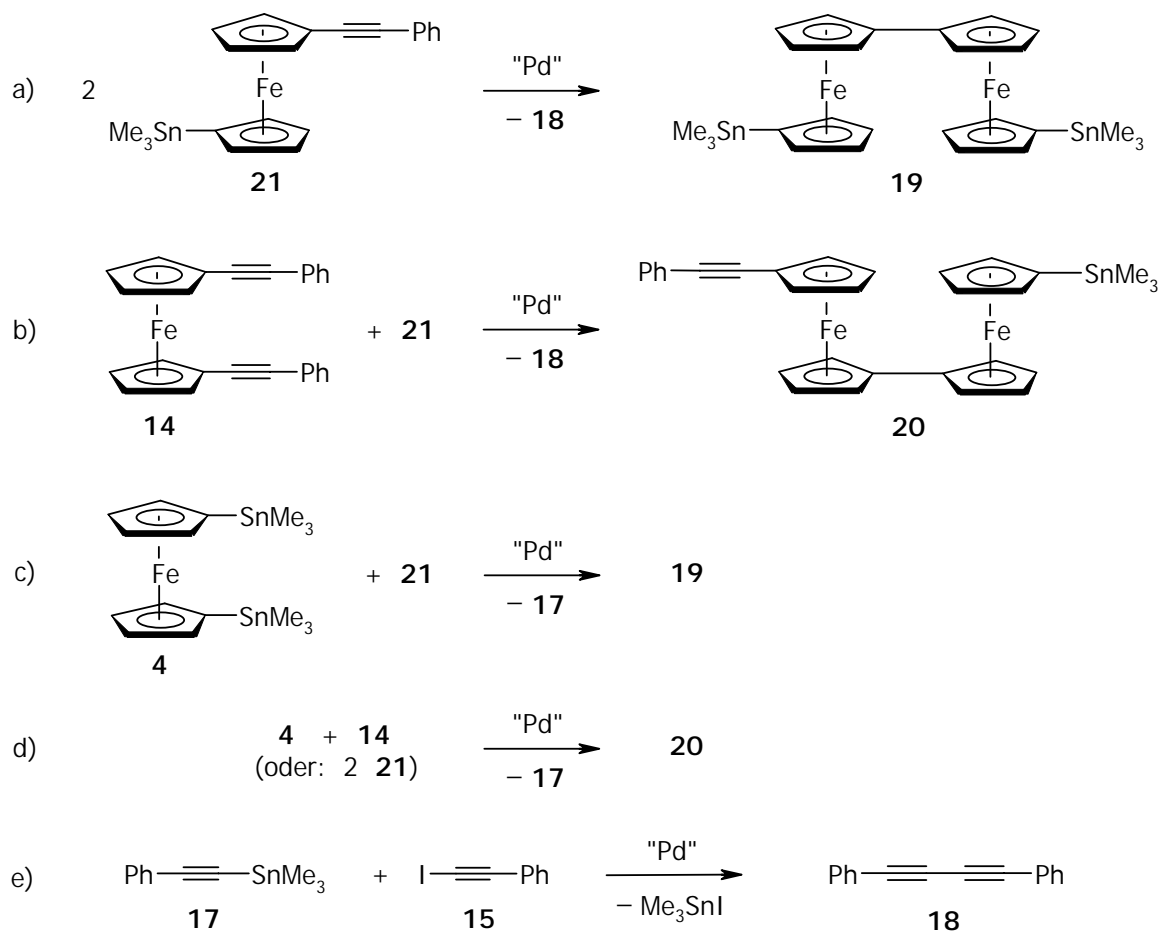


Abb. 49: Mögliche Kupplungsreaktionen a-e, die zur Bildung von **18**, **19** und **20** führen.

Die in Abbildung 49a-e gezeigten Reaktionen sind als Vorschlag zu verstehen, wie die Verbindungen **18**, **19** und **20** gebildet worden sein könnten. In der Literatur über Stille-Kupplungen finden sich keine Hinweise auf ähnliche Kupplungsreaktionen, so daß weitere Untersuchungen zur Klärung der tatsächlichen Reaktionsverläufe und Mechanismen durchgeführt werden müßten.

Abbildung 50 zeigt die Versuche 2a-c, in denen Verbindung **14** alternativ durch Kreuz-Kupplung von 1,1'-Diodferrocen **16** mit (Phenylethynyl)trimethylstannan **17** unter ähnlichen Stille-Bedingungen wie in den Versuchen 1a-c dargestellt werden sollte.

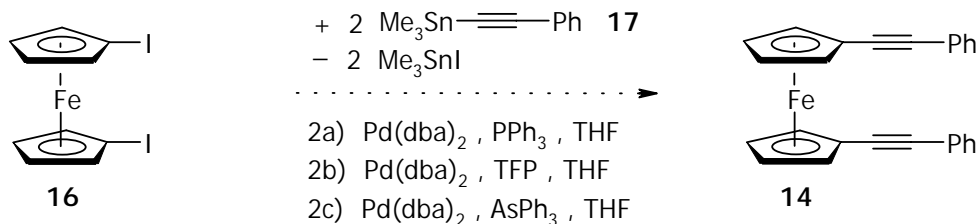


Abb. 50: Versuche 2a-c zur Stille-Kupplung.

Die Zielverbindung **14** oder andere Kupplungsprodukte konnte in keinem der Versuche 2a-c nachgewiesen werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden nur die Edukt-Signale von **16** und **17** beobachtet sowie Signale, die auf weitere Ferrocenverbindungen hinweisen und möglicherweise auf Ferrocen-Pd(0)-Komplexe zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für die beobachteten Schwierigkeiten in den Stille-Kupplungs-Reaktionen vermutlich die Alkynyl-Komponenten und nicht die stannylierten Ferrocene verantwortlich sind; insbesondere die unter 1c beschriebenen Beobachtungen lassen diesen Schluß zu (Abb. 49). Die Bildung der Verbindungen **19** und **20** zeigt jedoch, daß Stannylderrocene grundsätzlich als Edukte in Pd-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen eingesetzt werden können. Die Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** könnten somit in Stille-Reaktionen mit anderen als den hier verwendeten Elektrophilen wichtige Edukte bei der Synthese bislang schwer oder nicht zugänglicher mehrfach substituierter Ferrocene sein.

Experimenteller Teil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})$,^[41] $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$ ·TMEDA,^[42] $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SnMe}_3)_3$ **7**,^[43] $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SnMe}_3)_4$ **8**,^[43,44] $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$,^[65] Me_3SnCl ,^[66] $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,^[49b] $\text{IC}\equiv\text{CPh}$,^[67] $\text{Pd}(\text{dba})_2$,^[61] TFP ,^[62] $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$,^[68] $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CPh}$,^[49c] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle übrigen Edukte (Ferrocen, FeCl_2 , *n*-Butyllithium, PPh_3 , AsPh_3 , CuI und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. ¹H-NMR: (500.1 MHz); CDCl_3 : δ = 7.24; C_6D_6 : δ = 7.15; CD_2Cl_2 : δ = 5.32; Referenzierung auf partiell undeuterte Solvens-Anteile. ¹³C-NMR: (125.8 MHz); CDCl_3 : δ =77.0; C_6D_6 : δ =128.0; CD_2Cl_2 : δ = 53.8; Referenzierung auf Solvens. ¹¹⁹Sn-NMR: (186.5 MHz); SnMe_4 als externer Standard. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Können die Kopplungen zu den Zinn-Isotopen ¹¹⁹Sn und ¹¹⁷Sn nicht aufgelöst werden, bezieht sich die Angabe der Kopplungskonstante auf den beobachteten Mittelwert (bezeichnet als J_{HSn} bzw. J_{CSn}). Die Meßtemperatur beträgt, wenn nicht anders angegeben, 300 K. Heterokernspektren sind protonenentkoppelt gemessen.

Massenspektren: VG Autospec (EI; 70 eV; 200 μA Emission). Es werden nur die charakteristischen Fragmentationen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals an (in Prozent [%]; normiert auf den Basispeak [100%]).

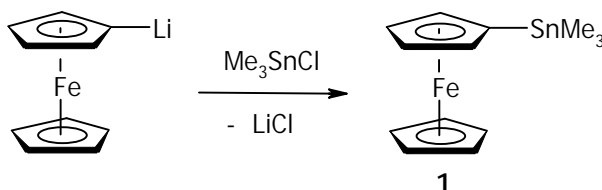
Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Röntgenstrukturanalysen: siehe \rightarrow Anhang.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Decamethylferrocen (FcCp^*_2) als interner Standard zugegeben. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden später umgerechnet und auf Ferrocen/Ferrocenium referenziert (FcCp^*_2 vs. $\text{FcCp}_2/\text{FcCp}_2^+$ in DMSO = -480 mV; eigene Messung). Als Solvens wurde eine 0.1 M NBu_4PF_6 (Leitsalz)/DMSO-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclo- (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

(Trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{01}) (**1**) ^[69]



17.3 g (90 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})$ werden in 150 ml Hexan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 21.0 g (105 mmol) Me_3SnCl , gelöst in 100 ml Hexan, innerhalb von 2 h zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und 14 h rühren. Anschließend trennt man vom LiCl und unlöslichen Nebenprodukten ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Ferrocen und überschüssiges Me_3SnCl werden bei 40 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar absublimiert. Nach Umkondensation bei ca. 120-150 °C Badtemperatur und $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar Druck erhält man **1** als rotes Öl. Ausbeute: 20.9 g (60 mmol; 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.27 (9 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 55.0$ Hz, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 53.2$ Hz, CH_3), 4.06 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.2$ Hz, Ring-C2/5-H), 4.10 (5 H, C_5H_5), 4.34 (2 H, Ring-C3/4-H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.23 (9 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 55.0$ Hz, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 53.2$ Hz, CH_3), 3.99 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.2$ Hz, Ring-C2/5-H), 4.01 (5 H, C_5H_5), 4.23 (2 H, Ring-C3/4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): -8.7 ($^1J_{\text{C}119\text{Sn}} = 358$ Hz, $^1J_{\text{C}117\text{Sn}} = 342$ Hz, CH_3), 67.9 (C_5H_5), 68.7 (C1-SnMe₃), 70.5 ($^3J_{\text{CSn}} = 39$ Hz, Ring-C3/4), 74.0 ($^2J_{\text{CSn}} = 50$ Hz, Ring-C2/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -8.8 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 358 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 342 \text{ Hz}$, CH_3), 68.2 (C_5H_5), 68.6 ($\text{C}1\text{-SnMe}_3$), 70.9 ($^3J_{\text{CSn}} = 39 \text{ Hz}$, Ring-C3/4), 74.4 ($^2J_{\text{CSn}} = 50 \text{ Hz}$, Ring-C2/5).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): -5.4.

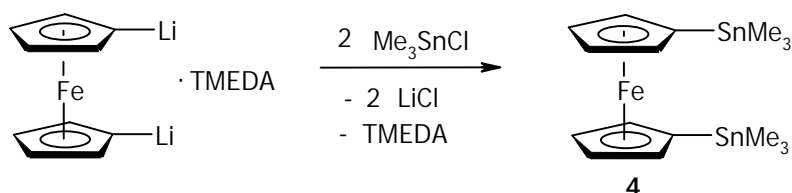
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): -6.7.

MS (EI) m/z (%): 350 (100) [M^+].

Elektrochemie: $E_{1/2} = -40 \text{ mV}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{FeSn}$: 348.88 g/mol.

1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{11}) (4**)** ^[70]



12.6 g (40 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \cdot \text{TMEDA}$ werden bei Raumtemperatur in 100 ml Hexan suspendiert. Anschließend werden 17.9 g (90 mmol) Me_3SnCl , gelöst in 60 ml Hexan, innerhalb von 3 h zugetropft. Die Reaktionsmischung läßt man 14 h rühren. Anschließend trennt man vom LiCl und unlöslichen Nebenprodukten ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Ferrocen, TMEDA und überschüssiges Me_3SnCl werden bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ entfernt. Nach Umkondensation bei ca. $140\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur und $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ Druck erhält man **4** als ein rotes Öl. Ausbeute: 14.7 g (28.7 mmol; 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.32 (18 H, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 54.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 53.2 \text{ Hz}$, CH_3), 4.07 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.3 \text{ Hz}$, Ring-C2/5-H), 4.31 (4 H, Ring-C3/4-H).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.26 (18 H, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 54.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 53.2 \text{ Hz}$, CH_3), 4.02 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.3 \text{ Hz}$, Ring-C2/5-H), 4.25 (4 H, Ring-C3/4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): -8.7 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 358 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 342 \text{ Hz}$, CH_3), 68.8 ($\text{C}1\text{-SnMe}_3$), 70.6 ($^3J_{\text{CSn}} = 39 \text{ Hz}$, Ring-C3/4), 73.9 ($^2J_{\text{CSn}} = 50 \text{ Hz}$, Ring-C2/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -8.8 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 358 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 342 \text{ Hz}$, CH_3), 68.9 ($\text{C}1\text{-SnMe}_3$), 71.0 ($^3J_{\text{CSn}} = 39 \text{ Hz}$, Ring-C3/4), 74.2 ($^2J_{\text{CSn}} = 50 \text{ Hz}$, Ring-C2/5).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): -4.9.

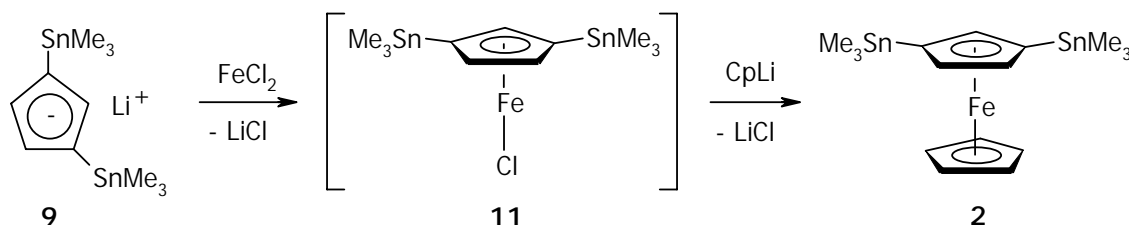
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): -6.0.

MS (EI) m/z (%): 512 (100) [M^+].

Elektrochemie: $E_{1/2} = -67$ mV.

$C_{16}H_{26}FeSn_2$: 511.71 g/mol.

1,3-Bis(trimethylstannyl)ferrocen ($FcSnO_2$) (**2**)



630 mg (4.97 mmol) $FeCl_2$ werden bei -95 °C in 30 ml THF suspendiert. Anschließend tropft man eine Lösung von $LiC_5H_3(SnMe_3)_2$ **9** in 30 ml THF, hergestellt aus 2.60 g (4.76 mmol) $CpSn_3$ **7** und 3.0 ml (4.8 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan), innerhalb von 30 min zu, wobei eine Grünfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet wird. Unmittelbar danach wird bei gleicher Temperatur eine Lösung von LiC_5H_5 in 20 ml THF, hergestellt aus 370 mg (5.6 mmol) Cyclopentadien und 3.4 ml (5.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), zugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich ab ca. -40 °C von grün nach rot) und rührt über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_3CN/CH_2Cl_2 (60:40) aufgenommen. Man trennt vom Unlöslichen ab und entfernt erneut das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene orangefarbene Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt. Als stationäre Phase (Länge: 30 cm; \varnothing : 2 cm) wird Kieselgel 100 C_{18} -Umkehrphase^[47] und als Eluens CH_3CN/CH_2Cl_2 (2:1) verwendet. Die erste Bande enthält Ferrocen, die zweite Bande enthält **2** als einen leuchtend gelbfarbenen Feststoff. Ausbeute: 730 mg (1.43 mmol; 30%). Durch Umkristallisation aus CH_3CN können geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.26 (18 H, $^2J_{H^{119}Sn} = 54.6$ Hz, $^2J_{H^{117}Sn} = 53.2$ Hz, CH_3), 3.94 (1 H, $^3J_{HSn} = 9.4$ Hz, Ring-C2-H), 4.04 (5 H, C_5H_5), 4.24 (2 H, $^3J_{HSn} = 7.5$ Hz, Ring-C4/5-H).

1H -NMR (C_6D_6): 0.26 (18 H, $^2J_{H^{119}Sn} = 54.6$ Hz, $^2J_{H^{117}Sn} = 53.2$ Hz, CH_3), 3.99 (1 H, $^3J_{HSn} = 9.4$ Hz, Ring-C2-H), 4.03 (5 H, C_5H_5), 4.21 (2 H, $^3J_{HSn} = 7.5$ Hz, Ring-C4/5-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): -8.6 ($^1J_{C^{119}Sn} = 356$ Hz, $^1J_{C^{117}Sn} = 340$ Hz, CH_3), 67.9 (C_5H_5), 71.2 ($C1/3-SnMe_3$), 76.4 ($^2J_{CSn} = 54$ Hz, $^3J_{CSn} = 44$ Hz, Ring-C4/5), 80.2 ($^2J_{CSn} = 47$ Hz, Ring-C2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -8.8 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 356 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 340 \text{ Hz}$, CH_3), 68.2 (C_5H_5), 71.3 ($\text{C}1/3\text{-SnMe}_3$), 76.8 ($^2J_{\text{CSn}} = 54 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CSn}} = 44 \text{ Hz}$, Ring-C4/5), 80.3 ($^2J_{\text{CSn}} = 47 \text{ Hz}$, Ring-C2).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): -5.5.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): -7.0.

MS (EI) m/z (%): 512 (100) [M^+].

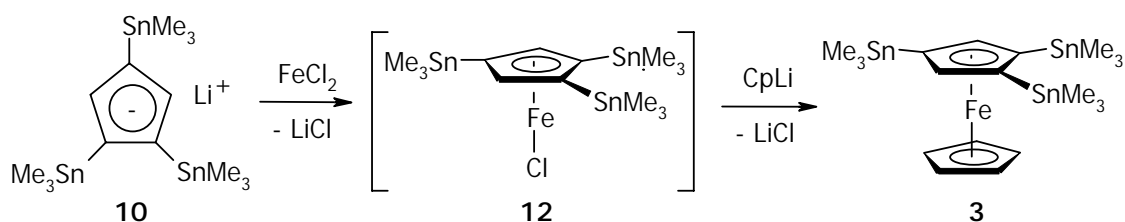
Elementaranalyse:^[71]

Röntgenstrukturdaten: siehe \rightarrow Anhang.

Elektrochemie: $E_{1/2} = -56 \text{ mV}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeSn}_2$: 511.71 g/mol.

1,2,4-Tris(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_3) (**3**)



630 mg (4.97 mmol) FeCl_2 wird bei $-95 \text{ }^\circ\text{C}$ in 30 ml THF suspendiert. Anschließend tropft man eine Lösung von $\text{LiC}_5\text{H}_2(\text{SnMe}_3)_3$ **10** in 30 ml THF, hergestellt aus 3.44 g (4.80 mmol) CpSn_4 **8** und 3.0 ml (4.8 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan), innerhalb von 30 min zu. Unmittelbar danach wird bei gleicher Temperatur eine Lösung von LiC_5H_5 in 20 ml THF, hergestellt aus 370 mg (5.6 mmol) Cyclopentadien und 3.4 ml (5.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), zugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich ab ca. $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ von grün nach rot) und rührt über Nacht. Anschließend wird Flüchtiges im Vakuum entfernt und der Rückstand in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (60:40) aufgenommen. Man trennt vom Unlöslichen ab und entfernt erneut das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene orangefarbene Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt. Als stationäre Phase (Länge: 30 cm; \varnothing : 2 cm) wird Kieselgel 100 C_{18} -Umkehrphase^[47] und als Eluens $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2:1) verwendet. Die erste Bande enthält Ferrocen, die zweite Bande enthält **3** als einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 1.01 g (1.50 mmol; 31%). Durch Umkristallisation aus CH_3CN können geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.28 (27 H, ²J_{H_{Sn}} = 53.3 Hz, CH₃),^[72] 4.05 (5 H, C₅H₅), 4.15 (2 H, ³J_{H_{Sn}} = 9.1 Hz, Ring-C3/5-H).

¹H-NMR (C₆D₆): 0.28 (9 H, ²J_{H¹¹⁹Sn} = 54.5 Hz, ²J_{H¹¹⁷Sn} = 52.5 Hz, C4-SnMe₃), 0.31 (18 H, ²J_{H¹¹⁹Sn} = 53.7 Hz, ²J_{H¹¹⁷Sn} = 51.8 Hz, C1/2-SnMe₃), 4.11 (5 H, C₅H₅), 4.28 (2 H, ³J_{H_{Sn}} = 9.1 Hz, Ring-C3/5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): -8.5 (¹J_{C¹¹⁹Sn} = 354 Hz, ¹J_{C¹¹⁷Sn} = 338 Hz, C4-SnMe₃), -7.6 (¹J_{C¹¹⁹Sn} = 348 Hz, ¹J_{C¹¹⁷Sn} = 333 Hz, C1/2-SnMe₃), 67.9 (C₅H₅), 72.6 (C4-SnMe₃), 78.4 (C1/2-SnMe₃), 84.0 (²J_{C_{Sn}} = 58 Hz, ³J_{C_{Sn}} = 51 Hz, Ring-C3/5).

¹³C-NMR (C₆D₆): -8.8 (¹J_{C¹¹⁹Sn} = 354 Hz, ¹J_{C¹¹⁷Sn} = 338 Hz, C4-SnMe₃), -7.7 (¹J_{C¹¹⁹Sn} = 348 Hz, ¹J_{C¹¹⁷Sn} = 333 Hz, C1/2-SnMe₃), 68.3 (C₅H₅), 73.0 (C4-SnMe₃), 78.6 (C1/2-SnMe₃), 83.9 (²J_{C_{Sn}} = 58 Hz, ³J_{C_{Sn}} = 51 Hz, Ring-C3/5).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -4.7 (C4-SnMe₃), -3.9 (C1/2-SnMe₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): -6.5 (C4-SnMe₃), -5.4 (C1/2-SnMe₃).

MS (EI) *m/z* (%): 674 (100) [M⁺].

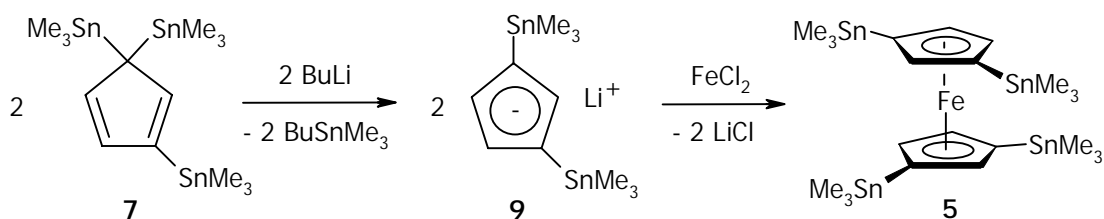
Elementaranalyse:^[71]

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

Elektrochemie: E_{1/2} = -70 mV.

C₁₉H₃₄FeSn₃: 674.55 g/mol.

1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn₂₂) (5)



Eine Lösung von LiC₅H₃(SnMe₃)₂ **9** in 50 ml Hexan/THF (1:1), hergestellt aus 5.00 g (9.02 mmol) CpSn₃ **7** und 5.7 ml (9.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), wird innerhalb von 1 h bei -95 °C zu einer Suspension aus 570 mg (4.50 mmol) FeCl₂ in 30 ml THF zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich ab ca. -40 °C von grün nach rot) und rührt über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in CH₃CN/CH₂Cl₂ (60:40) aufgenommen. Man trennt vom Unlöslichen ab und entfernt erneut

das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene orangefarbene Öl wird durch Säulen- chromatographie gereinigt. Als stationäre Phase (Länge: 30 cm; Ø: 2 cm) wird Kiesel- gel 100 C₁₈-Umkehrphase^[47] und als Eluens CH₃CN/CH₂Cl₂ (2:1) verwendet. Die erste Bande enthält Ferrocen, die zweite Bande enthält **5** als einen leuchtend orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 2.04 g (2.44 mmol; 55%). Durch Umkristallisation aus CH₃CN können geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): 0.27 (36 H, ²J_{H119Sn} = 54.1 Hz, ²J_{H117Sn} = 53.1 Hz, CH₃), 3.98 (2 H, ³J_{HSn} = 9.4 Hz, Ring-C2-H), 4.13 (4 H, ³J_{HSn} = 7.2 Hz, Ring-C4/5-H).

¹H-NMR (C₆D₆): 0.33 (36 H, ²J_{H119Sn} = 54.1 Hz, ²J_{H117Sn} = 53.1 Hz, CH₃), 4.20 (2 H, ³J_{HSn} = 9.4 Hz, Ring-C2-H), 4.26 (4 H, ³J_{HSn} = 7.2 Hz, Ring-C4/5-H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 0.28 (36 H, ²J_{H119Sn} = 54.1 Hz, ²J_{H117Sn} = 53.1 Hz, CH₃), 4.00 (2 H, ³J_{HSn} = 9.4 Hz, Ring-C2-H), 4.15 (4 H, ³J_{HSn} = 7.2 Hz, Ring-C4/5-H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, -80 °C): 0.20 (breit, 36 H, CH₃), 3.93 (2 H, Ring-C2-H), 4.00/4.13 (je 2 H, Ring-C4/5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): -8.2 (¹J_{C119Sn} = 355 Hz, ¹J_{C117Sn} = 339 Hz, CH₃), 71.6 (C1/3-SnMe₃), 76.3 (²J_{Csn} = 53 Hz, ³J_{Csn} = 43 Hz, Ring-C4/5), 80.1 (²J_{Csn} = 47 Hz, Ring-C2).

¹³C-NMR (C₆D₆): -8.3 (¹J_{C119Sn} = 355 Hz, ¹J_{C117Sn} = 339 Hz, CH₃), 71.9 (C1/3-SnMe₃), 76.7 (²J_{Csn} = 53 Hz, ³J_{Csn} = 43 Hz, Ring-C4/5), 80.3 (²J_{Csn} = 47 Hz, Ring-C2).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): -8.2 (¹J_{C119Sn} = 355 Hz, ¹J_{C117Sn} = 339 Hz, CH₃), 72.0 (C1/3-SnMe₃), 76.6 (²J_{Csn} = 53 Hz, ³J_{Csn} = 43 Hz, Ring-C4/5), 80.3 (²J_{Csn} = 47 Hz, Ring-C2).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, -80 °C): -9.2/-8.6 Me, 69.4/71.8 (C1/3-SnMe₃), 74.7/77.0 (Ring-C4/5), 79.6 (Ring-C2).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -4.7.

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): -5.8.

¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂): -4.5.

¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂, -80 °C): -4.9/-1.7.

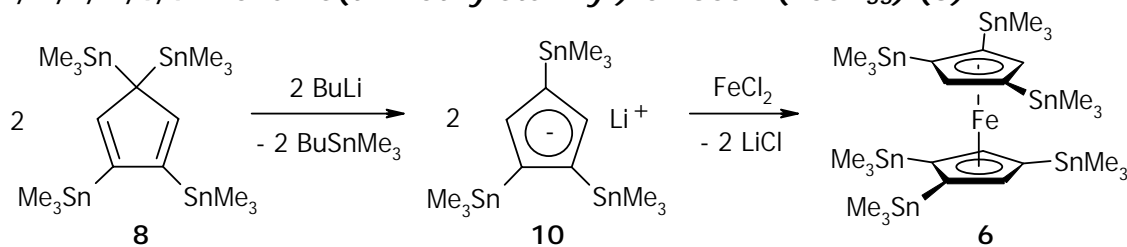
MS (EI) *m/z* (%): 838 (100) [M⁺].

Elementaranalyse:^[71]

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

Elektrochemie: E_{1/2} = -132 mV.

C₂₂H₄₂FeSn₄: 837.39 g/mol.

1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn₃₃) (6)


Eine Lösung von $\text{LiC}_5\text{H}_2(\text{SnMe}_3)_3$ **10** in 50 ml Hexan/THF (1:1), hergestellt aus 4.00 g (5.58 mmol) CpSn_4 **8** und 3.5 ml (5.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), wird innerhalb von 1 h bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus 360 mg (2.84 mmol) FeCl_2 in 30 ml THF zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich ab ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ von grün nach rot) und rührt über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (60:40) aufgenommen. Man trennt vom Unlöslichen ab und entfernt erneut das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene orangefarbene Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt. Als stationäre Phase (Länge: 30 cm; \varnothing : 2 cm) wird Kieselgel 100 C₁₈-Umkehrphase^[47] und als Eluens $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2:1) verwendet. Die erste Bande enthält Ferrocen, die zweite Bande enthält **6** als einen leuchtend rotfarbenen Feststoff. Ausbeute: 1.63 g (1.40 mmol; 50%). Durch Umkristallisation aus Acetonitril können geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl_3): 0.23 (36 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 53.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 51.0\text{ Hz}$, C1/2-SnMe₃), 0.29 (18 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 54.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 52.4\text{ Hz}$, C4-SnMe₃), 4.09 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.1\text{ Hz}$, Ring-C3/5-H).

¹H-NMR (C_6D_6): 0.36 (18 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 54.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 52.4\text{ Hz}$, C4-SnMe₃), 0.37 (36 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 53.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 51.0\text{ Hz}$, C1/2-SnMe₃), 4.49 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.1\text{ Hz}$, Ring-C3/5-H).

¹H-NMR (CD_2Cl_2): 0.27 (36 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 53.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 51.0\text{ Hz}$, C1/2-SnMe₃), 0.33 (18 H, $^2J_{\text{H}119\text{Sn}} = 54.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}117\text{Sn}} = 52.4\text{ Hz}$, C4-SnMe₃), 4.17 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 10.1\text{ Hz}$, Ring-C3/5-H).

¹H-NMR (CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): 0.16/0.20 (je 18 H, C1/2-SnMe₃), 0.26 (18 H, C4-SnMe₃), 4.00/4.16 (je 2 H, Ring-C3/5-H).

¹³C-NMR (CDCl_3): -7.6 ($^1J_{\text{C}119\text{Sn}} = 350\text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}117\text{Sn}} = 335\text{ Hz}$, C4-SnMe₃), -6.6 ($^1J_{\text{C}119\text{Sn}} = 344\text{ Hz}$, $^1J_{\text{C}117\text{Sn}} = 329\text{ Hz}$, C1/2-SnMe₃), 72.6 (C4-SnMe₃), 80.3 (breit, C1/2-SnMe₃), 83.0 ($^2J_{\text{CSn}} = 57\text{ Hz}$, $^3J_{\text{CSn}} = 50\text{ Hz}$, Ring-C3/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): -7.6 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 350$ Hz, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 335$ Hz, C4-SnMe₃), -6.5 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 344$ Hz, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 329$ Hz, C1/2-SnMe₃), 73.0 (C4-SnMe₃), 81.1 (breit, C1/2-SnMe₃), 83.4 ($^2J_{\text{CSn}} = 57$ Hz, $^3J_{\text{CSn}} = 50$ Hz, Ring-C3/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): -7.6 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 350$ Hz, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 335$ Hz, C4-SnMe₃), -6.6 ($^1J_{\text{C}^{119}\text{Sn}} = 344$ Hz, $^1J_{\text{C}^{117}\text{Sn}} = 329$ Hz, C1/2-SnMe₃), 72.8 (C4-SnMe₃), 80.5 (breit, C1/2-SnMe₃), 83.4 ($^2J_{\text{CSn}} = 57$ Hz, $^3J_{\text{CSn}} = 50$ Hz, Ring-C3/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -80 °C): -8.3 (C4-SnMe₃), -7.7/-7.2 (C1/2-SnMe₃), 71.1 (C4-SnMe₃), 77.4/80.9 (C1/2-SnMe₃), 82.5/82.7 (Ring-C3/5).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): -7.0 (C1/2-SnMe₃), -3.1 (C4-SnMe₃).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): -7.9 (C1/2-SnMe₃), -3.7 (C4-SnMe₃).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CD_2Cl_2): -6.9 (C1/2-SnMe₃), -2.9 (C4-SnMe₃).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -80 °C): -7.1/-2.7 (C1/2-SnMe₃), -1.2 (C4-SnMe₃).

MS (EI) m/z (%): 1162 (80) [M^+], 165 (100) [SnMe_3^+].

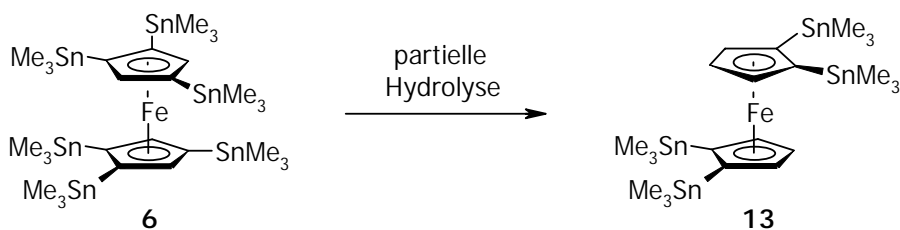
Elementaranalyse:^[71]

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

Elektrochemie: $E_{1/2} = -234$ mV.

$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{FeSn}_6$: 1163.07 g/mol.

1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen (FcSn_{22}) (13)



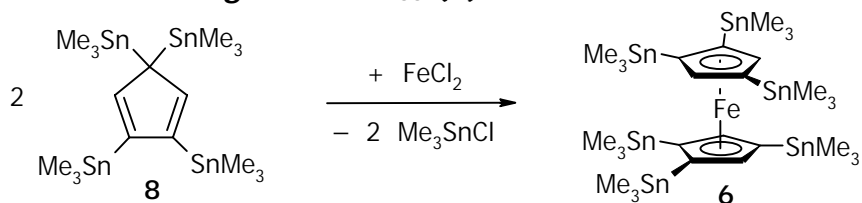
Das bei der Synthese von **6** (siehe oben) anfallende ölige Rohprodukt wurde in einem einmaligen Versuch an normalem, getrocknetem Kieselgel chromatographiert (Säulenlänge: 30 cm; Ø: 2 cm; Eluens: Hexan). Während der Chromatographie ist teilweise eine Aufhellung der orange- bis rotfarbenen Banden beobachtet worden (vermutlich durch partielle Destannylierung). Nach dem Abtrennen der rotfarbenen Hauptbande und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rotfarbener Feststoff erhalten, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überwiegend das sechsfach stannylierte Ferrocen **6** enthält. Durch Umkristallisation aus Hexan konnten Kristalle erhalten werden. Der bei einer Röntgenstrukturanalyse

vermessene Kristall erwies sich jedoch als das in 1,1',2,2'-Position vierfach stannylierte Ferrocen **13**.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

$C_{22}H_{42}FeSn_4$: 837.39 g/mol.

Alternative Darstellung von $FcSn_{33}$ (**6**)

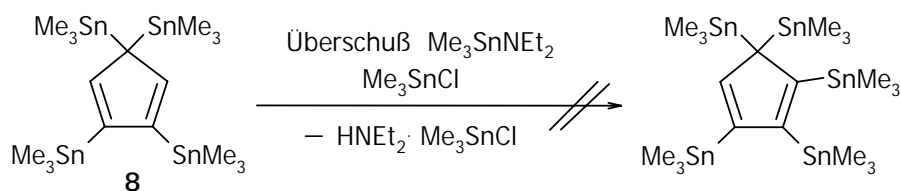


In einem Schlenk-Kolben (100 ml) werden 260 mg (2.06 mmol) $FeCl_2$ in 20 ml THF vorgelegt. Über ein Septum gibt man bei RT eine Lösung von 3.00 g (4.18 mmol) $CpSn_4$ **8** in 25 ml THF. Man läßt 5 h refluxieren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 ml Hexan auf, trennt die unlöslichen Bestandteile ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält ~2.4 g eines rotfarbenen, öligen Feststoffes, welcher gemäß 1H -NMR-Spektrum zu ~5 % aus $FcSn_{33}$ **6**, zu ~90 % aus dem Edukt $CpSn_4$ **8** und zu weiteren ~5 % aus Nebenprodukten (nach Lage der NMR-Signale vermutl. niedriger stannylierte Ferrocene) besteht. Me_3SnCl wurde NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen, da es bereits beim Entfernen des Lösungsmittels absublimiert wurde (Bildung farbloser Kristalle wurde beobachtet).

1H -NMR (C_6D_6): 0.19 ($CpSn_4$ **8**, $^2J_{HSn} = 52.6$ Hz, $SnMe_3$), 0.36 ($FcSn_{33}$ **6**, C4- $SnMe_3$), 0.37 ($FcSn_{33}$ **6**, C1/2- $SnMe_3$), 4.17, 4.32, 4.39, 4.40, 4.41, 4.49, 4.44 ($FcSn_{33}$ **6**, Ring-C3/5-H), 7.06 ($CpSn_4$ **8**, Cp-H).

^{119}Sn -NMR (C_6D_6): -22.2 (breit, $CpSn_4$ **8**), -9.1 ($FcSn_{33}$ **6**, C1/2- $SnMe_3$), -6.7, -5.3, -4.4 ($FcSn_{33}$ **6**, C4- $SnMe_3$).

Versuch der Darstellung von $CpSn_5$ bzw. $CpSn_6$

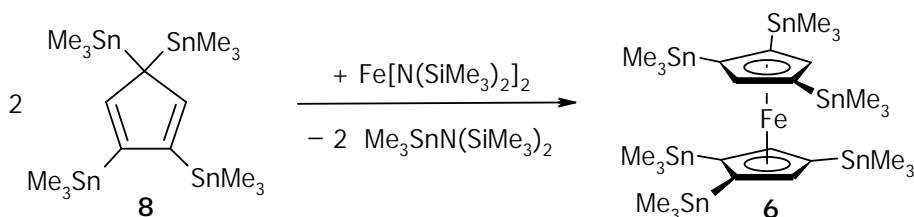


In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 500 mg (0.70 mmol) $CpSn_4$ **8**, 390 mg (1.65 mmol) Me_3SnNEt_2 und 330 mg (1.65 mmol) Me_3SnCl 8 h bei 60 °C gerührt. Es findet keine Reaktion statt.

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.04 ($CpSn_4$ **8**, $^2J_{HSn} = 52.8$ Hz, $SnMe_3$), 0.43 ($^2J_{HSn} = 55.9$ Hz, Me_3SnNEt_2), 0.60 ($^2J_{HSn} = 57.8$ Hz, Me_3SnCl), 1.04 (t, Me_3SnNEt_2 , CH_2CH_3), 2.58 (q, Me_3SnNEt_2 , CH_2CH_3), 6.68 ($CpSn_4$ **8**, Cp-H).

^{119}Sn -NMR ($CDCl_3$): -20.8 (breit, $CpSn_4$ **8**), 89.8 (Me_3SnNEt_2), 151.2 (Me_3SnCl).

Versuch der Darstellung von $FcSn_{44}$ bzw. Darstellung von $FcSn_{33}$ (6**)**



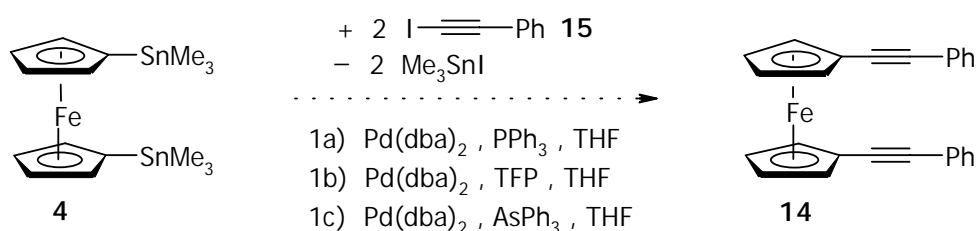
In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 127 mg (1.00 mmol) $FeCl_2$ in 4 ml THF vorgelegt. Über ein Septum gibt man bei 0 °C 351 mg (2.10 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$, gelöst in 4 ml THF, tropfenweise zu (Darstellung von $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$).^[49b] Man läßt auf RT erwärmen und rührt 72 h. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man über ein Septum bei -50 °C eine Lösung von 1.50 g (2.10 mmol) $CpSn_4$ **8** in 4 ml THF. Nach dem Erwärmen auf RT läßt man über Nacht rühren, refluxiert 2 h und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen, die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.98 g eines tiefrotfarbenen, klaren Öls, welches gemäß 1H -NMR-Spektrum zu ~10 % aus $FcSn_{33}$ **6** (Ausbeute: ~14 % bezogen auf $FeCl_2$), zu ~80 % aus dem Edukt $CpSn_4$ **8** und zu weiteren ~10 % aus Nebenprodukten (vermutl. $(Me_3Si)_2NSnMe_3$) besteht. Achtfach stannyliertes Ferrocen konnte nicht nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.12, 0.19 (CpSn_4 **8**, $^2J_{\text{Hsn}} = 52.6$ Hz, SnMe_3), 0.21, 0.27, 0.36 (FcSn_{33} **6**, C4- SnMe_3), 0.37 (FcSn_{33} **6**, C1/2- SnMe_3), 4.47 (FcSn_{33} **6**, Ring-C3/5-**H**), 7.05 (CpSn_4 **8**, Cp-**H**).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): 53.9 (vermutl. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSnMe}_3$), -21.6 (breit, CpSn_4 **8**), -7.9 (FcSn_{33} **6**, C1/2- SnMe_3), -3.8 (FcSn_{33} **6**, C4- SnMe_3).

MS (EI) m/z (%): 1162 (19) [FcSn_{33} **6**, M^+], 703 (100) [CpSn_4 **8**, M^+].

Versuche 1a-c zur Stille-Kupplung



Versuch 1a

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 300 mg (0.59 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4**, 390 mg (1.71 mmol) 1-Iod-2-phenylacetylen **15**, 34 mg (0.059 mmol, 5 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ zugeordnet und 30 mg (0.114 mmol, 10 mol% bezogen auf Sn) PPh_3 in 8 ml THF 5 h auf 50 °C erwärmt. Zur Reaktionskontrolle wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und davon das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben den Edukt-Signalen eine Vielzahl neuer Signale zu beobachten, die größtenteils nicht zugeordnet werden können. Anzahl und Muster der Signale deuten auf partielle Substitution am Ferrocen oder Kopplung zweier Ferrocene hin. Ein Signal bei 0.53 ppm (C_6D_6) ist auf die Bildung von Me_3SnI ($^2J_{\text{Hsn}} = 57$ Hz) zurückzuführen. Nach weiteren 6 h Refluxieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abgetrennt. Durch Flash-Chromatographie wird zuerst eine gelbfarbene (1) und anschließend eine braunfarbene (2) Fraktion isoliert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloser Feststoff (1) erhalten, welcher massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch als Diphenylbutadiin **18** identifiziert werden kann. Die Bestandteile der braunfarbenen Fraktion (2) können nicht identifiziert werden.

(1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.33 (m, 6 H, **18**, Ring-*meta/para*-**H**), 7.52 (m, 4 H, **18**, Ring-*ortho*-**H**).

(1) **MS** (EI) m/z (%): 202 (100) [**18**, M^+], 101 (17) [**18**, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2$].

Versuch 1b

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 287 mg (0.56 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4**, 383 mg (1.68 mmol) 1-Iod-2-phenylacetylen **15**, 32 mg (0.056 mmol, 5 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 26 mg (0.112 mmol, 10 mol% bezogen auf Sn) TFP in 8 ml THF 4 h refluxiert. Zur Reaktionskontrolle wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und davon das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zahlreiche Signale im ^1H -NMR-Spektrum, sowohl im SnMe_3 -Bereich (bis 1.3 ppm), im Ferrocen-Bereich (3.8-4.5 ppm) als auch im Aromaten-Bereich (über 6.8 ppm), zeigen ein komplexes, nicht zu identifizierendes Produktgemisch an.

Versuch 1c

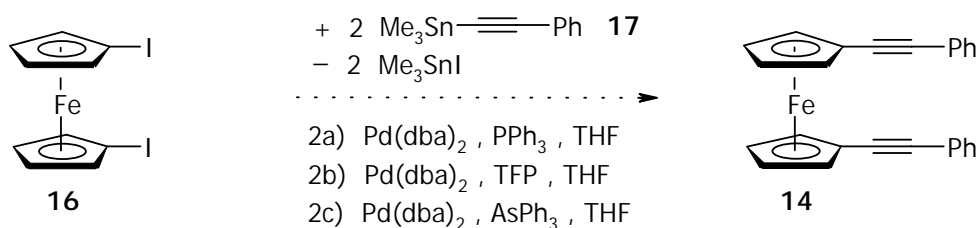
In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 1.45 g (2.83 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4**, 1.82 mg (8.00 mmol) 1-Iod-2-phenylacetylen **15**, 65 mg (0.113 mmol, 2 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 140 mg (0.457 mmol, 8 mol% bezogen auf Sn) AsPh_3 in 40 ml THF 2 Tage bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkle, ölige Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 2.7 g eines orangefarbenen Öls (1) erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen des Eduktes **4** weitere Signale, die einem unsymmetrisch substituierten Ferrocen und Me_3SnI zugeordnet werden können. Durch anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel; Säulenlänge: 30 cm, \varnothing : 2 cm; Eluens: PE/ CHCl_3 4:1) können $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4** und Me_3SnI nur teilweise abgetrennt werden. Es werden 1.5 g des orangefarbenen Öls (2) erhalten, in welchem NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4** und 1,4-Diphenylbutadiin **18** nachgewiesen werden kann. Im Massenspektrum zeigen sich weitere Fragmente, die aus den zweikernigen Ferrocen-Verbindungen **19** und **20** hervorgegangen sein können. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale, die dieser Beobachtung nicht widersprechen. Zwei weitere Fraktionen enthalten geringe Mengen eines nicht identifizierbaren Produktgemisches.

(1) ^1H -NMR (CDCl_3): 0.28 ($^2J_{\text{HSn}} = 55$ Hz, **4**, SnMe_3), 0.30 ($^2J_{\text{HSn}} = 55$ Hz, SnMe_3), 0.88 ($^2J_{\text{HSn}} = 57$ Hz, Me_3SnI), 4.02, 4.03 (**4**, Fc-H), 4.09, 4.11, 4.18, 4.27 (**4**, Fc-H), 4.35, 4.37, 7.33 (Diphenylbutadiin **18**), 7.36, 7.42, 7.52 (Diphenylbutadiin **18**).

(2) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.32 ($^2J_{\text{HSn}} = 55 \text{ Hz}$, SnMe_3), 4.04, 4.10, 4.12, 4.19, 4.36, 4.38, 7.32 (Diphenylbutadiin **18**), 7.36, 7.43, 7.54 (Diphenylbutadiin **18**).

(2) **MS** (EI) m/z (%): 636 (1) [**19**, $\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_4\text{Sn}_2\text{Me}_2^+$], 512 (2) [**4**, M^+], 476 (24) [**20**, $\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{PhSnMe}^+$], 461 (11) [**20**, $\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{PhSn}^+$], 334 (23) [**4/19/20**, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SnMe}_2^+$], 304 (6) [**4/19/20**, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}^+$ oder **19/20**, $\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_3^+$], 202 (100) [Diphenylbutadiin **18**, M^+].

Versuche 2a-c zur Stille-Kupplung



Versuch 2a

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 250 mg (0.57 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**, 450 mg (1.70 mmol) 1-Trimethylstannyl-2-phenylacetylen **17**, 35 mg (0.061 mmol, 3.6 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 35 mg (0.133 mmol, 7.8 mol% bezogen auf Sn) PPh_3 in 8 ml THF 6 h auf 50 °C erwärmt. Zur Reaktionskontrolle wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und davon das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der Edukte $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16** und 1-Trimethylstannyl-2-phenylacetylen **17**, sowie weitere Signale im Ferrocen-Bereich (3.7-4.5 ppm), die nicht zugeordnet werden können. Die Bildung von Me_3SnI wird nicht beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.19 ($^2J_{\text{HSn}} = 60 \text{ Hz}$, PhCCSnMe_3 **17**), 3.72 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 3.84, 3.88, 4.11 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 4.25, 4.36, 4.50, 6.93 (PhCCSnMe_3), 7.55 (PhCCSnMe_3).

Versuch 2b

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 247 mg (0.56 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**, 447 mg (1.69 mmol) 1-Trimethylstannyl-2-phenylacetylen **17**, 32 mg (0.056 mmol, 5 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 26 mg (0.112 mmol, 10 mol% bezogen auf Sn) TFP in 5 ml THF 4 h refluxiert. Zur Reaktionskontrolle wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und davon das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt wie in \rightarrow Versuch 2a die Signale der Edukte $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16** und 1-Trimethylstannyl-2-phenyl-

acetylen **17**, sowie weitere Signale im Ferrocen- (3.7-4.5 ppm) und Phenyl-Bereich (6.8-7.6 ppm), die nicht zugeordnet werden können. Die Bildung von Me_3SnI wird nicht beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.22 ($^2J_{\text{HSn}} = 58$ Hz, PhCCSnMe_3 **17**), 3.73 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 3.84, 3.88, 4.11 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 4.25, 4.36, 4.50, 6.86-7.05, 7.34, 7.55 (PhCCSnMe_3).

Versuch 2c

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 1.18 g (2.7 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**, 2.15 g (8.1 mmol) 1-Trimethylstannyl-2-phenylacetylen **17**, 235 mg (0.41 mmol, 5 mol% bezogen auf Sn) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und 500 mg (0.112 mmol, 20 mol% bezogen auf Sn) AsPh_3 in 40 ml THF 6 h refluxiert. Zur Reaktionskontrolle wird ein Teil der Reaktionslösung entnommen und davon das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, findet keine Reaktion statt. Es werden nur Signale der Edukte $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16** und 1-Trimethylstannyl-2-phenylacetylen **17**, sowie einige weitere Signale geringer Intensität im Ferrocen-Bereich (4.1-4.5 ppm) beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.35 ($^2J_{\text{HSn}} = 59$ Hz, PhCCSnMe_3 **17**), 4.16 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 4.36 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})_2$ **16**), 7.27 (PhCCSnMe_3), 7.45 (PhCCSnMe_3).

Literatur und Anmerkungen

- [1] Bei einer Suche im *Chemical-Abstracts*-Register (Stand: August 2000) findet man für das $\text{Fe}[(\mu^5\text{-C}_5)\text{Sn}][\mu^5\text{-C}_5]$ -Fragment nur ca. 40 Einträge.
- [2] Z. Dawoodi, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 95-104.
- [3] Z. Kabouche, Nguyen Huu Dinh, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 191-195.
- [4] F. H. Koehler, W. A. Geike, N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 359-367.
- [5] M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzithum, B. Wrackmeyer, R. H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145-151.
- [6] C. Krueger, K. H. Thiele, M. Dargatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 569, 97-105.
- [7] a) Jr. J. P. Pellegrini, I. J. Spilners, *US Patent* 3350434, 31. Oktober 1967.

- [8] T. Dodo, H. Suzuki, T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 288-290.
- [9] I. R. Butler, S. B. Wilkes, S. J. McDonald, L. J. Hobson, A. Taralp, C. P. Wilde, *Polyhedron* **1993**, *12*, 129-131.
- [10] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505.
- [11] C.-M. Liu, S.-J. Lou, Y.-M. Liang, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2271-2274.
- [12] A. F. Cunningham, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4864-4870.
- [13] R. M. G. Roberts, J. Silver, J. Azizian, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 387-395.
- [14] M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853-856.
- [15] M. E. Wright, M. S. Sigman, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055-6058.
- [16] W. Zhang, Y.-I. Yoneda, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron* **1998**, *9*, 3371-3380.
- [17] B. M. Yamin, H.-K. Fun, B.-C. Yip, O. B. Shawkataly, S.-G. Teoh, *Acta. Cryst., Sect. C* **1994**, *C50*, 1551-1555.
- [18] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927-1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803-1804.
- [19] a) A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, V. V. Korol'kov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, *209*, 1113; b) A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, *221*, 1337; c) A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, V. V. Korol'kov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, *241*, 1103-1106.
- [20] D. Seyferth, Jr. H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275-1282.
- [21] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109-115.
- [22] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 386-392.
- [23] A. Clearfield, C. J. Simmons, Jr. H. P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 139-144.
- [24] T. Y. Dong, M. Y. Hwang, Y. S. Wen, W. S. Hwang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 377-385.
- [25] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1027-1032.

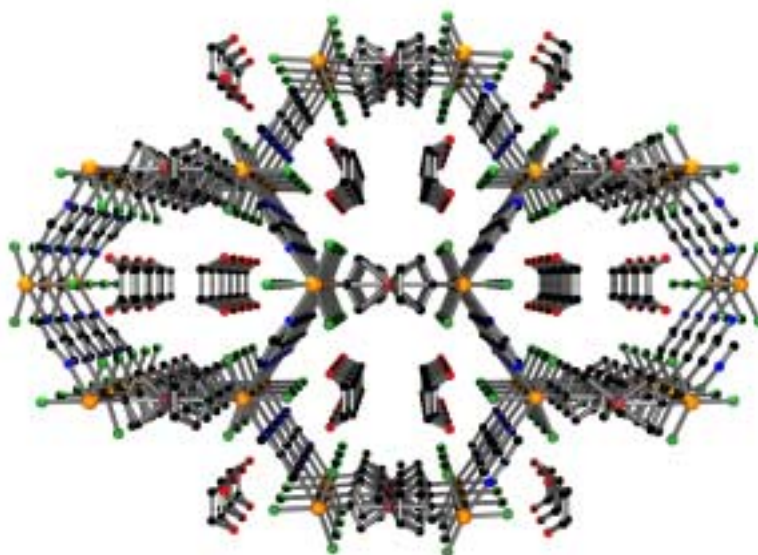
- [26] F. Jakle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117-2128.
- [27] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929-1931.
- [28] J. Azizian, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 397-409.
- [29] H. Jiang, B. Yan, S. Shi, G. Xu, *Fenxi Huaxue* **1991**, *19*, 185-187.
- [30] D. A. Foucher, A. J. Lough, P. Park, *Acta. Cryst., Sect. C* **1999**, *C55*, 33-35.
- [31] D. R. Morris, B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 179-184.
- [32] I. R. Butler, M. G. B. Drew, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 234-237.
- [33] Für die hier verwendete Nomenklatur der Stannylferrocene FcSn_{01} , FcSn_{02} , FcSn_{03} , FcSn_{11} , FcSn_{22} und FcSn_{33} gilt: Fc= Ferrocenyl, -diyl, -triyl, -tetrayl bzw. -hexayl; Sn= SnMe_3 , erste tiefgestellte Ziffer= Anzahl der an einem Cp-Ring gebundenen SnMe_3 -Gruppen, zweite tiefgestellte Ziffer= Anzahl der an dem anderen Cp-Ring gebundenen SnMe_3 -Gruppen.
- [34] P. Jutzi, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2272-2274.
- [35] U. Vorfeld, *Dissertation*, Bielefeld, **1998**.
- [36] Übersicht: a) A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**; b) *Chemistry of Tin* (Ed.: P. G. Harrison), Blackie & Son Limited, Glasgow, **1989**.
- [37] Drei R_4Sn -Verbindungen (R= Organyl) mit fünf- bzw. sechsfacher Koordination werden beschrieben. Alle weisen intramolekulare N \rightarrow Sn-Koordinationen auf: a) V. G. Kumar Das, L. K. Mun, C. Wei, S. J. Bunden, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 163; b) A. Tzschach, K. Jurkschat, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 639; c) V. G. Kumar Das, L. K. Mun, C. Wei, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1987**, *6*, 10.
- [38] J. Okuda, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 99-105.
- [39] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899-1905.
- [40] J. Okuda, R. W. Albach, E. Herdtweck, F. E. Wagner, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1741-1748.
- [41] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121-3124.
- [42] M. Buchmeiser, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 223-230.
- [43] J. M. Pribytkova, A. V. Kisin, Y. N. Luzikov, N. P. Torochesnikov, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, C57-C60.

- [44] N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 86-88.
- [45] N. Lenze, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [46] V. Farina, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4985-4987.
- [47] Fluka Chemie AG (Kieselgel 100 C₁₈-Umkehrphase, Produkt-Nr.: 60757).
- [48] K. A. Rufanov, E. V. Avtomonov, D. A. Lemenovskii, J. Lorberth, *FEACHEM, Conference on Organometallic Chemistry* **1997**, PA103.
- [49] a) G. Chandra, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1940; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547-2551; c) K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 295-307.
- [50] H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, *15*, 4054.
- [51] Näherungsweise gemäß: H. Guenther, in *NMR-Spektroskopie* (Ed.: H. Guenther), Thieme, Stuttgart, **1983**, Kapitel 8.
- [52] Um bei den aus den gegebenen Bindungsparametern *berechneten* Abständen und Winkeln den sich aus den Standardabweichungen ergebenden Fehler zu berücksichtigen, werden die entsprechenden Werte um eine Stelle gerundet angegeben.
- [53] a) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta. Cryst., Sect. B* **1982**, *B38*, 1741-1745; b) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta. Cryst., Sect. B* **1979**, *B35*, 2020-2032.
- [54] G. L. K. Hoh, W. E. McEwan, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3949-3953.
- [55] Eigene Messung; Messbedingungen siehe →*Experimenteller Teil*.
- [56] D. Astruc, in *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry* (Ed.: D. Astruc), VCH Publ., Weinheim, **1995**, Kapitel 2, S. 121.
- [57] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Ed.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Vol. 2, Kapitel 7.
- [58] P. Jutzi, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Ed.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Vol. 2, Kapitel 36.
- [59] Übersichtsartikel: a) I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551-564; b) J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, No.12, 1771-1780; c) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; d) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803-815; e) T. N.

- Mitchell, in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Ed.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kapitel 4, S. 167-202.
- [60] D. L. J. Clive, Y. Tao, S. Daigneault, Y.-J. Wu, G. Meignan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4904-4905.
- [61] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253-266.
- [62] E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 712-713.
- [63] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585-9595.
- [64] Auch ¹H-NMR- und Massenspektren aus weiteren, hier nicht beschriebenen Versuchen liefern Hinweise auf das Vorliegen des gemischt-substituierten Ferrocens **21**. Die Verbindung konnte jedoch nicht isoliert und ein Moleküllionen-Peak im Massenspektrum nicht beobachtet werden.
- [65] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944-1951.
- [66] K. A. Kocheshkov, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 996.
- [67] a) T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *14*, 909-910; b) J. Barluenga, J. M. Gonzales, M. A. Rodriguez, P. J. Campos, G. Asensio, *Synthesis* **1987**, *7*, 661-662.
- [68] a) R. F. Kovar, M. D. Rausch, H. Rosenberg, *Organomet. Chem. Syn.* **1970/71**, *1*, 173-181; b) M. D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 523-538.
- [69] Alternative Synthesen sowie ausschließlich ¹H-NMR-spektroskopische Daten von **1** sind in der Literatur^[2,3] bereits beschrieben worden.
- [70] Alternative Synthesen sowie ausschließlich ¹H- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopische Daten von **4** sind in der Literatur^[2,4] bereits beschrieben worden.
- [71] Von dieser Verbindung wurde keine befriedigende Elementaranalyse erhalten. Aufgrund der hochaufgelösten ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren, der massenspektrometrischen Messung sowie der Kristallstrukturanalyse besteht an der Reinheit der Verbindung jedoch kein Zweifel.
- [72] Für die C1/2- und C4-SnMe₃-Protonen wird ein gemeinsames Signal und eine ²J(¹H^{119/117}Sn)-Kopplung (53.3 Hz) beobachtet.

Kapitel 2

Chlorstannylsubstituierte Ferrocene - Beiträge zur Chemie und Struktur



Einleitung

Über die Chemie chlorstannylsubstituierter Ferrocene ist bisher wenig bekannt. Zu Beginn der hier vorgestellten eigenen Arbeiten waren nur wenige Verbindungen dieser Art in der Literatur beschrieben, nämlich FcSnR_2Cl ,^[1] $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ^[1,2] ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^n\text{Bu}, \text{Ph}$), Fc_2SnCl_2 ^[3] und $[\text{Fc}_2\text{SnCl}_2^{2+} \cdot 2 \text{Cl}^-]$ ^[4] ($\text{Fc} = \text{FeC}_{10}\text{H}_9$).

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Synthese und Festkörperstruktur von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22**.^[5] Des Weiteren werden Donor/Akzeptor-Komplexe von **22** dargestellt und deren Struktur in Lösung und im Festkörper untersucht. Neben neutralen monomeren Komplexen gelingt die Darstellung und Strukturaufklärung von Koordinationsmakromolekülen sowie von anionischen Komplex-Verbindungen. In einem weiteren Abschnitt werden die Molekülstrukturen im Kristall von zwei durch basische Hydrolyse von **22** gebildeten Folgeprodukten, einem intramolekular verbrücktem Dihydroxid und einem komplexen Kondensationsprodukt mit intra- und intermolekular verbrückenden Hydroxy- und Oxogruppen, beschrieben und deren Bildung diskutiert. Am Ende des Kapitels werden schließlich Versuche zur Synthese von Alkoxy- bzw. oxoverbrückten Bis(chlorstannyl)ferrocenen beschrieben.

Das zweifach trichlorstanny substituierte Ferrocen 22 gehört zu einer Klasse von Verbindungen, welche sich durch ihre Eigenschaften als neutrale difunktionale Lewis-Säuren auszeichnen. Verbindungen dieser Art sind in mehrerer Hinsicht von Interesse. So fanden sie erste Anwendung als Rezeptoren für Anionen,^[7] als Katalysatoren^[8] und als Bausteine in selbstorganisierten Koordinationsmakromolekülen.^[9]

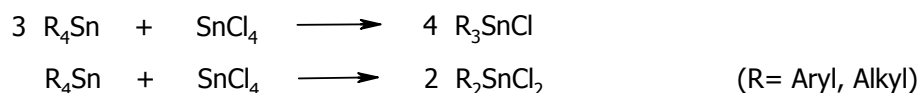
Während mehrere Beispiele supramolekularer Verbindungen bekannt sind, in welchen Metallzentren durch polyfunktionale Lewis-Basen miteinander verknüpft sind,^[10] sind Organometall-Lewis-Säuren bisher selten als Baustein in derartigen Verbindungen eingesetzt worden. Als eines der wenigen Beispiele sei das dimere *o*-Phenylen(indiumbromid)^[11] genannt, welches als bifunktionale Lewis-Säure in einer selbstorganisierten supramolekularen "Leiter"-förmigen Struktur eingebaut ist. Koordinationsmakromoleküle sind, abgesehen von dem grundsätzlichen Interesse an ihrem strukturellen Aufbau, z.B. als mikroporöse Feststoffe von Bedeutung.^[12]

Organohalogenstannane sind darüber hinaus bezüglich ihrer (partiellen) Hydrolyse und der Strukturaufklärung der entsprechenden Folgeprodukte (Hydroxide und Oxide) von Interesse.^[6] Da im Vergleich zu den mono- und den dihalogenierten Organostannanen über die Folgeprodukte der Hydrolyse trihalogenierter Organostannane bisher wenig bekannt ist, bietet sich Verbindung 22 für Untersuchungen ihres Hydrolyseverhaltens an.^[6] Da die Hydrolysefolgeprodukte einer zweifach trihalogenstanny substituierten Verbindung überhaupt noch nicht untersucht worden sind, sollten sich insbesondere in struktureller Hinsicht interessante Phänomene beobachten lassen. Die freie Drehbarkeit der Cp-Liganden der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten erweitert dabei die strukturellen Möglichkeiten der inter- und intramolekularen Kondensations- und Aggregationsprodukte.

Bisheriger Kenntnisstand

Organohalogenstannane und Organozinn-Sauersoff-Verbindungen ^[6]

Organohalogenstannane, $R_{4-n}SnX_n$ (R: Aryl, Alkyl; X: F, Cl, Br, I; n: 1-3), werden üblicherweise durch die klassische Kocheshkov-Reaktion aus einem Tetraorganostannan, R_4Sn , und einem Halogenstannan, meist $SnCl_4$, dargestellt.^[13] Durch die Wahl der richtigen Stöchiometrie können im Falle arylierter Verbindungen Mono-, Di- und Trihalogenstannane, im Falle alkylierter Verbindungen jedoch nur Mono- und Dihalogenstannane in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Tetraalkylstannane lassen sich mit $SnCl_4$ nicht quantitativ zu Monoalkyltrichlorstannanen umsetzen (Abb. 1). Zu bestimmten Synthesezwecken lassen sich auch gemischte Tetraorganostannane, R_3SnR' , als Edukte verwenden.



aber:

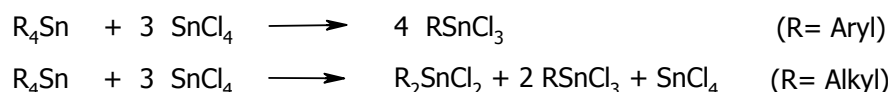


Abb. 1: Synthese von Organohalogenstannane (Kocheshkov-Reaktion).

Die Kocheshkov-Reaktion ermöglicht auch die Umsetzung von Organohalogenstannanen mit $SnCl_4$ unter Bildung der entsprechenden Mono- oder Diorganozinn(IV)verbindungen, wobei bezüglich der organischen Reste R die gleichen Einschränkungen gelten wie im Falle der Tetraorganostannane. Alkylsubstituierte Verbindungen des Typs R_2SnCl_2 reagieren folglich nicht mit $SnCl_4$ (Abb. 2).^[13c]

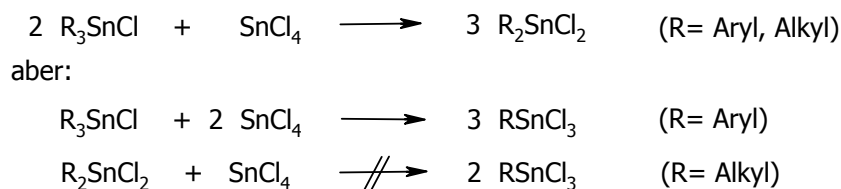


Abb. 2: Kocheshkov-Reaktion mit Tri- und Diorganohalogenstannanen.

Organohalogenstannane liegen in der Gasphase und in Lösung tetraedrisch koordiniert vor.^[14] Im Gegensatz zu den Tetraorganostannanen bilden sie im Festkörper durch intermolekulare $Sn \cdots X - Sn$ -Wechselwirkungen häufig die Koordinationszahlen 5 und 6 aus.

Besonders starke Brücken werden durch Fluoratome ausgebildet, so daß Organofluorstannane in der Regel nicht-schmelzende und unlösliche Feststoffe bilden. Abbildung 3 zeigt die schicht- bzw. kettenförmige Struktur von SnF_4 ^[15] und Me_3SnF ^[16] im Festkörper.

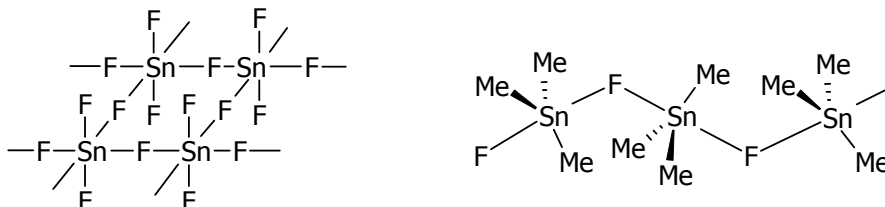


Abb. 3: Strukturen von SnF_4 und Me_3SnF im Festkörper.

Die intermolekularen Wechselwirkungen der übrigen Organohalogenstannane sind wesentlich schwächer, so daß diese Verbindungen in den meisten organischen Solventien leicht löslich sind. Einige Verbindungen mit größeren organischen Resten liegen im Festkörper sogar als nicht-assoziierte, isolierte Moleküle vor, wie z.B. Ph_3SnCl ^[17] und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{SnCl}$.^[18] Im allgemeinen bilden Verbindungen des Typs $\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$ ($n = 1-3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Festkörper jedoch meist kettenförmige Strukturen aus. So liegt z.B. Me_3SnCl ^[19] im Kristall annähernd als lineare Kette aus über Chloratome verbrückten trigonal-pyramidalen Me_3SnCl -Einheiten vor (Abb. 4a). In den Kettenstrukturen von Me_2SnCl_2 ^[20] und Et_2SnI_2 ^[21] sind die Zinnatome jeweils über zwei schwach koordinierende Halogenatome verbrückt, wobei die Chloratome in Me_2SnCl_2 an zwei verschiedene Zinnatome und die beide Iodatome in Et_2SnI_2 an nur ein benachbartes Zinnatom koordinieren. Die Geometrie am Zinnatom ist in beiden Fällen stark verzerrt und liegt zwischen oktaedrisch und tetraedrisch (Abb. 4b).

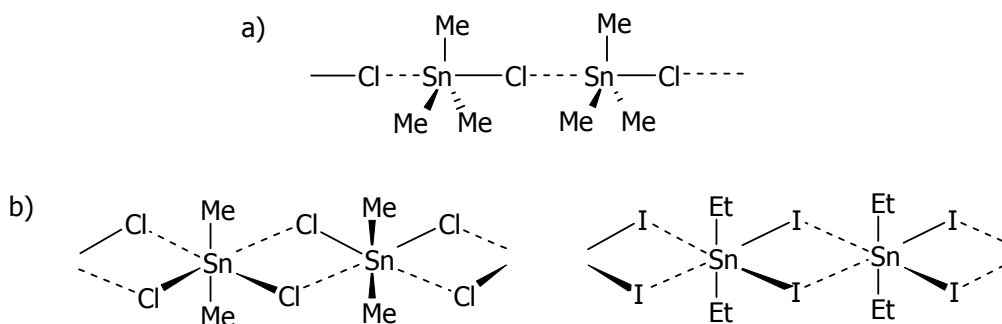


Abb. 4: Idealisierte Strukturen von Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und Et_2SnI_2 im Festkörper.

Von den Trihalogenstannanen sind bisher nur die Festkörperstrukturen von MeSnCl_3 und MeSnBr_3 bekannt.^[22] Diese Verbindungen weisen im Kristall eine isostrukturelle Kettenstruktur auf, die im Prinzip der Kristallstruktur von Me_2SnCl_2 (Abb. 4b) entspricht und an deren Aufbau zwei der drei Halogenatome beteiligt sind. Die intermolekularen $\text{X}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkungen sind jedoch ausgesprochen schwach, und die einzelnen Moleküle sind annähernd tetraedrisch koordiniert (Abb. 5).

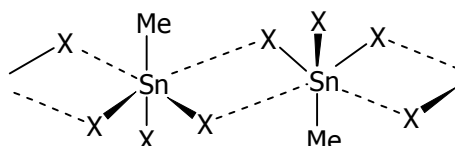


Abb. 5: Festkörperstruktur von MeSnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Organohalogenstannane, $\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$, sind Lewis-Säuren und bilden mit neutralen Donoren oder Halogenid-Ionen leicht Donor/Akzeptor-Komplexe. Die Lewis-Acidität steigt dabei in der Reihenfolge $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ bzw. $1 < 2 < 3 < 4$ an. Von den Monohalogenstannanen sind nur 1:1-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Struktur bekannt. Die erste eindeutig nachgewiesene Verbindung dieser Art ist $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{Pyridin}$.^[23] Di-, Tri- und Tetrahalogenstannane können sowohl trigonal-bipyramidale 1:1- als auch oktaedrische 1:2-Komplexe ausbilden, z. B. $[\text{Me}_2\text{SnCl}_3]^-$,^[24] $[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$,^[25] $\text{MeSnCl}_3\cdot 2 \text{Pyridin}$ ^[26] oder $\text{MeSnCl}_3\cdot 2 \text{DMF}$.^[27] Im Festkörper der trigonal-bipyramidalen Komplexe nehmen die organischen Reste stets äquatoriale Positionen ein. Die Donoren in den oktaedrischen Komplexen können sowohl *trans*- als auch *cis*-Positionen besetzen. Abbildung 6 zeigt die genannten Beispiele.

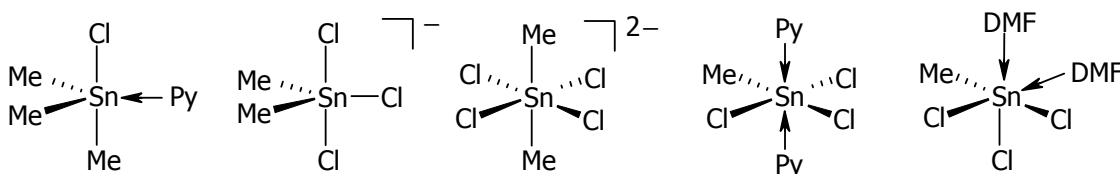


Abb. 6: Donor/Akzeptor-Komplexe von Organohalogenstannanen und deren Geometrie im Festkörper.

Die basische Hydrolyse von Organohalogenstannanen führt zu verschiedenartigsten Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen, wobei die primär entstehenden Hydroxide durch Kondensation zu den entsprechenden Oxiden weiterreagieren können. In Abhängigkeit von der Temperatur und den organischen Resten R sind viele der Zwischenprodukte stabil und können in Form von Feststoffen isoliert werden. Endprodukte der Hydrolyse sind die reinen Oxide bzw. im Falle der Trihalogenstannane die Stannonsäuren. Abbildung 7 zeigt mögliche Zwischen- sowie die Endprodukte der stufenweisen Hydrolyse und Kondensation mono- (A1-3), di- (B1-6) und trihalogenierter (C1-5) Organostannane. Aggregationsreaktionen können zur Bildung weiterer Produkte mit häufig komplexen Festkörperstrukturen führen.

Monohalogenierte Organostannane bilden bei der Hydrolyse Hydroxide, die in der Regel als kettenförmige Polymere vorliegen, z. B. $(\text{Me}_3\text{SnOH})_n$ ^[28] (A2). Unter thermischem Einfluß kondensieren sie unter Abspaltung von H_2O zu den entsprechenden Oxiden A3 (Distannoxane). Im Festkörper sind diese meist über intermolekulare Sauerstoffbrücken miteinander assoziiert.

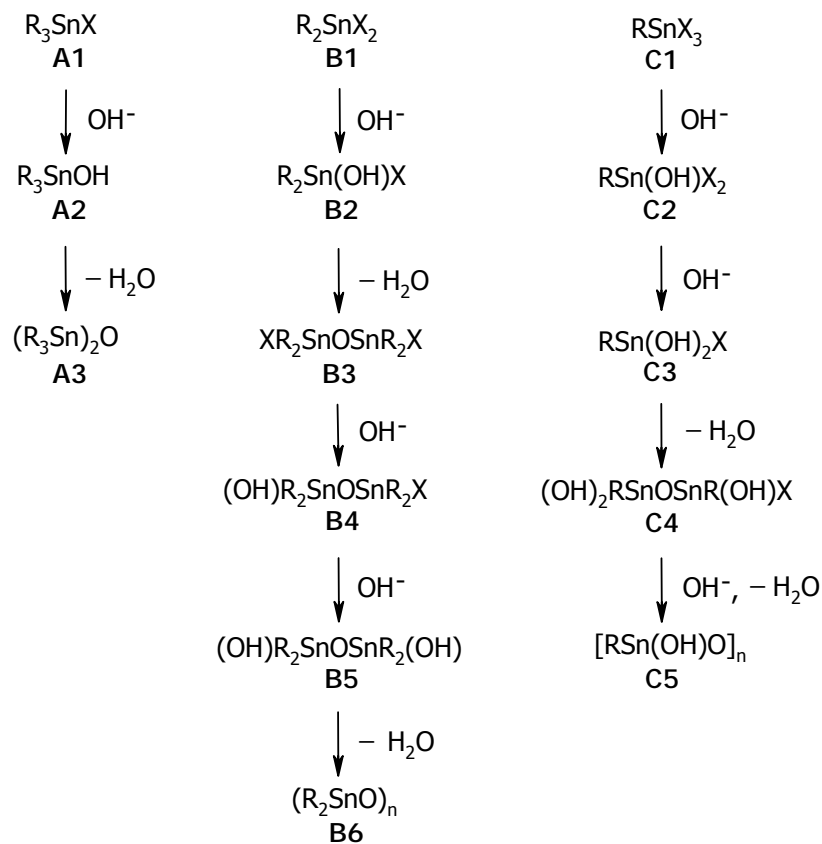


Abb. 7: Stufenweise Hydrolyse und Kondensation halogener Organostannane.

Bei der Hydrolyse der dihalogenierten Organostannane bilden sich die verschiedensten Hydroxide, Oxide und hydroxylierten Oxide, z.B. $[\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]_2$ ^[29] (B2), $(\text{ClPh}_2\text{SnO-SnPh}_2\text{Cl})_2$ ^[30] (B3), $[(\text{OH})\text{Ph}_2\text{SnOSnPh}_2\text{Cl}]_2 \cdot 2 \text{Me}_2\text{CO}$ ^[30] (B4), $[(\text{OH})^i\text{Pr}_2\text{SnOSn}^i\text{Pr}_2\text{Cl}]_2$ ^[31] (B4) und $\{[(\text{OH})(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}]_2\text{O}\}_2$ ^[32] (B5) (Abb. 8). Röntgenstrukturanalysen belegen, daß diese Verbindungen fast immer in dimerisierter Form mit verbrückenden Oxo-, Hydroxy- bzw. Chlor-Liganden vorliegen. Dabei können die H-Atome verbrückender Hydroxygruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu Solvens-Molekülen (z.B. Aceton in B4) ausbilden. Gemeinsames Strukturelement ist in allen Fällen ein Sn_2O_2 -Vierring. Häufig wird bei Diorganozinn(IV)oxiden eine Struktur aus drei miteinander verknüpften Sn_2O_2 - bzw. XSn_2O -Vierringen beobachtet. Je nachdem, ob die Vierringe eher coplanar oder mehr treppenförmig angeordnet sind spricht man von einer "Leiter"- bzw. "Treppen"-Struktur.^[33]

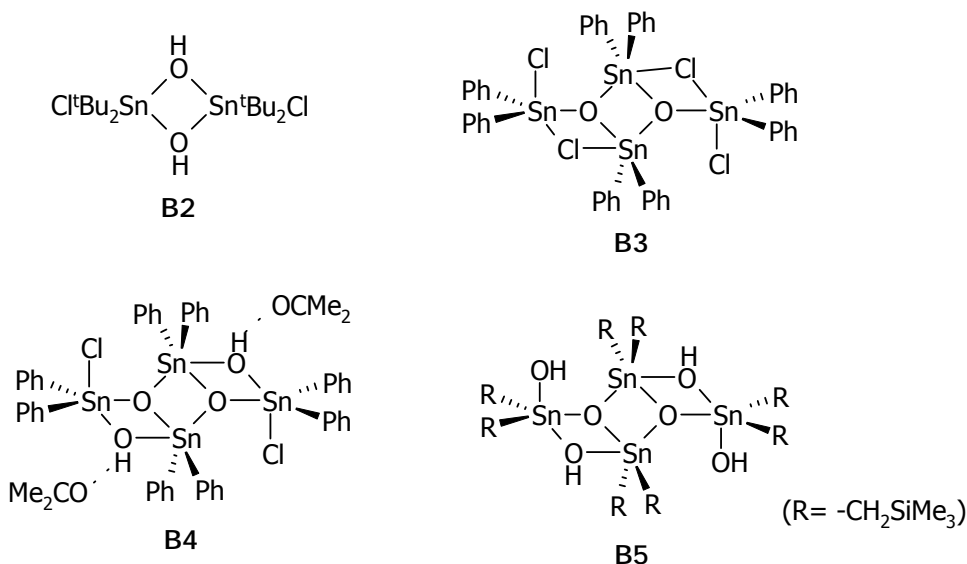


Abb. 8: Hydrolyse- und Kondensationsprodukte dihalogener Organostannane.

Bei der Hydrolyse der trihalogenierten Organostannane können sich durch Kondensation und Aggregation noch zahlreichere und komplexere Folgeprodukte bilden als bei den mono- und den dihalogenierten Organostannanen. Über Stöchiometrie und Struktur der Verbindungen dieser Stoffklasse ist bisher am wenigsten bekannt.^[33a] An feuchter Luft bilden Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Octyltrichlorstannane monohydroxylierte H_2O -Addukte, $\text{R}(\text{OH})\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[34] die im Festkörper als OH-verbrückte Dimere mit oktaedrischer Koordination^[35] am Zinn vorliegen, z.B. $[\text{PrSn}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ ^[37] (C2). Durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxiden konnten dihydroxylierte Verbindungen, z.B. $[\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}]_2$ oder

$[\text{EtSn}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$ ^[34] (C3), erhalten werden. Für die Struktur im Festkörper werden ebenfalls OH-verbrückte Dimere angenommen, obwohl derartige Verbindungen bisher nicht röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden sind.^[33a] Als einziges Beispiel eines isolierten Distannoxans vom Typ C4 ist die Verbindung $(\text{OH})_2\text{OctSnOSnOct}(\text{OH})\text{Cl}$ ^[34] bekannt. Abbildung 9 zeigt die genannten Beispiele.

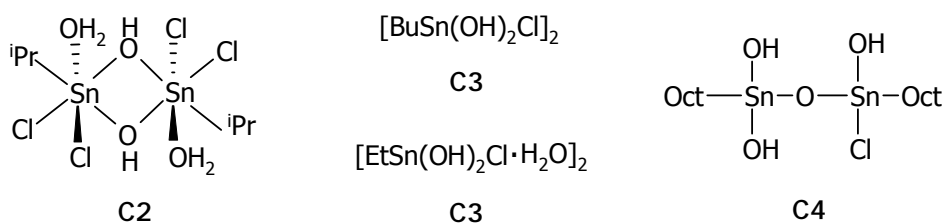


Abb. 9: Hydrolyse- und Kondensationsprodukte trihalogener Organostannane.

Neben diesen einfachen und wiederholt zu beobachtenden Strukturtypen (Dimere, kettenförmige Polymere, "Leiter"-Strukturen) sind einige spezielle und komplexere Strukturen beschrieben worden. So wurden die Verbindungen $(^i\text{PrSn})_9\text{O}_8(\text{OH})_6\text{Cl}_5 \cdot 6 \text{ DMSO}$ mit "Pyramiden"-artiger Käfigstruktur^[38] und $(^i\text{PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ mit "Fußball"-artiger Struktur^[39] nach alkalischer Hydrolyse von $^i\text{PrSnCl}_3$ und fortgeschrittener Kondensation erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. "Trommel"-artige Strukturen wurde bei der Hydrolyse von Organozinn(IV)tricarboxylaten beobachtet und beschrieben.^[36,40]

Chlorstannylsubstituierte Ferrocene

Das erste chlorstannylsubstituierte Ferrocen, Diferrocenyldichlorstannan (Fc_2SnCl_2), wurde 1973 von Nesmeyanov et al. aus Diferrocenylquecksilber und SnCl_2 dargestellt.^[3a] Fünf Jahre später berichtete dieselbe Arbeitsgruppe von der Darstellung innerer Ferrocenium-Salze (Zwitterionen) durch Oxidation von Fc_2SnCl_2 mit Halogenen.^[4] Versuche zur Darstellung von Trichlorstannylferrocen durch Umsetzen von Fc_2SnCl_2 mit Tetrachlorstannan führten jedoch nur zur Bildung von unbekanntem Oxidationsprodukten (Abb. 10).

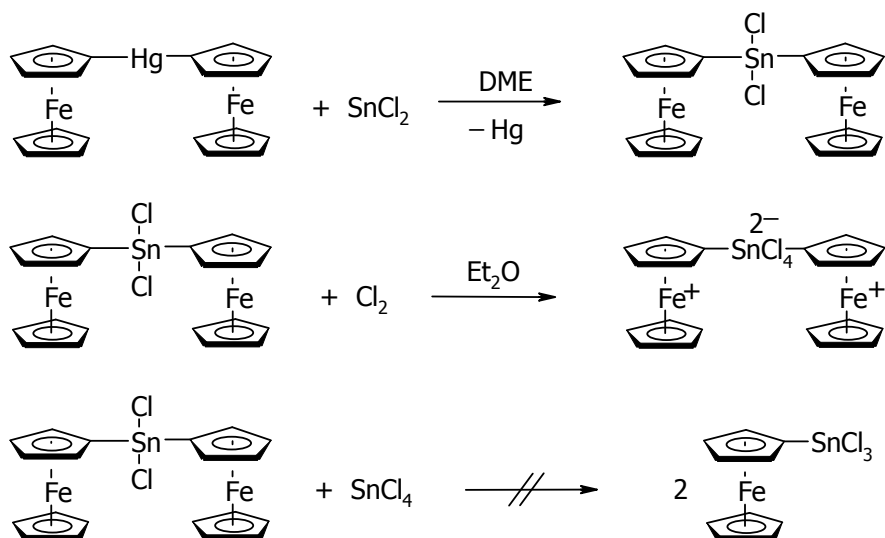


Abb. 10: Darstellung der ersten chlorstannylsubstituierten Ferrocene.

Erst 1989 veröffentlichten Kabouche und Dinh eine Arbeit über die Synthese der mono- und 1,1'-bis(diorganochlorstannyl)substituierten Ferrocene FcSnR_2Cl bzw. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^n\text{Bu}, \text{Ph}$).^[1] Auch hier dienen mercurierte Ferrocene als Edukte. Durch Umsetzung von HgCl -substituierten Ferrocenen mit Diorganozinn(IV)sulfiden gelingt die Darstellung der oben genannten Verbindungen in guten Ausbeuten (Abb. 11).

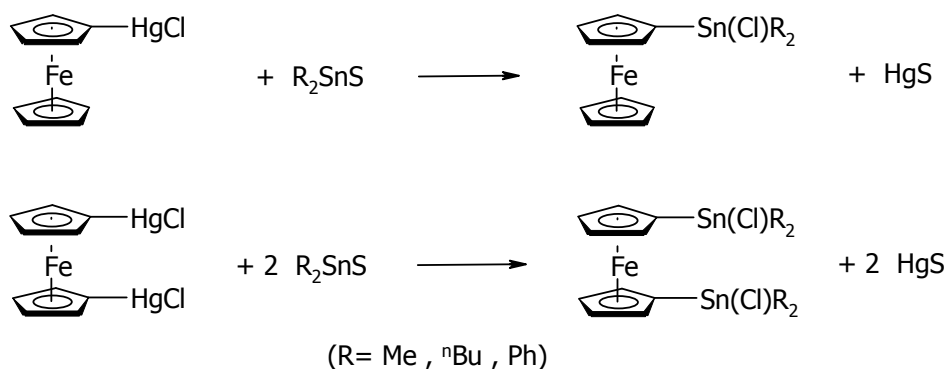


Abb. 11: Darstellung von Mono- und 1,1'-Bis(diorganochlorstannyl)ferrocenen.

Eine erste präparative Anwendung fanden organochlorstannylierte Ferrocene bei der Darstellung von Ferrocenophanen. Herberhold und Wrackmeyer stellten 1,2-Distanna-[2]ferrocenophan durch Umsetzung von 1,1'-Bis(chlorodimethylstannyl)ferrocen mit $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. 1,2,3-Tristanna[2]ferrocenophan durch Reduktion mit LiAlH_4 und anschließender Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt})_2$ dar (Abb. 12).^[2]

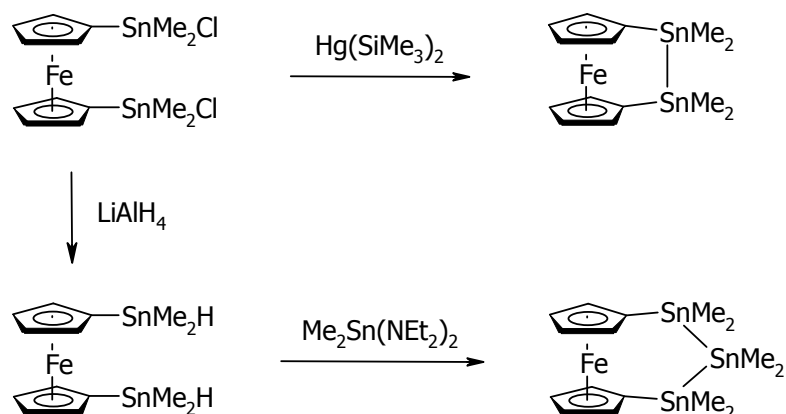


Abb. 12: Beispiel zur präparativen Anwendung von Chlorstannylferrocenen.

Weitere chlorstannylierte, insbesondere trichlorstannylierte Ferrocene waren zu Beginn der eigenen Arbeiten nicht bekannt. Fluor-, brom- und iodstannylierte Ferrocene sind gänzlich unbekannt.

Spezielle Themen

Im folgenden soll ein kleiner Überblick über derzeit aktuelle Forschungsinteressen im Bereich difunktionaler Lewis-Säuren, zu denen auch 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 zählt, gegeben werden.

Die dimere Verbindung *o*-Phenylen(indiumbromid) ist eine der wenigen difunktionalen Organometall-Lewis-Säuren, die als Baustein in strukturell charakterisierten Koordinationsmakromolekülen Verwendung fand. Durch Umsetzen mit Pyrazin bilden sich Assoziationspolymere mit molekularer Treppen- bzw. Leiter-Struktur (Abb. 13).^[11]

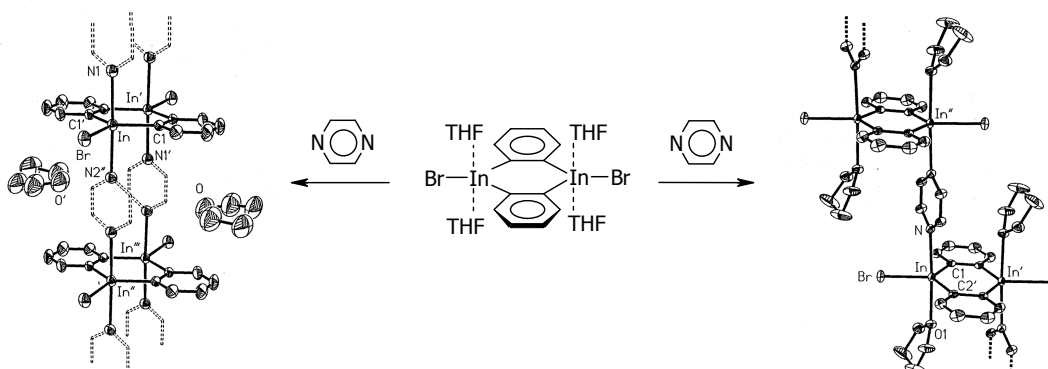


Abb. 13: *o*-Phenylen(indiumbromid) als difunktionaler Lewis-saurer Baustein für selbstorganisierte molekulare Treppen und Leitern.

Zwei- bzw. dreidimensionale supramolekulare Netzwerke mit Organometall-Charakter konnten durch Verbinden von Metallzentren (z.B. Ag, Co, Cu, Fe) mit polyfunktionalen Lewis-Basen (z.B. Bipyridin) erhalten werden (Abb. 14).^[9a]

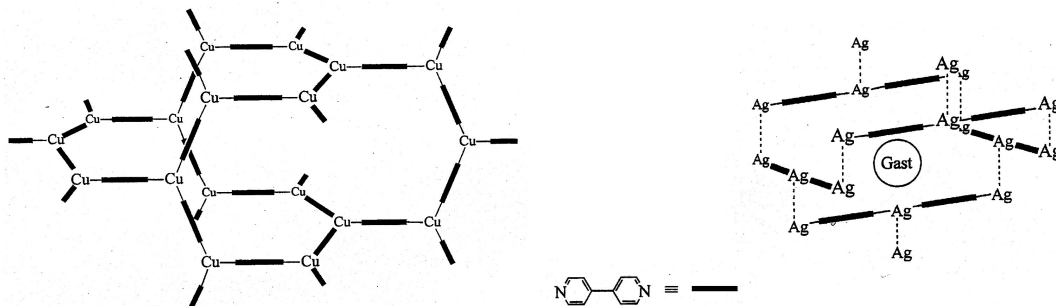


Abb. 14: 3D-Netzwerke auf der Basis von durch difunktionale Lewis-Basen verknüpften Metallzentren.

2D- bzw. 3D-Netzwerke, die aus polyfunktionalen Organometall-Lewis-Säuren aufgebaut sind, sind kaum oder nicht bekannt. Ziel vieler Arbeiten zu diesem Thema ist die Darstellung solcher Netzwerke, die aufgrund ihres mikroporösen Designs einen reversiblen Gast-Austausch zulassen und im Idealfall eine implementierte katalytische Aktivität aufweisen. Dabei ist von besonderem Interesse, durch geeignete molekulare Bausteine die Geometrie und den hydrophilen und hydrophoben Charakter der inneren Hohlräume und Kanäle maßschneidern zu können.^[9a]

Eine andere mögliche Anwendung neutraler difunktionaler Lewis-Säuren ist die als Komplexbildner oder bestenfalls als selektiver Rezeptor für Anionen.^[7] Für den Fall Zinnhaltiger Verbindungen zeigen z.B. Arbeiten von Jurkschat et al., daß sich Fluorid- und Chlorid-Ionen von *o*-Bis(halogenorganostannyl)benzolen chelatartig komplexieren lassen (Abb. 15).^[41]

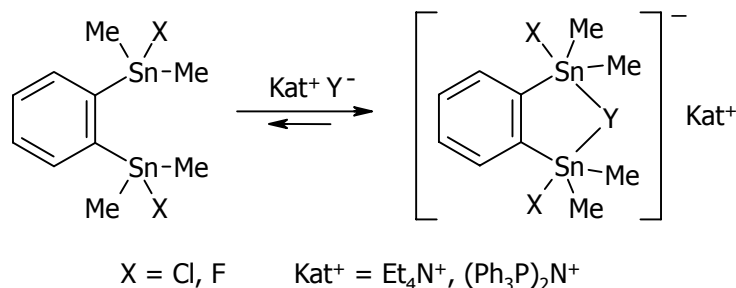


Abb. 15: Zinnhaltige difunktionale Lewis-Säuren in chelatartigen Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen

Synthese

Entsprechend der im *Bisherigen Kenntnisstand* beschriebenen Kocheshkov-Reaktion kann aus 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **4** und Tetrachlorstannan die Verbindung 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** dargestellt werden (Abb. 16).

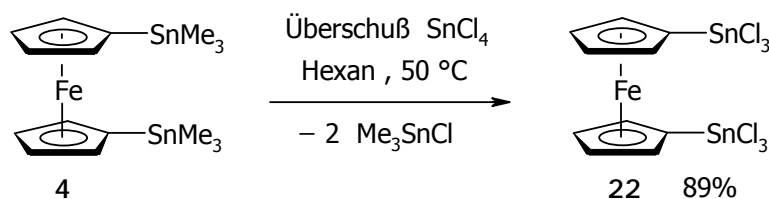


Abb. 16: Synthese von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22**.

Um die Me_3Sn -Gruppen vollständig durch Cl_3Sn -Gruppen zu ersetzen, ist es notwendig, einen großen Überschuß an SnCl_4 zu verwenden. Andernfalls kommt es zur Bildung von unvollständig chlorierten Chlorstannylferrocenen. Eine eingehendere Beschreibung dieser Beobachtung folgt weiter unten. Bei der Synthese von **22** ist als Solvens besonders Hexan geeignet, da es bei höheren Temperaturen alle Reaktionskomponenten bis auf die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen oxidativen Zersetzungsprodukte gut löst, da bei tieferen Temperaturen daraus einzig das Lewis-saure Produkt **22** auskristallisiert und es darüber hinaus mit **22** keine Donor-Akzeptor-Komplexe bildet. Die Reaktion ist exotherm, so daß sich bei den gewählten Bedingungen die Reaktionsmischung auf bis zu 50°C erwärmt. Um alle Reaktionskomponenten in Lösung zu halten und eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, sollte diese Temperatur auch während der Reaktionsführung durch Erwärmen beibehalten werden, obwohl eine Umsetzung schon bei niedrigerer Temperatur beobachtet wird. Bei dem für die Bildung von **22** entscheidenden Reaktionsschritt, dem Austausch der Me_3Sn -Gruppen gegen Cl_3Sn -Gruppen (siehe Diskussion unten), entsteht als primäres Nebenprodukt Me_3SnCl . Dieses reagiert mit überschüssigem SnCl_4 gemäß der Kocheshkov-Reaktion zu den Verbindungen Me_2SnCl_2 und MeSnCl_3 , welche neben Me_3SnCl bei einer Reaktionskontrolle NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Nach der Aufarbeitung erhält man **22** in hervorragender Ausbeute (89%) als orangefarbenen kristallinen Feststoff. In einem der Versuche konnte

Mono(trichlorstannyl)ferrocen **23** als Nebenprodukt (< 5%) NMR-spektroskopisch nachgewiesen und durch mehrmalige Umkristallisation von **22** in der Mutterlösung angereichert, jedoch nicht isoliert werden.

Das Problem der unvollständigen Chlorierung

Unter bestimmten Bedingungen (siehe unten) beobachtet man bei der Synthese von **22** die Bildung der unvollständig chlorierten Verbindung 1-Trichlorstannyl-1'-dichlormethylstannylferrocen **24**, welche NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann. Verbindung **24** läßt sich selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht mehr durch Umsetzen mit Tetrachlorstannan in Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** überführen (Abb. 17).

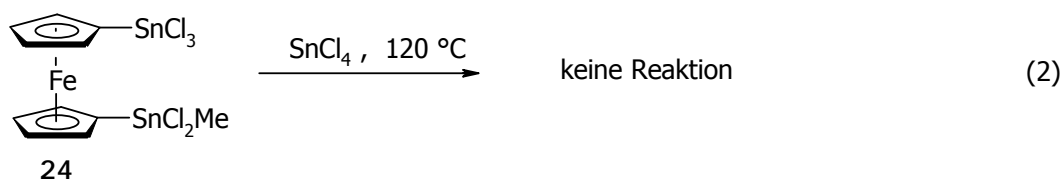
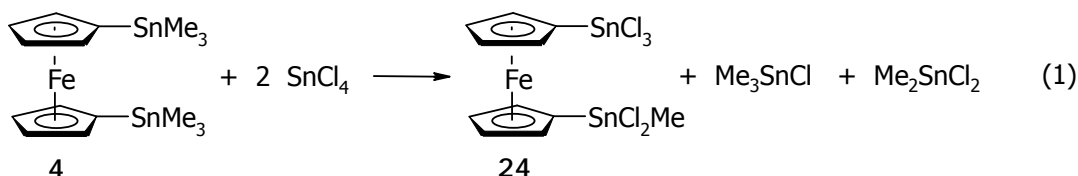


Abb. 17: Bildung (1) und inertes Verhalten gegenüber SnCl_4 (2) von **24**.

Diese Tatsache läßt sich durch die im folgenden beschriebenen und in Abbildung 18 gezeigten Teilschritte erklären. Bei der Synthese von **22** führt ein nicht ausreichender Überschuß an SnCl_4 dazu, daß ein Teil des im ersten Reaktionsschritt (1a) gebildeten 1-Trichlorstannyl-1'-trimethylstannylferrocens **25** im zweiten Reaktionsschritt nicht mit SnCl_4 , sondern mit den nach (1b) gebildeten Verbindungen MeSnCl_3 (1c) oder Me_2SnCl_2 (1d) unter Bildung von **24** bzw. von 1-Trichlorstannyl-1'-chlordimethylstannylferrocen **26** reagiert. Das dimethylierte Chlorstannylferrocen **26** reagiert anschließend mit MeSnCl_3 zum Ferrocen **24** gemäß (1e) oder, falls in der Reaktionsmischung noch vorhanden, mit SnCl_4 zum gewünschten Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22**.

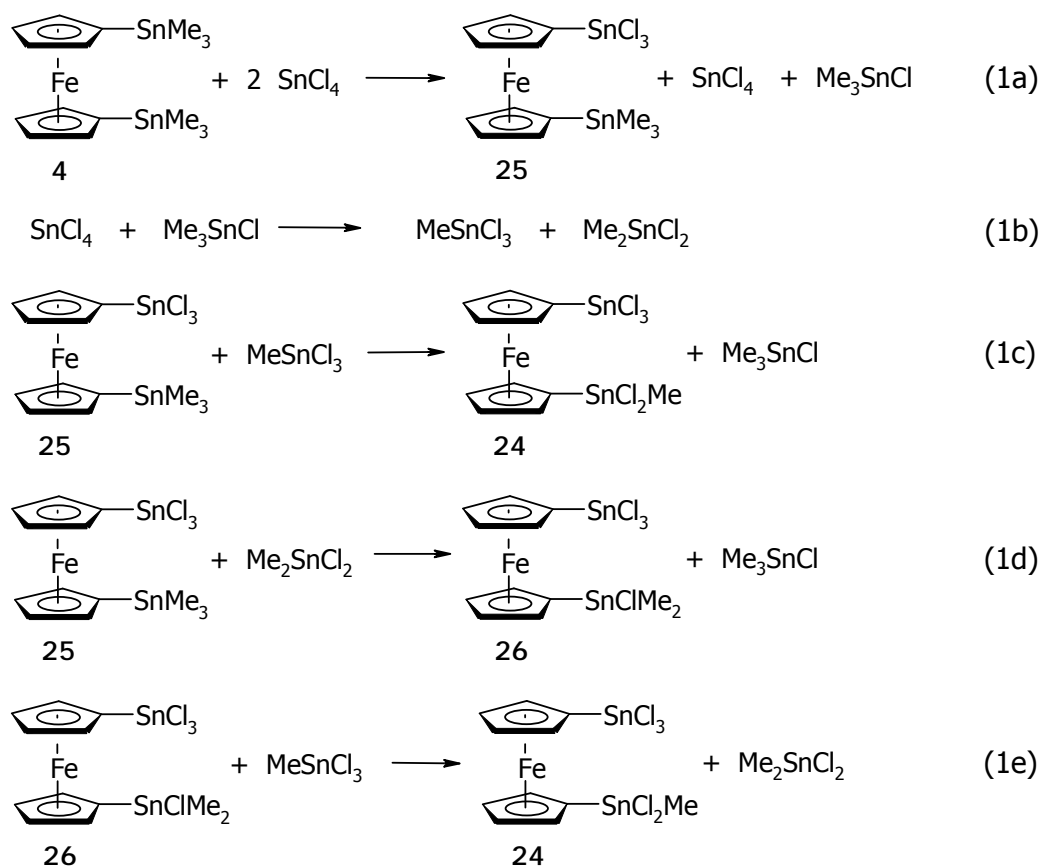


Abb. 18: Mögliche Reaktionen, die zur Bildung von 24 führen.

Zwei wichtige Ergebnisse lassen sich aus den Beobachtungen ableiten: 1) Bei der Synthese von 22 werden nicht die Methyl- sondern die Ferrocengruppen ausgetauscht, was aus anderer Perspektive bedeutet, daß die Me_3Sn -Gruppen durch Cl_3Sn -Gruppen substituiert werden und nicht die Methylgruppen durch Chloratome; 2) Der Ferrocenyl-Rest $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3)(\text{C}_5\text{H}_4)$ verhält sich im Sinne der Kocheshkov-Reaktion wie ein typischer Alkyl- und nicht wie ein typischer Aryl-Rest. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit der im *Bisherigen Kenntnisstand* erwähnten Beobachtung von Nesmeyanov interessant, nach der sich durch Umsetzung von Fc_2SnCl_2 (Fc = Ferrocenyl) mit SnCl_4 das entsprechende Ferroceniumsalz und nicht wie erwartet Trichlorstannylferrocen bildet.^[4] Offensichtlich verhält sich Fc_2SnCl_2 bezüglich der Austauschreaktionen ähnlich inert gegenüber SnCl_4 wie 24.

Als Konsequenz für die Synthese von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 ergibt sich daraus, daß die Umsetzung des Bis(trimethylstannyl)ferrocens 4 von Anfang an mit einem großen Überschuß an Tetrachlorstannan erfolgen muß. Nur wenn die Konzentration an SnCl_4 die Konzentration des sich bildenden MeSnCl_3 über den gesamten Zeitraum der

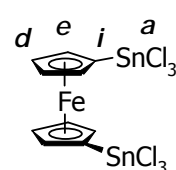
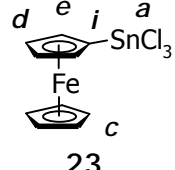
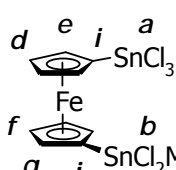
Reaktion hindurch deutlich übertrifft, läßt sich die Bildung des gegenüber weiterer Umsetzung mit SnCl₄ inerten monomethylierten Chlorstannylferrocens 24 vermeiden.

Trotz mehrfachen Umkristallisierens konnte 24 nicht isoliert werden. Bei allen Versuchen zur fraktionierten Kristallisation wurden 22 und 24 im Gemisch im Verhältnis von ca. 30:70 erhalten. Für bestimmte unter Ligandenaustausch ablaufende Synthesen können 22 und 24 als Edukte jedoch gleichermaßen verwendet werden, so daß eine Trennung des Produktgemisches in diesem Fall nicht erforderlich ist (vgl. →Kapitel 3).

NMR-spektroskopische Daten

In Tabelle 1 sind die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen und die beobachteten Kopplungen der Verbindungen 22, 23 und 24 zusammengefaßt.

Tabelle 1: ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Parameter^[a] der Ferrocene 22, 23 und 24.

										
	C ₆ D ₆	CDCl ₃	^{2/3/4} J	CDCl ₃		C ₆ D ₆	CDCl ₃	^{2/3/4} J		
¹ H	d	3.81	4.62	[14.4]	c	4.35	b	0.54	1.33	[74.0]
	e	4.13	4.85	[20.8]	d	4.40	d/f ^[b]	3.96	4.56	[15]
					e	4.65	e/g ^[b]	4.08	4.53	[15]
								4.22	4.81	[25]
								4.24	4.74	[24]
¹³ C	d	74.0	74.2	[108]						
	e	74.1	74.3	[128]						
	i	72.7	73.1							
¹¹⁹ Sn ^[c]	a	-18	-18		a	-16	a	-20	-19	
							b	100.5	101.5	

^[a] Gemessen in Solvens (5-15%ig) bei 300 K; δ-Werte in ppm; Kopplungskonstanten in eckigen Klammern: ^{3/4}J(¹H^{119/117}Sn) für 22d,e [±0.3 Hz], ²J(¹H¹¹⁹Sn) für 24b [±0.3 Hz], ^{3/4}J(¹H^{119/117}Sn) 24d-g [±1 Hz] und ^{2/3}J(¹³C^{119/117}Sn) für 22d,e [±3 Hz]. – ^[b] Eindeutige Zuordnung nicht möglich. – ^[c] Mögliche Abweichung in a: ±4 ppm; im Gemisch sind 22a, 23a und 24a jedoch unterscheidbar.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **22** bestätigen die erwartete 1,1'-Substitution am Ferrocen, die Perchlorierung der Stannylgruppen und die Reinheit der Verbindung. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand der $^3\text{J}/^4\text{J}(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ - und der $^2\text{J}/^3\text{J}(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen. Die Werte der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen sowohl in C_6D_6 als auch in CDCl_3 lassen keine Anzeichen einer inter- oder intramolekularen Assoziation der Moleküle durch Wechselwirkungen des Typs $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ erkennen. Die ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von **23** wurden in den Spektren einer Probe von **22** beobachtet, in der die Verbindung **23** zu ca. 10% als Nebenprodukt vorlag. Kopplungskonstanten konnten nicht aufgelöst werden. Wie oben beschrieben, konnten die NMR-Daten der Verbindung **24** ebenfalls nur aus den Spektren einer gemischten Probe von **22** (ca. 30%) und **24** (ca. 70%) erhalten werden. Die ^1H -NMR-Spektren, gemessen in C_6D_6 und CDCl_3 , zeigen neben den beiden Resonanzsignalen des 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocens **22** weitere vier Signale für die 2/5-, 2'/5'-, 3/4- und 3'/4'-Positionen des Ferrocengerüsts und ein fünftes Signal für die Methylprotonen der MeCl_2Sn -Gruppe (**24b**). Anhand der beobachteten $^3\text{J}/^4\text{J}(^1\text{H}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen konnten zwei Signale den 2/5- und 2'/5'-Positionen (**24e** und **24g**) und zwei Signale den 3/4- und 3'/4'-Positionen (**24d** und **24f**) zugeordnet werden. Die exakte Zuordnung eines Signals zu d oder f bzw. zu e oder g ist mit den vorliegenden Spektren nicht möglich. In den ^{119}Sn -NMR-Spektren wird für die Verbindung **24** sowohl in C_6D_6 als auch in CDCl_3 eine Verschiebung von 100-102 ppm für die MeCl_2Sn -Gruppe und eine Verschiebung von -18 bis -20 ppm für die Cl_3Sn -Gruppe beobachtet. Je nach Messung können die Verschiebungen der Cl_3Sn -Gruppen von **22** und **24** in einem Signal zusammenfallen oder mit ~ 1 ppm Differenz getrennt aufgelöst werden.

Festkörperstruktur

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** kristallisiert aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form orangebraunfarbener Rhomboeder. Abbildung 19 zeigt a) die Molekülstruktur, b) die Packung im Kristall und c) die intermolekularen $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Kontakte der Verbindung. Die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden angegeben.

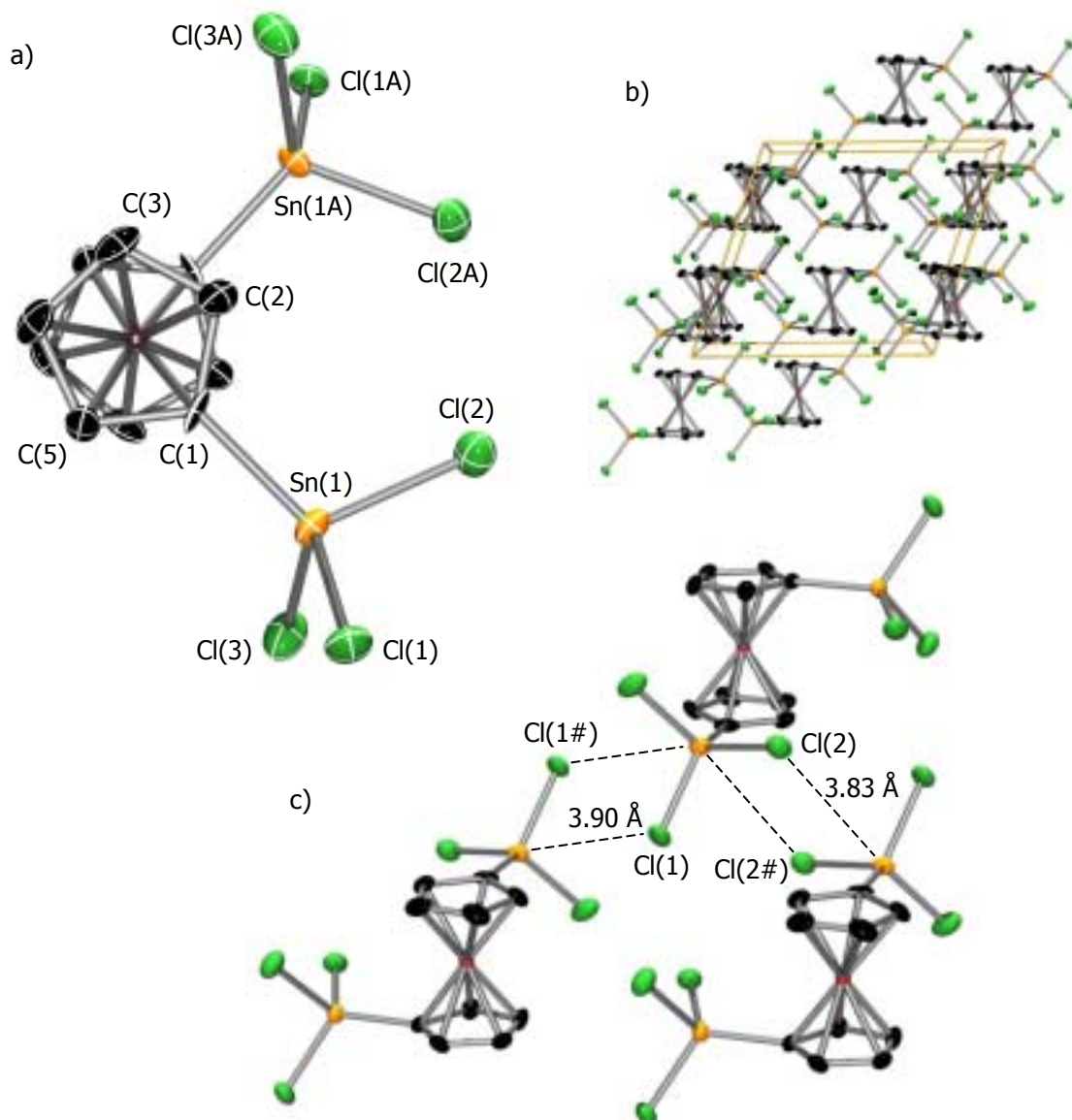


Abb. 19: Molekülstruktur, Packung im Kristall und intermolekulare Sn–Cl··Sn-Wechselwirkungen von 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen **22**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn–C 2.061(10), Sn–Cl(1) 2.305(3), Sn–Cl(2) 2.298(3), Sn–Cl(3) 2.300(4), Fe–C 2.033–2.047, C–C 1.399–1.437; C(2)–C–Sn 125.0(8), C(5)–C–Sn 127.9(9), C–Sn–Cl(1) 117.1(3), C–Sn–Cl(2) 111.2(3), C–Sn–Cl(3) 115.6(3), Cl(1)–Sn–Cl(2) 103.16(12), Cl(2)–Sn–Cl(3) 104.11(13), Cl(1)–Sn–Cl(3) 104.13(14).

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Cp-Ringe der Verbindung fast parallel ($\beta = 3^\circ$)^[42] zueinander orientiert und um $\alpha_a = 22^\circ$ aus der ekliptischen Anordnung gegeneinander verdreht sind. Dabei nehmen die Cl₃Sn-Gruppen Positionen ein, bei denen der Sn–Centroid(Cp)–Centroid(Cp)–Sn-Torsionswinkel 93° beträgt. Die Stannylgruppen sind kaum aus den entsprechenden Cp-Ebenen abgewinkelt ($\gamma = -3^\circ$). Die Sn–Cl-Bindungen der

Stannylgruppen sind mit Werten um die 2.30 Å nahezu gleich lang. Der Sn-C(Fc)-Abstand beträgt 2.061(10) Å und die durchschnittliche Fe-C(Cp)-Bindungslänge 2.04 Å. Die Cl₃Sn-Gruppen sind annähernd tetraedrisch angeordnet (C-Sn-Cl: 117.1(3), 111.2(3), 115.6(3)°; Cl-Sn-Cl: 103.16(12), 104.13(14), 104.11(13)°) und über schwache intermolekulare Sn···Cl-Kontakte zu einer kettenartigen Struktur verknüpft. Die kürzesten intermolekularen Sn-Cl-Abstände betragen je Zinnatom 3.83 Å zum Cl(2#)-Atom eines benachbarten Ferrocenmoleküls und 3.90 Å zum Cl(1#)-Atom eines weiteren Ferrocenmoleküls. Da die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Chlor ca. 3.96 Å beträgt, kann man in beiden Fällen schwache attraktive Wechselwirkungen annehmen. Damit liegen die Zinnatome im Festkörper, anders als in Lösung, sechsfach koordiniert vor. Abbildung 20 zeigt die geometrische Anordnung der kovalenten (dunkelgrau) und koordinativen (hellgrau) Bindungen der Zinnatome von 22 im Festkörper (weiße Verbindungslinien dienen der Orientierung).

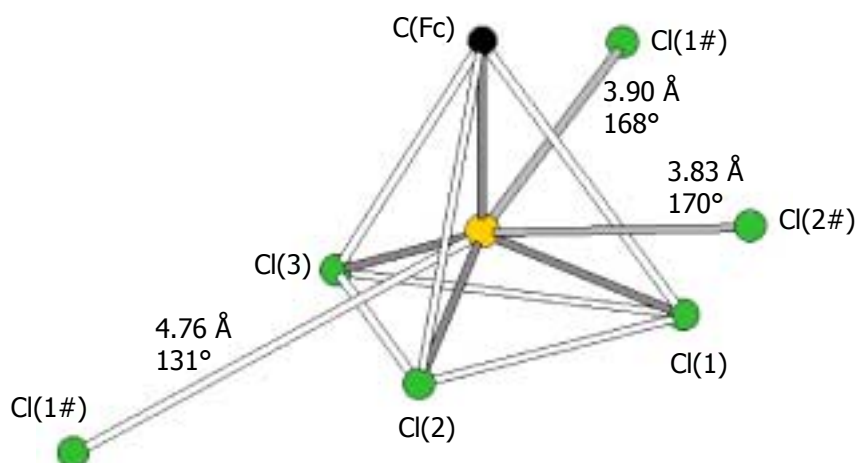


Abb. 20: Umgebung der Zinnatome von 22 im Festkörper; angegebene Winkel: Cl(1#)-Sn-Cl(2), Cl(1#)-Sn-Cl(1), Cl(2#)-Sn-Cl(3).

Die koordinierenden Chloratome der benachbarten Ferrocene sind annähernd senkrecht über den Flächen des von der Cl₃Sn-Gruppe gebildeten Tetraeders positioniert. Sie bilden mit den *trans*-ständigen Atomen Winkel von 170° (Cl(2#)-Sn-Cl(3)) bzw. 168° (Cl(1#)-Sn-Cl(2)) aus. Ein weiterer Sn-Cl-Abstand beträgt 4.76 Å zum Cl(1#)-Atom eines dritten benachbarten Ferrocenmoleküls. Hier ist nicht von einer koordinierenden Wechselwirkung auszugehen, wofür auch die bezüglich des Zinnatoms ungünstige Positionierung (Cl(1#)-Sn-Cl(1): 131°) spricht.

Die vorgestellte Festkörperstruktur von **22** ist nach der von MeSnCl_3 ^[22] erst die zweite gelöste Struktur eines Organotrichlorstannans. Die SnCl_3 -Gruppen von **22** weisen im Kristall die gleiche tetraedrische Geometrie und kettenförmige Anordnung auf wie die von MeSnCl_3 . Bindungslängen und -winkel sind ebenfalls annähernd gleich. Unterschiede bestehen einzig in den intermolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Abständen von **22** und MeSnCl_3 . Während in MeSnCl_3 alle kurzen intermolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Abstände 3.71 Å betragen, findet man in **22** zwei verschiedene Abstände von 3.83 und 3.90 Å. Der Grund dürfte in der Sperrigkeit des organischen Restes von **22** liegen.^[43]

Synthesepotential

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** bzw. trichlorstannylierte Ferrocene im allgemeinen eignen sich für bestimmte Synthesezwecke als ideale Eduktverbindungen. Anhand von zwei beispielhaften Umsetzungen soll dies im folgenden veranschaulicht werden.

1) Umsetzung mit *n*-Butyllithium: Die Reaktion von Organohalogenstannanen mit Metallorganyle führt zur Bildung neuer Zinn-Kohlenstoff-Bindungen.^[44] Dieser allgemeine Reaktionstyp kann auf Verbindung **22** übertragen werden. Durch Umsetzung mit sechs Äquivalenten *n*-Butyllithium gelingt die Darstellung von 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen **27**^[45] in guter Ausbeute (~64%). Als Nebenprodukt (~16%) läßt sich Mono(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen **28**^[46] NMR-spektroskopisch identifizieren (Abb. 21).

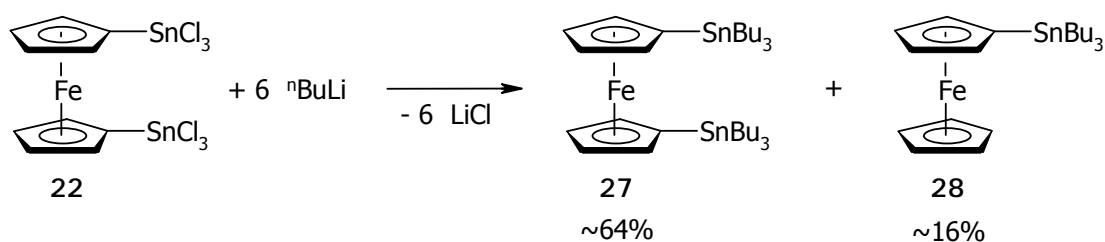


Abb. 21: Darstellung der Tributylstannylferrocene **27** und **28**.

Die problemlose Versuchsdurchführung läßt vermuten, daß nach dieser Methode auch bisher nicht bekannte R_3Sn -substituierte Ferrocene darstellbar sind (mit $\text{R} \neq \text{Me, Et, Ph, } ^n\text{Bu}$; vergleiche →Kapitel 1, Bisheriger Kenntnisstand). Darüber hinaus sollte diese Syntheseroute bei wertvollen R_3Sn -Gruppen gegenüber der klassischen (Umsetzung der lithierten Ferrocene mit R_3SnCl) von Vorteil sein, da die entsprechenden Edukte leichter darstellbar sind (RLi vs. R_3SnCl).

2) Umsetzung mit Trimethylgallium: Analog zur Kocheshkov-Reaktion können Organo-trihalogenstannane unter anderem mit BCl_3 , AlCl_3 , SiCl_4 , GeCl_4 , und HgCl_2 unter Bildung der entsprechenden Austauschprodukte umgesetzt werden.^[47] Auch Galliumorganyle und -halogenide gehen miteinander derartige Reaktionen ein.^[48] Basierend darauf kann durch Umsetzung von **22** mit überschüssigem Trimethylgallium 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **29**, das erst dritte bekannte Gallylferrocen,^[49] dargestellt werden (Abb. 22).

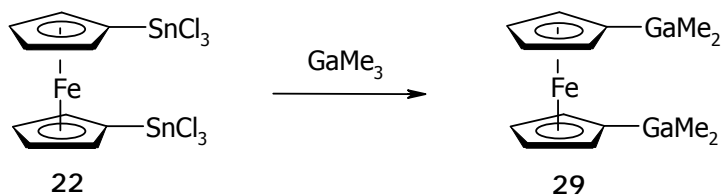


Abb. 22: Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **29**.

Die genaue Synthese und Charakterisierung von **29** sowie weitere Untersuchungen werden in einem eigenen Kapitel detailliert beschrieben (\rightarrow Kapitel 3, Gallium-substituierte Ferrocene).

Komplexe I: Einfache Donor/Akzeptor-Komplexe

Verbindung **22** wurde mit verschiedenen Lewis-Basen bzw. Donor-Solventien umgesetzt, da der difunktionale Charakter und die stark Lewis-sauren Eigenschaften der Verbindung Donor/Akzeptor-Komplexe mit einer interessanten Strukturchemie erwarten ließ. Um ein strukturell vielseitiges Produktspektrum zu erhalten, wurden sowohl monofunktionale schwache (THF) und starke (Pyridin), difunktionale schwache (Dioxan) und starke (Pyrazin) als auch anionische (Cl^-) Lewis-Basen verwendet.

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit den neutralen monomeren Komplexen, die durch Koordination der monofunktionalen O- bzw. N-Donoren THF und Pyridin an **22** gebildet werden. Jene Komplexe, die durch Umsetzung von **22** mit den übrigen oben genannten Donoren/Lewis-Basen gebildet werden, werden anschließend unter \rightarrow Komplexe II: Koordinationsmakromoleküle bzw. \rightarrow Komplexe III: Anionische Komplexe beschrieben.

Komplexe mit monofunktionalen O- und N-Donoren

Aus einer Lösung von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** in THF läßt sich durch Zugabe von Hexan ein gelbfarbener Feststoff ausfällen, welcher in polaren Solventien (z.B. THF, Chloroform, Dichlormethan) gut löslich ist. Laut ^1H -NMR-Spektrum entspricht die Substanz dem zweifachen THF-Addukt von **22**. Das Verhältnis Ferrocen/THF (1:2) läßt vermuten, daß je ein THF-Molekül an eine Stannylgruppe koordiniert (Abb. 23). Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beträgt ca. -112 ppm (**22**: -18 ppm) und bestätigt somit die Erweiterung der Koordinationszahl am Zinn von vier auf fünf. Für sechsfach koordiniertes Zinn, etwa durch verbrückend angeordnete THF-Donoren, würden δ -Werte von mindestens -200 ppm erwartet.^[50]

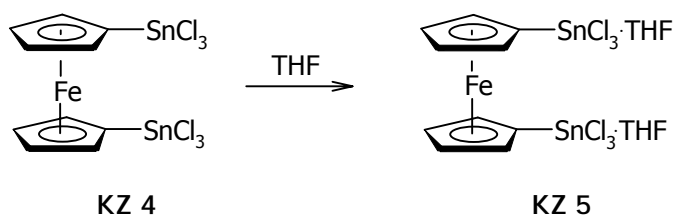


Abb. 23: Darstellung von $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$ und mögliche Struktur.

Die gleiche Koordinationsverbindung erhält man, gemäß den ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektren, durch Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von **22** in THF in Form orangefarbener Kristalle. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte bestätigt werden, daß die in Lösung beobachtete Koordinationszahl fünf auch im Festkörper vorliegt. Eine ausführliche Diskussion der \rightarrow Festkörperstruktur von $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$ folgt weiter unten.

In Lösung ist das Koordinationsverhalten des Systems **22**/THF nicht auf die Koordinationszahl fünf beschränkt. Man beobachtet bei Erhöhung der THF-Konzentration im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung des Signals der Trichlorstannylgruppe in den Bereich für sechsfach koordinierte Zinnatome. So wird nach Zugabe eines Tropfens THF- d_8 zur NMR-Probe von $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$ in CD_2Cl_2 ein δ -Wert von -195 ppm gemessen. Eindeutig sechsfach koordiniertes Zinn liegt vor, wenn **22** in THF- d_8 vermessen wird; der Wert für die chemische Verschiebung der Cl_3Sn -Gruppe beträgt in diesem Fall ca. -240 ppm (Abb. 24).

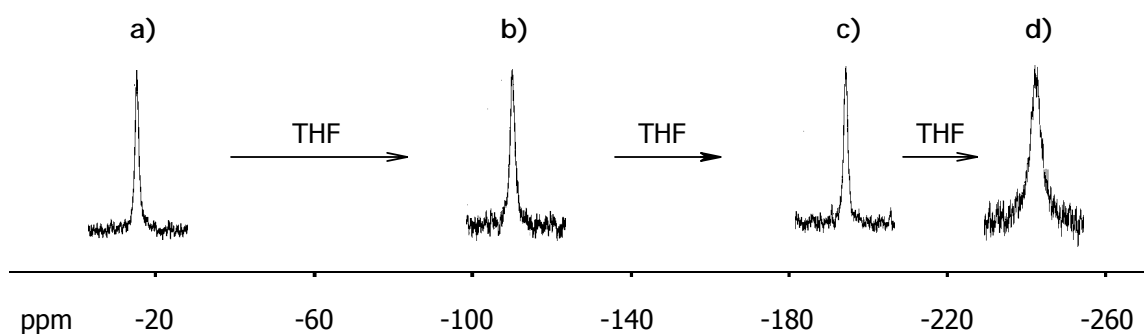


Abb. 24: ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen: a) **22** in C_6D_6 , b) $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$ in CD_2Cl_2 , c) wie b) plus $\sim 50 \mu\text{l}$ THF, d) **22** in THF-d_8 .

Nach den Untersuchungen zum Koordinationsverhalten des relativ schwachen Sauerstoff-Donors THF (Donorzahl: 20.0)^[51] an 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** wurden Versuche mit dem stärkeren Stickstoff-Donor Pyridin (Donorzahl: 33.1) durchgeführt. Analog zum $\text{MeSnCl}_3\text{Py}_2$ -Komplex^[26] wurde die Bildung von $[\mathbf{22} \cdot 4 \text{ Py}]$ mit sechsfach koordinierten Zinnatomen und *trans*-ständigen Pyridin-Liganden erwartet. Wie bei der Darstellung des THF-Addukts läßt sich aus einer Lösung von **22** in Pyridin durch Zugabe von Hexan ein gelbfarbener Feststoff ausfällen. Dieser ist im Gegensatz zu $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$ nahezu unlöslich in Solventien wie THF, Chloroform und Dichlormethan; löslich ist er in DMSO und in erwärmtem Pyridin. Aufgrund der Schwerlöslichkeit kann die Substanz nur in den wegen ihres Rest- H_2O -Gehalts eigentlich ungeeigneten Lösungsmitteln DMSO-d_6 und Pyridin-d_5 NMR-spektroskopisch vermessen werden. Die ^1H -NMR-Spektren weisen erwartungsgemäß Signale auf, die auf teilweise Zersetzung bzw. Hydrolyse schließen lassen. Trotzdem läßt sich aus den Integralen der meisten Spektren ein Ferrocen/Pyridin-Verhältnis von $\sim 1:4$ berechnen. ^{119}Sn -NMR-Spektren sind bezüglich der Koordinationszahl nicht hilfreich, da in DMSO-d_6 und Pyridin-d_5 in jedem Fall sechsfach koordiniertes Zinn zu erwarten ist. Die zur Bestimmung der Stöchiometrie durchgeführten Elementaranalysen führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Zur Aufklärung der Struktur des mutmaßlich dargestellten Komplexes $[\mathbf{22} \cdot 4 \text{ Py}]$ wurden zahlreiche Kristallisationsversuche unternommen. So konnten sowohl durch Eindiffundieren von Hexan in eine Pyridin-Lösung von **22** als auch durch Abkühlen einer heißgesättigten Pyridin-Lösung von **22** orangefarbene Kristalle erhalten werden. Wie die Röntgenstrukturanalysen ergaben, handelte es sich bei den untersuchten Kristallen jedoch nicht um $[\mathbf{22} \cdot 4 \text{ Py}]$, sondern um die Hydrolyse- bzw. Hydrolysefolgeprodukte $[\mathbf{23} \cdot 2 \text{ Py}]$, $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ und $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH} \cdot \text{Py})(\text{Py})]_2$ **30** (Abb. 25).

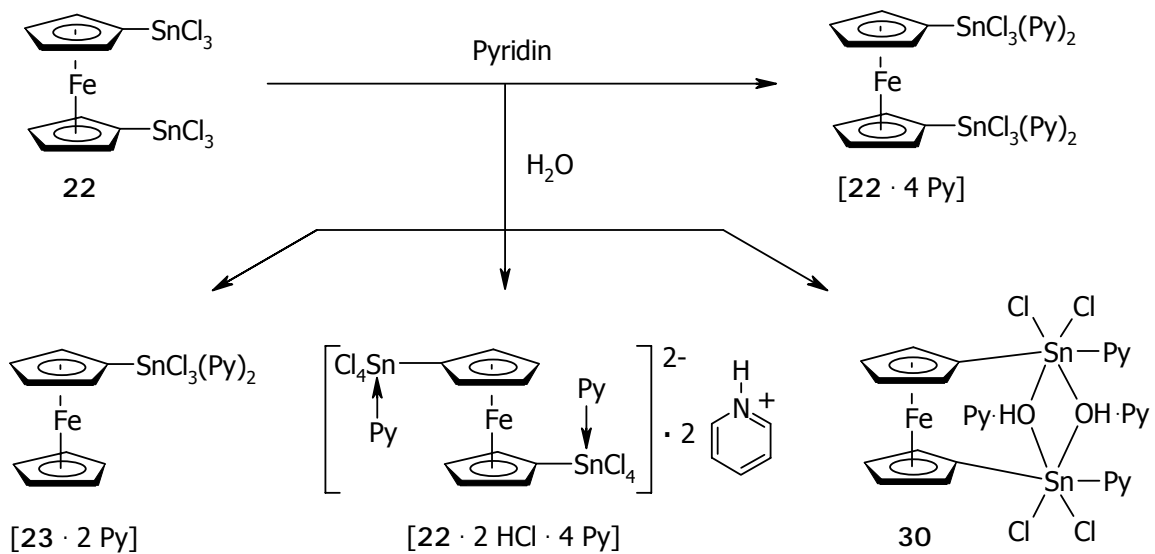


Abb. 25: Produkte der Umsetzung von 22 mit Pyridin bzw. mit Pyridin/ H_2O .

Primäres Hydrolyseprodukt von 22 ist die Verbindung $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})(\text{Py})]_2$ 30. Die Verbindungen $[\text{23} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\text{22} \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ sind hingegen über einen Umweg durch das Hydrolyse Nebenprodukt HCl entstanden. Abbildung 26 zeigt die Reaktionen, die vermutlich zur Bildung der entsprechenden Verbindungen geführt haben.

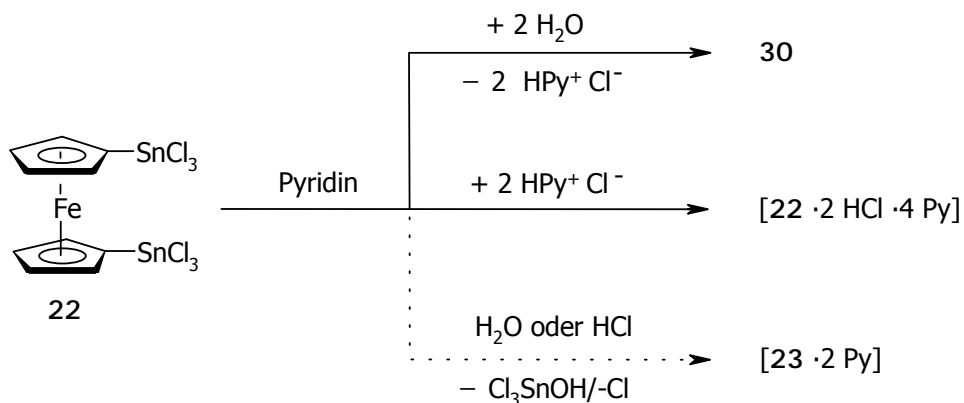


Abb. 26: Reaktionen, die (mutmaßlich) zur Bildung von 30, $[\text{22} \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ und $[\text{23} \cdot 2 \text{ Py}]$ führten.

Der Rest- H_2O -Gehalt des frisch destillierten und über Molekularsieb getrockneten Pyridins ist offenbar im Zusammenspiel mit der Basizität von Pyridin ($\text{pK}_\text{B} = 8.8$)^[52] ausreichend, um 22 partiell zu hydrolysieren (zur basischen Hydrolyse von Organohalogenstannanen siehe \rightarrow Bisheriger Kenntnisstand). Beim Lösen von 22 in mit Spuren von H_2O verunreinigtem THF, Dioxan bzw. Dioxan/Pyrazin-Gemisch (siehe \rightarrow Komplexe II) werden

ausschließlich die entsprechenden Addukte erhalten; die Bildung von Hydrolyseprodukten wird nicht beobachtet. Anscheinend ist die Basizität des verwendeten Lösungsmittels entscheidend für die Hydrolyseanfälligkeit von 22 (pK_B von Pyrazin: 13.3). Versuche, mit über Calciumhydrid getrocknetem Pyridin geeignete Kristalle zur Strukturaufklärung von $[22 \cdot 4 \text{ Py}]$ zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Auch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie die durchgeführten Elementaranalysen der erhaltenen Kristalle brachten keine befriedigenden Resultate, vermutlich ebenfalls aufgrund partieller Hydrolyse von 22 bzw. von dessen Pyridin-Addukt.

Im folgenden werden die Festkörperstrukturen von $[22 \cdot 2 \text{ THF}]$ und $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$ beschrieben. Die Beschreibung der Strukturen von 30 und $[22 \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ erfolgt später (siehe *→Zur Hydrolyse von Organotrihalogenstannanen* bzw. *→Komplexe III: Anionische Komplexe*).

Festkörperstruktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3 \cdot (\text{THF})]_2$ ($[22 \cdot 2 \text{ THF}]$)

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen $\cdot 2 \text{ THF}$ $[22 \cdot 2 \text{ THF}]$ kristallisiert aus Hexan/THF in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ in Form orangefarbener Nadeln. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Cp-Ringe ideal gestaffelt ($\alpha_a = 36^\circ$) und parallel zueinander angeordnet sind. Die Stannylgruppen nehmen dabei bezüglich des Eisenzentrums gegenüberliegende Positionen ein, so daß bei Ansicht entlang der (Cp)-Fe-(Cp)-Achse der Sn-Fe-Sn-Winkel 180° beträgt. Die Stannylgruppen sind leicht aus den entsprechenden Cp-Ebenen in Richtung des Eisenzentrums abgewinkelt ($\gamma = -5^\circ$). Je ein THF-Molekül koordiniert unter Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Anordnung mit fünffach koordiniertem Zinn an die Trichlorstannylgruppen. Die äquatorialen Positionen werden dabei von zwei Chloratomen und der Ferrocenyl-Einheit besetzt, während die axialen Positionen vom dritten Chloratom und dem koordinierenden THF-Molekül eingenommen werden. Die Besetzung der Positionen folgt dabei der Bent'schen Regel,^[53] nach der in trigonal-bipyramidalen Komplexen die jeweils elektronegativsten Liganden die axialen Positionen einnehmen.^[54] Im vorliegenden Fall trifft dies auf das Sauerstoffatom des THF-Moleküls zu. Die Besetzung der axialen Positionen durch die elektronegativeren Liganden bezeichnet man auch als Apicophilie ("Spitzenbevorzugung"). Die Äquatorialebenen der beiden trigonalen Bipyramiden stehen nahezu senkrecht zu den Ebenen der Cp-Ringe, ebenso wie die Ebenen der THF-Moleküle. Die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen beträgt 357° , der Winkel der axialen Bindungen beträgt $174.63(6)^\circ$; beide Werte weichen

nur geringfügig von den idealen Werten einer trigonalen Bipyramide ab ($360^\circ/180^\circ$). Die äquatorialen Sn-Cl(1/2)-Bindungen sind mit 2.3284(9) Å und 2.3295(8) Å kürzer als die axiale Sn-Cl(3)-Bindung mit 2.3955(9) Å. Dies ist sowohl auf die axiale Position des Cl(3)-Atoms an sich (höherer p-Anteil der Bindung) als auch auf die Erhöhung der Elektronendichte der Bindung durch das *trans*-ständige THF-Molekül zurückzuführen. Der Sn-O(THF)-Abstand beträgt 2.3280(19) Å und der Sn-C(Fc)-Abstand 2.090(3) Å. Die durchschnittliche Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt 2.05 Å. Intermolekulare Wechselwirkungen des Typs Sn··Cl-Sn werden nicht beobachtet. Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur im Kristall, die kristallographische Numerierung der Molekül-atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

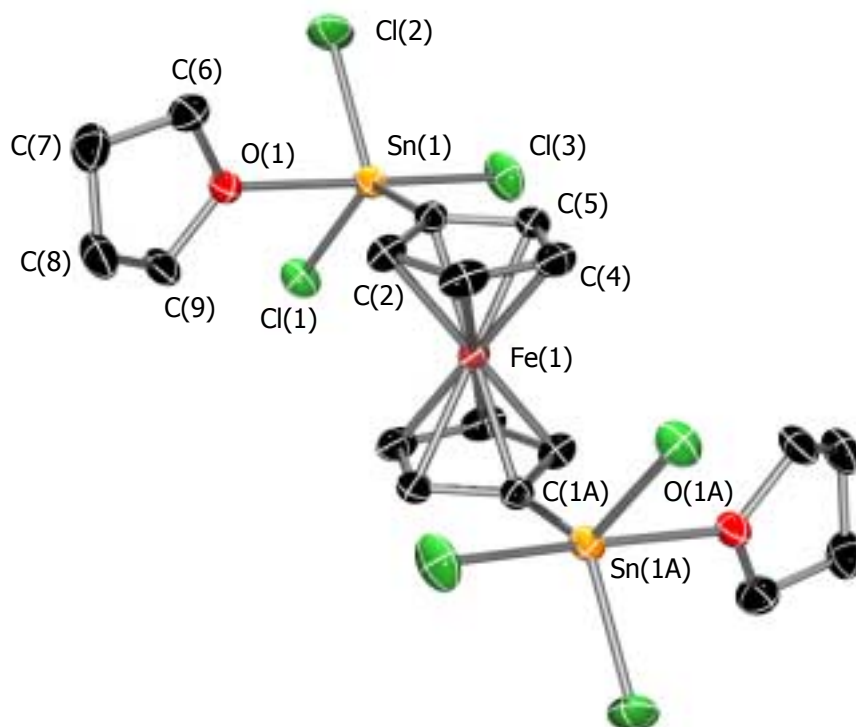


Abb. 27: Molekülstruktur von $[2.2 \cdot 2 \text{ THF}]$ im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Sn-C 2.090(3), Sn-O 2.3280(19), Sn-Cl(1) 2.3284(9), Sn-Cl(2) 2.3295(8), Sn-Cl(3) 2.3955(9), Fe-C 2.038-2.066, C-C 1.417-1.439; C(2)-C-Sn 129.59(19), C(5)-C-Sn 122.3(2), C-Sn-O 87.23(9), C-Sn-Cl(1) 126.48(7), C-Sn-Cl(2) 119.87(7), C-Sn-Cl(3) 98.07(8), O-Sn-Cl(1) 82.44(6), O-Sn-Cl(2) 83.89(6), O-Sn-Cl(3) 174.63(6), Cl(1)-Sn-Cl(2) 111.00(3), Cl(2)-Sn-Cl(3) 94.08(4), Cl(1)-Sn-Cl(3) 93.69(3).

Festkörperstruktur von $Fe[C_5H_5][C_5H_4SnCl_3 \cdot (Py)_2]$ ($[23 \cdot 2 Py]$)

Mono(trichlorstannyl)ferrocen $\cdot 2$ Pyridin $[23 \cdot 2 Py]$ kristallisiert aus Hexan-haltigem Pyridin in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form orangebraunfarbener Nadeln. Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur im Kristall, die kristallographische Numerierung der Molekül-atome sowie eine Auswahl wichtiger Bindungslängen und -winkel der Komplexverbindung (das im Kristallgitter eingebaute Hexan ist nicht gezeigt).

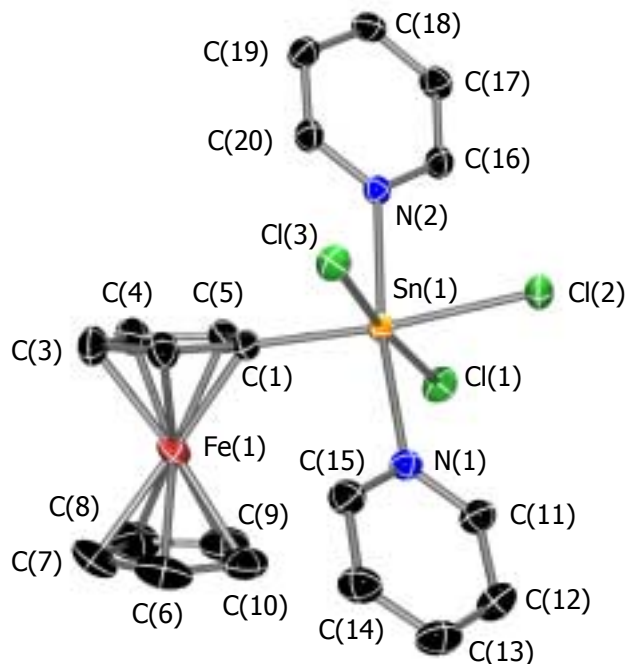


Abb. 28: Molekülstruktur von $[23 \cdot 2 Py]$ im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sn-C 2.134(3), Sn-N(1) 2.272(2), Sn-N(2) 2.271(2), Sn-Cl(1) 2.4445(11), Sn-Cl(2) 2.4424(11), Sn-Cl(3) 2.4784(11), Fe-C 2.036-2.054, C-C 1.406-1.436; C(2)-C-Sn 130.1(2), C(5)-C-Sn 121.7(2), C-Sn-N(1) 99.81(9), C-Sn-N(2) 88.51(9), C-Sn-Cl(1) 93.65(8), C-Sn-Cl(2) 174.42(7), C-Sn-Cl(3) 92.68(8), N(1)-Sn-Cl(1) 90.20(7), N(1)-Sn-Cl(2) 85.72(6), N(1)-Sn-Cl(3) 87.98(6), N(2)-Sn-Cl(1) 90.39(6), N(2)-Sn-Cl(2) 85.94(6), N(2)-Sn-Cl(3) 90.53(6), N-Sn-N 171.60(7), Cl(1)-Sn-Cl(2) 86.98(4), Cl(2)-Sn-Cl(3) 86.79(4), Cl(1)-Sn-Cl(3) 173.63(2).

Die Cp-Ringe sind ekliptisch ($\alpha_a = 0^\circ$) und annähernd parallel ($\beta = 3^\circ$) zueinander angeordnet. Die Stannylgruppe ist um $\gamma = 8^\circ$ aus der mit ihr verbundenen Cp-Ebene abgewinkelt. Zwei Pyridin-Moleküle koordinieren an das Zinnatom der Trichlorstannylgruppe unter Bildung einer verzerrt oktaedrischen Anordnung. Die kovalenten Bindungen sind dabei in einer Ebene angeordnet und die senkrecht dazu koordinierenden Pyridin-Moleküle somit *trans*-ständig. Eine allgemeingültige Regel für die Anordnung der Liganden

in oktaedrischen Komplexen, so wie jene von Bent für trigonal-bipyramidale Komplexe, gibt es nicht. Es sind Donor/Akzeptor-Komplexe von Organochlorstannanen sowohl mit *trans*- als auch mit *cis*-ständigen Donor-Liganden beschrieben worden (siehe →*Bisheriger Kenntnisstand*). Ein Maß für die Verzerrung des Oktaeders sind die Winkel der jeweils *trans*-ständigen Bindungen. Sie betragen 173.63(2) (Cl-Sn-Cl), 174.42(7) (C-Sn-Cl) und 171.60(7)° (N-Sn-N). Die N(1)-N(2)-Achse des Oktaeders und die centroide Cp-Cp-Achse der Ferrocenyl-Einheiten sind um ca. 30° gegeneinander verdreht. Die Sn-Cl(1/2/3)-Bindungslängen betragen 2.4445(11), 2.4424(11) und 2.4784(11) Å. Sie sind somit deutlich länger als die Sn-Cl-Bindungen in der Donor-freien Verbindung **22** (2.30 Å) und in dem entsprechenden THF-Addukt [**22** · 2 THF] (2.33-2.40 Å). Der Sn-C(Fc)-Abstand ist mit 2.134(3) Å ebenfalls signifikant größer als die entsprechenden Abstände in **22** und [**22** · 2 THF] (2.06 bzw. 2.09 Å). Der Sn-N(1)- und Sn-N(2)Abstand beträgt 2.272(2) bzw. 2.271(2) Å. Grund für die deutlichen Bindungsverlängerungen ist zum einen die große Donorstärke der Pyridin-Moleküle (Donorzahl: 33.1^[51]) und zum anderen die Tatsache, daß im Gegensatz zum THF-Addukt in diesem Fall zwei Donoren die Elektronendichte am Zinn erhöhen. Der durchschnittliche Fe-C(Cp)-Abstand beträgt 2.05 Å und ist somit vergleichbar mit jenem in **22** und [**22** · 2 THF]. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung läßt sich durch π -Wechselwirkungen der Pyridin-Donoren erklären, welche unter Ausbildung einer kettenartigen Struktur von [**23** · 2 Py] im Festkörper paarweise parallel zueinander angeordnet sind (" π -stacking-Effekt"; Abb. 29).

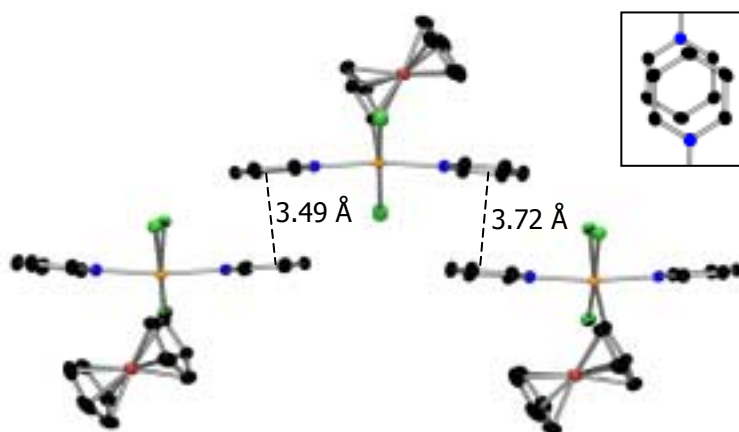


Abb. 29: π -Wechselwirkungen im Festkörper von [**23** · 2 Py].

Der Abstand zwischen den assoziierten Pyridin-Molekülen beträgt 3.49 (N(2)-Py-N(2#)-Py) bzw. 3.72 Å (N(1)-Py-N(1#)-Py) und liegt im Bereich entsprechender Abstände in anderen Pyridin-haltigen Komplexen.^[55]

Komplexe II: Koordinationsmakromoleküle

Im vorliegenden Kapitel werden neutrale Koordinationspolymere vorgestellt, die durch Koordination difunktionaler O- bzw. N-Donoren (Dioxan, Pyrazin) an 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** dargestellt werden können.

Umsetzungen mit difunktionalen O- und N-Donoren

Löst man **22** in Dioxan und gibt anschließend Hexan hinzu, so erhält man einen gelbfarbenen Feststoff. Dieser enthält laut ^1H -NMR-Spektrum Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten und Dioxan-Moleküle im Verhältnis 1:1, was für das Vorliegen eines Komplexes $[\mathbf{22} \cdot \text{Dioxan}]$ spricht. Die Stöchiometrie läßt vermuten, daß die Zinnatome im Festkörper fünffach koordiniert sind, wobei jedoch unklar bleibt, ob der Komplex in Form einer polymeren Kettenstruktur mit alternierenden Ferrocen/Dioxan-Einheiten oder in monomerer Form mit einem intramolekular verbrückenden Dioxan-Molekül vorliegt (Abb. 30). Die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von $[\mathbf{22} \cdot \text{Dioxan}]$ in CDCl_3 beträgt -25 ppm und zeigt vierfach koordiniertes Zinn an. Dies deutet darauf hin, daß der Komplex in entsprechenden Lösungen in **22** und freies Dioxan dissoziiert und Dioxan somit nur schwach an **22** koordiniert.

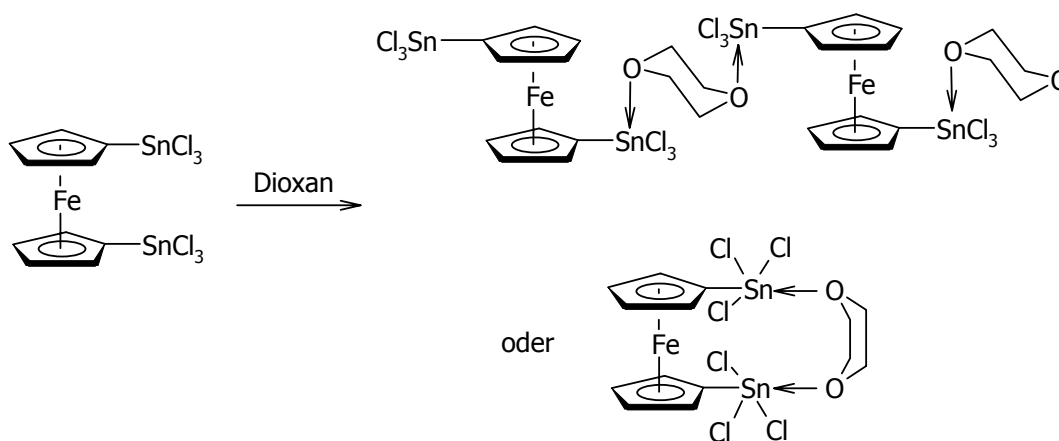


Abb. 30: Umsetzung von **22** mit Dioxan und mögliche Produktstrukturen.

Durch Abkühlen einer erwärmten Lösung von **22** in Dioxan können Kristalle von $[\mathbf{22} \cdot \text{Dioxan}]$ erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß der Komplex im Festkörper tatsächlich als kettenförmiges Assoziationspolymer vorliegt. Eine detaillierte Beschreibung der \rightarrow Festkörperstruktur von $[\mathbf{22} \cdot \text{Dioxan}]$ folgt weiter unten.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich **22** durch Umsetzen mit einem schwachen difunktionalen Donor in ein Koordinationsmakromolekül mit eindimensionaler Kettenstruktur einbauen läßt, sollte durch Verwendung stärkerer difunktionaler Donoren die Darstellung zwei- oder dreidimensionaler supramolekularer Verbindungen mit schicht- bzw. netzwerkartiger Struktur und unter Ausbildung der KZ 6 an den Zinnatomen möglich sein. Im folgenden werden zwei Versuche beschrieben, bei denen Pyrazin als difunktionaler Donor verwendet wird. Pyrazin ist aufgrund seiner fixierten Struktur und der linearen Anordnung der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome häufig verwendeter Baustein zum Aufbau polymerer Koordinationsverbindungen.^[11,56]

Löst man **22** in THF und gibt anschließend eine Pyrazin/THF-Lösung hinzu, so erhält man einen rotbraunfarbenen und in Donor-freien Solventien nicht löslichen Niederschlag. Dieser enthält laut ¹H-NMR-Spektrum (in DMSO-d₆) Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten und Pyrazin (Pyz) im Verhältnis 1:2, woraus sich das Vorliegen eines Komplexes [**22** · 2 Pyz] im Festkörper ableiten läßt. Die THF-Donoren wurden offensichtlich durch stärkere Pyrazin-Donoren verdrängt. Von [**22** · 2 Pyz] konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Trotz des fehlenden Strukturbeweises kann man vermuten, daß [**22** · 2 Pyz] im Festkörper nicht in monomerer Form vorliegt, sondern über alternierende Ferrocen- und Pyrazin-Einheiten zu einem mehrdimensionalen Netzwerk verknüpft ist.

Löst man **22** hingegen in Dioxan und gibt anschließend eine Pyrazin/Dioxan-Lösung hinzu, so erhält man einen violett- bis braunfarbenen und in Donor-freien Solventien nicht löslichen mikrokristallinen Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum (in THF-d₈) Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten, Pyrazin und Dioxan im Verhältnis 1:2:2 enthält. Aus diesem Verhältnis läßt sich das Vorliegen eines Komplexes [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan] ableiten, in dem unter Berücksichtigung der Donorstärke von Pyrazin und Dioxan vermutlich je zwei Pyrazin-Moleküle an ein Zinnzentrum koordinieren. In welcher Weise die Dioxan-Moleküle, welche sich auch im Hochvakuum nicht aus dem Feststoff entfernen lassen, am Aufbau der Festkörperstruktur beteiligt sind, ist aus den NMR-Daten nicht abzuleiten. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung (in THF-d₈) von -298 ppm deutet darauf hin, daß die Zinnzentren auch in Lösung durch Pyrazin-Moleküle sechsfach koordiniert sind (**22** in THF-d₈: -240 ppm; Donorstärke: Pyrazin > THF). Von [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan] konnten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Diese bestätigt die vermutete Stöchiometrie und zeigt, daß in dem Komplex die Ferrocen-Einheiten über Pyrazin-Donoren zu zweidimensionalen

Netzwerken verknüpft sind. Diese Netzwerke ordnen sich schichtartig übereinander an und bilden dabei röhrenförmige Hohlräume aus, in denen die Dioxan-Moleküle über O··H(Fc)-Kontakte in hochgeordneter Weise eingebaut sind. Abbildung 31 zeigt die Darstellung und einen Ausschnitt aus der →Festkörperstruktur von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$, dessen ausführliche Beschreibung weiter unten folgt.

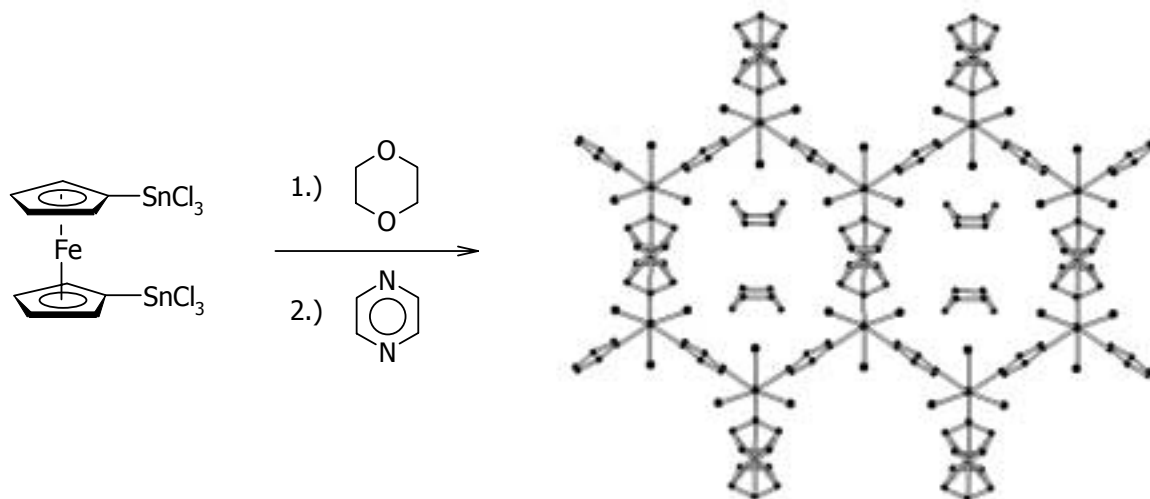


Abb. 31: Darstellung und Ausschnitt aus der Struktur von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$.

Die besondere Struktur dieser faszinierenden supramolekularen und selbstorganisierten Verbindung ist vermutlich auf einen Templat-Effekt der ursprünglich als Lösungsmittel verwendeten Dioxan-Moleküle zurückzuführen. Versuche, ein Dioxan-freies Pyrazin-Addukt von 22 in kristalliner Form zu erhalten, führten jeweils nur zur Bildung eines amorphen Feststoffes, wie oben exemplarisch beschrieben wurde. Es wäre interessant herauszufinden, ob bestimmte Solventien in der Lage sind, die im Komplex relativ lose eingebauten Dioxan-Moleküle unter Erhalt der Netzwerk-Schicht-Struktur zu verdrängen oder gegen diese reversibel ausgetauscht zu werden. Bisherige Umsetzungen mit verschiedenen Lösungsmitteln führten entweder zu keiner Reaktion oder der Komplex zersetzte sich.

Die Bildung von alternativen supramolekularen Strukturen sollte durch die Verwendung anderer difunktionaler Lewis-Basen möglich sein. Inwieweit sich Komplexverbindungen mit Hohlräumen oder Kanälen ähnlich zu $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ darstellen lassen und ob sich Funktionen wie reversibler Gast-Austausch in derartige Strukturen implementieren lassen, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die hier vorgestellten Komplexe zeigen

bereits das Potential auf, welches 22 oder verwandte Verbindungen als Baustein in neutralen und möglicherweise funktionalen Koordinationsmakromolekülen haben.

Festkörperstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_3 \cdot (Dioxan)_{1/2}]_2$ ($[22 \cdot Dioxan]$)

$[22 \cdot Dioxan]$ kristallisiert aus Dioxan in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ in Form orangefarbener Kristalle. Der Komplex liegt im Festkörper in Form eines kettenförmigen Koordinationspolymers vor. Abbildung 32 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, die kristallographische Numerierung der Molekülatome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

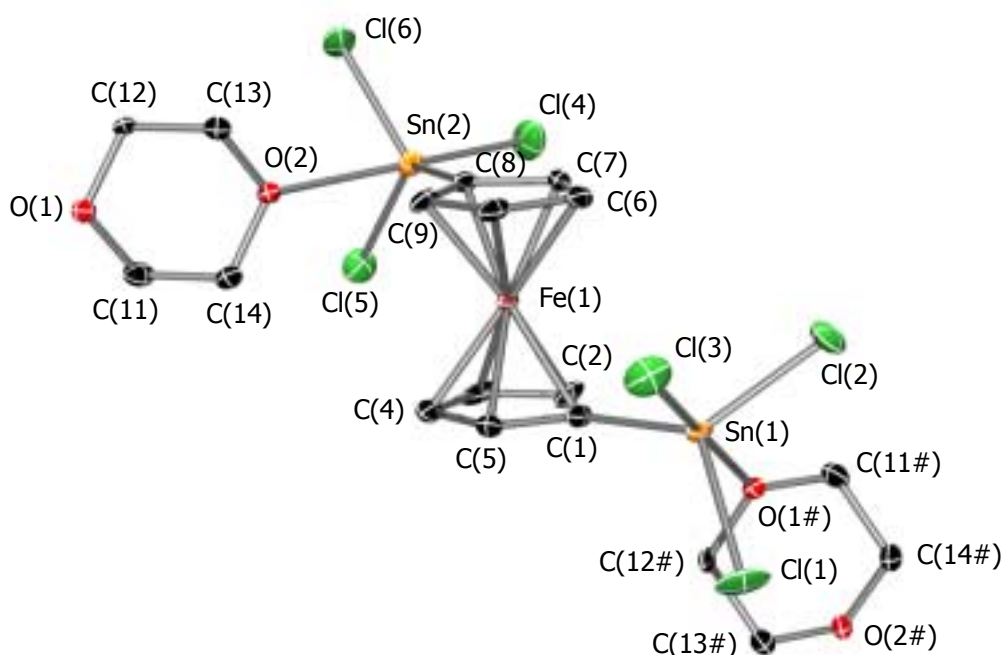


Abb. 32: Festkörperstruktur von $[22 \cdot Dioxan]$ (Ausschnitt); ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: Sn-C(1) 2.092(5), Sn-O(1#) 2.464(4), Sn-Cl(1) 2.3181(15), Sn-Cl(2) 2.3059(15), Sn-Cl(3) 2.3517(17), Sn-C(8) 2.081(5), Sn-O(2) 2.523(4), Sn-Cl(4) 2.3607(17), Sn-Cl(5) 2.3212(16), Sn-Cl(6) 2.3219(16), Fe-C 2.028-2.058, C-C 1.397-1.446; C(2)-C-Sn 130.3(4), C(5)-C-Sn 121.1(4), C-Sn-O(1#) 82.85(18), C-Sn-Cl(1) 118.44(14), C-Sn-Cl(2) 125.51(15), C-Sn-Cl(3) 100.25(17), O(1#)-Sn-Cl(1) 81.27(9), O(1#)-Sn-Cl(2) 82.48(9), O(1#)-Sn-Cl(3) 176.47(9), Cl(1)-Sn-Cl(2) 110.61(7), Cl(2)-Sn-Cl(3) 96.94(6), Cl(1)-Sn-Cl(3) 95.72(6), C(7)-C-Sn 123.3(4), C(9)-C-Sn 130.4(4), C-Sn-O(2) 83.30(17), C-Sn-Cl(4) 101.13(15), C-Sn-Cl(5) 125.61(14), C-Sn-Cl(6) 120.00(14), O(2)-Sn-Cl(4) 175.43(10), O(2)-Sn-Cl(5) 80.59(10), O(2)-Sn-Cl(6) 80.40(9), Cl(4)-Sn-Cl(5) 95.80(7), Cl(5)-Sn-Cl(6) 107.89(6), Cl(4)-Sn-Cl(6) 98.16(6).

Die beiden Cp-Ringe sind fast parallel ($\beta = 3^\circ$) und im Gegensatz zum THF-Addukt annähernd ekliptisch ($\alpha_a = 6^\circ$) angeordnet. Die Stannylgruppen nehmen dabei die Positionen ein, die zu einem Sn-Centroid(Cp)-Centroid(Cp)-Sn-Torsionswinkel von $\sim 150^\circ$ führen. Die Stannylgruppen sind kaum aus den entsprechenden Cp-Ebenen abgewinkelt (jeweils $\gamma = -1^\circ$). An die kristallographisch unterscheidbaren Trichlorstannylgruppen koordiniert je ein Dioxan-Molekül unter Ausbildung einer trigonalen Bipyramide mit fünffach koordiniertem Zinn. Die äquatorialen Positionen werden jeweils von zwei Chloratomen und der Ferrocen-Einheit besetzt, während die axialen Positionen vom dritten Chloratom und dem koordinierenden Dioxan-Molekül eingenommen werden. Die Besetzung der Positionen folgt dabei wie im Falle des THF-Addukts der Bent'schen Regel mit Dioxan in axialer Position (Apicophilie des gegenüber den anderen Liganden elektronegativeren Sauerstoffatoms). Die Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide des Sn(2)-Atoms steht nahezu senkrecht zur Ebene der Cp-Ringe, während die Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide des Sn(1)-Atoms um ca. 30° gegenüber der Ebene der Cp-Ringe gedreht ist. Am Sn(1/2)-Atom beträgt die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen $355/354^\circ$ und der Winkel der axialen Bindungen $176.47(9)/175.43(10)^\circ$. Die äquatorialen Sn-Cl(1/2/5/6)-Bindungen sind mit $2.3181(15)/2.3059(15)/2.3212(16)/2.3219(16)$ Å kürzer als die axiale Sn-Cl(3/4)-Bindung mit $2.3517(17)/2.3607(17)$ Å. Der Sn(1/2)-O(Dioxan)-Abstand beträgt $2.464(4)/2.523(4)$ Å, der Sn(1/2)-C(Fc)-Abstand $2.092(5)/2.081(5)$ Å. Die mittlere Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt 2.04 Å.

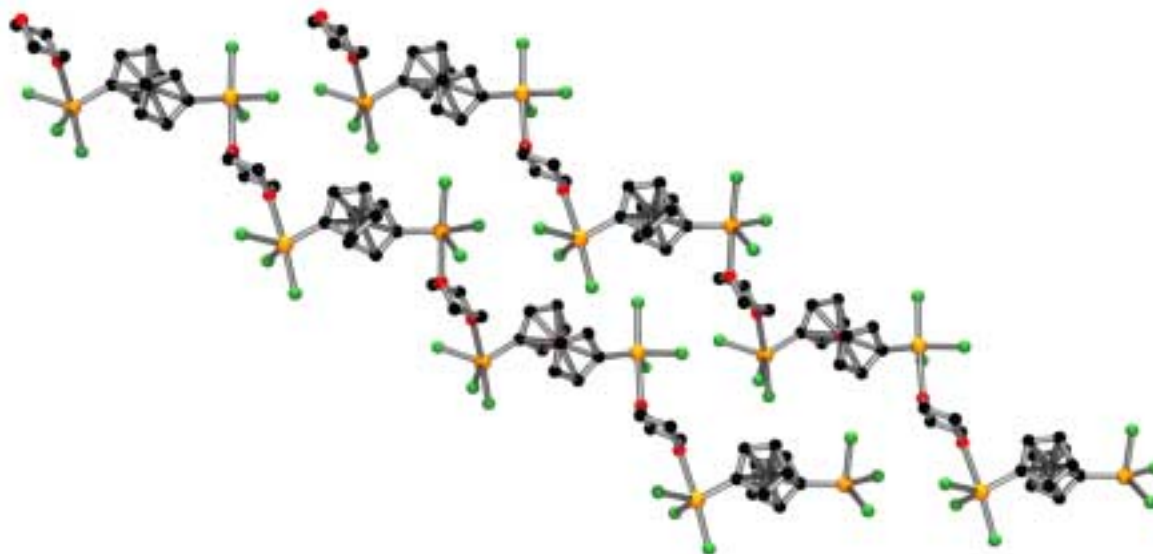


Abb. 33: $[22 \cdot \text{Dioxan}]$ bildet im Festkörper ein Koordinationspolymer in Form parallel angeordneter Ketten aus alternierenden Ferrocen/Dioxan-Einheiten.

Abbildung 33 zeigt einen Ausschnitt aus der supramolekularen Struktur von [22 ·Dioxan]. Diese ist gekennzeichnet durch parallel zueinander angeordnete Ketten aus alternierenden und über koordinative Bindungen verknüpfte Ferrocen- und Dioxan-Einheiten. H··Cl-Kontakte sorgen sowohl innerhalb der einzelnen Ketten als auch zwischen den nebeneinander liegenden Ketten für weitere schwache Verknüpfungen. Innerhalb der Ketten wechseln sich die enantiomeren Formen der chiralen und über in Sessel-Konformation vorliegenden Dioxan-Moleküle verknüpften Ferrocen-Einheiten ab. Die kürzesten H··Cl-Abstände betragen innerhalb jeder Kette 2.69-2.79 Å und zwischen den Ketten 2.75 Å; die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff- und Chloratomen beträgt etwa 2.8 Å. Auf eine bildliche Darstellung der unübersichtlich angeordneten H··Cl-Kontakte wird verzichtet.

Beim Vergleich der Bindungslängen und -winkel von 22, [22 ·Dioxan] und [22 ·2 THF] wird der Einfluß der Donoren auf die Struktur der Verbindungen deutlich. Neben der Bipyrimidalisierung des Zinnzentrums führt die Koordination des Donor-Moleküls zur Verlängerung der Sn-Cl-Bindungen. Der schwächere und in größerem Abstand zum Zinnzentrum angeordnete Donor Dioxan (DZ= 14.8^[57]; Sn-O(Dioxan): 2.46/2.52 Å) führt zu einer weniger ausgeprägten trigonal-bipyramidalen Anordnung als der stärkere und näher am Zinn gebundene Donor THF (DZ= 20.0; Sn-O(THF): 2.33 Å); die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen in [22 ·Dioxan] beträgt 355/354°, die in [22 ·2 THF] beträgt 357°. Des Weiteren ist die Sn-Cl-Bindungsverlängerung in [22 ·Dioxan] geringer als die in [22 ·2 THF] (Ø-Sn-Cl-Abstand: 2.33 vs. 2.35 Å). Die *trans*-ständigen Sn-Cl-Bindungen sind dabei jeweils am längsten ([22 ·Dioxan]: 2.35/2.36 Å; [22 ·2 THF]: 2.40 Å); in der Donor-freien Verbindung 22 beträgt der mittlere Sn-Cl-Abstand 2.30 Å.

Festkörperstruktur von {Fe[C₅H₄SnCl₃·(Pyz)]₂·2 Dioxan} ([22 ·2 Pyz ·2 Dioxan])

[22 ·2 Pyz ·2 Dioxan] kristallisiert aus Dioxan in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* in Form orangebraunfarbener Plättchen. Die Verbindung liegt im Festkörper hochsymmetrisch als ein schichtförmig aufgebautes zweidimensionales Koordinationsmakromolekül vor. Die Beschreibung der Struktur beginnt mit den molekularen Einheiten und wird fortgesetzt mit dem supramolekularen Aufbau.

Abbildung 34 zeigt eine Ferrocen-Einheit und die daran koordinierenden Pyrazin- und Dioxan-Moleküle, die kristallographische Numerierung der Molekülatome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

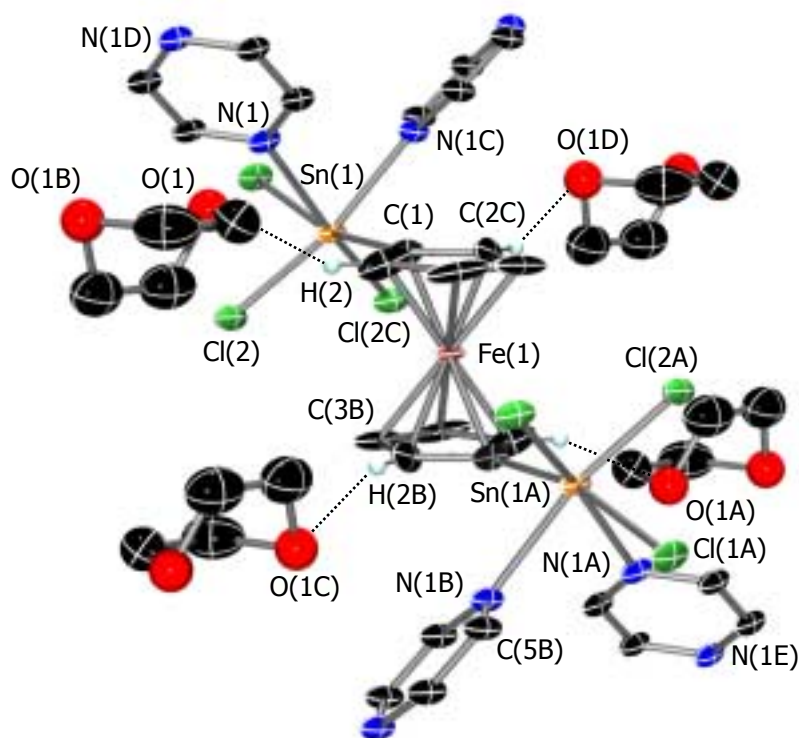


Abb. 34: Festkörperstruktur von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ (Ausschnitt); ausgewählte Abstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sn-C 2.137(13), Sn-N 2.480(10), Sn-Cl(1) 2.398(4), Sn-Cl(2) 2.418(3), Fe-C 2.019-2.057, C-C 1.43-1.443, H(2)-O 2.47, H(5)-Cl(1) 2.76; C(2)-C-Sn 124.3(8), C-Sn-N 86.6(4), C-Sn-Cl(1) 163.4(4), C-Sn-Cl(2) 100.2(3), N-Sn-Cl(1) 81.4(2), N-Sn-Cl(2) 85.5(3)/169.8(2), N-Sn-N 87.3(5), Cl(1)-Sn-Cl(2) 90.36(9), Cl(2)-Sn-Cl(2) 100.62(16).

Die beiden Cp-Ringe sind ideal gestaffelt ($\alpha_a = 36^\circ$) und parallel angeordnet ($\beta = 0^\circ$). Die Stannylgruppen nehmen dabei in bezug auf das Eisenzentrum gegenüberliegende Positionen ein, so daß der Sn-Centroid(Cp)-Centroid(Cp)-Sn-Torsionswinkel 180° beträgt. Die Stannylgruppen sind jeweils um $\gamma = 2^\circ$ aus der entsprechenden Cp-Ebene abgewinkelt. Je zwei Pyrazin-Moleküle koordinieren an die Zinnatome der Trichlorstannylgruppen unter Bildung einer verzerrt oktaedrischen Anordnung; die Pyrazin-Donoren sind dabei, im Gegensatz zu den *trans*-ständigen Pyridin-Donoren in $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$ (\rightarrow Komplexe II), *cis*-ständig angeordnet. Die Abweichung von der idealen oktaedrischen Geometrie äußert sich vor allem in der Abwinkelung des zum C(Fc)-Atom *trans*-ständigen Chloratoms aus der linearen Anordnung (C-Sn-Cl(1): $163.4(4)^\circ$); die übrigen *trans*-ständigen Bindungen weisen einen Winkel von jeweils $169.8(2)^\circ$ auf. Die Oktaeder sind derart um die C(Fc)-Sn-Bindungen gedreht, daß die *cis*-ständigen Pyrazin-Moleküle vom Eisenzentrum abgewandt

sind und die Cl-N-Achsen mit der centroiden Cp-Fe-Cp-Achse jeweils Winkel von 45° bilden. Die zu den Pyrazin-Donoren *trans*-ständigen Sn-Cl-Bindungen sind mit $2.418(3)$ Å nur unwesentlich länger als die zur Ferrocenyl-Einheit *trans*-ständige Sn-Cl-Bindung mit $2.398(4)$ Å. Damit sind die Sn-Cl-Bindungen im Mittel (2.41 Å) kürzer als jene in $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$ (2.45 Å) und länger als jene in $[22 \cdot 2 \text{ THF}]$ (2.35 Å), $[22 \cdot \text{Dioxan}]$ (2.33 Å) und 22 (2.30 Å). Gemessen am Sn-N(Pyz)-Abstand (2.48 Å) und verglichen mit den Pyridin-Donoren in $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$ (Sn-N(Py): 2.27 Å) koordinieren die Pyrazin-Moleküle nur relativ schwach an die Zinnatome. Der Sn-C(Fc)-Abstand beträgt $2.137(13)$ Å ($[23 \cdot 2 \text{ Py}]$: $2.134(3)$ Å), der mittlere Fe-C(Cp)-Abstand 2.04 Å.

Die Kristallstruktur von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ ist aus schichtförmig angeordneten zweidimensionalen supramolekularen Netzwerken aufgebaut, die durch über Pyrazin-Donoren verknüpfte Ferrocen-Einheiten gebildet werden. Besondere Merkmale der Struktur sind das in der Aufsicht zu erkennende wabenförmige Muster und die fast senkrecht zu den Schichten verlaufenden Kanal-artigen Hohlräume, in welchen ein Teil der ursprünglich als Solvens eingesetzten Dioxan-Moleküle eingeschlossen und über O··H(Fc)-Wechselwirkungen fixiert ist. Abbildung 35 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick senkrecht zu den 2D-Schichten und entlang der Dioxan-gefüllten Kanäle.

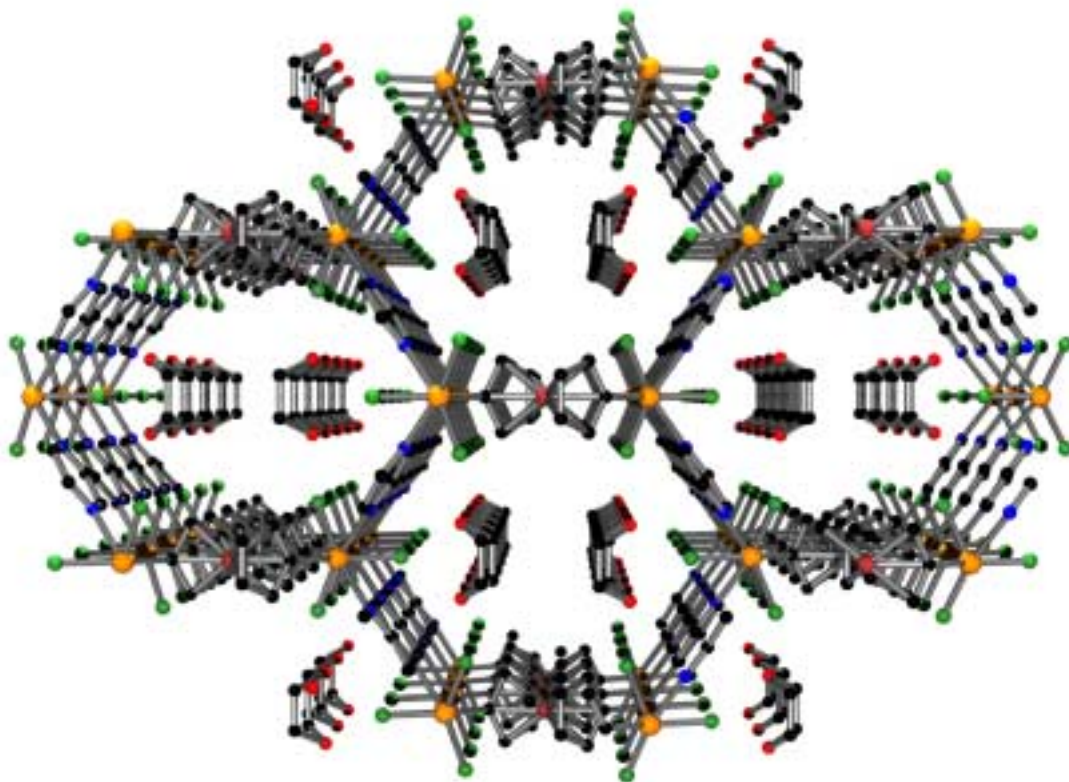


Abb. 35: Packung von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ im Kristall.

Um den komplexen Aufbau der Struktur im ganzen erfassen zu können, werden im folgenden verschiedene räumliche Perspektiven bildlich dargestellt und einzelne Strukturelemente eingehend beschrieben. Abbildung 36 zeigt anhand einer senkrecht zu den Kanälen verlaufenden Perspektive die schichtförmige Anordnung der 2D-Netzwerke (die innerhalb der einzelnen Schichten angeordneten Dioxan-Moleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt).

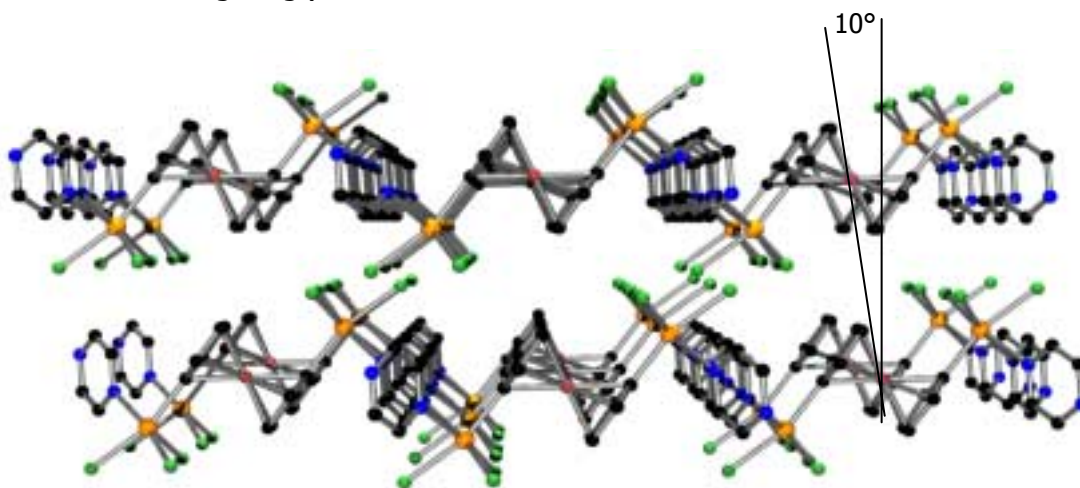


Abb. 36: Schichtförmige Anordnung der 2D-Netzwerke in $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ (Dioxan-Moleküle sind nicht abgebildet).

Man erkennt die parallele Ausrichtung aller Ferrocen-Einheiten und eine geringe Abweichung von der exakt deckungsgleichen Anordnung der 2D-Netzwerke. Dies hat zur Folge, daß die Dioxan-haltigen Kanäle nicht genau senkrecht zu den Netzwerk-Ebenen verlaufen, sondern zu diesen einen Winkel von ca. 10° bilden. Auffällig ist die vollständig planare Anordnung aller die einzelnen Schichten begrenzenden Chloratome. Verbunden mit diesem Phänomen ist die bereits oben beschriebene Verzerrung der Oktaeder-Geometrie an den Zinnatomen und insbesondere das Abknicken der Sn-Cl-Bindung aus der linearen Anordnung der C(Fc)-Sn-Cl(1)-Einheit (163°). Als mögliche Ursache kommen attraktive H(Pyrazin)-Cl(1)-Wechselwirkungen in Betracht (H(4)-Cl(1)-Abstand: 2.76 \AA), die nur zufällig zu einer planaren Anordnung der Chloratome führen würden. Möglicherweise sind jedoch elektrostatische Gründe dafür verantwortlich, daß die Cl(1)-Atome nicht aus den Schichtoberflächen herausragen, etwa um die Durchdringung negativ polarisierter Grenzflächen zu vermeiden (ein größerer Ebenenabstand dürfte aufgrund einer möglichst dichten Atompackung nicht in Frage kommen). Sterische Gründe scheiden als Ursache

vermutlich aus, da für eine lineare C-Sn-Cl(1)-Einheit ausreichend Platz vorhanden wäre, wie Abbildung 35 (siehe oben) leicht erkennen läßt.

Die 2D-Netzwerk-Schichten sind aus über Pyrazin-Donoren verknüpfte Ferrocen-Einheiten aufgebaut, wobei jeweils vier Pyrazin-Moleküle, zwei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten und sechs Cl_3Sn -Gruppen einen in Sessel-Konformation vorliegenden Sn_6 -Sechsring bilden (Abb 37a). Die durch zwei lineare Sn-Fe-Sn-Seiten (7.47 Å) und vier lineare Sn-N-N-Sn-Seiten (7.79 Å) gekennzeichneten asymmetrischen Sechsringe weisen einen Durchmesser von 11.06 Å (Fe-Fe-Abstand) bzw. 12.05 Å (Pyrazin-Pyrazin-Abstand) auf (Abb. 37b).

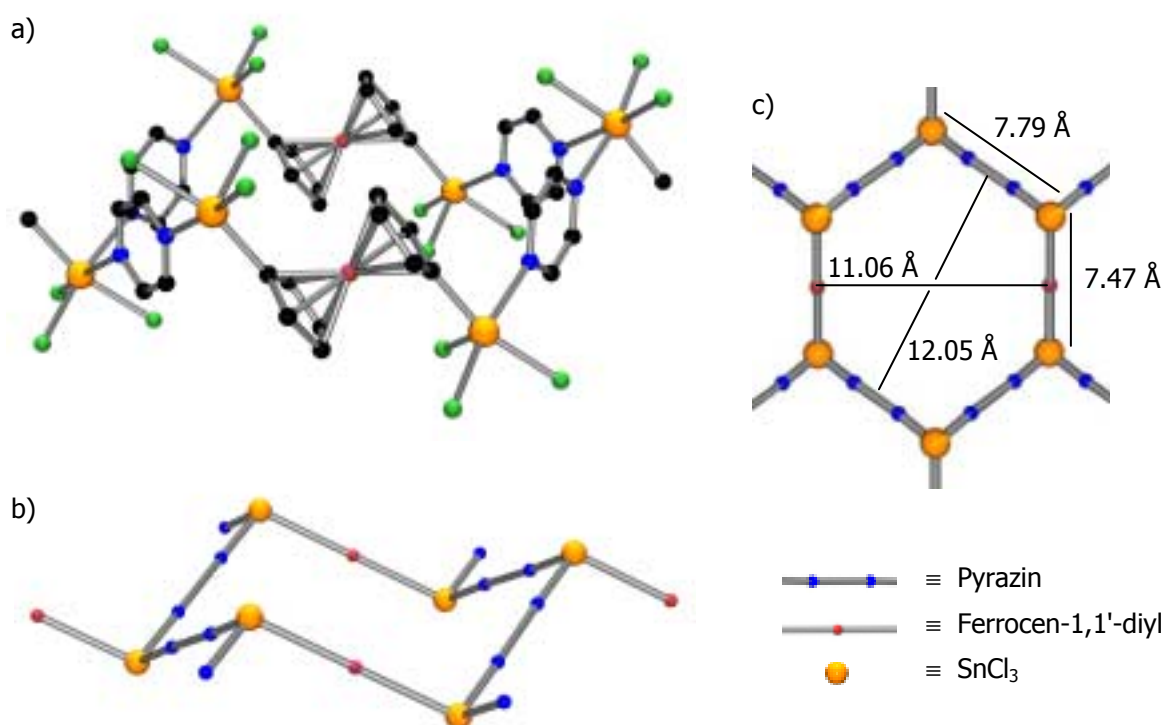


Abb. 37: Sessel-Konformation (a+b) und Abstände innerhalb (c) der aus Sn-Fe-Sn- und Sn-N-N-Sn-Einheiten gebildeten Sechsringe in $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$.

Die Sn_6 -Sechsringe sind über alle sechs Seiten zu einem 2D-Netzwerk mit wabenförmigem Muster verknüpft, wobei sich durch die Sessel-Konformation der einzelnen Sechsring-Einheiten bei seitlicher Ansicht der Schichten ein Zickzack-förmiges Muster sowohl der $(\text{Sn-Fc-Sn-Pyz})_n$ - als auch der $(\text{Sn-Pyz-Sn-Pyz})_n$ -Einheiten ergibt (Abb. 36). Diese Anordnung ist vergleichbar mit dem Aufbau der einzelnen Schichten im "Grauen Arsen" (beständigste Arsen-Modifikation), wenn man die Cl_3Sn -Gruppe durch Arsenatome und die Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten bzw. Pyrazin-Donoren durch As-As-Bindungen ersetzt.^[58] Die

Schichten im Grauen Arsen sind jedoch im Gegensatz zu den fast deckungsgleich angeordneten 2D-Netzwerken von $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ auf Lücke angeordnet (Abb. 38).

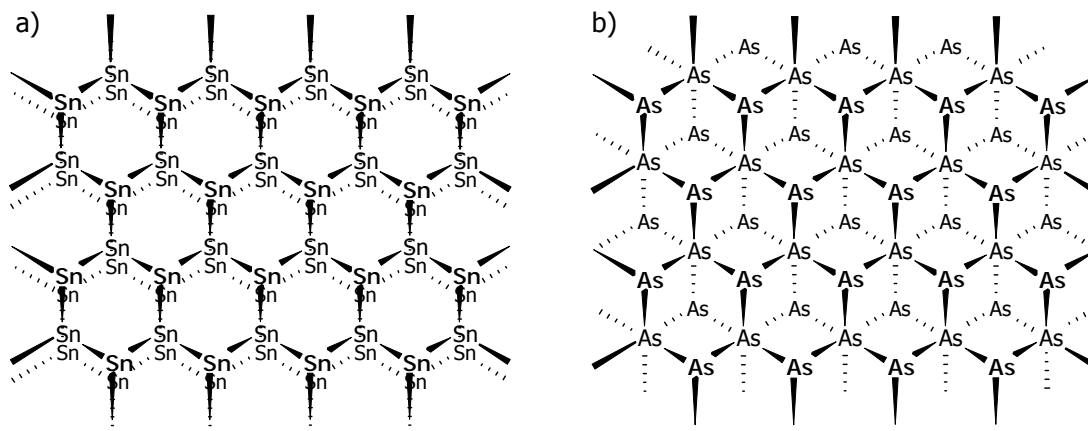


Abb. 38: Die Schichten von a) $[22 \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ und b) Grauem Arsen sind analog aufgebaut, jedoch unterschiedlich angeordnet.

Die in den Röhren-förmigen Hohlräumen eingelagerten Dioxan-Moleküle liegen in Boot-Konformation vor (Abb. 35), wobei je Sn_6 -Sechsring zwei Dioxan-Moleküle über $\text{O} \cdots \text{H}(\text{Fc})$ -Wechselwirkungen an die Ferrocen-Einheiten fixiert sind (Abstand: 2.47 \AA).

Komplexe III: Anionische Komplexe

Im vorliegenden Kapitel werden zwei salzartige Komplexverbindungen näher vorgestellt, von denen die eine bei der Umsetzung von 22 mit H₂O-haltigem Pyridin einmalig erhalten (siehe →Komplexe I) und die andere durch Umsetzen von 22 mit ⁿBu₄NCl gezielt dargestellt wurde.

Komplexe mit anionischen Donoren

Bei Versuchen zur Kristallisation von [22 · 4 Py] (siehe →Komplexe I) führt die Umsetzung von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 mit H₂O-haltigem Pyridin u.a. zur Bildung von [Fe(C₅H₄SnCl₄·Py)₂]²⁻ · 2 C₅H₅NH⁺, kurz [22 · 2 HCl · 4 Py] (Abb. 39). Der salzartige Komplex setzt sich formal aus 22, zwei Äquivalenten Pyridiniumhydrochlorid und zwei Pyridin-Donoren zusammen. Die Verbindung [22 · 2 HCl · 4 Py] wurde einmalig in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten und ist durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (→Festkörperstruktur von [22 · 2 HCl · 4 Py]). Durch Umsetzung von 22 mit Pyridin und Pyridiniumhydrochlorid sollte [22 · 2 HCl · 4 Py] auch gezielt darstellbar sein.

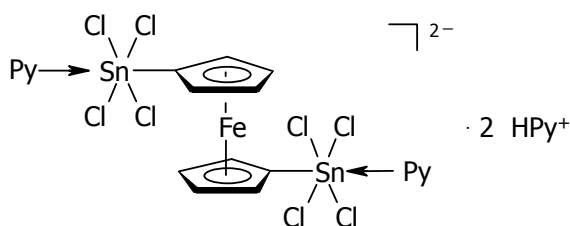


Abb. 39: Der salzartige Komplex [22 · 2 HCl · 4 Py].

Abbildung 40 zeigt die Reaktionen, die offensichtlich zur Bildung von [22 · 2 HCl · 4 Py] führen. Danach bilden sich in H₂O-haltiger Pyridin-Lösung bei der Hydrolyse von 22 die primären Hydrolyseprodukte Fe[C₅H₄SnCl₂(OH)]₂ und HCl in Form ihrer Pyridin-Addukte Fe[C₅H₄SnCl₂(OH·Py)·Py]₂ 30 und Pyridiniumhydrochlorid (Gleichung 1). Zwei Äquivalente Pyridiniumhydrochlorid (oder freies HCl) reagieren anschließend mit einem weiteren Molekül 22 zu dem Komplex [22 · 2 HCl · 4 Py] (Gleichung 2). Der Komplex 30 konnte in unabhängigen Versuchen in Form orangefarbener Kristalle isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden; die Verbindung bildet im Festkörper zwei intramolekulare OH-Brücken aus. Eine eingehende Beschreibung von 30 erfolgt in dem Kapitel →Zur Hydrolyse von Organotrihalogenstannanen.

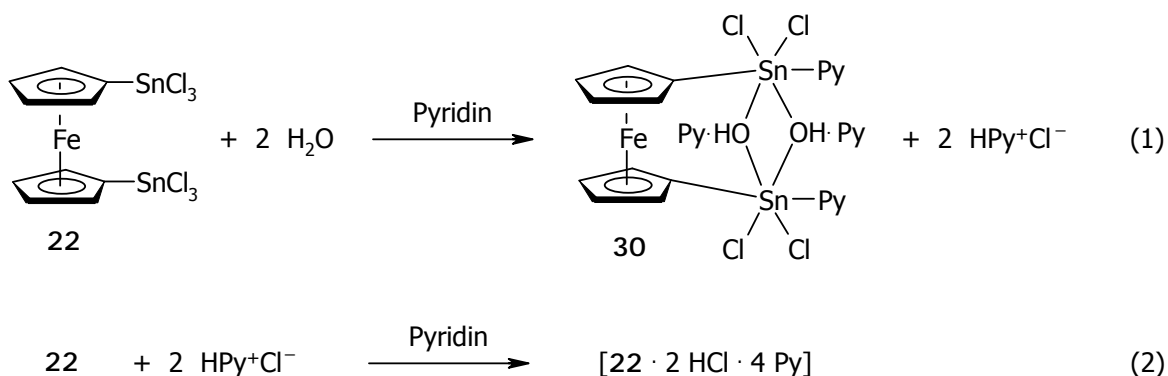


Abb. 40: Reaktionen, die zur Bildung von 30 und $[\text{22} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]$ führen.

Während in $[\text{22} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]$ zwei durch Pyridin-Donoren abgesättigte unverbrückte Zinnhaltige Oktaederstrukturen vorliegen (Abb. 39), wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt (\rightarrow Festkörperstruktur von $[\text{22} \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]$), ist für das Donor-freie Dianion $[\text{22} \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}$ neben einer unverbrückten Struktur auch eine Struktur mit verbrückenden Chloratomen unter Erhalt der oktaedrischen Geometrie am Zinn vorstellbar (Abb. 41a+b).

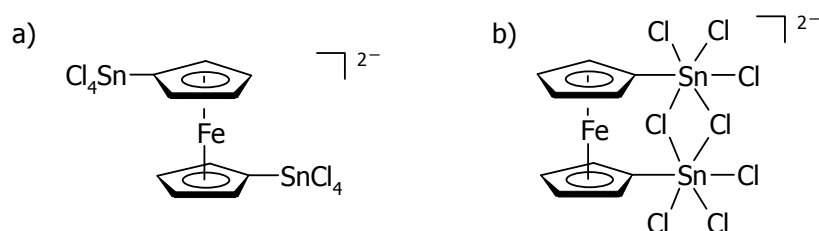


Abb. 41: Denkbare Strukturen des $[\text{22} \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}$ -Dianions.

Bei der Umsetzung von 22 mit zwei Äquivalenten ${}^n\text{Bu}_4\text{NCl}$ in Dichlormethan erhält man den entsprechenden 1:2-Komplex $[\text{22} \cdot 2 {}^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$ in Form gelbfarbener Kristalle. Der salzartige Komplex $[\text{22} \cdot 2 {}^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$ ist ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (\rightarrow Festkörperstruktur von $[\text{22} \cdot 2 {}^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$). Danach liegen in der Verbindung unverbrückte und fünffach koordinierte Zinnatome vor (Abb. 41a). Ein möglicher Chelat-Effekt wird wie im Falle von $[\text{22} \cdot 2 \text{THF}]$ und $[\text{22} \cdot \text{Dioxan}]$ nicht beobachtet.

Im Gegensatz dazu sollten 1:1-Komplexe von 22 mit einem Chlorid-Ion Strukturen mit Cl-verbrückten und fünffach koordinierten Zinnatomen ausbilden, die vergleichbar mit den Komplexstrukturen des *o*-Bis(halogenorganostannyl)benzols^[41] sind (siehe \rightarrow Bisheriger

Kenntnisstand, Spezielle Themen). Die Darstellung und Untersuchung derartiger perchlorstannylierter und intramolekular verbrückter Ferrocenverbindungen bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten. Dabei wäre zu prüfen, ob sich die elektrochemischen Eigenschaften der Ferrocen-Einheit für sensorische Anwendungen nutzen lassen. Es wäre denkbar, daß sich Ferrocene wie z.B. 22 als Anionen-Sensoren eignen, wenn sich ihr Redoxpotential in Abhängigkeit ihres Koordinationszustandes ändert.

Festkörperstruktur von $\{Fe[C_5H_4SnCl_4 \cdot (Py)]_2\}^{2-} \cdot 2 C_5H_5NH^+$ ($[22 \cdot 2 HCl \cdot 4 Py]$)

Der salzartige Komplex $\{Fe[C_5H_4SnCl_4 \cdot (Py)]_2\}^{2-} \cdot 2 C_5H_5NH^+$ $[22 \cdot 2 HCl \cdot 4 Py]$ kristallisiert aus Pyridin in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ in Form orangefarbener Nadeln. Der Komplex liegt in Form eines Salzes aus dem zweifachen Pyridin-Addukt des 1,1'-Bis-(tetrachlorstannyl)ferrocen-Dianions $[22 \cdot 2 Cl \cdot 2 Py]^{2-}$ und zwei N-Hydrogen-Pyridinium-Kationen $[C_5H_5NH]^+$ vor. Abbildung 42 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall, die kristallographische Numerierung der Molekül-atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

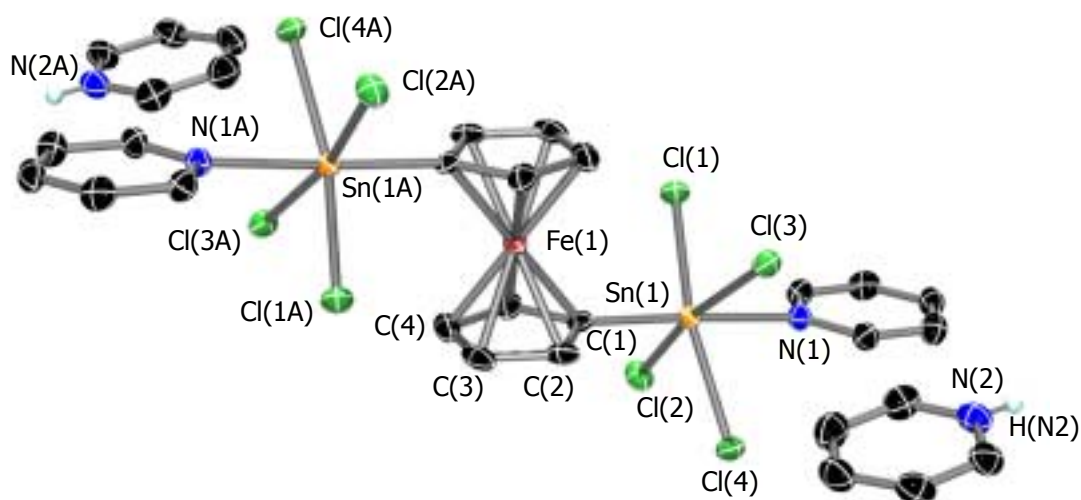


Abb. 42: Molekülstruktur von $[22 \cdot 2 HCl \cdot 4 Py]$ im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C 2.124(4), Sn-N 2.264(3), Sn-Cl(1) 2.4551(12), Sn-Cl(2) 2.4889(12), Sn-Cl(3) 2.4581(12), Sn-Cl(4) 2.5010(12), Fe-C 2.043-2.062, C(Fc)-C 1.396-1.426, N(2)-H 0.78(5); C(2)-C-Sn 126.3(3), C(5)-C-Sn 126.7(3), C-Sn-N 176.91(15), C-Sn-Cl(1) 97.46(11), C-Sn-Cl(2) 92.27(12), C-Sn-Cl(3) 97.73(12), C-Sn-Cl(4) 94.53(11), N-Sn-Cl(1) 83.57(10), N-Sn-Cl(2) 84.80(10), N-Sn-Cl(3) 85.14(10), N-Sn-Cl(4) 84.39(10), Cl(1)-Sn-Cl(2) 90.79(4), Cl(1)-Sn-Cl(3) 91.80(4), Cl(1)-Sn-Cl(4) 167.95(4), Cl(2)-Sn-Cl(3) 169.26(4), Cl(2)-Sn-Cl(4) 87.43(4), Cl(3)-Sn-Cl(4) 87.87(4).

Die Struktur der Ferrocen-Einheit läßt sich am besten als ein Addukt aus Verbindung 22, zwei Chlorid-Ionen und zwei Pyridin-Donoren beschreiben, wobei je ein Chlorid-Ion und je ein Pyridin-Donor unter Ausbildung einer verzerrt oktaedrischen Anordnung an die Zinnatome der Trichlorstannylgruppen koordinieren. Die Pyridin-Donoren stehen in *trans*-Position zum Ferrocenrest, während die vier Chloratome die verbleibenden Ecken des leicht verzerrten Oktaeders besetzen und damit nahezu in einer Ebene liegen. Die Winkel der *trans*-ständigen Liganden betragen 176.9 (C-Sn-N), 168.0 (Cl(1)-Sn-Cl(4)) und 169.3° (Cl(2)-Sn-Cl(3)). Die Sn-Cl-Abstände weichen nur geringfügig voneinander ab (2.46-2.50 Å), offenbar aufgrund einer paritätischen Verteilung der negativen Ladung auf die vier Chloratome. Die beiden Cp-Ringe der Ferrocen-Einheit sind ideal gestaffelt ($\alpha_a = 36^\circ$) und parallel ($\beta = 0^\circ$) angeordnet. Die Stannylgruppen nehmen dabei bezüglich des Eisen-zentrums gegenüberliegende Positionen ein, so daß der Sn-Centroid(Cp)-Centroid(Cp)-Sn-Torsionswinkel 180° beträgt. In einer dem Eisenzentrum abgewandten Orientierung bilden die Sn-C(1/1A)-Bindungen mit den entsprechenden Cp-Ebenen Winkel von $\gamma = 8^\circ$. Die centroide Cp-Cp-Achse der Ferrocen-Einheit und die Cl-Cl-Achsen des Oktaeders bilden einen Winkel von jeweils etwa 45°; die Cp-Ringe und die koordinierenden Pyridin-Moleküle liegen annähernd in einer Ebene.

Die Sn-Cl-Bindungen sind erwartungsgemäß deutlich länger als jene im 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 (2.30 Å) und teilweise sogar länger als im Pyridin-Addukt [23 · 2 Py] (2.44-2.48 Å). Grund für die Bindungsverlängerungen ist die durch das Chlorid-Ion eingebrachte negative Ladung und die Donorstärke des koordinierenden Pyridin-Moleküls. Der Sn-C(Fc)-Abstand ist mit 2.124(4) Å zwar signifikant größer als die entsprechenden Abstände in 22 (2.06 Å), [22 · 2 THF] (2.09 Å) und [22 · Dioxan] (2.08/2.09 Å), aber kürzer als in den Pyridin- und Pyrazin-Addukten [23 · 2 Py] (2.134 Å) und [22 · 2 Pyz · 2 Dioxan] (2.137 Å). Dies läßt sich auf den stärkeren *trans*-Einfluß des Chlor-Liganden in [23 · 2 Py] und [22 · 2 Pyz · 2 Dioxan] zurückführen. Der Sn-N-Abstand beträgt 2.264(3) Å und ist ähnlich zu dem in [23 · 2 Py] (ca. 2.27 Å). Der mittlere Fe-C(Cp)-Abstand beträgt 2.05 Å und ist vergleichbar mit dem der vorher beschriebenen Verbindungen.

π -Wechselwirkungen zwischen den Pyridin-Donoren wie sie im Falle des im Festkörper vorliegenden Komplexes $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$ beobachtet werden, liegen hier nicht vor. Die Lage der Pyridinium-Kationen im Kristall spricht jedoch für eine schwache π -Wechselwirkung zwischen einem Pyridinium-Kation und einem Pyridin-Donor. Abbildung 43 zeigt die Anordnung der beiden Moleküle im Kristall sowie ausgewählte Abstände.

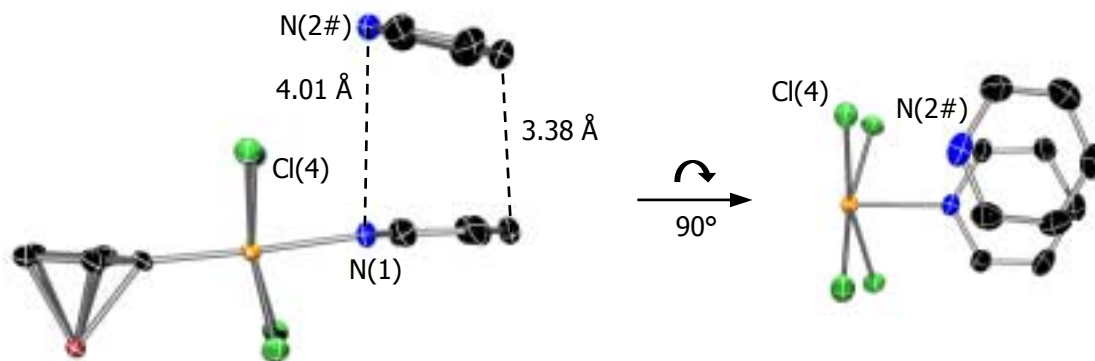


Abb. 43: Anordnung der Pyridinium-Kationen und Pyridin-Donoren von $[22 \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ im Kristall.

Der C-C-Abstand der jeweils *para*-ständigen Kohlenstoffatome des Pyridinium-Kations und des Pyridin-Donors beträgt 3.38 \AA und ist im Vergleich zu anderen π -wechselwirkenden Pyridin-Molekülen relativ kurz;^[55] der N(1)-N(2#)-Abstand beträgt 4.01 \AA . Die nicht-parallel angeordnete Anordnung der beiden Sechsringe ist dabei entweder auf die positive Ladung des zum Pyridinium-Kation gehörenden N-Atoms oder auf sterische Zwänge (Abstand des N(2#)-gebundenen H-Atoms zum Cl(4)-Atom: 3.04 \AA) zurückzuführen.

Festkörperstruktur von $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_4]_2^{2-} \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{N}^+\}$ ($[22 \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$)

Der salzartige Komplex $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_4]_2^{2-} \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{N}^+\}$ $[22 \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$ kristallisiert aus Dichlormethan in der triklinen Raumgruppe $P-1$ in Form orangefarbener Kristalle. In der Kristallstruktur werden sowohl zwei kristallographisch unabhängige Ferrocen-Dianionen $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(1)}$ und $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(2)}$ als auch zwei Ammonium-Kationen $[^n\text{Bu}_4\text{N}]^+_{\text{K}(1)}$ und $[^n\text{Bu}_4\text{N}]^+_{\text{K}(2)}$ mit jeweils ähnlicher Geometrie vorgefunden. Abbildung 44 zeigt die kristallographisch unterscheidbaren Kationen und Dianionen von $[22 \cdot 2 \text{ }^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$, die kristallographische Numerierung der Molekül-atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel (siehe auch Abbildung 45).

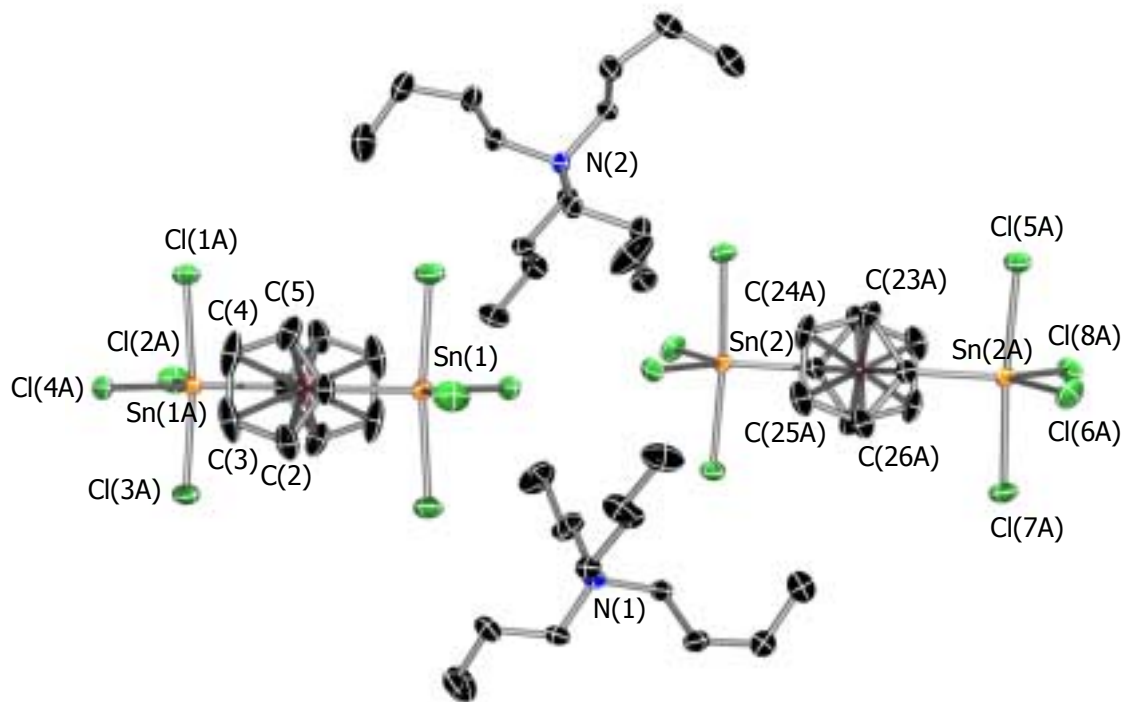


Abb. 44: Festkörperstruktur von $[22 \cdot 2 \text{ } ^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(1)}$: Sn(1)-C 2.110(5), Sn-Cl(1) 2.4906(16), Sn-Cl(2) 2.3592(16), Sn-Cl(3) 2.4545(16), Sn-Cl(4) 2.3645(15), Fe(1)-C 2.041-2.060, C(Fc1)-C 1.411-1.434; C(2)-C-Sn 126.5(4), C(5)-C-Sn 125.1(4), C-Sn-Cl(1) 92.64(16), C-Sn-Cl(2) 117.96(14), C-Sn-Cl(3) 93.55(16), C-Sn-Cl(4) 128.52(13), Cl(1)-Sn-Cl(2) 89.95(6), Cl(1)-Sn-Cl(3) 173.24(5), Cl(1)-Sn-Cl(4) 86.32(5), Cl(2)-Sn-Cl(3) 89.53(6), Cl(2)-Sn-Cl(4) 113.51(6), Cl(3)-Sn-Cl(4) 87.71(6); von $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(2)}$: Sn(2)-C 2.102(5), Sn-Cl(5) 2.4677(16), Sn-Cl(6) 2.3596(14), Sn-Cl(7) 2.4883(16), Sn-Cl(8) 2.3579(15), Fe(2)-C 2.045-2.065, C(Fc2)-C 1.414-1.441; C(23)-C-Sn 125.8(4), C(26)-C-Sn 126.8(4), C-Sn-Cl(5) 92.37(14), C-Sn-Cl(6) 122.29(13), C-Sn-Cl(7) 92.36(14), C-Sn-Cl(8) 127.48(13), Cl(5)-Sn-Cl(6) 89.20(6), Cl(5)-Sn-Cl(7) 175.18(5), Cl(5)-Sn-Cl(8) 88.68(5), Cl(6)-Sn-Cl(7) 89.06(5), Cl(6)-Sn-Cl(8) 110.23(5), Cl(7)-Sn-Cl(8) 87.70(5).

Die Cp-Ringe der Ferrocen-Einheit sind sowohl in $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(1)}$ als auch in $[22 \cdot 2 \text{ Cl}]^{2-}_{\text{A}(2)}$ ideal gestaffelt ($\alpha_a = 36^\circ$) und parallel zueinander ($\beta = 0^\circ$) angeordnet. Die Stannylgruppen nehmen dabei bezüglich des Eisenzentrums gegenüberliegende Positionen ein, so daß die Sn-Centroid(Cp)-Centroid(Cp)-Sn-Torsionswinkel 180° betragen. Alle Stannylgruppen sind aus den entsprechenden Cp-Ebenen um jeweils $\gamma = -7^\circ$ in Richtung des Eisenzentrums abgewinkelt. Die mittlere Fe-C(Cp)-Bindungslänge beträgt 2.05 Å. Der anionische Teil des Komplexes entspricht einem zweifachen Chlorid-Ionen-Addukt von 22,

wobei je ein Chlorid-Ion unter Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Anordnung an die Zinnatome koordiniert. Der Ferrocenyl-Rest sowie zwei Chloratome besetzen die äquatorialen Positionen während die axialen Positionen von den verbleibenden Chloratomen eingenommen werden. Wie in den bisher beschriebenen Komplexen mit trigonal-bipyramidaler Umgebung an den Zinnatome erfolgt die Besetzung der Positionen hier ebenfalls gemäß der Bent'schen Regel mit den elektronegativsten Liganden in axialer Position. Die Äquatorialebenen beider trigonaler Bipyramiden stehen nahezu senkrecht zu den Ebenen der Cp-Ringe. Die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen beträgt sowohl für $[22 \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}_{A(1)}$ als auch für $[22 \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}_{A(2)}$ ideale 360° . Der Winkel der axialen Bindungen weicht mit $173.24(5)^\circ$ ($[22 \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}_{A(1)}$) bzw. $175.18(5)^\circ$ ($[22 \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}_{A(2)}$) nur geringfügig vom idealen Wert (180°) einer trigonalen Bipyramide ab. Entsprechend der in trigonal-bipyramidalen Komplexen geltenden Regel sind die äquatorialen Sn-Cl(2/4/6/8)-Bindungen kürzer (gemittelt: 2.36 \AA) als die axialen Sn-Cl(1/3/5/7)-Bindungen (gemittelt: 2.48 \AA). Verglichen mit den bisher beschriebenen Komplexen $[22 \cdot 2 \text{THF}]$ und $[22 \cdot \text{Dioxan}]$ mit fünffach koordiniertem Zinn sind die jeweiligen äquatorialen und axialen Sn-Cl-Bindungen in $[22 \cdot 2 \text{Cl}]^{2-}$ länger. Grund für die Bindungsverlängerungen ist die durch das Chlorid-Ion eingebrachte negative Ladung, wie bereits bei $[22 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]$ erläutert. Die Sn-C(Fc)-Bindungen sind mit 2.11 \AA (gemittelt) ebenfalls etwas länger als die entsprechenden Bindungen in $[22 \cdot 2 \text{THF}]$ und $[22 \cdot \text{Dioxan}]$ (ca. 2.09 \AA).

Abbildung 45 zeigt eine seitliche Ansicht der Ferrocen-Dianionen sowie deren relative Lage zueinander im Kristall.

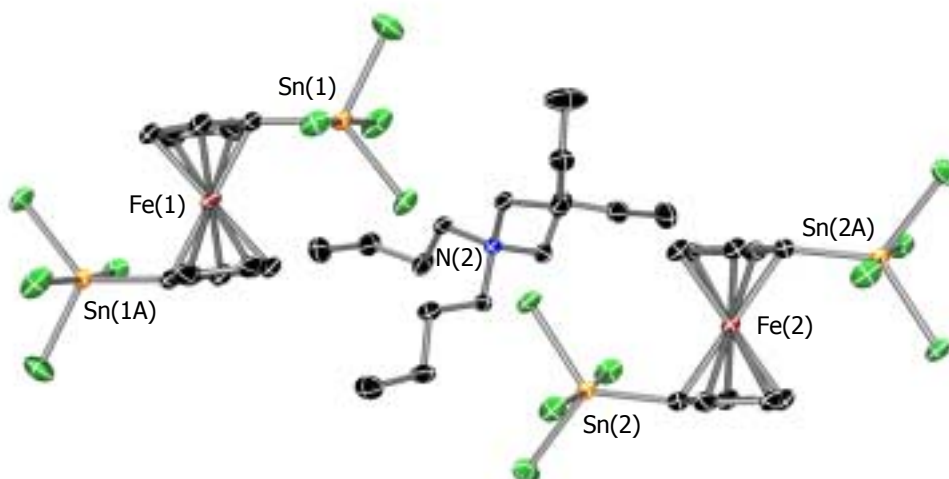


Abb. 45: Festkörperstruktur von $[22 \cdot 2 \text{ } ^n\text{Bu}_4\text{NCl}]$ (seitliche Ansicht).

Komplexe I-III: Vergleich der Abstände und Winkel

Abbildung 46 zeigt die Sn-X-Abstände (X= C, Cl, O, N) von 22 und den in \rightarrow Komplexe I/II/III beschriebenen Donor/Akzeptor-Komplexen von 22 sowie die Anordnung der Liganden um das jeweilige Zinnzentrum (22: tetraedrisch).

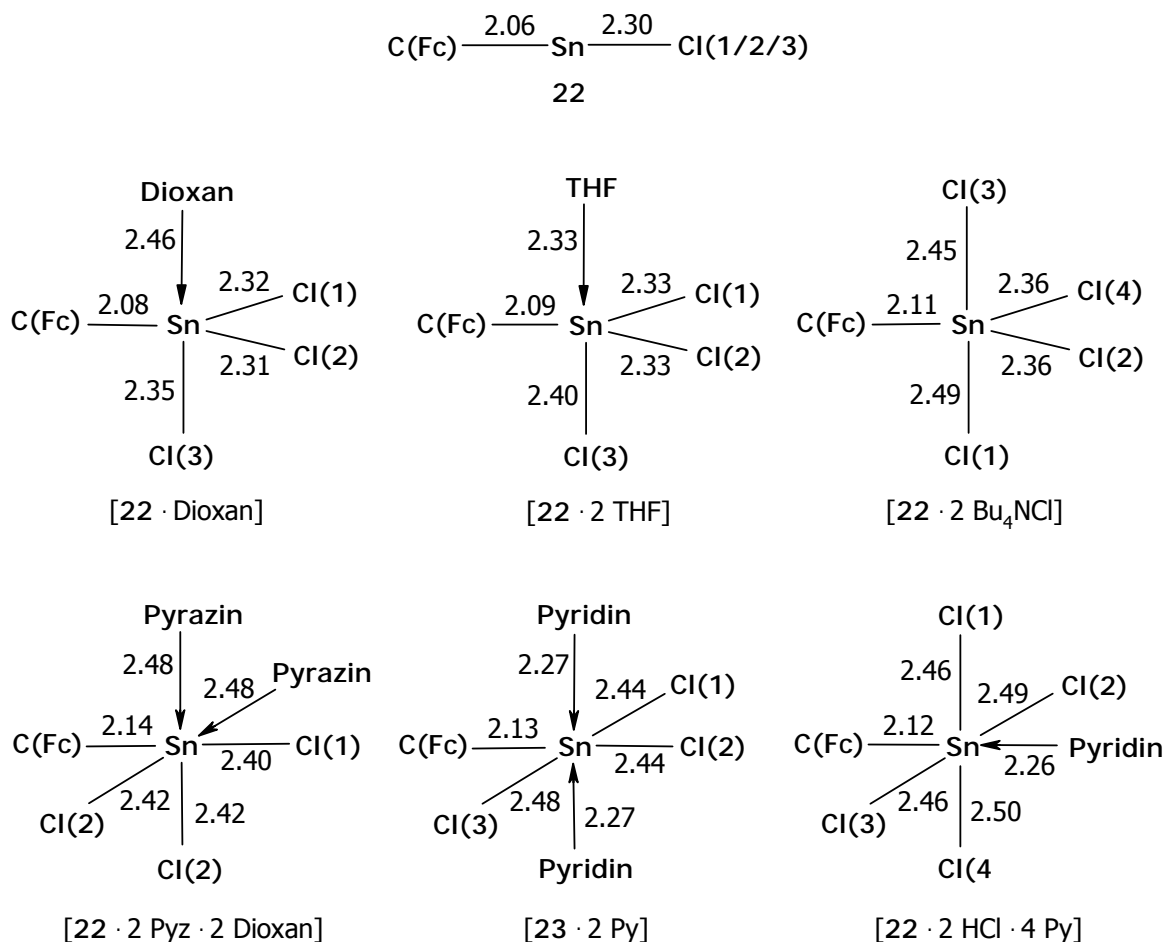


Abb. 46: Abstände [\AA] in 22 und in Donor/Akzeptor-Komplexen von 22 (bzw. 23).

Beim Vergleich der Abstände erkennt man, daß die Sn-Cl- und Sn-C(Fc)-Bindungslängen sowohl von der Anzahl und der Art der koordinierenden Donor-Moleküle als auch von der relativen Anordnung im Komplex abhängig sind. Allgemein gilt, daß bei steigender Koordinationszahl und stärker koordinierenden Donoren die Sn-Cl- und Sn-C(Fc)-Abstände zunehmen, wobei der Effekt bei den Sn-Cl-Abständen ausgeprägter ist. So unterscheiden sich die kürzeste und die längste Sn-Cl-Bindung der in Abbildung 46 gezeigten Komplexe um 0.20 \AA ($[22 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]/22$), während die entsprechende Differenz bei den Sn-C(Fc)-Bindungen nur 0.08 \AA ($[22 \cdot 2 \text{Pyz} \cdot 2 \text{Dioxan}]/22$) beträgt.

In den Komplexen mit trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen [22 ·Dioxan], [22 ·2 THF] und [22 ·2 Bu₄NCl] sind die axialen Sn-Cl-Bindungen aufgrund des *trans*-Effekts länger als die äquatorialen. Das Ausmaß der Bindungsverlängerungen wird durch die σ -Donorstärke (*trans*-Einfluß) der in axialen Positionen angeordneten Donoren bestimmt.^[59] Bei den hier beschriebenen Komplexen nimmt die σ -Donorstärke der koordinierenden Donoren in der Reihenfolge Dioxan < THF < Cl⁻ zu, so daß der jeweils *trans*-ständige Sn-Cl-Abstand größer wird ([22 ·Dioxan]: 2.36 (gemittelt), [22 ·2 THF]: 2.40, [22 ·2 Bu₄NCl]: 2.48 Å (gemittelt)). Der Einfluß des Donors erstreckt sich in gleicher Weise, jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß, auch auf die äquatorialen Bindungen. Darüber hinaus nähert sich mit steigender σ -Donorstärke des koordinierenden Liganden die Winkelsumme der äquatorialen Bindungen dem idealen Wert in einer trigonalen Bipyramide an ([22 ·Dioxan]: 354°, [22 ·2 THF]: 357°, [22 ·2 Bu₄NCl]: 360°).

In den Komplexen mit oktaedrisch koordinierten Zinnatomen [22 ·2 Pyz ·2 Dioxan], [23 ·2 Py] und [22 ·2 HCl ·4 Py], in denen nicht zwischen axialen und äquatorialen Bindungen unterschieden wird, sind aufgrund der größeren Anzahl an Liganden und der gegenseitigen *trans*-Effekte alle Sn-Cl- und Sn-C(Fc)-Bindungen länger als in den Komplexen mit trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen (Ausnahme: *trans*-ständige Sn-Cl-Bindungen in [22 ·2 Bu₄NCl]). Auch hier wird das Ausmaß der Bindungsverlängerungen vor allem von der σ -Donorstärke des jeweils *trans*-ständigen Liganden beeinflusst. So sind die Sn-Cl-Bindungen in [22 ·2 Pyz ·2 Dioxan] aufgrund der schwachen Pyrazin-Donoren im Vergleich zu den Sn-Cl-Bindungen der anderen oktaedrischen Komplexe relativ kurz (2.42 Å), während die Sn-C(Fc)-Bindung aufgrund des *trans*-ständigen Chlor-Liganden relativ lang ist (2.14 Å). Die längsten Sn-Cl-Bindungen werden in [22 ·2 HCl ·4 Py] gefunden (gemittelt: 2.48 Å), da hier die vergleichsweise starken σ -Donoren Chlor alle zueinander *trans*-ständig sind. Der daraus resultierende Effekt wird durch die auf die Chloratome verteilte negative Ladung noch verstärkt. Gleichzeitig weist [22 ·2 HCl ·4 Py] die kürzeste Sn-C(Fc)-Bindung auf, da der *trans*-ständige Pyridin-Ligand offensichtlich ein schwächerer σ -Donor ist als die Chlor-Liganden der anderen oktaedrischen Komplexe.

Zur Hydrolyse von Organotrihalogenstannanen

Im Gegensatz zu den Tri- und Diorganylhalogenstannanen, bei denen die im Verlauf der Hydrolyse gebildeten Reaktionsprodukte strukturell weitgehend abgesichert sind, ist über die Hydrolyse und Kondensation von Organotrihalogenstannanen sowie über die Stöchiometrie und Struktur der dabei gebildeten Primär- und Folgeprodukte nur sehr wenig bekannt (vgl. →*Bisheriger Kenntnisstand*). In diesem Kapitel werden zwei neue Verbindungen, $(\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})\cdot(\text{Py})]_2)$ **30** und $([\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})_2\text{O}\cdot(\text{Py})]_2)$ **31** (Abb. 47), vorgestellt, die wichtige Zwischenstufen bei der vollständigen Hydrolyse von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** sind. Die Verbindungen sind vor allem aufgrund ihrer ungewöhnlichen und im Falle von **31** neuartigen Struktur von Interesse. **31** ist der erste Vertreter eines neuen Strukturtyps in der Chemie von Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen.

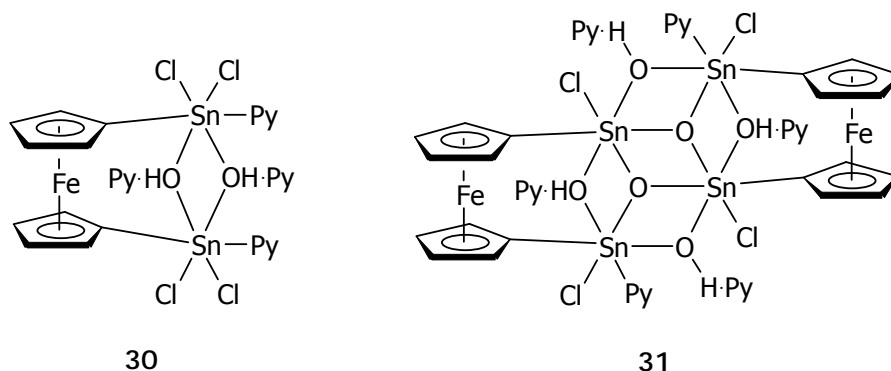


Abb. 47: $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})\cdot(\text{Py})]_2$ **30** und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})_2\text{O}\cdot(\text{Py})]_2$ **31**

Bildung und Struktur von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})\cdot(\text{Py})]_2$ **30**

Verbindung **30** ist bei Versuchen zur Kristallisation von $[\text{22} \cdot 4 \text{ Py}]$ (→*Komplexe I: Einfache Donor/Akzeptor-Komplexe*) in Form orangefarbener Kristalle erhalten worden und kann beschrieben werden als ein Pyridin-stabilisiertes intramolekulares Dimer des Primärproduktes der Hydrolyse von **22** (Abb. 48a). Über die Abfolge der einzelnen Teilschritte, die zur Bildung von **30** führen, kann nur spekuliert werden. So ist denkbar, daß in Pyridin-Lösung die in Abbildung 48b gezeigte unverbrückte und durch zwei zusätzliche Pyridin-Donoren abgesättigte Dihydroxy-Verbindung gebildet wird und sich die beiden Hydroxylgruppen erst im Festkörper unter Verdrängung zweier Pyridin-Donoren in verbrückender Position anordnen. Möglich wäre jedoch auch, daß sich bereits vor der Hydrolyse der

zweiten Cl_3Sn -Gruppe eine intramolekulare OH-Brücke in der monohydroxylierten Verbindung ausbildet (Abb. 48c).

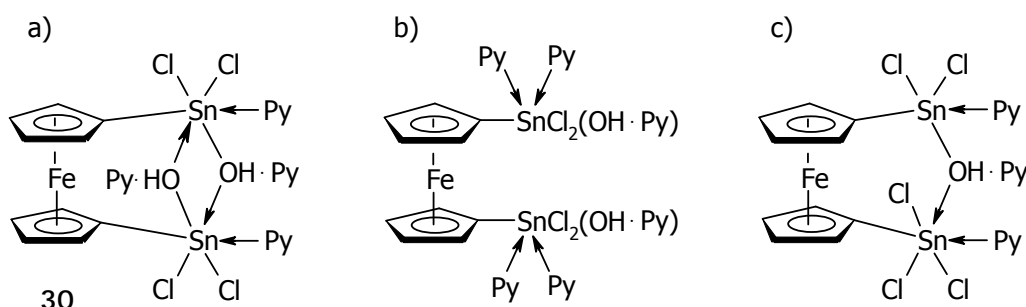


Abb. 48: a) 30 entspricht dem intramolekularen Dimer eines monohydroxylierten Organohalogenstannans; b) mögliche Struktur von 30 in Pyridin-Lösung; c) mögliches Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von 22.

Verbindung 30 kann aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur in erwärmter Pyridin- d_5 - oder DMSO- d_6 -Lösung NMR-spektroskopisch vermessen werden. Der Rest- H_2O -Gehalt dieser Solventien führt jedoch zu weiteren Hydrolysereaktionen und somit zu weitgehend unbrauchbaren NMR-Spektren. Das ^1H -NMR-Spektrum (in DMSO- d_6) zeigt OH-Protonen und ein Ferrocen-1,1'-diyl/Pyridin-Verhältnis von ca. 1:4; die Signale sind jedoch verbreitert und scheinen im Ferrocen-Bereich (4-5 ppm) aus mehreren überlagerten Signalen zu bestehen. Auch in den ^{119}Sn -NMR-Spektren werden Signale von mehreren Zinn-Species gefunden. In der Literatur wird teilweise von ähnlichen Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der Hydrolyse- und Kondensationsprodukte von Organohalogenstannanen berichtet.^[29,36] 30 ist durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})\cdot(\text{Py})]_2$ 30 kristallisiert aus Pyridin in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ in Form orangefarbener Nadeln. Abbildung 49 zeigt die Molekülstruktur im Kristall, die kristallographische Numerierung der Molekülatome sowie ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexverbindung. Ein fünftes, fehlgeordnetes Pyridin-Molekül ist nicht gezeigt.

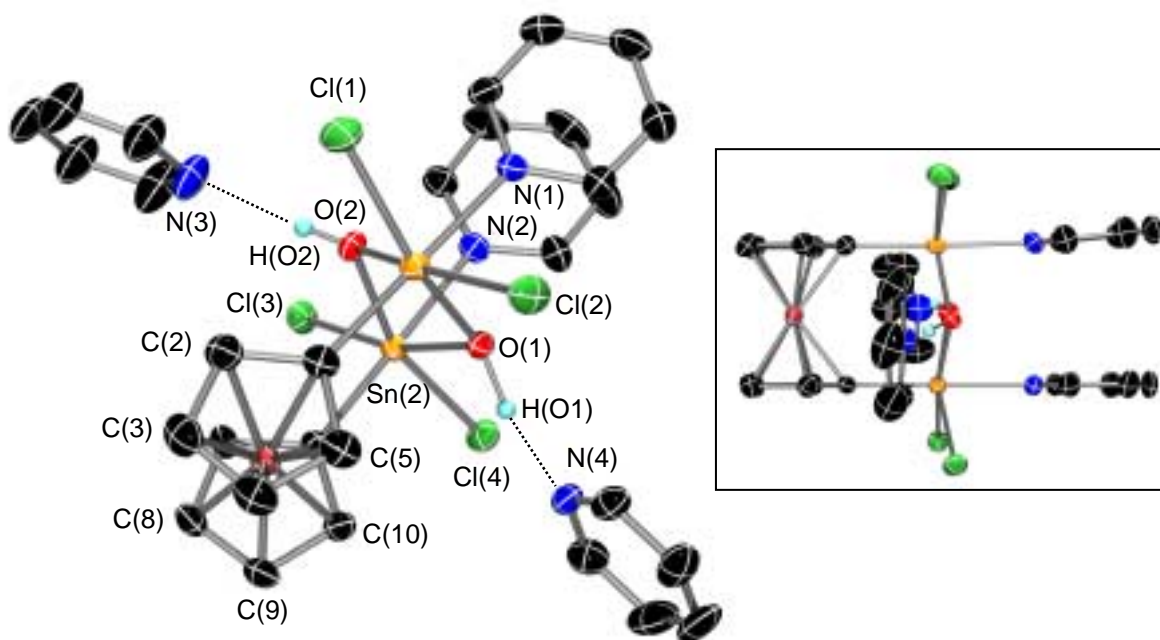


Abb. 49: Molekülstruktur von 30 im Kristall; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn(1)-C 2.124(4), Sn(2)-C 2.133(4), Sn(1)-O(1) 2.126(3), Sn(1)-O(2) 2.113(3), Sn(2)-O(1) 2.103(3), Sn(2)-O(2) 2.111(3), Sn(1)-Cl(1) 2.4451(13), Sn(1)-Cl(2) 2.4376(14), Sn(2)-Cl(3) 2.4245(13), Sn(2)-Cl(4) 2.4553(13), Sn(1)-N(1) 2.267(4), Sn(2)-N(2) 2.269(3), Fe-C 2.036-2.068, C(Fc)-C 1.409-1.445, O(1)-H(O1) 1.08(8), H(O1)-N(4) 1.70, O(2)-H(O2) 0.83(7), H(O2)-N(3) 1.99; C(2)-C-Sn 126.3(3), C(5)-C-Sn 127.3(3), C(7)-C-Sn 123.9(3), C(10)-C-Sn 128.2(3), C(1)-Sn-N 178.38(15), Cl(1)-Sn-O(1) 161.02(9), Cl(2)-Sn-O(2) 164.81(9), C(6)-Sn-N 179.38(14), Cl(3)-Sn-O(1) 166.35(8), Cl(4)-Sn-O(2) 160.87(9), Sn-O(1)-Sn 103.25(12), Sn-O(2)-Sn 103.43(13).

Die Cp-Ringe der Ferrocen-Einheit sind durch zwei die Sn(1)- und Sn(2)-Atome verbrückende OH-Gruppen ferrocenophanartig miteinander verknüpft. Die linearen Cp-Centroid-C-Sn-Einheiten ($\gamma = 0^\circ$) sind parallel ($\beta = 0^\circ$) und nahezu deckungsgleich ($\alpha_a = 2^\circ$) zueinander angeordnet. Als Folge davon verläuft die Sn(1)-Sn(2)-Achse parallel zur centroiden Cp-Cp-Achse. Der durch die verbrückenden OH-Gruppen gebildete und in der Strukturchemie von Zinn-Sauerstoff-Verbindungen typische Sn₂O₂-Vierring (vgl. *→Bisheriger Kenntnisstand*) bildet zusammen mit den vier Chloratomen eine annähernd planare Struktur-Einheit, welche über C-Sn-Bindungen mit der Ferrocen-Einheit verknüpft ist. Die oktaedrische Geometrie an den Zinnatomen wird durch zwei koordinierende, zueinander fast parallel ($\beta_{\text{Py}/\text{Py}} = 7^\circ$) und zu den Cp-Ringen der Ferrocen-Einheit coplanar angeordnete Pyridin-Moleküle vervollständigt. Zwei weitere Pyridin-Moleküle sind über

Wasserstoffbrückenbindungen an die beiden verbrückenden OH-Gruppen gebunden; die O-N(Py)-Abstände betragen 2.77 bzw. 2.79 Å.^[59] Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Positionen der H-Atome in den beiden O-H-N-Einheiten; während der O(2)-H(O2)-Abstand 0.83(7) Å beträgt, ist der O(1)-H(O1)-Abstand mit 1.08(8) Å deutlich länger. Die an die OH-Gruppen koordinierenden Pyridin-Moleküle sind annähernd coplanar zu der durch die Cl₂Sn(OH)₂SnCl₂-Einheit aufgespannten Ebene angeordnet; die Abwinkelung in Richtung der Ferrocen-Einheit beträgt ca. 10° bzw. 18°. Die Abwinkelungen sind vermutlich entweder auf Kristallpackungseffekte oder den Hybridisierungszustand der O-Atome zurückzuführen. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung wird offenbar durch π-Wechselwirkungen zwischen paarweise parallel angeordneten N(3)-Pyridin-Molekülen zweier Komplexe verursacht (Py-Py-Ebenen-Abstand: 3.94 Å; Abb. 50) und vermutlich durch zusätzliche intermolekulare Cl··H-Wechselwirkungen verstärkt.

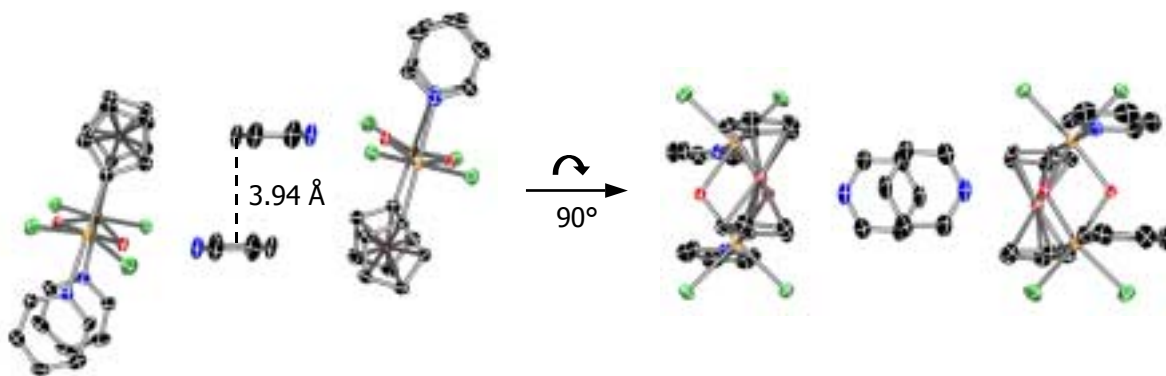


Abb. 50: Anordnung zweier Komplexe 30 im Kristall und Py-Py-Ebenen-Abstand.

Bemerkenswert am Komplex 30 ist, daß er im Festkörper in Form monomerer Einheiten und nicht als supramolekulares Koordinationspolymer vorliegt. Entscheidend für dieses Phänomen dürfte die Tatsache sein, daß der Cp-Cp-Abstand in Ferrocen und der Sn-Sn-Abstand im unverzerrten Sn₂O₂-Vierring übereinstimmend ~3.3 Å beträgt. Erst diese Übereinstimmung ermöglicht eine spannungsfreie intramolekulare Verbrückung durch die OH-Gruppen unter Wahrung einer oktaedrischen Geometrie an den Zinnatomen. Daß die Verbrückung nicht trotzdem intermolekular erfolgt, ist vermutlich auf einen intramolekularen Chelat-Effekt und die Nähe der beteiligten Atome zurückzuführen.

Bildung und Struktur von $[Fe(C_5H_4)_2Sn_2Cl_2(OH\cdot Py)_2O\cdot(Py)]_2$ 31

Der Komplex 31 wurde einmalig bei der Umsetzung von 22 mit NaO^tBu in Pyridin erhalten (siehe →*Versuche zur Synthese Sauerstoff-verbrückter 1,1'-Disstannylferrocene*). Zum Verständnis der Struktur und der Bindungsverhältnisse zeigt Abbildung 51 zwei Vorschläge zur Anordnung von kovalenten und koordinativen Sn-O-Bindungen. Demnach kann die Struktur der Verbindung als ein durch Pyridin-Donoren abgesättigtes Dimer eines intramolekularen Kondensationsproduktes eines Hydrolyseproduktes von 22 beschrieben werden (Abb. 51a). Ordnet man die kovalenten und koordinativen Bindungen anders an (Abb. 51b), so erscheint der Komplex als ein intermolekulares Kondensationsprodukt. Da jedoch die einzelnen Sauerstoffatome nahezu symmetrisch zwischen den Zinnatomen lokalisiert sind, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, werden die Bindungsverhältnisse besser durch Mehrzentren-Bindungen beschrieben.

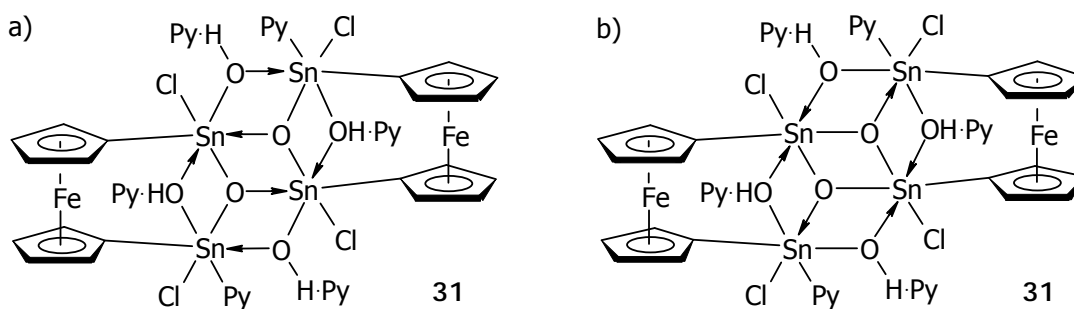


Abb. 51: 31 formal als a) Dimer, b) intermolekulares Kondensationsprodukt.

Über den zur Bildung von 31 führenden Reaktionsablauf können nur Vermutungen angestellt werden. Abbildung 52 zeigt einen hypothetischen Reaktionsverlauf, der aufgrund der gesicherten Struktur der Zwischenverbindung $Fe[C_5H_4SnCl_2(OH\cdot Py)\cdot(Py)]_2$ 30 (siehe oben) nicht unwahrscheinlich ist und darüber hinaus zum Verständnis der komplexen Struktur von 31 beiträgt. Demnach bildet sich bei der Hydrolyse der $Cl_2(OH)Sn$ -Gruppen von 30, dem primären Hydrolyseprodukt von 22, die durch Pyridin-Moleküle abgesättigte hypothetische Verbindung 32. Jeweils eine Hydroxylgruppe der beiden $Cl(OH)_2Sn$ -Gruppen dieser Verbindung sollte wie in 30 intramolekular verbrückend angeordnet sein. Im nächsten Schritt bildet sich durch Kondensation zweier Moleküle 32 unter Freisetzung von zwei Molekülen H_2O sowie von zwei Pyridin-Molekülen die Verbindung 31. Das Produkt der Reaktion entspricht formal der in Abbildung 51b gezeigten "Version" des Komplexes 31.

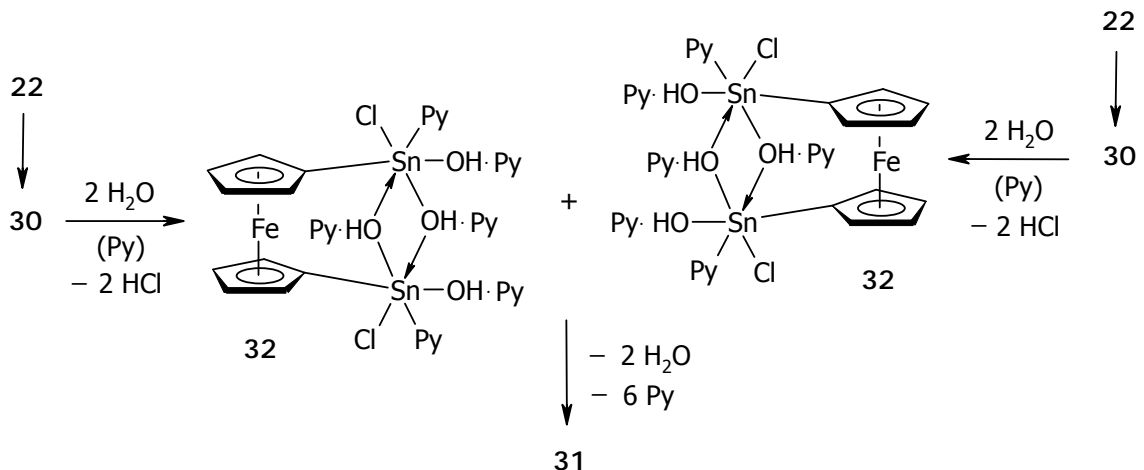


Abb. 52: Verbindung 31 läßt sich formal aus zwei Molekülen 30 bilden; 32 ist eine hypothetische Zwischenverbindung.

Für das Verständnis der Struktur von 31 ist wichtig, daß jedes der an der Kondensation beteiligten Moleküle von 32 mit zwei OH-Gruppen an der Reaktion beteiligt ist, wobei eine davon aus einer verbrückenden und die andere aus einer terminalen Position stammt. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der tatsächliche Bildungsmechanismus von 31 auch ein anderer sein kann. So könnte beispielsweise vor der partiellen Hydrolyse aller Cl_3Sn -Gruppen von 22 die Kondensation zweier Ferrocen-Einheiten stattgefunden haben. Unabhängig vom Reaktionsmechanismus läßt sich für die Bildung von 31, ausgehend von 22, die in Abbildung 53 gezeigte Reaktionsgleichung aufstellen.

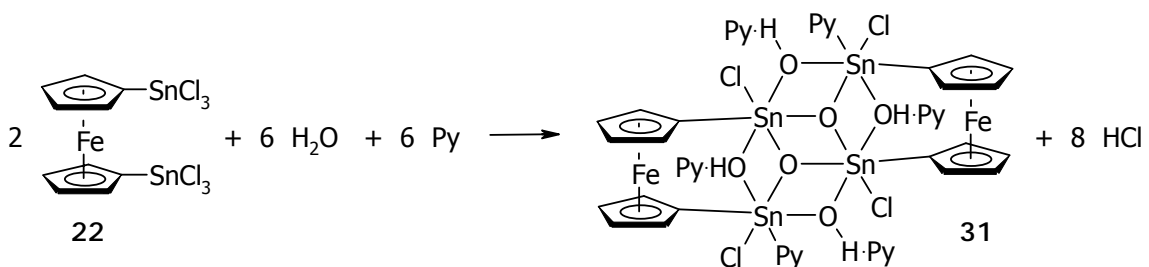


Abb. 53: Reaktionsgleichung der Bildung von 31.

Im Hinblick auf eine systematische Einordnung in bekannte Stoffklassen könnte von Interesse sein, daß der Komplex 31 als ein Stannasesquioxan (analog zu den bekannteren Silasesquioxanen $\text{RSiO}_{1.5}$) aufgefasst werden kann. Deutlich wird diese Beziehung, wenn man die Formel von 31, $[\text{R}'_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})_2\text{O}\cdot(\text{Py})_2]$ ($\text{R}' = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_{0.5}$), umstellt und als $[\text{R}'\text{SnO}_{1.5} \cdot \text{HCl} \cdot 1.5 \text{Py}]_4$ schreibt.

Der Komplex **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form orangefarbener Kristalle. Abbildung 54 zeigt die Molekülstruktur im Kristall, die kristallographische Numerierung der Atome sowie Abstände und Winkel des Komplexes; zur besseren Übersicht zeigen zwei weitere Ansichten den Komplex ohne Pyridin-Moleküle und OH-Protonen.

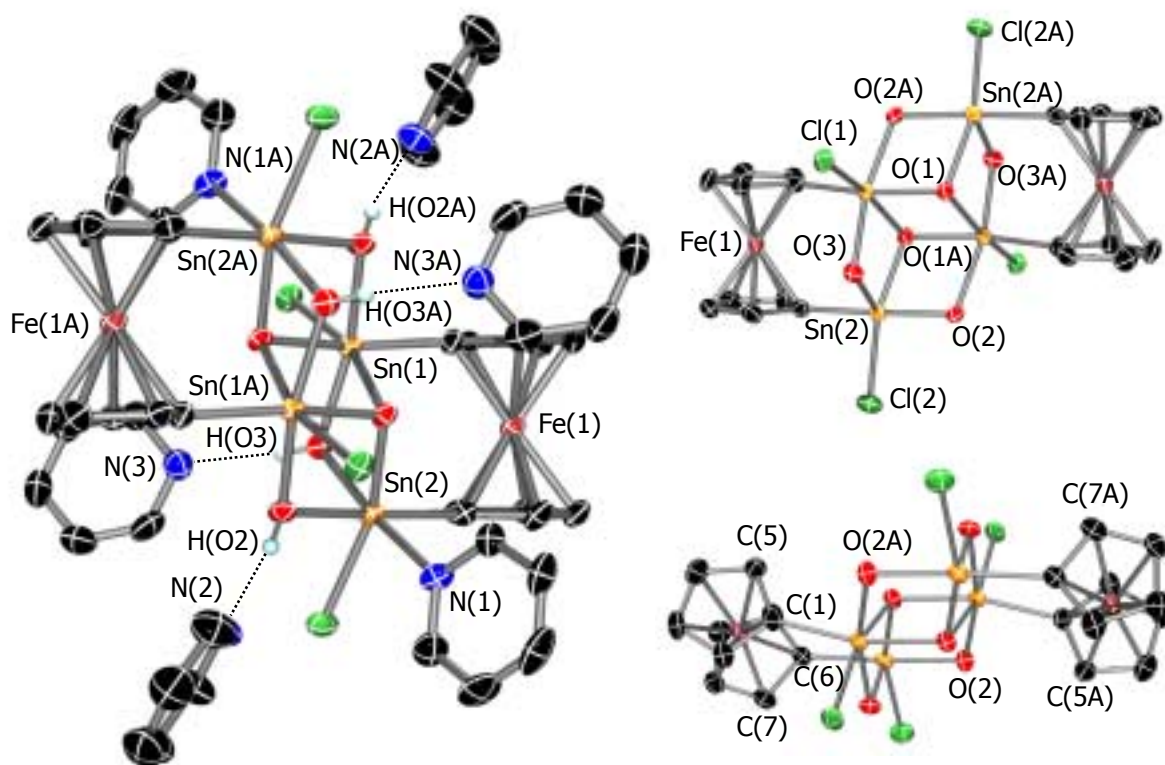


Abb. 54: Molekülstruktur von **31** im Kristall (rechts: Pyridin und H-Atome nicht gezeigt); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn(1)-C 2.119(7), Sn(2)-C 2.129(7), Sn(1)-O(1) 2.072(4), Sn(1)-O(1A) 2.156(4), Sn(1)-O(2A) 2.122(5), Sn(1)-O(3) 2.110(5), Sn(2)-O(2) 2.054(5), Sn(2)-O(1A) 2.101(4), Sn(2)-O(3) 2.094(5), Sn(1)-Cl 2.4667(19), Sn(2)-Cl 2.440(2), Sn(2)-N(1) 2.301(6), Fe-C 2.035-2.065, C(Fc)-C 1.410-1.447, O(2)-H(O2) 0.76(8), O(3)-H(O3) 0.71(7), N(2)-H(O2) 1.96, N(3)-H(O3) 2.00; C(2)-C-Sn 127.1(5), C(5)-C-Sn 126.5(5), C(7)-C-Sn 122.6(5), C(10)-C-Sn 130.8(5), C(1)-Sn-O(1) 165.7(18), Cl(1)-Sn-O(1A) 163.93(13), O(2A)-Sn-O(3) 167.10(19), C(6)-Sn-O(2) 177.2(2), Cl(2)-Sn-O(1A) 162.36(13), N(1)-Sn-O(3) 171.08(19), Sn(1)-O(3)-Sn(2) 100.3(2), Sn(1)-O(1A)-Sn(2) 98.61(18), Sn(1)-O(1)-Sn(1A) 101.05(18), Sn(1)-O(2A)-Sn(2A) 104.0(2), Sn(1)-O(1)-Sn(2A) 104.11(19), O(2)-H(O2)-N(2) 170.2, O(3)-H(O3)-N(3) 172.8.

Der Komplex **31** ist aus einer zentralen $\text{Sn}_4\text{O}_2(\text{OH})_4$ -Struktureinheit und zwei jeweils zwei Zinnzentren verbrückenden Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten aufgebaut. Chlor-Liganden und Pyridin-Donoren vervollständigen die Komplexstruktur. Die $\text{Sn}_4\text{O}_2(\text{OH})_4$ -Einheit besteht aus

fünf miteinander verknüpften Sn_2O_2 -Vierringen, die einen aus zwei Würfeln zusammengesetzten Käfig, dem zwei gegenüberliegende Ecken entfernt wurden, bilden. In dieser Struktur verknüpfen die Hydroxygruppen jeweils zwei und die Oxogruppen jeweils drei Zinnatome. Daraus folgt, daß die OH-Gruppen Positionen besetzen, die jeweils nur einem Sn_2O_2 -Vierring zugerechnet werden können, während die beiden Oxo-Gruppen jeweils drei Sn_2O_2 -Vierringen zugerechnet werden können. Die Sn(2/2A)-Atome sind jeweils zwei, die Sn(1/1A)-Atome jeweils drei Sn_2O_2 -Vierringen zuzuordnen. Die oktaedrische Geometrie an den Zinnatomen wird durch jeweils ein kovalent gebundenes Chloratom und an den Sn(2/2A)-Atomen zusätzlich durch je ein koordinierendes Pyridin-Molekül vervollständigt. Die linearen Centroid(Cp)-C-Sn-Einheiten ($\gamma=0^\circ$) sind durch die intramolekulare Verbrückung nahezu deckungsgleich ($\alpha=4^\circ$) und parallel ($\beta=0^\circ$) zueinander angeordnet, so daß die centroiden Cp-Cp- und die Sn-Sn-Achsen annähernd parallel zueinander verlaufen. Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Bindungen an den vier Zinnatomen liegen zwischen 162 und 177° und sind ein Maß für die intramolekularen Spannungen des Komplexes (180° bei idealer oktaedrischer Geometrie). Vier weitere Pyridin-Moleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH-Gruppen des Komplexes gebunden; die O-N(Py)-Abstände betragen 2.70 bzw. 2.71 \AA (O-N(Py)-Abstände in 30: $2.77/2.79 \text{ \AA}$). π -Wechselwirkungen zwischen Pyridin-Molekülen können nicht festgestellt werden.

Die Struktur von 31 ist in der Chemie von Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen einmalig. Bisher sind nur zwei Verbindungen bekannt, ($\{\text{R}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{S})\text{P}(\text{OEt})_2]\}_2\text{O}\}_2$ (R= Me, Et, ^nPr , ^nBu) I^[61] und $[\text{Sn}_4(\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9)_8(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_4]$ II^[62], die eine ähnliche, im dreidimensionalen Aufbau jedoch verschiedene zentrale Sn_4O_6 -Einheit besitzen wie 31 (Abb. 55; I: R=Me).

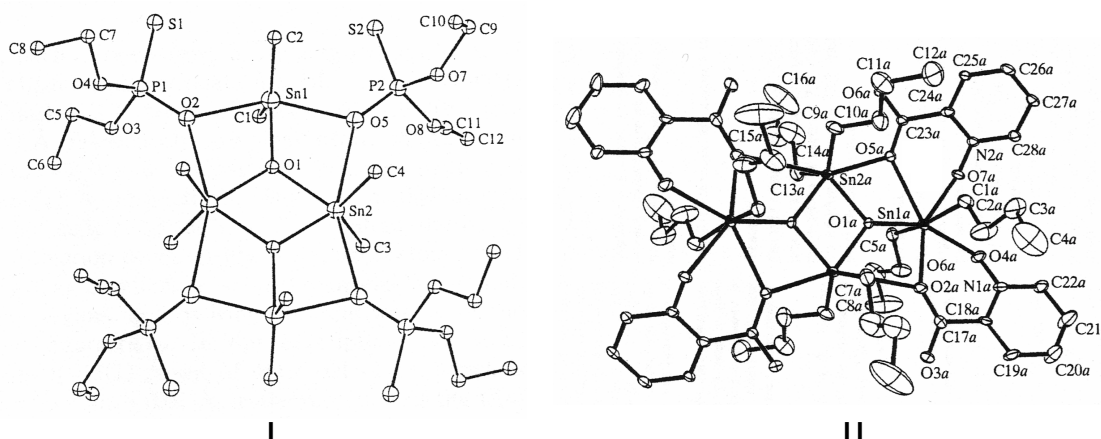


Abb. 55: Strukturen der Komplexe I und II mit zentraler Sn_4O_6 -Einheit.

I und II wurden ausgehend von R_2SnCl_2 bzw. nBu_2SnO dargestellt und gehören somit zur Gruppe der Diorganozinn(IV)- und nicht wie 31 zur Gruppe der Monoorganozinn(IV)-verbindungen. Der entscheidende Unterschied zwischen I/II und 31 betrifft jedoch den Aufbau ihrer jeweiligen zentralen Sn_4O_6 -Einheit. Im Gegensatz zur fast planaren Anordnung der Sn_4O_6 -Einheiten in I und II weist die Sn_4O_6 -Einheit in 31 (vgl. Abb. 54) eine dreidimensionale "Treppen"- bzw. "Käfig"-artige Struktur auf. Verbunden damit ist vor allem eine voneinander abweichende Koordinationsgeometrie an den jeweiligen Oxo-Gruppen. Diese sind in I und II nahezu trigonal-planar und in 31 trigonal-pyramidal koordiniert. Die unterschiedliche Struktur der Sn_4O_6 -Einheiten läßt sich durch die Besonderheit der organischen Reste im Komplex 31 erklären. Es ist denkbar, daß die außergewöhnliche Struktur von 31 einzig auf die durch die verbrückenden Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten verursachten sterischen Zwänge zurückzuführen ist. Angenommen, man würde die beiden Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten durch vier nicht-verbrückende organische Reste ersetzen, so wäre eine ähnliche planare Struktur wie in I bzw. II vorstellbar und würde möglicherweise sogar bevorzugt eingenommen. Wie beim Komplex 30 scheint durch die "zufällige" Übereinstimmung der relevanten Abstände ($\sim 3.3 \text{ \AA}$ für den Cp-Cp-Abstand der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten und für den Sn-Sn-Abstand der Sn_2O_2 -Vierringe) die besondere Struktur von 31 ermöglicht bzw. erzwungen zu werden. Mit dem Komplex 31 kann den in der Chemie von Zinn-Sauerstoff-Verbindungen bereits etablierten "Leiter"-, "Trommel"- und "Fußball"-artigen Strukturen ein neuer Strukturtyp zur Seite gestellt werden.

Synthesversuche zu Alkoxy-verbrückten 1,1'-Distannylferrocenen

Bei der Darstellung des im vorigen Kapitel beschriebenen intramolekular OH-verbrückten Komplexes 30 ist von Nachteil, daß der gebildete Chlorwasserstoff zu unkontrollierbaren Nebenreaktionen führen kann. Des weiteren bergen die Sn-gebundenen Hydroxylgruppen die Möglichkeit unerwünschter Kondensationsreaktionen in sich (siehe Bildung von 31). Da jedoch die fixierte Geometrie von 30 für eventuelle Anwendungen von Interesse sein könnte, etwa beim Design oligomerer Koordinationsverbindungen oder bei selektiven Donoraustauschprozessen, ist versucht worden, die Hydroxylgruppen durch ebenfalls verbrückend angeordnete Alkoxygruppen zu ersetzen (Abb. 56).

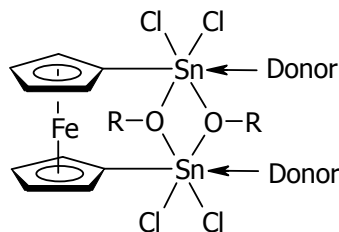


Abb. 56: Zu 30 analoge Alkoxy-verbrückte 1,1'-Bisstannylferrocene.

Bei den Versuchen zur Darstellung der gewünschten Verbindungen soll durch die Verwendung von Alkalimetall-Alkoholaten die Bildung des zu Nebenreaktionen führenden Chlorwasserstoffes vermieden werden. Zu diesem Zweck wird 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 in mehreren Versuchen mit NaOEt, NaO^tBu bzw. LiO^tBu unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (EtOH/RT, ^tBuOH/30 °C, Hexan/50 °C, Toluol/100 °C) umgesetzt (Abb. 57). *t*-Butanol reagiert bei Temperaturen bis 100 °C nicht mit 22.

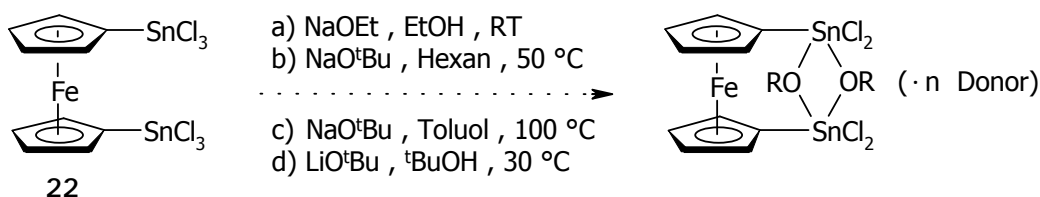


Abb. 57: Versuche zur Darstellung Alkoxy-verbrückter 1,1'-Bisstannylferrocene.

Die gewünschten Produkte können auf diese Weise nicht dargestellt bzw. isoliert werden. In allen Fällen wird jedoch die Bildung schwerlöslicher, meist gelbfarbener Niederschläge beobachtet. Diese können nur in Pyridin-d₅ oder DMSO-d₆ NMR-spektroskopisch vermessen werden und liefern nahezu unbrauchbare Spektren, da der Rest-H₂O-Gehalt der deuterierten Solventien vermutlich weitere Hydrolysereaktionen verursacht. In den ¹H-NMR-Spektren der isolierten Niederschläge können z.T. Signale beobachtet werden, die für einen Austausch von Chlor- gegen Alkoxygruppen sprechen.

Bei der Umsetzung von 22 mit NaO^tBu in Hexan wurde die Bildung sowohl eines farblosen (vermutlich NaCl) als auch eines orangefarbenen Niederschlags beobachtet. Der in CDCl₃ und CD₂Cl₂ unlösliche Niederschlag wurde in erwärmtem Pyridin gelöst; beim Abkühlen über Nacht bildeten sich ein farbloser Niederschlag sowie einige orangefarbene Kristalle. Einer dieser Kristalle konnte durch Röntgenstrukturanalyse als die im vorigen Kapitel ausführlich beschriebene Verbindung 31 identifiziert werden (siehe Abb. 54). Die Kristall-

strukturanalyse zeigt, daß bereits vor der möglichen Substitution durch Alkoxygruppen eine partielle Hydrolyse von 22 stattgefunden hat. Weitere Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktionen sowie die Absättigung der Verbindung durch Pyridin-Donoren erfolgten dann in der erwärmten Pyridin-Lösung.

Bei etwaigen zukünftigen Arbeiten, die sich mit der Synthese von Alkoxy-verbrückten 1,1'-Bisstannylferrocenen befassen, sollte auch versucht werden, von dem zu 22 analogen MeCl_2Sn -substituierten Ferrocen auszugehen. So könnte möglicherweise die Hydrolyseanfälligkeit der beteiligten Edukte und Produkte verringert und die Zahl der möglichen Nebenprodukte überschaubarer gehalten werden.

Ausblick

Die hier vorgestellte Verbindung 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 bietet sich aufgrund ihrer Eigenschaften als neutrale difunktionale Lewis-Säure für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der selbstorganisierten supramolekularen Koordinationschemie an.

- Durch die Verwendung verschiedenartiger difunktionaler Lewis-Basen sollte die Bildung alternativer supramolekularen Strukturen möglich sein.
- Durch Umsetzung mit verschiedenen Solventien könnte es möglich sein, bei dem Komplex $[\text{22} \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ einen reversiblen Gast-Austausch herbeizuführen; dies wäre Voraussetzung, um in derartigen mikroporösen Feststoffen eine implementierte Funktionalität, z.B. eine katalytische Aktivität, zu nutzen.^[9,12]

Des weiteren bieten sich Untersuchungen zu der Frage an, ob sich das Redoxpotential der Ferrocen-Einheit in Komplexen des Typs $[\text{22} \cdot n \text{ X} (\cdot n \text{ Donor})]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{Br}^-$; $n = 1-2$) in Abhängigkeit der Art und der Anzahl der koordinierenden Liganden spezifisch ändert und sich Ferrocene wie 22 somit für sensorische Anwendungen nutzen lassen.^[7]

Experimenteller Teil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet.

Die Ausgangsverbindungen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **4** (siehe \rightarrow Kapitel 1), SnCl_4 , ${}^n\text{Bu}_4\text{NCl}$, ${}^n\text{BuLi}$, EtONa , ${}^i\text{PrONa}$, ${}^t\text{BuONa}$, Na_2O) wurden nach Vorschrift hergestellt, waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Instrumentelle Analytik

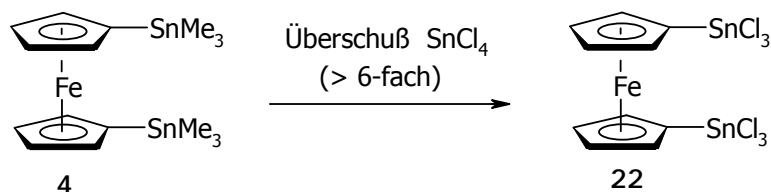
Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. ${}^1\text{H}$ -NMR: (500.1 MHz); CDCl_3 : $\delta=7.24$; C_6D_6 : $\delta=7.15$; CD_2Cl_2 : $\delta=5.32$; Referenzierung auf partiell undeuterte Solvens-Anteile. ${}^{13}\text{C}$ -NMR: (125.8 MHz); CDCl_3 : $\delta=77.0$; C_6D_6 : $\delta=128.0$; CD_2Cl_2 : $\delta=53.8$; Referenzierung auf Solvens. ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR: (186.5 MHz); SnMe_4 als externer Standard. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Konnten die Kopplungen zu den Zinn-Isotopen ${}^{119}\text{Sn}$ und ${}^{117}\text{Sn}$ nicht aufgelöst werden, bezieht sich die Angabe der Kopplungskonstante auf den beobachteten Mittelwert (bezeichnet als J_{HSn} bzw. J_{CSn}). Die Meßtemperatur beträgt 300 K. Heterokernspektren sind protonen-entkoppelt gemessen.

Massenspektren: VG Autospec (EI; 70 eV; 200 μA Emission). Es werden nur die charakteristischen Fragmentationen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals an (in Prozent [%]; normiert auf den Basispeak [100%]).

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Röntgenstrukturanalysen: siehe \rightarrow Anhang.

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen (22)



In einem Schlenk-Kolben (50 ml) werden 3 ml (6.6 g, 25.3 mmol) SnCl₄ in 3 ml Hexan vorgelegt. Über ein Septum gibt man bei RT eine Lösung von 1.50 g (2.93 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen 4 in 5 ml Hexan zu. Unmittelbar nach Zugabe von 4 beobachtet man die Bildung eines grün- und eines gelborangefarbenen Niederschlags. Die Mischung wird unter Rühren 1 h auf 50 °C erhitzt, wobei der orangefarbene Feststoff überwiegend in Lösung geht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden das Lösungsmittel, überschüssiges SnCl₄ und die als Nebenprodukt gebildeten Verbindungen Me₃SnCl, Me₂SnCl₂ und MeSnCl₃ im Vakuum entfernt. Den Rückstand extrahiert man mit heißem Hexan. Dazu dekantiert man die erwärmte Lösung (ca. 50 °C) mit Hilfe einer Kanüle (2 mm Ø) und Spritze vom unlöslichen grünen Niederschlag ab. Beim Abkühlen fällt das Produkt als gelborangefarbener Feststoff aus. Ausbeute: 1.65 g (2.60 mmol; 89%). Durch Umkristallisation aus Hexan können geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): 4.62 (4 H, ⁴J_{H_{Sn}} = 14.4 Hz, Ring-C3/4-H), 4.85 (4 H, ³J_{H_{Sn}} = 20.8 Hz, Ring-C2/5-H).

¹H-NMR (C₆D₆): 3.81 (4 H, ⁴J_{H_{Sn}} = 14.4 Hz, Ring-C3/4-H), 4.13 (4 H, ³J_{H_{Sn}} = 20.8 Hz, Ring-C2/5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): 73.1 (Ring-C1-SnCl₃), 74.2 (³J_{C_{Sn}} = 108 Hz, Ring-C3/4), 74.3 (²J_{C_{Sn}} = 128 Hz, Ring-C2/5).

¹³C-NMR (C₆D₆): 72.7 (Ring-C1-SnCl₃), 74.0 (³J_{C_{Sn}} = 108 Hz, Ring-C3/4), 74.1 (²J_{C_{Sn}} = 128 Hz, Ring-C2/5).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃ und C₆D₆): -18.

MS (EI) *m/z* (%): 634 (42) [M⁺], 599 (8) [M⁺ - Cl].

Elementaranalyse: ber.: 18.94 % C; 1.27 % H; 33.54 % Cl;
gef.: 19.23 % C; 1.36 % H; 33.7 % Cl.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

C₁₀H₈Cl₆FeSn₂: 634.26 g/mol.

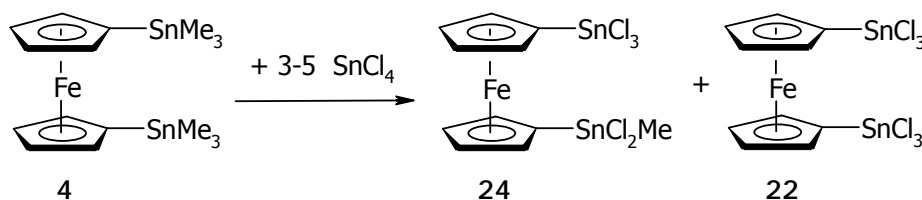
Ein Versuch wurde mit durch ca. 5 % Trimethylstannylferrocen 1 verunreinigtem Edukt durchgeführt. Als Folge davon konnte Trichlorstannylferrocen 23 als Nebenprodukt (< 5%) NMR-spektroskopisch nachgewiesen und durch fraktionierte Kristallisation in der Mutterlösung angereichert, aber nicht isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (von 23, CDCl_3): 4.35 (5 H, C_5H_5), 4.40 (2 H, Ring-C3/4-H), 4.65 (2 H, Ring-C2/5-H).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (von 23, CDCl_3): -16.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{FeSn}$ (23): 410.15 g/mol.

1-Trichlorstannyl-1'-dichlormethylstannylferrocen (24)



Wie \rightarrow 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22, aber mit geringerer SnCl_4 -Konzentration: 1 ml (2.2 g, 8.4 mmol) SnCl_4 in 5 ml Hexan, 1.50 g (2.93 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen 4 in 5 ml Hexan. Ausbeute: 1.55 g Produktgemisch aus 24 (~70%) und 22 (~30%). Eine Isolierung von 24 ist durch fraktionierte Kristallisation nicht möglich. Das Produktgemisch ist als Edukt zur Synthese von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 verwendbar (\rightarrow Kapitel 3).

$^1\text{H-NMR}$ (von 24, CDCl_3): 1.33 (3 H, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 74.0$ Hz, CH_3), 4.53 (2 H, $^4J_{\text{HSn}} = 15$ Hz, Ring-C3/4-H oder Ring-C3'/4'-H), 4.56 (2 H, $^4J_{\text{HSn}} = 15$ Hz, Ring-C3/4-H oder Ring-C3'/4'-H), 4.74 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 24$ Hz, Ring-C2/5-H oder Ring-C2'/5'-H), 4.81 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 25$ Hz, Ring-C2/5-H oder Ring-C2'/5'-H).

$^1\text{H-NMR}$ (von 24, C_6D_6): 0.54 (3 H, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 74.0$ Hz, CH_3), 3.96 (2 H, $^4J_{\text{HSn}} = 15$ Hz, Ring-C3/4-H oder Ring-C3'/4'-H), 4.08 (2 H, $^4J_{\text{HSn}} = 15$ Hz, Ring-C3/4-H oder Ring-C3'/4'-H), 4.22 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 25$ Hz, Ring-C2/5-H oder Ring-C2'/5'-H), 4.24 (2 H, $^3J_{\text{HSn}} = 24$ Hz, Ring-C2/5-H oder Ring-C2'/5'-H).

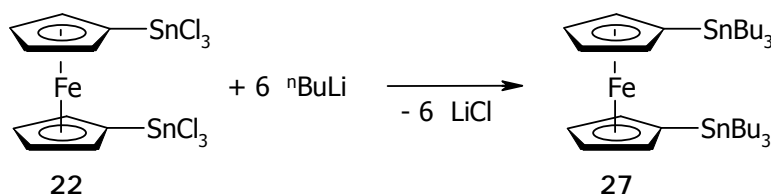
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (von 24, CDCl_3): -19 (SnCl_3) 101.5 (SnCl_2Me).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (von 24, C_6D_6): -20 (SnCl_3), 100.5 (SnCl_2Me).

MS (von 24/22, EI) m/z (%): 634 (32) [22^+], 614 (64) [24^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{FeSn}_2$ (24): 613.84 g/mol.

1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (27)



In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 140 mg (0.22 mmol) 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 in 20 ml Hexan vorgelegt. Über ein Septum gibt man bei -40 °C 1.00 ml (1.54 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) tropfenweise zu. Unter Rühren läßt man auf RT erwärmen. Nach 4 h Rühren hydrolysiert man überschüssiges *n*-Butyllithium mit 10 ml verdünnter NaOH-Lösung, extrahiert die Reaktionsmischung mit Et₂O, trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 125 mg eines gelborangefarbenen Öls, welches gemäß ¹H-NMR-Spektrum zu ~80 % aus 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen 27 (Ausbeute: ~64 %) und zu ~20 % aus Mono(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen 28 (Ausbeute: ~16 %) besteht.

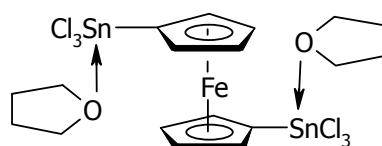
¹H-NMR (C₆D₆): 0.96 (27/28, m, 18/9 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.14 (27/28, m, 12/6 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.42 (27/28, m, 12/6 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.69 (27/28, m, 12/6 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.05 (28, 2 H, Ring-C2/5-H), 4.08 (28, 5 H, C₅H₅), 4.15 (27, 4 H, Ring-C2/5-H), 4.27 (28, 2 H, Ring-C3/4-H), 4.38 (27, 4 H, Ring-C3/4-H).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): -19.0 (28), -18.9 (27).

C₃₄H₆₂FeSn₂ (27): 764.20 g/mol.

C₂₂H₃₆FeSn (28): 475.12 g/mol.

Fe[C₅H₄SnCl₃(THF)]₂ ([22 · 2 THF])



1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 wird in THF gelöst. Durch Zugabe von ausreichend Hexan wird [22 · 2 THF] als gelber, feinkristalliner Niederschlag ausgefällt. Man wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 100%.

Um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, läßt man Pentan in eine konzentrierte Lösung von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 in THF eindiffundieren. Nach einigen Tagen erhält man orangefarbene Kristalle von $[22 \cdot 2 \text{ THF}]$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 1.88 (8 H, OCH_2CH_2), 3.80 (8 H, OCH_2CH_2), 4.65 (4 H, $^4J_{\text{HSn}} = 14.8 \text{ Hz}$, Fc-Ring-C3/4-H), 4.86 (4 H, $^3J_{\text{HSn}} = 21.9 \text{ Hz}$, Fc-Ring-C2/5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): 25.7 (OCH_2CH_2), 69.2 (OCH_2CH_2), 74.7 ($^3J_{\text{CSn}} = 115 \text{ Hz}$, Fc-Ring-C3/4), 75.3 ($^2J_{\text{CSn}} = 137 \text{ Hz}$, Fc-Ring-C2/5), 76.6 (C1-SnCl₃).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CD_2Cl_2): -112.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{THF-d}_8$ ($\sim 95:5$)): -195.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (THF-d₈): -240.

Elementaranalyse: ber.: 27.77 % C; 3.11 % H;
gef.: 27.60 % C; 3.18 % H.

Röntgenstrukturdaten: siehe \rightarrow Anhang.

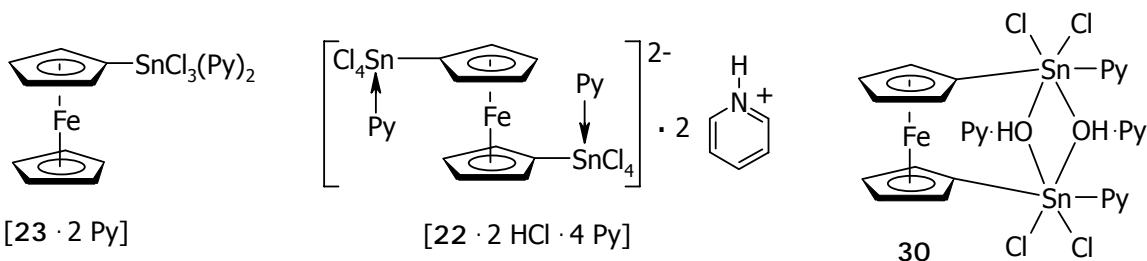
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{FeO}_2\text{Sn}_2$: 778.48 g/mol.

Kristallisationsversuche von $[22 \cdot 4 \text{ Py}]$ und Bildung von:

$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3(\text{Py})_2]$ ($[23 \cdot 2 \text{ Py}]$),

$\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_4(\text{Py})]_2\}^{2-} \cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ($[22 \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$),

$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_2(\text{OH} \cdot \text{Py}) \cdot (\text{Py})]_2$ (30).



Es wurden mehrere Versuche unternommen, geeignete Kristalle von $[22 \cdot 4 \text{ Py}]$ für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Dazu wurde in eine Pyridin-Lösung von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 Hexan eindiffundiert. Nach einigen Tagen bildeten sich orangefarbene Kristalle. Unter jeweils leicht voneinander abweichenden Bedingungen (Temperatur und Dauer der Erwärmung beim Lösen von 22 in Pyridin sowie Konzentration der Lösungen) bildeten sich dabei die durch Röntgenstrukturanalyse identifizierten Komplexverbindungen $[23 \cdot 2 \text{ Py}]$, $[22 \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$ und 30. Das

verwendete Pyridin (Qualität: p.a.) hatte laut Herstellerangaben einen H₂O-Gehalt von unter 0.05% und war anschließend über KOH und Molekularsieb getrocknet. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte kein Wasser nachgewiesen werden. Eine zuverlässige Analytik durch NMR-Spektroskopie war aufgrund der Unlöslichkeit der kristallinen Produkte in den deuterierten Solventien C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂, THF-d₈ und CD₃CN nicht möglich. Die durch ihr Lösevermögen in Frage kommenden Solventien Pyridin-d₅ und DMSO-d₆ eigneten sich wegen ihres zu weiteren Hydrolysereaktionen führenden H₂O-Gehaltes ebenfalls nicht zur eindeutigen NMR-spektroskopischen Charakterisierung. Die vorgenommenen Elementaranalysen erwiesen sich für keinen der Komplexe als eindeutig. Die Charakterisierung der Komplexe beschränkt sich daher auf die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen.

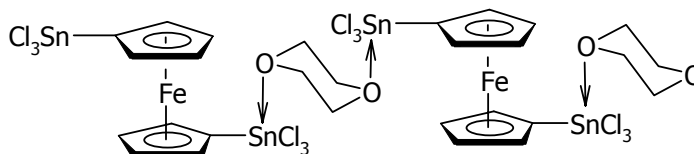
Röntgenstrukturdaten von [23 · 2 Py], [22 · 2 HCl · 4 Py] und 30: siehe →Anhang.

C₂₀H₁₉Cl₃FeN₂Sn ([23 · 2 Py]): 950.67 g/mol.

C₃₀H₃₀Cl₈FeN₄Sn₂ ([22 · 2 HCl · 4 Py]): 1023.61 g/mol.

C₃₀H₃₀Cl₄FeN₄O₂Sn₂ (30): 913.77 g/mol.

Fe[C₅H₄SnCl₃ (Dioxan)_{1/2}]₂ ([22 · Dioxan])



1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 wird in Dioxan gelöst. Durch Zugabe von ausreichend Hexan wird das Dioxan-Addukt [22 · Dioxan] als gelbfarbenen, feinkristalliner Niederschlag ausgefällt. Man wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 100%.

Läßt man eine erwärmte, konzentrierte Lösung von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 in Dioxan abkühlen, so können für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [22 · Dioxan] erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): 3.68 (8 H, Dioxan), 4.62 (4 H, ⁴J_{H_{Sn}} = 15.0 Hz, Ring-C3/4-H), 4.84 (4 H, ³J_{H_{Sn}} = 21.0 Hz, Ring-C2/5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): 67.0 (Dioxan), 73.8 (Ring-C1-SnCl₃), 74.2 (³J_{C_{Sn}} = 111 Hz, Ring-C3/4), 74.5 (²J_{C_{Sn}} = 133 Hz, Ring-C2/5).

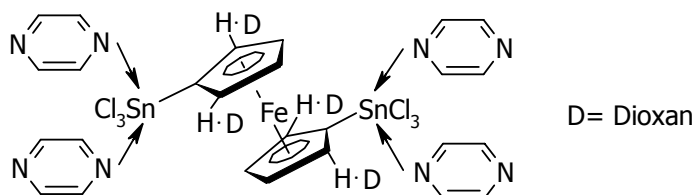
¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -25.

Elementaranalyse: ber.: 23.28 % C; 2.23 % H;
gef.: 23.60 % C; 2.32 % H.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

$C_{14}H_{16}Cl_6FeO_2Sn_2$: 722.37 g/mol.

$\{Fe[C_5H_4SnCl_3(Pyrazin)]_2 \cdot 2 Dioxan\} ([22 \cdot 2 Pyz \cdot 2 Dioxan])$



1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 wird in Dioxan gelöst. Durch Zugabe einer Lösung von Pyrazin in Dioxan erhält man einen braunfarbenen Niederschlag. Löst man diesen durch Erwärmen der Reaktionsmischung und läßt diese anschließend wieder abkühlen, so erhält man den Donor/Akzeptor-Komplex $[22 \cdot 2 Pyz \cdot 2 Dioxan]$ in Form nadeliger, rotbraunfarbener Kristalle. Man wäscht mit Dioxan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 100%. Die Verbindung ist in Nicht-Donor-Solventien nicht löslich.

In gleicher Weise, mit entsprechend verdünnter Reaktionslösung, lassen sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

1H -NMR (THF- d_8): 3.56 (16 H, Dioxan), 4.59 (4 H, Ring-C3/4-H), 4.79 (4 H, Ring-C2/5-H), 8.68 (8 H, Pyrazin).

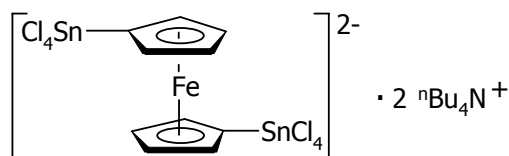
^{13}C -NMR (THF- d_8): 67.4 (Dioxan), 74.5 (Ring-C3/4), 75.8 (Ring-C2/5), 145.9 (Pyrazin).

^{119}Sn -NMR (THF- d_8): -298.

Elementaranalyse: ber.: 32.17 % C; 3.32 % H; 5.77 % N;
gef.: 31.88 % C; 3.20 % H; 5.89 % N.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

$C_{26}H_{32}Cl_6FeN_4O_4Sn_2$: 970.66 g/mol.



1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** und mindestens zwei Äquivalente Tetra-*n*-butylammoniumchlorid werden in Dichlormethan in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen oder durch Zugabe von Hexan fällt nach einigen Sekunden ein gelbfarbener, feinkristalliner Niederschlag des Produkts $[22 \cdot 2 Bu_4NCl]$ aus. Man wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 100%. Die Verbindung ist aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur in DMSO- d_6 löslich.

Um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, läßt man eine entsprechend verdünnte CH_2Cl_2 -Lösung von **22** und nBu_4NCl nach dem Erwärmen langsam abkühlen.

1H -NMR (DMSO- d_6): 0.92 (t, 24 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.29 (m, 16 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.55 (m, 16 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.15 (t, 16 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 4.17 (4 H, Ring-H), 4.38 (4 H, Ring-H).

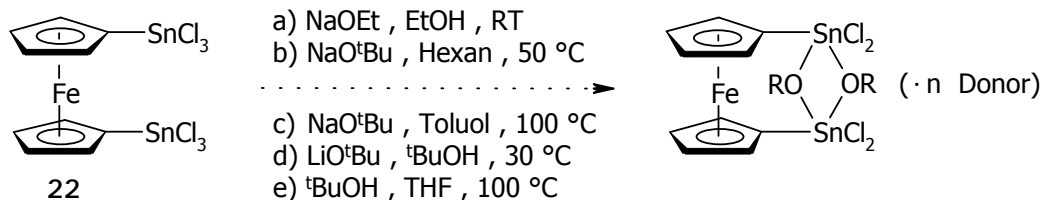
${}^{119}Sn$ -NMR (DMSO- d_6): -473.

Elementaranalyse: ber.: 42.39 % C; 6.78 % H; 2.35 % N;
gef.: 42.28 % C; 6.76 % H; 2.34 % N.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

$C_{42}H_{80}Cl_8FeN_2Sn_2$: 1190.13 g/mol.

Syntheseversuche a-e zu Alkoxy-verbrückten 1,1'-Bisstannylferrocenen

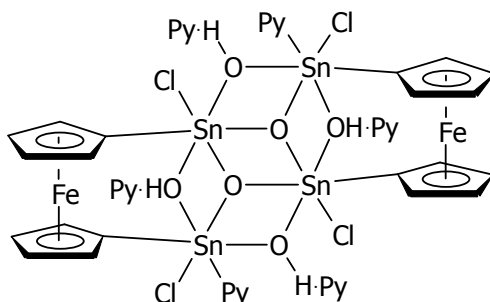


Versuch a

In einem Schlenk-Kolben (50 ml) werden 210 mg (0.33 mmol) 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** in 10 ml EtOH vorgelegt. Über ein Septum werden 50 mg (0.73 mmol) NaOEt in 10 ml EtOH bei RT zugetropft. Nach kurzer Zeit bildet sich ein gelbfarbener

Niederschlag. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und von wenigen unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach dem Entfernen des Hexans im Vakuum erhält man ca. 150 mg eines gelborangefarbenen Feststoffes, der gemäß ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich aus einem Gemisch von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** (~70 %) und Mono(trichlorstannyl)ferrocen **23** (~30 %) besteht.

Versuch b/Bildung von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2(\text{OH}\cdot\text{Py})_2\text{O}\cdot(\text{Py})]_2$ (31**)**



In einem Schlenk-Kolben (50 ml) werden 120 mg (0.19 mmol) 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** und 38 mg (0.40 mmol) NaO^tBu in 40 ml Hexan bei 50 °C 30 min gerührt. Nach kurzer Zeit beobachtet man die Bildung eines farblosen und eines orangefarbenen Niederschlags. Die überstehende gelbfarbene Lösung wird abgehoben und enthält laut ^1H -NMR-Spektrum im wesentlichen die Edukt-Verbindung **22**. Der orangefarbene Niederschlag löst sich nicht in CDCl_3 oder CD_2Cl_2 , jedoch in erwärmtem Pyridin. Beim Stehenlassen der Pyridin-Lösung über Nacht bildet sich ein farbloser Niederschlag und einige gelbfarbene Kristalle. Diese können durch eine Röntgenstrukturanalyse als Verbindung **31** identifiziert werden, einem partiellen Hydrolyseprodukt von **22**.

Röntgenstrukturdaten: siehe \rightarrow Anhang.

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{Sn}_4$: 1559.49 g/mol.

Versuch c

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 48 mg (0.076 mmol) 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** und 15 mg (0.156 mmol) NaO^tBu in 2 ml Toluol 2 h bei 100 °C gerührt. Man entfernt das Toluol im Vakuum und nimmt in CDCl_3 auf. Man erhält eine gelbfarbene Lösung, die ausschließlich die Edukt-Verbindung **22** enthält. Zurück bleibt ein dunkler, in gängigen Solventien unlöslicher, zäher Feststoff.

Versuch d

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden 0.20 ml (0.31 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) in 4 ml *t*-Butanol vorgelegt. Über ein Septum werden 70 mg (0.11 mmol) 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** in 3 ml *t*-Butanol bei 30 °C zugegeben. Nach wenigen Sekunden beobachtet man einen feinen, farblosen Niederschlag. Die überstehende Lösung wird abgehoben und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält einen gelbfarbenen Feststoff, der sich nicht in Hexan, CHCl₃, CH₂Cl₂ und Toluol löst, jedoch in THF. Das ¹H-NMR-Spektrum (THF-d₈) zeigt zwei Signale für *t*-Butanol (3.25 und 1.14 ppm) und ein sehr breites und flaches Signal zwischen 4.0 und 5.2 ppm, welches auf oligomere Produkte oder ein Produktgemisch hindeutet. Durch Eindiffusion von CH₂Cl₂ in die klare THF-Lösung wird keine Kristallbildung, sondern nur die Fällung eines schmutzig-gelbfarbenen Niederschlags erreicht.

Versuch e

In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden ca. 50 mg 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** in 2 ml THF gelöst und mit ca. 0.5 ml *t*-Butanol versetzt. Man erhitzt ca. 20 min auf 100 °C. Es findet keine Reaktion statt. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man nur die Signale des THF-Adduktes von **22**.

Literatur und Anmerkungen

- [1] Z. Kabouche, Nguyen Huu Dinh, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 191-195.
- [2] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927-1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803-1804.
- [3] a) A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, V. V. Korol'kov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, *209*, 1113; b) A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, *221*, 1337.
- [4] A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, V. V. Korol'kov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, *241*, 1103-1106.
- [5] a) Nach Abschluß der eigenen Arbeiten zu dieser Verbindung (→*Ergebnisse und Diskussion*) wurde von M. Herberhold und B. Wrackmeyer eine in Teilen identische

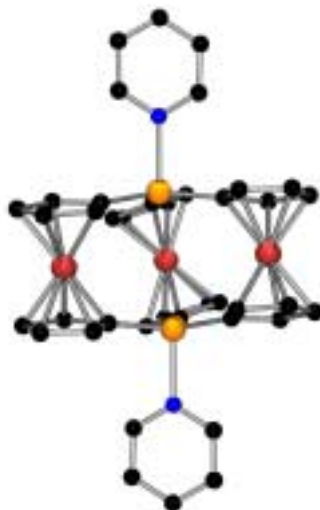
- Arbeit publiziert.^[5b] Synthese, Charakterisierung und Strukturaufklärung der Verbindung fanden unabhängig voneinander statt. Auf Abweichungen der in wesentlichen Teilen gleichen Ergebnisse wird an entsprechender Stelle hingewiesen.
- b) M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzithum, B. Wrackmeyer, R. H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145-151.
- [6] Übersichtsartikel: a) A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**, Kapitel 9 und 10, S. 126-154; b) P. G. Harrison, in *Chemistry of Tin* (Ed.: P. G. Harrison), Blackie & Son Limited, Glasgow, **1989**, Kapitel 2, S. 26-46; c) K. C. Molloy, in *Chemistry of Tin* (Ed.: P. G. Harrison), Blackie & Son Limited, Glasgow, **1989**, Kapitel 6, S. 202-214.
- [7] Übersicht: a) B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457; b) D. E. Kaufmann, A. Otten, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1917-1920; c) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609-1646; d) M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 443-448.
- [8] a) T. Ooi, M. Takahashi, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11307-11308; b) J. D. Wüst, B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6121-6123.
- [9] a) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499-1502; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908.
- [10] Übersicht: a) J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, Pergamon, Oxford, **1996**; b) H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 358-360.
- [11] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 646-648.
- [12] a) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844-1846; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295-296; c) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, J. S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792-795.
- [13] a) K. A. Kocheshkov, *Chem. Ber.* **1926**, *62*, 996; b) K. Moedritzer, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 179; c) K. A. Kocheshkov, *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1661-1665.
- [14] J. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 251.
- [15] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254.
- [16] H. C. Clark, R. J. O'Brian, J. Trotter, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2332.
- [17] N. G. Bokii, G. N. Zakharova, Yu. T. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1970**, *11*, 828.

- [18] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2009.
- [19] J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. v. d. Helm, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 349.
- [20] A. G. Davies, H. J. Milledge, D. C. Puxley, P. J. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2862.
- [21] N. W. Alcock, J. W. Sawyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1090.
- [22] W. Frank, G. J. Reis, D. Kuhn, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1994**, *C50*, 1904-1906.
- [23] R. Hulme, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1524.
- [24] A. J. Buttenshaw, M. Duchene, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2231.
- [25] L. E. Smart, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1924.
- [26] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, W. M. Attiya, A. B. Permin, *J. Struct. Chem.* **1978**, *119*, 166.
- [27] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, W. M. Attiya, A. B. Permin, V. S. Petrosyan, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 39.
- [28] a) N. Kasai, Y. Yasuda, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 172; b) A. G. Davies, S. D. Slater, *Silicon, Germanium, Tin, and Lead Compounds* **1986**, *9*, 87.
- [29] H. Puff, H. Hevendebl, K. Höfer, H. Reuter, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 163-178.
- [30] J. F. Vollano, R. O. Day, R. R. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 745-750.
- [31] H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs, A. Jansen, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 23.
- [32] H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs, F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 50.
- [33] a) A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**, Kapitel 10; b) P. G. Harrison, M. J. Begley, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213-236.
- [34] J. G. A. Luijten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *85*, 873.
- [35] C. Lecompte, J. Protas, M. Devaud, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *B32*, 923.
- [36] R. R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, R. O. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1174.
- [37] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 57-65.
- [38] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 173.

- [39] H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 173.
- [40] E. R. T. Tiekink, *Applied Organometallic Chemistry* **1991**, *5*, 1.
- [41] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858-5866.
- [42] Zur Definition der hier verwendeten Strukturparameter α_a , β , und γ siehe →*Kapitel 1, Molekülstrukturen im Kristall*.
- [43] Einige der von Herberhold und Wrackmeyer^[5b] publizierten Abstände und Winkel der Struktur von **22** unterscheiden sich etwas von den hier beschriebenen Werten. So geben sie für die Stellung der beiden SnCl₃-Gruppen zueinander einen Torsionswinkel von 85.3° (93°), als kürzesten intermolekularen Sn...Cl-Abstand 3.95 Å (3.83 und 3.90 Å) und als größten Cl-Sn-Cl-Winkel 111.6° (104.1°) an; eigene Werte in Klammern. Die übrigen Abstände und Winkel sind annähernd gleich.
- [44] Übersicht: a) A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**, Kapitel 3, S. 28-31; b) J. L. Wardell, in *Chemistry of Tin* (Ed.: P. G. Harrison), Blackie & Son Limited, Glasgow, **1989**, Kapitel 5, S. 146-147.
- [45] a) T. Dodo, H. Suzuki, T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 288-290; b) I. R. Butler, S. B. Wilkes, S. J. McDonald, L. J. Hobson, A. Taralp, C. P. Wilde, *Polyhedron* **1993**, *12*, 129-131; c) R. M. G. Roberts, J. Silver, J. Azizian, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 387-395; d) M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853-856
- [46] a) Z. Kabouche, Nguyen Huu Dinh, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 191-195; b) D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505; c) C.-M. Liu, S.-J. Lou, Y.-M. Liang, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2271-2274.
- [47] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459.
- [48] D. G. Tuck, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 1, Kap. 7.
- [49] a) B. Lee, W. T. Pennington, J. A. Laske, G. H. Robinson, *Organometallics* **1990**, *9*, 2864-2865; b) E. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 759-765.
- [50] Übersicht: a) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, *16*, 73-186; b) P. J. Smith, A. P. Tupciauskas, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, *8*, 291-370.
- [51] Donorzahlen-Werte aus: J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, Kapitel 10, S. 428.

- [52] pK_B -Werte aus: Jr. A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 1990, Kapitel 35.
- [53] a) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* 1960, 37, 616; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* 1961, 61, 275.
- [54] Ursache dafür ist die für eine trigonal-bipyramidale Anordnung notwendige sp^2 -Hybridisierung des Zentralatoms mit einem senkrecht zu den drei sp^2 -Orbitalen stehenden (axialen) p-Orbital. Dieses p-Orbital weist eine im Vergleich zu den sp^2 -Orbitalen niedrigere Elektronegativität auf und geht bevorzugt mit den elektropositivsten Liganden des Komplexes Bindungen ein.
- [55] Siehe entsprechende Abstände in den Festkörperstrukturen von: $[22 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 4 \text{Py}]$, 30 und $[33 \cdot 2 \text{Py}]$. Vergleiche auch: 3.65 Å in $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{GaI}_2 \cdot \text{Py}]$ (G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1999).
- [56] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* 1999, 18, 4669-4672.
- [57] Die Donorzahl (DZ) ist definiert als negative Enthalpie der Reaktion einer Base B mit der Lewis-Säure SbCl_5 ($\text{B} + \text{SbCl}_5 \rightarrow [\text{B-SbCl}_5]$, $\text{DZ} \equiv -\Delta H$) und wird für Lösungsmittel angegeben (aus: V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978). Da im vorliegenden Fall jedoch 22 als Lewis-Säure fungiert und darüber hinaus Wechselwirkungen im Festkörper und nicht in Lösung betrachtet werden, sind die angegebenen Donorzahlen nur als Orientierungswerte zu verstehen.
- [58] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, Kapitel XV, S. 670.
- [59] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, Kapitel 13, S. 636.
- [60] Unter Annahme kovalenter O-H-Bindungen (~ 0.8 Å) und normaler van-der-Waals-Abstände ($\text{H} \cdots \text{N} \sim 2.7$ Å) würde der O-N(Py)-Abstand min. 3.5 Å betragen; vgl.: J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, Kapitel 8.
- [61] V. B. Mokal, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* 1994, 471, 53-61.
- [62] S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. C* 1998, C54, 752-755.

Kapitel 3 Gallium-substituierte Ferrocene



Einleitung

Von den Ferrocen-Verbindungen der Gruppe-13-Elemente sind die Borylferrocene am besten untersucht.^[1-3] Bor-haltige Ferrocene sind auch von aktuellem Forschungsinteresse, da sie aufgrund ihres bimetallichen Charakters und ihrer Eigenschaften als Lewis-Säure interessante Einsatzmöglichkeiten in der supramolekularen Chemie bieten, wie das Beispiel des aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2)_2$ **I** und Pyrazin gebildeten linearen Koordinationspolymers zeigt (\rightarrow *Bisheriger Kenntnisstand*).^[4,5] Hingegen sind Aluminium- oder Gallium-haltige Ferrocene kaum bekannt. Obwohl mehrere Arbeitsgruppen^[6-8] über Versuche zur Darstellung Aluminium-substituierter Ferrocene berichteten, konnten bisher erst drei Verbindungen dieses Typs, $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_4(\text{AlR}_2\cdot\text{R}_2\text{AlCl})]$ **II** ($\text{R} = \text{Me}$)^[6a], **III** ($\text{R} = \text{Et}$)^[6c] und $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_3(\text{AlMeCl})(\text{AlMe}_2)]\}_2$ **IV**^[6d] erhalten werden. Am wenigsten Aufmerksamkeit kam bisher Gallium-haltigen Ferrocenen zu. Zum jetzigen Zeitpunkt (Stand: Nov. 2000) sind erst zwei Arbeiten publiziert, in denen die Darstellung und Kristallstruktur der einzig bekannten Gallylferrocene $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)]_2$ **V**^[9] und $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_3(\text{GaMe}_2)(\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\}_2$ **VI**^[8] beschrieben wird.

Angeregt durch die Arbeiten von Wagner et al.^[4,10] und aufgrund der Tatsache, daß die Chemie des Hauptgruppen-Elements Gallium im Zusammenhang mit Verbindungen des Ferrocenotyps weitestgehend unerforscht ist, soll versucht werden, die den homologen Borylferrocenen entsprechenden Verbindungen des Elements Gallium darzustellen. Im vorliegenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der durchgeführten eigenen Arbeiten

vorgelegt. Die zuvor erstmals dargestellte Verbindung 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22**^[11] (\rightarrow Kapitel 2) erweist sich dabei als ideales Edukt zur Darstellung neuer sowie neuartiger Gallium-substituierter Ferrocene. Mit der erstmaligen Synthese des zweifach dimethylgallylsubstituierten Ferrocens **29**, kann eine für die weiteren Ergebnisse entscheidende Schlüsselverbindung erhalten werden. Erst dieses Digallylferrocen **29** ermöglicht die Bildung der neuartigen Digalla[1.1]ferrocenophane **32**, [**32** · 2 Py] und [**32** · 2 Et₂O] und die Entdeckung eines in der metallorganischen Chemie völlig neuartigen Verbindungstyps, dessen ersten Vertreter die dreikernigen Ferrocenophane [**33** · 2 Py] und [**33** · 2 Py] sind.

Mehrkernige Ferrocensysteme (Bi-, Ter-, Polyferrocene, Ferrocenophane, etc.) sind wichtige Modellsubstanzen zum Studium von Fe-Fe-Wechselwirkungen, die ganz unterschiedliche elektronische und magnetische Effekte zur Folge haben können.^[12] Besonderes Interesse gilt solchen Verbindungen, in welchen die Ferrocensysteme in fixierter Geometrie coplanar zueinander angeordnet sind. Dieses Kriterium ist idealerweise bei zweikernigen [n.n]Ferrocenophanen (n= 0-2) erfüllt, die sich von den Dicyclopentadienyl-Einheiten des Typs (i) und (ii) ableiten; bedingt gilt dies auch für vom Typ (iii) abgeleitete Verbindungen.^[12,13] Dreikernige Ferrocenophane auf der Basis des Tricyclopentadienylsystems (iv) sind bisher unbekannt (Abb. 1).^[14]

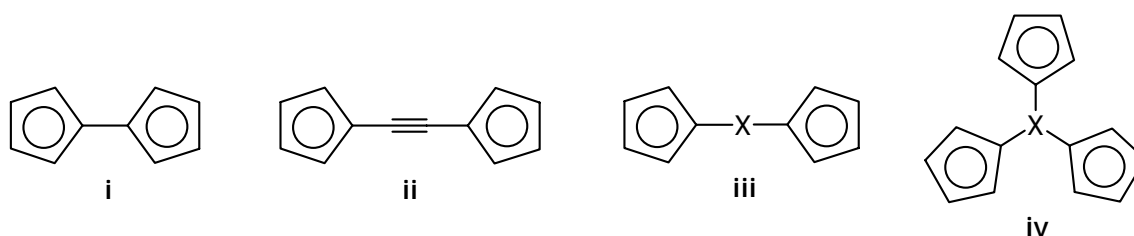


Abb. 1: Typen (i)-(iv) von verknüpften Cyclopentadienyl-Einheiten in Ferrocenophan-Systemen.

Bisheriger Kenntnisstand

Gruppe-13-Element-substituierte Ferrocene

Aufgrund der geringen Kenntnis über Gallium-substituierte Ferrocene ist es sinnvoll, sich zunächst mit der Darstellung, Struktur und Chemie der homologen Bor- und Aluminium-substituierten Verbindungen vertraut zu machen. Indium- oder Thallium-haltige Ferrocene sind unbekannt.

Borylierte Ferrocene sind auf den klassischen Syntheserouten für substituierte Ferrocene dargestellt worden. Doch sowohl die Umsetzung borylierter Cyclopentadiene mit Eisen(II)-chlorid als auch die Substitution lithierter Ferrocene mit Halogenboranen ist häufig mit präparativen Problemen verbunden und eignet sich nur in speziellen Fällen zur Synthese von Borylferrocenen.^[3,15] Die auch heute noch gebräuchlichste Darstellungsmethode wurde 1974 von Siebert et al. eingeführt,^[2b] dabei wird 1,1'-Bis(dihalogenboryl)ferrocen **VII** (X= Br, I) in einer elektrophilen Substitution aus Ferrocen und Bortribromid oder -iodid dargestellt. Die Verbindungen **VII** sind wertvolle Edukte zur Darstellung weiterer Borylferrocene. So kann beispielsweise durch Umsetzen mit Zinntetramethyl je nach Stöchiometrie 1,1'-Bis(dimethylboryl)- **I** bzw. 1,1'-Bis(methylhalogenboryl)ferrocen (X= Br, I) erhalten werden;^[2b] mit geeigneten Reagenzien sind auch andere Borylferrocene darstellbar (Abb. 2a).^[3] Durch Umsetzen von **I** mit Pyrazin stellten Wagner et al. das in der →*Einleitung* angesprochene lineare Koordinationspolymer $[I \cdot \text{Pyrazin}]_n$ dar (Abb. 2b).^[4]

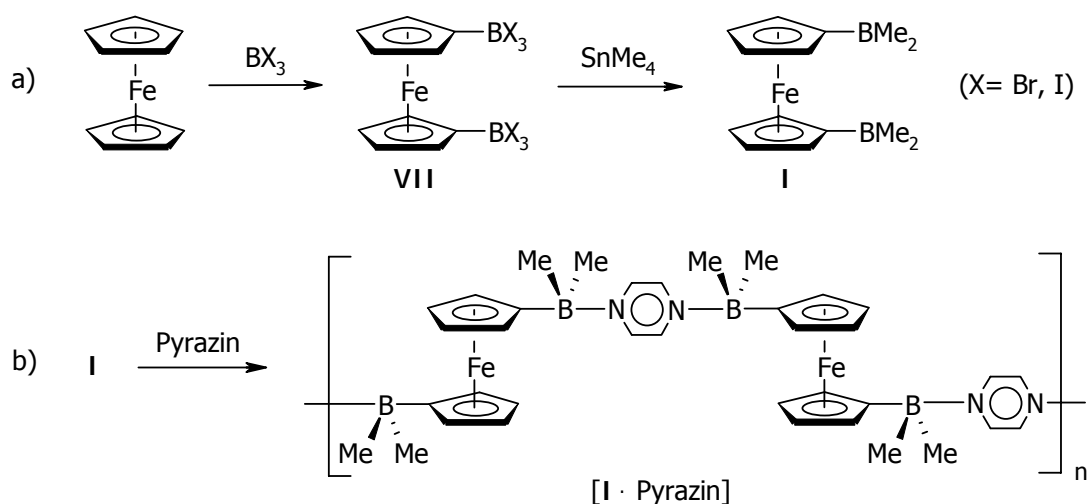


Abb. 2: a) Gebräuchliche Synthesemethode für Borylferrocene;
b) **I** als Baustein in der supramolekularen Chemie

Einfache Aluminium-substituierte Ferrocene wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{AlMe}_2)$ oder $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AlMe}_2)_2$ konnten trotz verschiedener Bemühungen bisher nicht dargestellt werden.^[6-8] Statt dessen isolierten 1973 Atwood et al. nach Umsetzen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})$ **VIII** mit Trimethylaluminium die Koordinationsverbindung $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_4(\text{AlMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AlCl})]$ **II** (Abb. 3); die Festkörperstruktur von **II** ist später durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden.^[6a,b] 1987 wurde die analoge ethylierte Verbindung **III** dargestellt.^[6c]

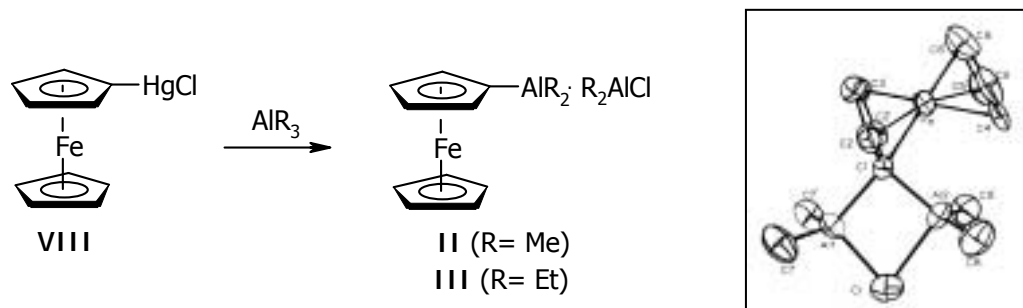


Abb. 3: Bildung und Struktur der Aluminium-substituierten Ferrocene II und III.

Ein weiteres Al-substituiertes Ferrocen, $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_3(\text{AlMeCl})(\text{AlMe}_2)]\}_2$ IV, isolierten Atwood et al. nach der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2$ IX mit Trimethylaluminium anstelle der eigentlichen Zielverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{AlMe}_2)_2$; durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte deren ungewöhnliche Struktur aufgeklärt werden (Abb. 4).^[6d]

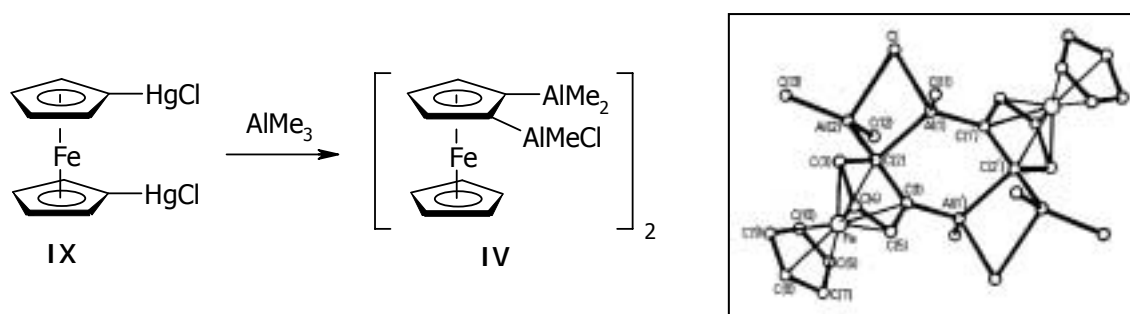


Abb. 4: Bildung und Struktur des Aluminium-substituierten Ferrocens IV.

Die Neigung Aluminium-haltiger Ferrocene zur Ausbildung von Halogenbrücken und Al-C(Cp)-Al-Mehrzentren-Bindungen sowie die Möglichkeit der interannularen Verschiebung von Al-Gruppen erklären die Schwierigkeiten bei Versuchen zur Darstellung derartiger Verbindungen.

Das erste Gallylferrocen, Mono(dimethylgallyl)ferrocen V, wurde 1990 von Robinson et al. durch Umsetzen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})$ VIII mit Trimethylgallium dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert; V liegt im Festkörper als Dimer vor, wobei die GaMe_2 -Einheiten unter Ausbildung eines asymmetrischen Ga_2C_2 -Vierrings (Ga-C-Abstände: 1.99 bzw. 2.59 Å) intramolekular verbrückend angeordnet sind (Abb. 5).^[9] Die Bindungssituation der Gallium-gebundenen C(Cp)-Atome ist vergleichbar mit jener in den Aluminium-haltigen Ferrocenen II-IV. Die Verbindung V ist extrem oxidationsempfindlich

und zerfällt bei Kontakt mit Luft zu einer amorphen, grünfarbenen Substanz, die bisher nicht charakterisiert worden ist.^[9]

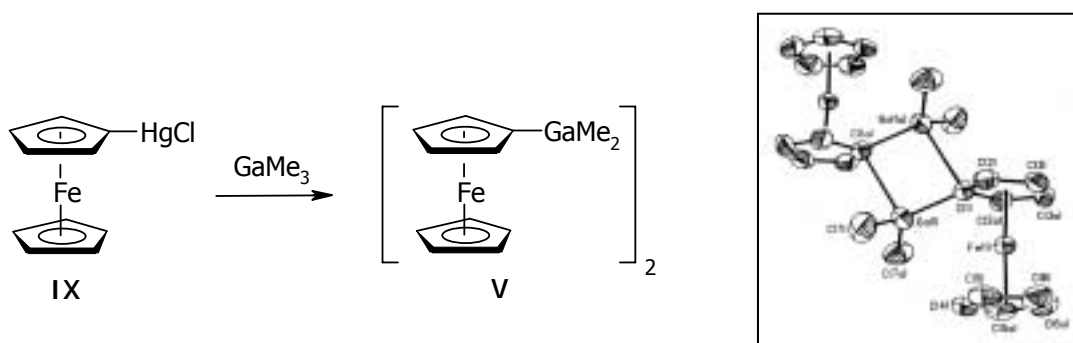


Abb. 5: Darstellung und dimere Struktur des ersten Gallylferrocens V.

Das zweite bekannte Gallylferrocen, $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_3(\text{GaMe}_2)(\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ VI, wurde im Jahr 2000 von Hecht et al. im Rahmen von Untersuchungen zur intra- und intermolekularen Chelatisierung aminomethylsubstituierter Ferrocene der Gruppe-13/14-Elemente publiziert. Die Darstellung erfolgte auf klassische Weise durch Umsetzen des lithiierten Ferrocens $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5][\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ X mit Me_2GaCl ; Verbindung VI liegt im Festkörper als ein über koordinative Ga-N-Bindungen verknüpftes Dimer vor (Abb. 6).^[8]

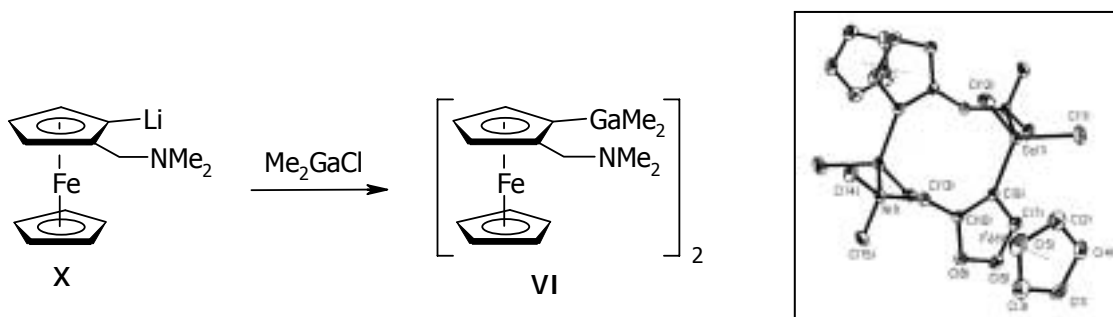


Abb. 6: Darstellung und dimere Struktur des Gallylferrocens VI.

Ferrocenophane

Ferrocenophane^[13] (FCPs) sind Ferrocene, in denen die Cp-Liganden intramolekular durch organische oder metallorganische Gruppen verbrückt sind. Man unterscheidet hauptsächlich a) $[\text{n}]$ Ferrocenophane, in denen die Liganden eines Ferrocens durch eine (oder mehrere) Brücken verbunden sind und b) $[\text{n}.\text{n}]$ Ferrocenophane, in denen zwei Ferrocene durch Verbrückung ihrer Cp-Liganden zu einem Molekül vereinigt sind. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die Länge der jeweiligen Brücke an; Heteroatome in der Brücke

werden durch eine entsprechende Vorsilbe angezeigt.^[16] Neben diesen klassischen Vertretern sind Verbindungen beschrieben worden, in denen beide Ferrocenophantypen kombiniert vorliegen ($[n][n.n]$ FCP);^[17] auch mehrkernige, durch lineare Verknüpfung der Ferrocen-Einheiten gebildete $[1.1.1.1]$ Ferrocenophane sind bekannt.^[18] Abbildung 7 zeigt die genannten Ferrocenophantypen.

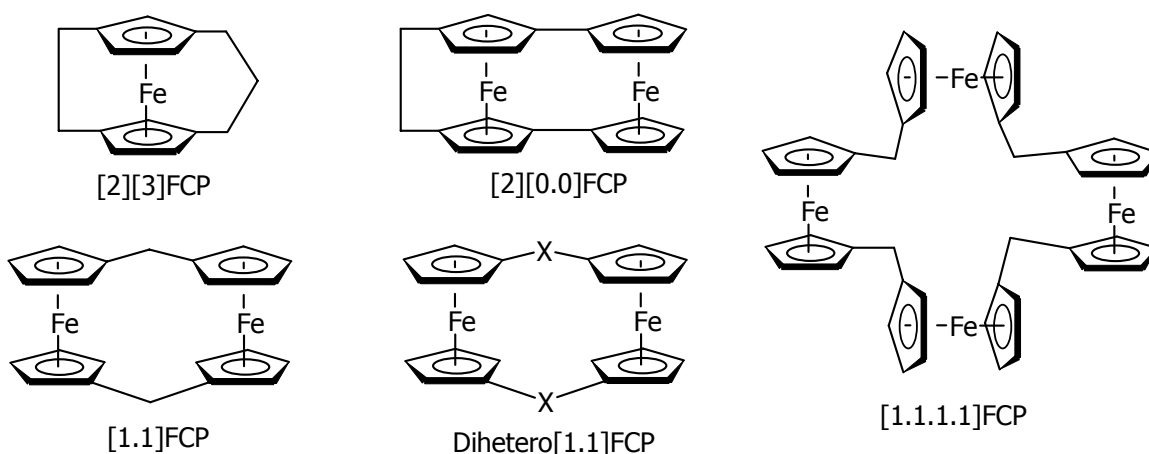


Abb. 7: Typen ein- und mehrkerniger Ferrocenophane.

Ferrocenophane, in denen *drei* Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten *zentral* miteinander verknüpft sind, konnten bisher nicht erhalten werden. Katz et al. berichten zwar von einem dreikernigen Eisen-Sandwichkomplex Td_2Fe_3 XI auf der Basis des Tridentrianions (Td), die Verbindung konnte jedoch nur in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Abb. 8a).^[14] Des Weiteren wurde von Mueller-Westerhoff et al. eine Synthesestrategie vorgestellt, auf deren Wege die Darstellung eines dreikernigen Ferrocenophans ("Karussell"-Verbindung) möglich sein könnte (Abb. 8b).^[13]

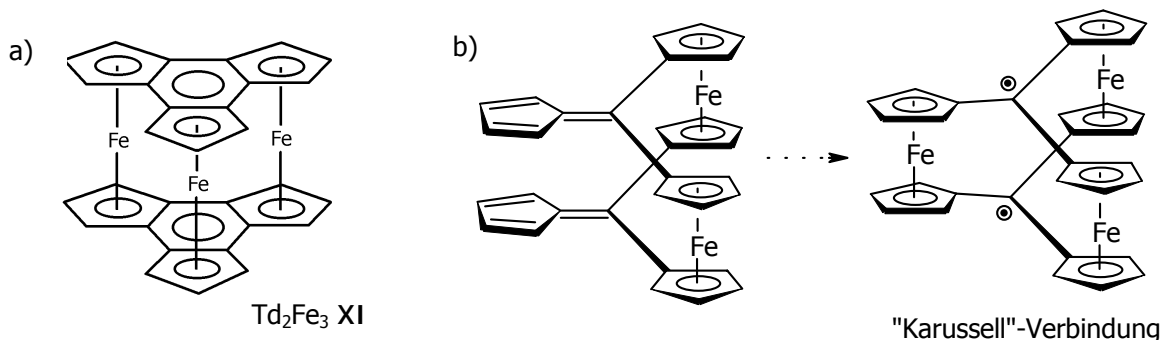


Abb. 8: a) Td_2Fe_3 in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen (Katz, 1980);
b) Mögliche Synthese einer "Karussell"-Verbindung (Mueller-Westerhoff, 1986).

Die Synthese einkerniger Stanna[n]ferrocenophane ($n=1-3$) ist in *→Kapitel 1, Bisheriger Kenntnisstand* beschrieben worden.^[13] Die Darstellung von [n.n]Ferrocenophanen wird im folgenden beschrieben; besonderes Augenmerk gilt dabei jenen Synthesen, die zur Bildung der für diese Arbeit relevanten [1.1]Ferrocenophane führen.

[0.0]Ferrocenophan, häufig auch Bis(fulvalen)dieisen oder Biferrocenylen genannt, kann auf verschiedene Weise erhalten werden: a) Durch Thermolyse von Polyquecksilberferrocenen, b) durch Ullmann-Kupplung von 1,1'-Diiodferrocen, c) durch Kupplung von Dilithioferrocen mit Organocupraten und d) durch Umsetzung des Dicyclopentadienyl-Dianions mit FeCl_2 .^[19] Abbildung 9 zeigt beispielhaft zwei der genannten Methoden. Die jeweilige Ausbeute ist mit max. 40% nur bei Route d gut, bei den Routen a-c werden max. 10% erhalten. [0.0]Ferrocenophan ist überraschenderweise sowohl in Hexan als auch in Benzol (200 mg/l)^[19a] nur sehr schwer löslich; dies ist auf die starre Struktur der Verbindung, die nur geringe Solvatationsmöglichkeiten bietet, zurückgeführt worden.^[13]

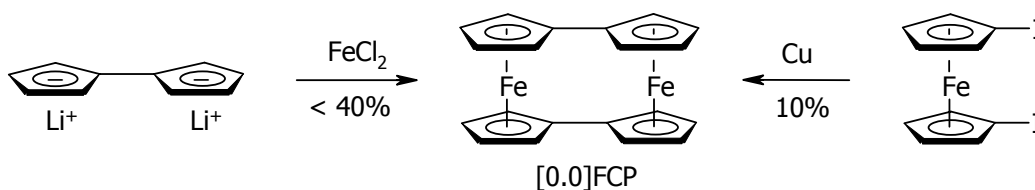


Abb. 9: Synthesewege zu [0.0]Ferrocenophan.

[1.1]Ferrocenophan XII ist ebenfalls auf verschiedene Weise dargestellt worden: a) Durch Reduktion des entsprechenden Diketons, b) durch Umsetzung des Dicyclopentadienyl-Dianions mit FeCl_2 (wobei u. a. auch das in Abb. 7 gezeigte [1.1.1.1]FCP gebildet wurde) und c) durch Umsetzen von Di(cyclopentadienyllithium)ferrocen mit FeCl_2 (Abb. 10); Die Ausbeuten sind bei Weg a und b sehr gering, bei c hingegen gelingt der entscheidende letzte Schritt mit bis zu 60%iger Ausbeute.^[20]

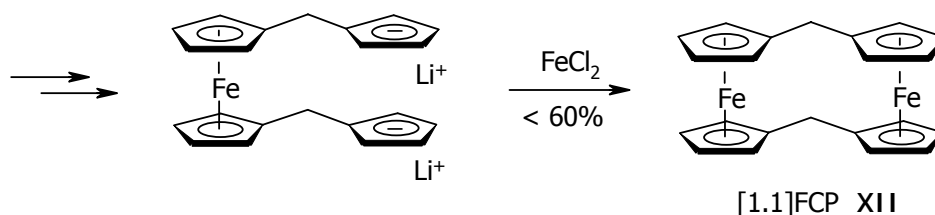


Abb. 10: Darstellung von [1.1]Ferrocenophan.

Von [1.1]Ferrocenophanen mit Heteroatomen der Gruppe 13 oder 14 in den Brücken sind bisher nur einige Disila^[21] und Distanna[1.1]ferrocenophane^[22] sowie ein Vertreter eines Diplumba[1.1]ferrocenophans^[23] bekannt. Alle Verbindungen wurden bei Versuchen zur Darstellung von [1]Ferrocenophanen nach dem gleichen Synthesepinzip durch Umsetzen von 1,1'-Dilithioferrocen mit der entsprechenden Diorganodichlorelement-Verbindung R_2MCl_2 (M= Si, Sn, Pb) in geringer Ausbeute erhalten; Abbildung 11 zeigt beispielhaft die Darstellung der Distanna[1.1]ferrocenophane.

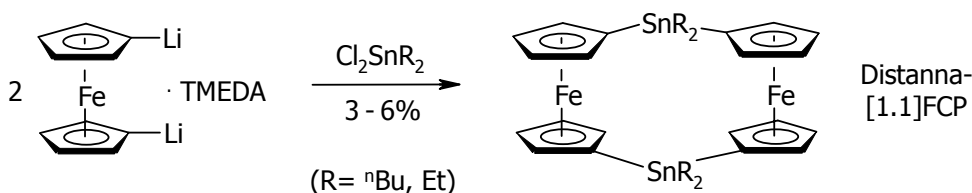


Abb. 11: Darstellung von Distanna[1.1]Ferrocenophan.

Untersuchungen zur Struktur von [1.1]Ferrocenophanen im Festkörper und in Lösung sind seit der ersten Publikation von Watts^[24] zu diesem Thema von anhaltendem Interesse. Lange Zeit ging man davon aus, daß [1.1]Ferrocenophane aus sterischen Gründen nur in *syn*-Konformation vorliegen können. Kristallstrukturanalysen, z.B. von [1.1]Ferrocenophan XII selbst, schienen dies zu bestätigen (Abb. 12).^[13] Mueller-Westerhoff et al. wiesen darauf hin, daß die *syn*-Form von XII im Gegensatz zur "offensichtlich" starren *anti*-Form flexibel sei und sich die sterische Behinderung der zum Molekülzentrum gerichteten α -H(Cp)-Atome durch Verdrillung des Moleküls aufheben lasse (Abb. 12). Die konformative Beweglichkeit der *syn*-[1.1]Ferrocenophane zeigt sich bei ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch die Beobachtung von nur zwei Resonanzsignalen für alle sechzehn Ferrocen-1,1'-diyl-Protonen; entsprechende *syn-syn*-Überführungsmechanismen sind unter Einbeziehung von *twist*-Konformationen (Abb. 12) vorgeschlagen worden.^[13]

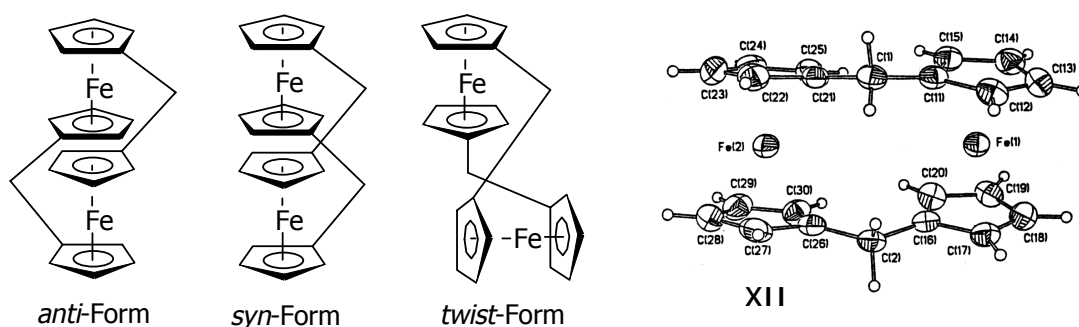


Abb. 12: Mögliche Konformere von [1.1]Ferrocenophan XII und tatsächliche Struktur (syn-Form) im Kristall.

Neben mehreren durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten *syn*-[1.1]Ferrocenophanen gibt es jedoch auch Beispiele für entsprechende Verbindungen, die in *anti*-Konformation vorliegen. Lange Zeit einziger Vertreter dieser Art war Sn,Sn'-Tetra-*n*-butyldistanna[1.1]ferrocenophan XIII,^[22b] dessen Existenz damit begründet wurde, daß es aufgrund sperriger Butylgruppen nicht in *syn*-Konformation, jedoch aufgrund längerer Sn-C(Cp)-Bindungen in *anti*-Konformation vorliegen könne (Abb. 13a); ungeklärt blieb, warum im ¹H-NMR-Spektrum die α - und β -H(Cp)-Atome trotz "starrer" *anti*-Form nur jeweils ein Resonanzsignal erzeugen. Löwendahl et al. wiesen später anhand der Röntgenstrukturanalyse von *exo,exo,anti*-1,12-Dimethyl[1.1]ferrocenophan XIV nach, daß auch Kohlenstoff-verbrückte [1.1]Ferrocenophane in *anti*-Form vorliegen können (Abb. 13b); im ¹H-NMR-Spektrum von XIV werden jedoch im Gegensatz zu XIII vier Resonanzen für die Ferrocen-1,1'-diyl-Protonen (jeweils zwei für die α - und β -H(Cp)-Atome) beobachtet.^[25]

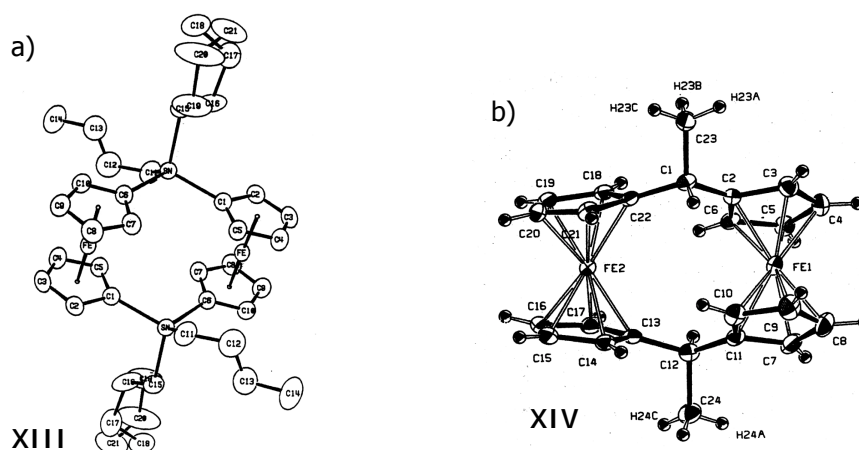


Abb. 13: In *anti*-Konformation vorliegende [1.1]Ferrocenophane: a) Sn,Sn'-Tetra-*n*-butyldistanna[1.1]ferrocenophan und b) 1,12-Dimethyl[1.1]ferrocenophan.

Ferrocenophanen kommt aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. So sind z.B. die sterisch extrem gespannten [1]Ferrocenophane ideale Edukte, die mit Hilfe der Ring-öffnenden-Polymerisation (ROP) zu metallhaltigen Polymeren umgesetzt werden können.^[26] [n.n]Ferrocenophane eignen sich u.a. zum Studium von Fe-Fe-Wechselwirkungen, wobei durch Variation der Brückenlänge und Art der Brücke Einfluß auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Verbindung genommen werden kann.^[12] Besonders an [1.1]Ferrocenophanen lassen sich aufgrund ihrer exklusiven Struktur außergewöhnliche Phänomene beobachten: die Deprotonierung einer CH₂-Brücke gelingt aufgrund der Ausbildung einer intramolekularen C-H-C-Wasserstoffbrückenbindung überraschend leicht;^[27] die Abstraktion eines Hydridions aus einer CH₂-Brücke führt zu Carbenium-Ionen mit starker Stabilisierung durch die benachbarten Ferrocen-Einheiten;^[28] durch Protonierung der Ferrocen-Einheiten kann ein mol H₂ freigesetzt werden (Katalysator für die H₂-Erzeugung aus sauren Lösungen);^[29] die konformative Beweglichkeit von [1.1]Ferrocenophanen ist überraschend groß.^[13,25]

Ergebnisse und Diskussion

Neue Gallylferrocene - Syntheseveruche und Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen

Versuche zur Darstellung 1,1'-substituierter Digallylferrocene

Die wenigen bekannten Aluminium- und Gallium-substituierten Ferrocene sind zumeist aus HgCl-substituierten Ferrocenen und AlR₃ (R= Me, Et) bzw. GaMe₃ durch Ligandenaustausch-Reaktion dargestellt worden. Da dieses Reaktionsprinzip auch zwischen Zinn- und Gallium-Organyle anwendbar sein sollte (analog zur Kocheshkov-Rkt., →Kapitel 1), wurden mehrere Versuche zur Umsetzung stannylierter Ferrocene mit Gallium(III)-verbindungen durchgeführt. Als Edukte standen Fe(C₅H₄SnMe₃)₂ **4**, Fe(C₅H₄SnCl₃)₂ **22**, GaCl₃ und GaMe₃ zur Verfügung; mehrere Reaktand-Kombinationen konnten somit auf ihre Eignung zur Darstellung von Gallylferrocenen geprüft werden.

Setzt man 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen **4** mit überschüssigem Galliumtrichlorid um, mit dem Ziel der Darstellung von 1,1'-Bis(dichlorgallyl)ferrocen **XV** und analog zur Synthese von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** aus **4** und SnCl₄ (→Kapitel 2), so lassen

sich in der Reaktionslösung die Produkte Me_3SnCl und Me_2SnCl_2 ^1H - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachweisen. Dies belegt, daß die erwarteten Ligandenaustausch-Reaktionen zwischen den eingesetzten Edukten tatsächlich stattfinden. Weitere Signale in den ^1H -NMR-Spektren sprechen für das Vorliegen von Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten und stützen damit die Annahme der Bildung von 1,1'-Digallylferrocenen (Abb. 14). Die beim Zusammengeben der Edukte zu beobachtende spontane Grünfärbung der Reaktionslösung sowie die Bildung eines grünfarbenen Niederschlags weisen auf oxidative Zersetzungsprodukte hin (siehe unten). Die Isolierung einzelner Ferrocen-Verbindungen war nicht möglich.

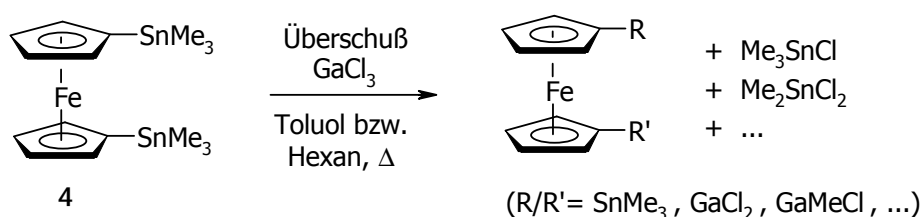


Abb. 14: Versuch der Darstellung von 1,1'-Bis(dichlorogallyl)ferrocen XV.

Setzt man 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen 4 mit überschüssigem Trimethylgallium in Toluol um, so beobachtet man keine Reaktion; es lassen sich anschließend nur die Edukte ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Auch 3-stündiges Erwärmen einer Mischung aus 4 und GaMe_3 (Sdp.: $56\text{ }^\circ\text{C}$) auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ in der geschlossenen Apparatur führt zu keiner Reaktion (Abb. 15).

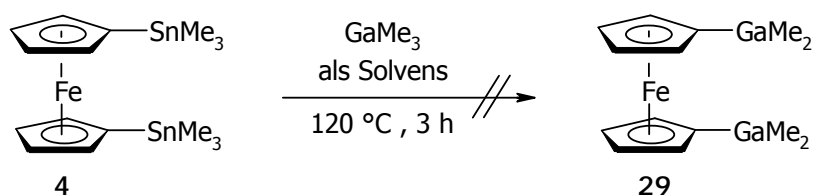


Abb. 15: Versuch der Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2$ 29.

Setzt man 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen 22 mit überschüssigem Galliumtrichlorid um (Toluol, $120\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h), so beobachtet man eine Grünfärbung der Reaktionslösung; diese ist vermutlich auf oxidative Zersetzungsprodukte von Ferrocen-Verbindungen (siehe unten) zurückzuführen. In dem Reaktionsgemisch läßt sich ausschließlich Verbindung 22 NMR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 16).

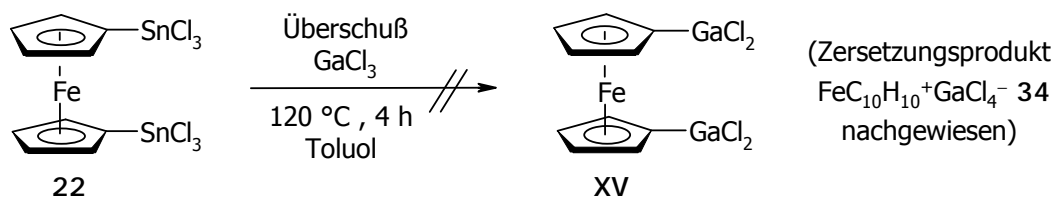


Abb. 16: Versuch der Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaCl}_2)_2$ XV.

Läßt man die grünfarbene Toluol-Lösung bei +6 °C einige Tage stehen, können sich grünfarbene Kristalle bilden, welche mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse als das Ferrocenium-Salz $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ 34 identifizierbar sind (Abb. 17); 34 ist entweder aus 22 oder aus dem zwischenzeitlich gebildeten Gallylferrocen XV durch Oxidation und hydrolytischer C(Cp)-Sn- bzw. C(Cp)-Ga-Bindungsspaltung hervorgegangen ("oxidative Zersetzung"). Als Oxidationsmittel fungiert dabei vermutlich das im Überschuß eingesetzte Galliumtrichlorid, welches zu Gallium(I)chlorid reduziert wird (die Anwesenheit von Luftsauerstoff kann weitestgehend ausgeschlossen werden). Elementares Gallium wird nicht beobachtet.

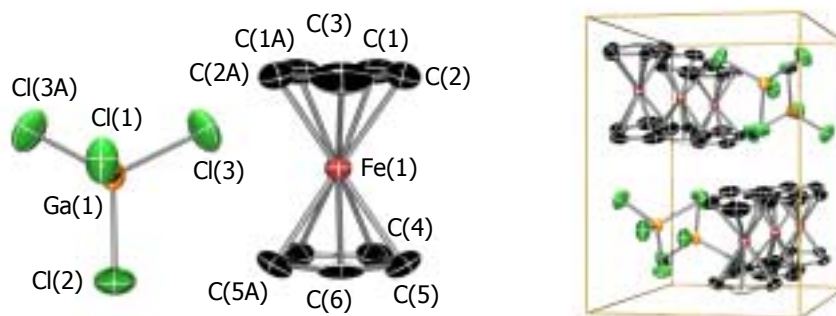


Abb. 17: Festkörperstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ 34; Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ga-Cl(1) 2.182(4), Ga-Cl(2) 2.173(3), Ga-Cl(3) 2.173(2), \emptyset Fe-C 2.063, C-C 1.368-1.445; Cl-Ga-Cl 109.6.

Synthese, Struktur und Eigenschaften von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen

Setzt man 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 mit einem Überschuß Trimethylgallium (pyrophor !, Sdp.: 56 °C) in wenig Toluol (oder Solvens-frei) bei Raumtemperatur um, so erhält man nach Aufarbeitung 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 in Form eines orange-farbenen, mikrokristallinen Feststoffs in guter Ausbeute (86%). Bereits beim Zusammengeben der Edukte beobachtet man die Bildung eines grünfarbenen Niederschlags; dieser besteht vermutlich aus oxidativen Zersetzungsprodukten, wie z.B. dem Ferrocenium-Salz 34. Robinson et al. beobachteten bei der Exposition von Dimethylgallylferrocen V an Luft

ebenfalls die Bildung einer amorphen grünfarbenen Substanz, welche jedoch nicht weiter untersucht wurde.^[9] Als weiteres Produkt neben 29 läßt sich in der Reaktionslösung Tetramethylstannan, welches offensichtlich durch Ligandenaustausch aus Trichlormethylstannan und Trimethylgallium gebildet wird, ¹H- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch nachweisen; ein breites ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 0.26$ ppm spricht für das Vorliegen der erwarteten Methylgalliumchloride (Abb. 18).

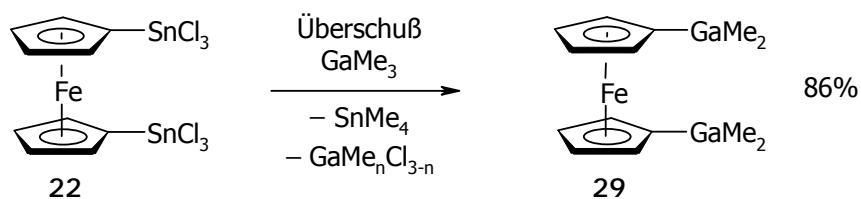


Abb. 18: Synthese von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29.

Da 29 in erwärmtem GaMe₃ bzw. GaMe₃/Toluol-Gemisch löslich ist, der grünfarbene Niederschlag jedoch nicht, läßt sich durch Abdekantieren der orangefarbenen Lösung vom unlöslichen Niederschlag und anschließendes Abkühlen der Lösung die Verbindung in mikrokristalliner Form rein erhalten.^[30] Verbindung 29 ist analog zu Dimethylgallylferrocen V extrem luftempfindlich und zerfällt wie dieses bei entsprechendem Kontakt zu einer grünfarbenen Substanz (vermutlich u.a. zu 34). Des weiteren ist 29 in Donor-freien Solventien schwerlöslich und liegt vermutlich als Koordinationspolymer mit verbrückenden und Ga₂C₂-Vierringe bildenden GaMe₂-Einheiten vor (Abb. 16); diese Annahme stützt sich auf die bekannte Struktur der analogen monosubstituierten Verbindung V, welche eine dimere Struktur mit entsprechenden GaMe₂-Brücken ausbildet (Abb. 5).^[9] Die Löslichkeit von 29 in Donor-Solventien (Do), z.B. Pyridin und THF, ist auf die Bildung monomerer Addukte [29 · 2 Do] zurückzuführen (Abb. 19). 29 ist in Form der Addukt-Verbindungen [29 · 2 Py-d₅] und [29 · 2 THF-d₈] ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[31]

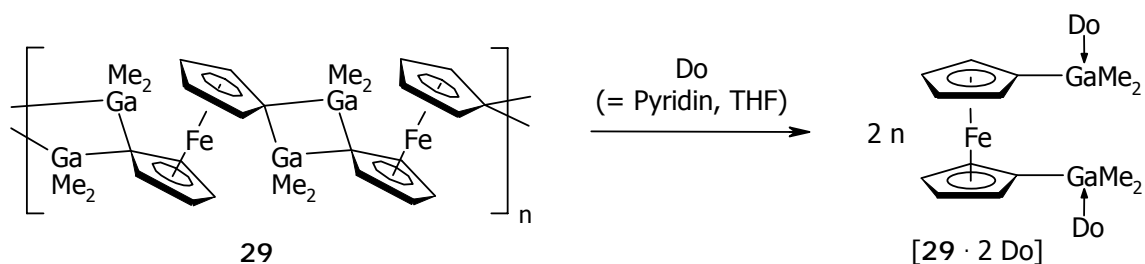


Abb. 19: Vermutete polymere Struktur von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 und Bildung der monomeren, löslichen Addukte durch Donor-Solventien.

Als Edukt zur Darstellung von **29** kann alternativ zu reinem 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** auch das bei den Syntheseversuchen zu **22** erhaltene Gemisch aus **22** und $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3][\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMeCl}_2]$ **24** (\rightarrow Kapitel 2) verwendet werden. Offensichtlich wird bei den Ligandenaustausch-Reaktionen die SnMe_2Cl -Gruppe ebenso leicht durch eine GaMe_2 -Gruppe ersetzt wie die SnCl_3 -Gruppe (Abb. 20)

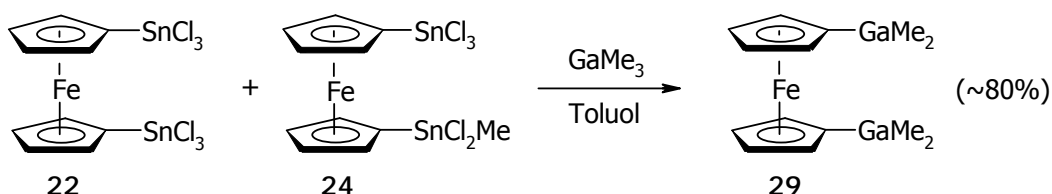


Abb. 20: Gemisch aus **22** und **24** als Edukt zur Synthese von **29**.

$\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_3(\text{Ga} \cdot \text{Donor})_2\}$ - dreikernige Gallium-verbrückte Ferrocenophane mit Karussell-Struktur

Darstellung von $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_3(\text{Ga} \cdot \text{Py})_2\}$, $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$

Erwärmt man 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **29**, gelöst in einer Mischung aus Pyridin (Py) und z.B. Toluol, für kurze Zeit auf eine Temperatur von über 100 °C, so erhält man nach dem Abkühlen in guter Ausbeute das dreikernige Gallium-verbrückte Ferrocenophan $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ in Form eines orangefarbenen mikrokristallinen Feststoffes. Dieser kann noch einen mehr oder weniger geringen Anteil an dem Digalla[1.1]ferrocenophan $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ enthalten; zur gezielten Synthese, zur Kristallstruktur und zum dynamischen Verhalten von $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ siehe \rightarrow Digalla[1.1]ferrocenophane - die ersten [1.1]FCPs mit Gruppe-13-Element-Brücken. Als weiteres Produkt läßt sich Trimethylgallium in Form seines Pyridin-Adduktes in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 21).

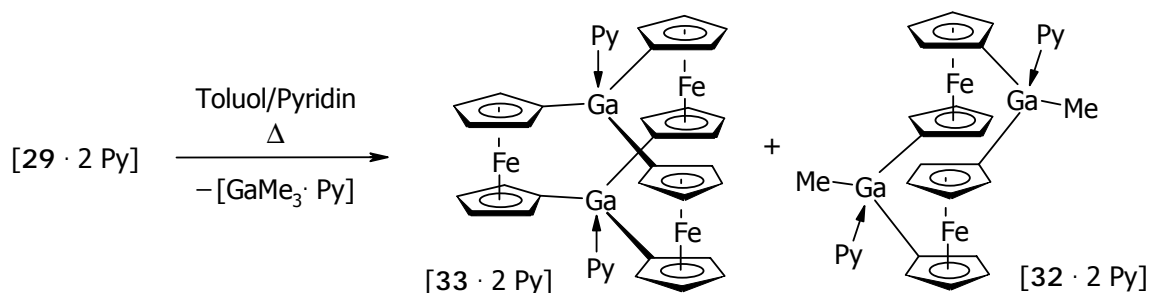


Abb. 21: Darstellung der Ferrocenophane $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$.

Durch Lösen des erhaltenen Produktgemisches in hochsiedenden Solventien (z.B. Toluol, p-Xylol) und anschließendes Abkühlen kann das dreikernige Ferrocenophan $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ als kristalliner Feststoff rein erhalten werden. Bei diesem Vorgang wird ein Teil des zweikernigen Ferrocenophans $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ in $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ überführt. Dies wird dadurch belegt, daß das reine [1.1]Ferrocenophan $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ in siedendem Toluol in $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ überführt werden kann (Abb. 22). Konsequenterweise erhält man durch längeres Erwärmen von 29 ausschließlich das dreikernige Ferrocenophan $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$.

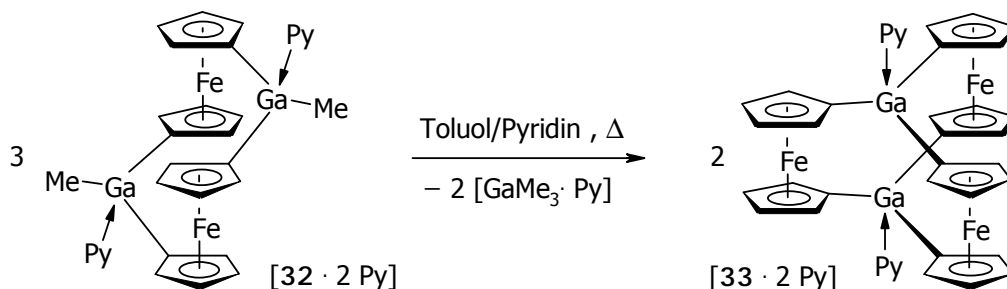


Abb. 22: Zur Bildung von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ aus $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$.

Vor allem bei der Bildung des dreikernigen Ferrocenophans $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$, aber auch bei der Bildung des zweikernigen Ferrocenophans $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$, müssen ganz offensichtlich hochselektive Kondensationsreaktionen ablaufen (Abb. 23).

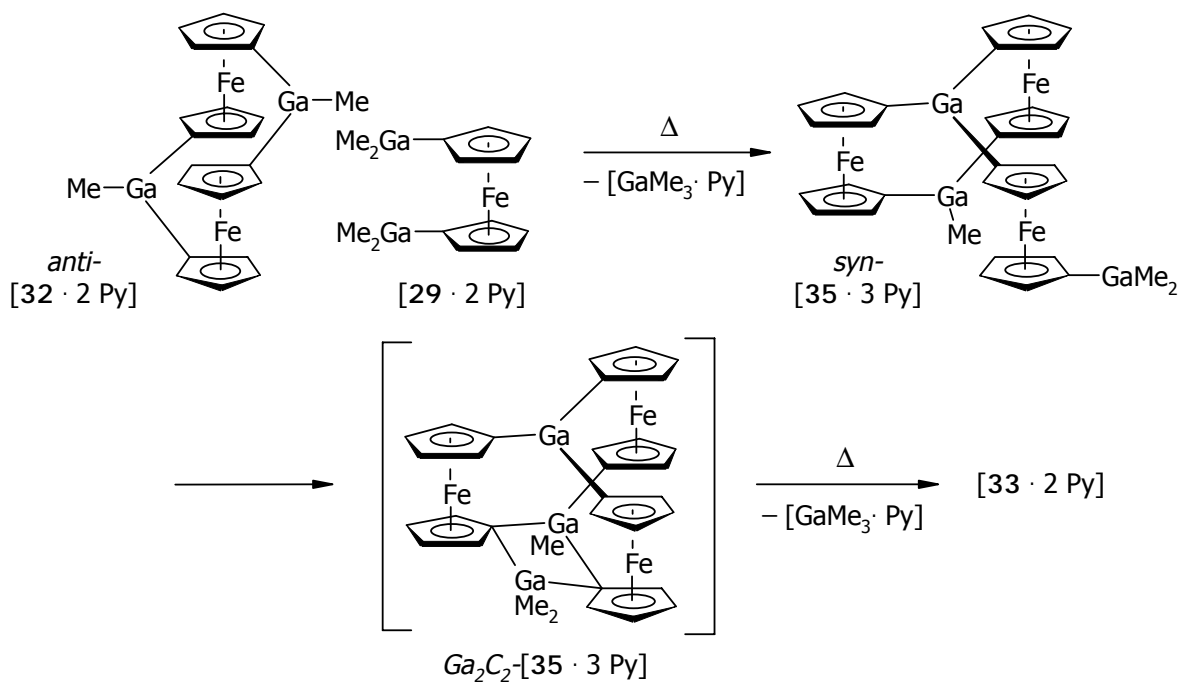


Abb. 23: Mutmaßliche Teilschritte bei der Bildung von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ (Pyridin-Donoren sind nicht abgebildet).

Die Kondensationsreaktionen verlaufen vermutlich über Zwischenverbindungen, in denen GaMe_2 -Einheiten durch Verbrückung Ga_2C_2 -Vierringe bilden; diese Vermutung ergibt sich aus der in Abbildung 5 gezeigten dimeren Molekülstruktur des Gallylferrocens V. Demnach könnte z.B. die in Abbildung 23 gezeigte Bildung des dreikernigen Ferrocenophans $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ aus je einem Komplex $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\mathbf{29} \cdot 2 \text{ Py}]$ folgendermaßen ablaufen. Nach dem ersten Kondensationsschritt und Ausbildung der *syn*-Konformation der $[1.1]$ Ferrocenophanyl-Einheit in $[\mathbf{35} \cdot 3 \text{ Py}]$ bildet die Cp_2GaMe -Gruppe gemeinsam mit der CpGaMe_2 -Gruppe einen Ga_2C_2 -Vierring aus (Ga_2C_2 - $[\mathbf{35} \cdot 3 \text{ Py}]$). Durch Wandern einer Methylgruppe und Abspalten eines Moleküls Trimethylgallium bildet sich $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$. Zum besseren Verständnis der Bildung von $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ ist von Bedeutung, daß der im Festkörper in *anti*-Konformation vorliegende Komplex $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ in Lösung hochdynamisch ist, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen *anti*- und *syn*-Konformation einstellt. Dies wird durch die Beobachtung nur jeweils eines Satzes an α -CH- und an β -CH-Einheiten für die beiden Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten belegt (zur Struktur und Dynamik von $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ und der dazu analogen CR_2 -verbrückten $[1.1]$ Ferrocenophane siehe nächstes Kapitel, \rightarrow *Digalla[1.1]ferrocenophane...*).

Der Komplex $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ erweist sich als unerwartet stabil gegenüber Hydrolyse und oxidativer Zersetzung. Während die ein- und zweikernigen Komplexe $[\mathbf{29} \cdot 2 \text{ Py}]$ bzw. $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ in H_2O -haltigen Solventien unmittelbar zu Ferrocen und Gallium-Sauerstoff-Verbindungen hydrolysieren und sich an Luft rasch unter Bildung einer grünfarbenen Substanz zersetzen, läßt sich der dreikernige Komplex $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ sowohl einige Zeit an der Luft handhaben als auch in wässriger DMSO-Lösung ohne Zersetzung erwärmen (Abb. 24).^[32] Ursache dieser Stabilität ist vermutlich die geschlossene Struktur des Komplexes, die einen nucleophilen Angriff an den Galliumzentren auf der jeweils zum Donor *trans*-ständigen Seite verhindert.

Der Komplex $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ (bzw. $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ DMSO}(-d_6)]$, siehe \rightarrow *Analytik und elektrochemische Messungen*) ist NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, durch Kristallstruktur- und Elementaranalyse sowie durch elektrochemische Methoden untersucht und charakterisiert worden.

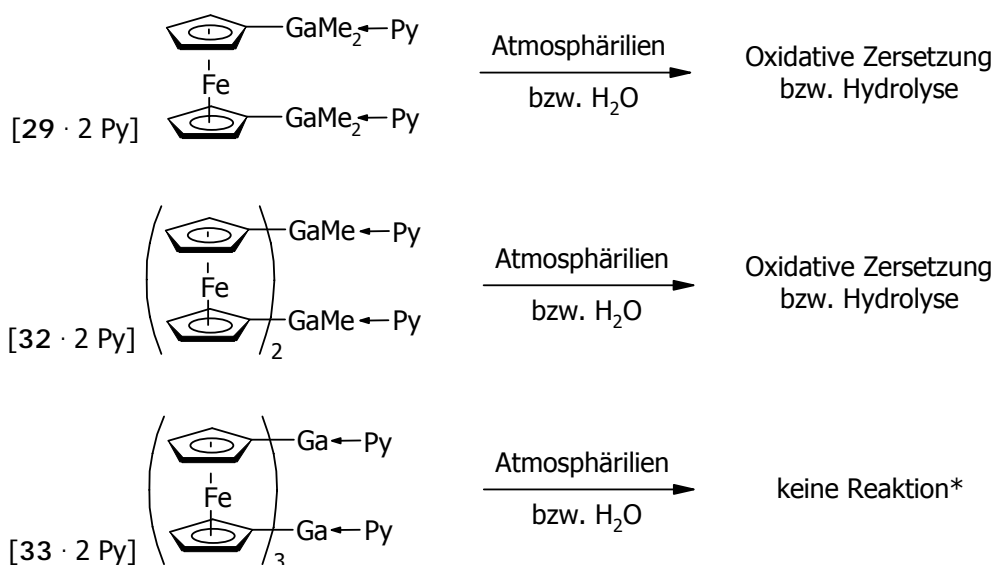


Abb. 24: Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von [29 · 2 Py], [32 · 2 Py] und [33 · 2 Py] (* je 10 min Exposition an Luft bzw. Erwärmen in DMSO-d₆/H₂O).

Festkörperstruktur von $\{[Fe(C_5H_4)_2]_3(Ga \cdot Py)_2\}$, [33 · 2 Py]

Die Komplexverbindung [33 · 2 Py] kristallisiert aus einer Pyridin-haltigen Toluol-Lösung in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* in Form orangefarbener, Toluol-haltiger Kristalle. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, werden in [33 · 2 Py] drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten durch zwei Pyridin-stabilisierte Gallium(III)zentren unter Ausbildung einer "Karussellstruktur"^[13] miteinander verknüpft. Der Gallium-Gallium-Abstand beträgt 3.87 A und liegt damit im Bereich des doppelten van-der-Waals-Radius von Gallium ($2 \cdot 1.87 \text{ A} = 3.74 \text{ A}$);^[33] die nicht-bindenden Eisen-Eisen-Abstände betragen im Mittel 5.46 A. An den Galliumzentren liegt eine leicht trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsgeometrie vor (Σ C-Ga-C-Winkel: 355°; C-Ga-N-Winkel: 95.0(6), 98.1(7), 98.8(7)°; Ga-C-Abstände: 1.97 Å; Ga-N-Abstand: 2.143(14) Å).^[34] Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (mit bzw. ohne Pyridin-Donoren), die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel.

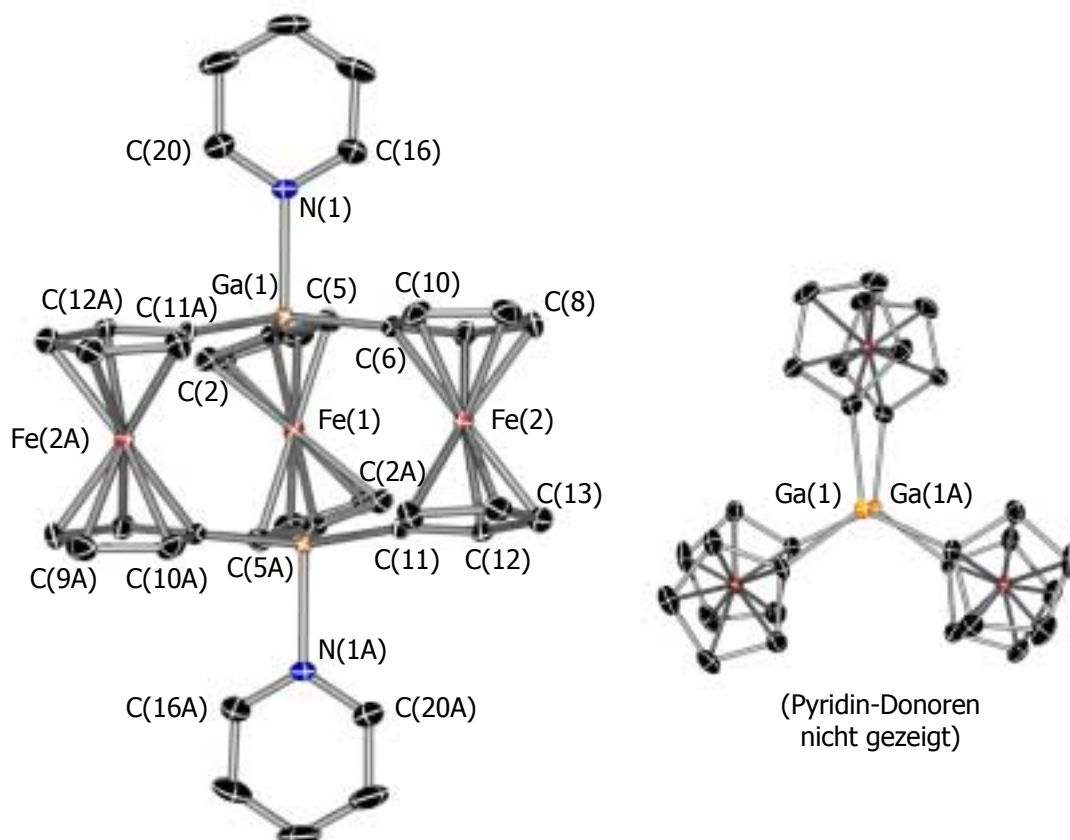


Abb. 25: Molekülstruktur von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ga-C(1) 1.968(19), Ga-C(6) 1.965(17), Ga-C(11A) 1.973(17), Ga-N 2.143(14), Fe-C(Cp) 2.034-2.101, C(Cp)-C(Cp) 1.41-1.44, Ga-Ga 3.87, Fe(1)-Fe(2) 5.40, Fe(2)-Fe(2A) 5.58; C(1)-Ga-C(6) 117.9(8), C(1)-Ga-C(11A) 116.8(7), C(6)-Ga-C(11A) 120.6(8), C(2)-C(1)-Ga 128.3(14), C(5)-C(1)-Ga 126.9(13), C(7)-C(6)-Ga 127.1(14), C(10)-C(6)-Ga 126.4(13), C(12A)-C(11A)-Ga 124.8(14), C(15A)-C(11A)-Ga 129.3(14), C(1)-Ga-N(1) 98.1(7), C(6)-Ga-N(1) 95.0(6), C(11A)-Ga-N(1) 98.8(7).

Die Pyramidalisierung an den Galliumzentren hat eine Verdrillung des Komplexes, eine Abweichung der Centroid(Cp)-C-Ga-Einheiten von der Linearität und eine Verzerrung der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten zur Folge. Abweichend von einer coplanaren Anordnung sind die sechs Cyclopentadienyl-Liganden der drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten relativ zur Ga-Ga-Achse in die gleiche Richtung gekippt, so daß sich eine leicht verdrillte und somit chirale Struktur des Komplexes ergibt; als Maß für die Verdrillung können die Torsionswinkel α_T gelten, welche von der Ga-Ga-Achse und den einzelnen centroiden Cp-Cp-Achsen der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten gebildet werden ($\varnothing-\alpha_T = 11^\circ$). Die C(Cp)-Ga-Bindungen sind aus den entsprechenden Cp-Ebenen in die den Eisenatomen entgegengesetzte Richtung um $\varnothing-\gamma = 4^\circ$ ^[35] abgewinkelt. Die Abweichung der Cp-Liganden

innerhalb der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten von der parallelen Anordnung ist gering ($\varnothing\text{-}\beta=4^\circ$), der Torsionswinkel der Cp-Liganden einer Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten beträgt $\varnothing\text{-}\alpha_a=12^\circ$. Der mittlere centroide Cp-Cp-Abstand entspricht mit 3.3 \AA dem in Ferrocen selbst.

Ein Indiz dafür, daß die Pyramidalisierung an den Galliumzentren Ursache für die Verdrillung und die übrigen Verzerrungen des fc_3Ga_2 -Fragments ist, ist die Tatsache, daß der Komplex $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ (siehe unten, \rightarrow *Bildung und Struktur von $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$) an den Galliumzentren weniger pyramidalisiert (C-Ga-C-Winkelsumme: 357°), der Ga-Ga-Abstand kürzer (3.73 \AA) und der Grundkörper $\mathbf{33}$ weniger stark verdrillt ist ($\varnothing\text{-}\alpha_T = 5^\circ$).*

Als Folge der chiralen Struktur findet man im schichtartig aufgebauten Kristallgitter zwei enantiomere Formen A und B des Komplexes $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$. Dabei wechseln sich die aus jeweils nur einem Enantiomer gebildeten Schichten im Sinne eines AB-Musters ab (Abb. 26a; zwischen den Schichten liegende fehlgeordnete Toluol-Moleküle sind nicht gezeigt). Für die Schwerlöslichkeit von $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ sind vermutlich π -Wechselwirkungen der paarweise parallel zueinander angeordneten Pyridin-Donoren zweier Komplexe (Py-Py-Abstand: 3.45 \AA) verantwortlich (Abb. 26b).

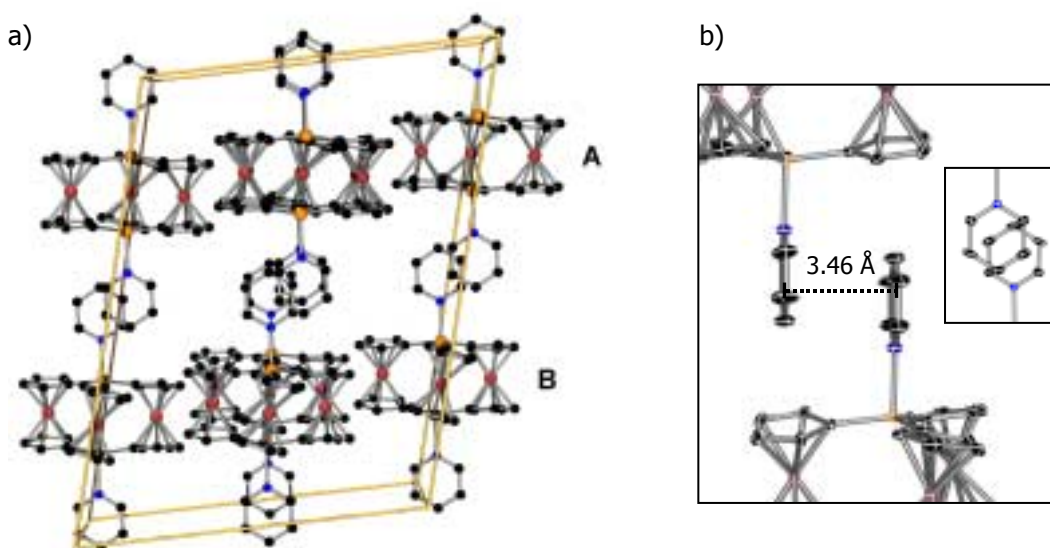


Abb. 26: $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ im Kristall: a) Schichtartige Packung der Enantiomere A und B; b) Anordnung und Abstand der Pyridin-Donoren; (Toluol ist nicht gezeigt).

Abschließend sei erwähnt, daß in $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ der Abstand zwischen den sich nahe stehenden α -H-Atomen zweier Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten im Mittel 2.51 \AA beträgt. Bei einem van-der-Waals-Radius der Wasserstoffatome von $\sim 1.0 \text{ \AA}$ spüren die Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten somit keinen sterischen Druck der benachbarten Ferrocen-1,1'-diyl-

Einheiten (Abb. 27a); der Abstand ist so groß, daß dies auch ohne Verdrillung des Komplexes zutreffen sollte. In einem analogen, hypothetischen Bor-Komplex wäre aufgrund kürzerer B-C(Cp)-Bindungen ($\sim 1.6 \text{ \AA}$) mit einer so großen Annäherung der entsprechenden α -H-Atome zu rechnen, daß nur bei einer starken Verdrillung des fc_3B_2 -Grundkörpers die Existenz eines solchen dreikernigen Bor-Komplexes sterisch möglich wäre (Abb. 27b).^[36]

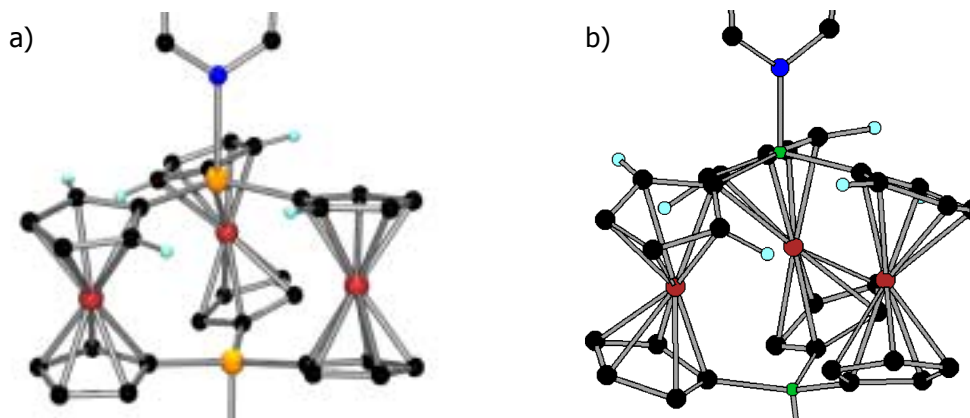


Abb. 27: Anordnung der α -H(Cp)-Atome in a) $[\text{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ und b) dem analogen, hypothetischen Bor-Komplex (HyperChem-Rechnung).^[36]

Analytik und elektrochemische Messungen

Die drei- bzw. zweikernigen Komplexe $[\text{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\text{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ können aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit zu analytischen Studien nur in DMSO(- d_6)-Lösung vermessen werden. Dabei werden die Pyridin-Donoren vollständig gegen DMSO-Donoren ausgetauscht. Dies belegt ein ^1H -NMR-Spektrum, welches von einem aus einer Lösung von $[\text{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ in DMSO- d_6 ausgefallenen Feststoff aufgenommen wurde und keine Pyridin-Signale mehr zeigt. Für $[\text{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\text{GaMe}_3 \cdot \text{Py}]$ wird ein analoges Verhalten angenommen.

Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{33} \cdot 2 \text{ DMSO-}\text{d}_6]$ beobachtet man nur einen Satz an α -CH- und an β -CH-Einheiten für die drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten. Dies spricht für eine ausgemittelte hochsymmetrische Anordnung in Lösung. Man kann annehmen, daß sowohl eine schnelle Umwandlung der enantiomeren Konformationen A und B in ihr jeweiliges Spiegelbild als auch schnelle Bewegungen der Donor-Moleküle und des fc_3Ga_2 -Fragments (fc = Ferrocen-1,1'-diyl) um die Donor-Ga-Ga-Donor-Achse stattfinden. NMR-spektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen, mit deren Hilfe

unterschiedliche α -H(Cp)-Atome sichtbar gemacht werden könnten und die Aktivierungsenergie der AB-Umwandlung bestimmbar wäre, ist aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes in geeigneten deuterierten Solventien nicht möglich.^[37]

Abbildung 28 zeigt sowohl das Cyclo- als auch das Square-Wave-Voltammogramm von in DMSO (0.1 M NBu₄PF₆) gelöstem [33 · 2 Py] (entspricht [33 · 2 DMSO]). Man erkennt drei reversible Oxidationsschritte, wobei die Peak-Separation zwischen den Oxidations- und Reduktionswellen jeweils 70 mV beträgt. Die entsprechenden Halbstufenpotentiale betragen $E_1 = -360$, $E_2 = -205$ und $E_3 = -65$ mV (vs. Ferrocen/Ferrocenium); alle drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten des Komplexes werden also leichter als Ferrocen oxidiert.

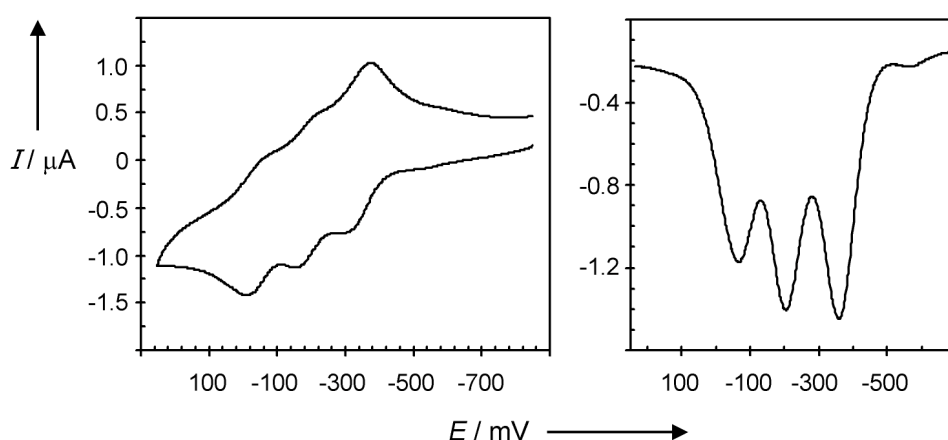


Abb. 29: Cyclovoltammogramm (li.) und Square-Wave-Voltammogramm (re.) von in DMSO (0.1 M NBu₄PF₆) gelöstem [33 · 2 Py].

Die beobachteten Differenzen der Halbstufenpotentiale von $\Delta E_{2-1} = 155$ mV (M^+/M^{2+}) und $\Delta E_{3-2} = 140$ mV (M^{2+}/M^{3+}) sprechen gegen eine ausgeprägte Elektronendelokalisation in den kationischen Species (vermutlich Klasse II nach Robin und Day^[38]). Für eine präzisere Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von [33 · 2 Donor] wären weitere physikalische Untersuchungen nötig.^[12]

Bildung und Struktur von $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_3(\text{Ga} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2\}$, [33 · 2 Et₂O]

Analog zur Synthese des Pyridin-haltigen Komplexes [33 · 2 Py] konnte das entsprechende Diethylether-Addukt [33 · 2 Et₂O] durch Erwärmen einer Lösung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 in Diethylether im fest verschlossenen NMR-Rohr bis zur Siede-

temperatur und anschließendes mehrtägiges Stehenlassen bei +6 °C in kristalliner Form erhalten werden. Versuche im größeren Maßstab schlugen fehl, wobei jedoch in einigen Fällen anstelle der dreikernigen Verbindung das zweikernige [1.1]Ferrocenophan [32 · 2 Et₂O] isoliert werden konnte; in anderen Fällen wurde weder ein kristalliner Feststoff erhalten, noch waren in der Lösung irgendwelche Produkte NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar. Offensichtlich sind exakt abgestimmte Konzentrations- und Reaktionsbedingungen nötig, um die Kondensationsprodukte im Verlauf der Reaktion in Lösung zu halten und dem fertig gebildeten Produkt [33 · 2 Et₂O] ein Auskristallisieren zu ermöglichen. Verbindung [33 · 2 Et₂O] ist ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

[33 · 2 Et₂O] kristallisiert aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe C₂/c in Form orangefarbener Kristalle. Abbildung 29 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes, die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel.

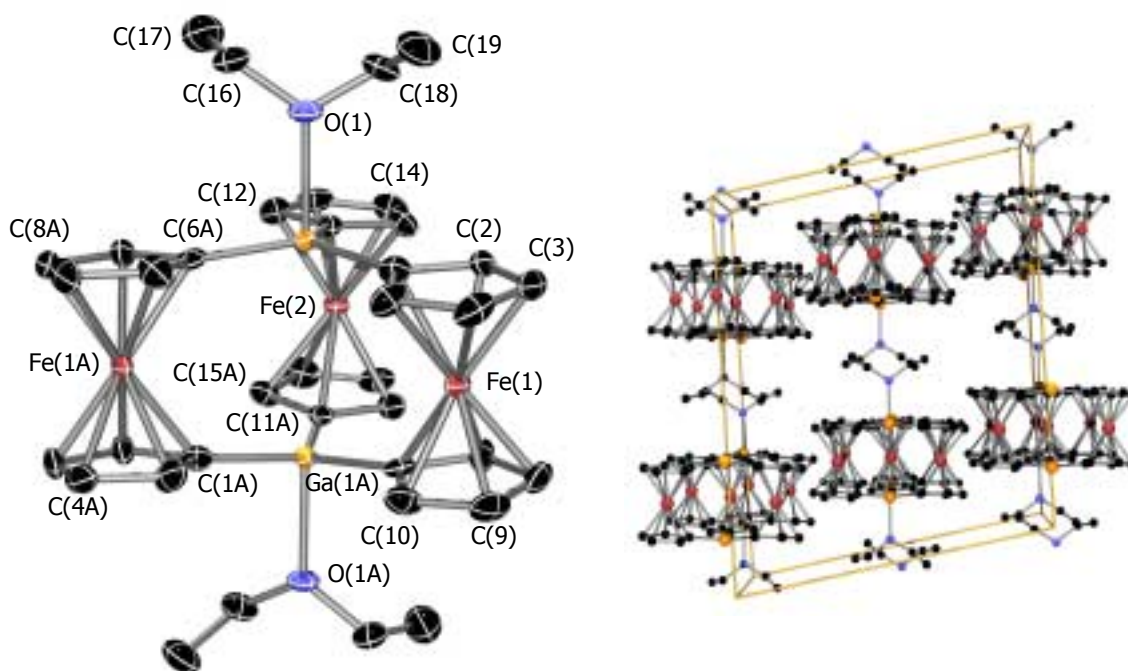


Abb. 29: Molekülstruktur und Kristallpackung von [33 · 2 Et₂O]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga-C(1) 1.940(6), Ga-C(6A) 1.949(5), Ga-C(11) 1.962(5), Ga-O 2.171(4), Fe-C 2.029-2.088, C(Cp)-C 1.396-1.446, Ga-Ga 3.73, Fe(1)-Fe(1A) 5.48, Fe(1)-Fe(2) 5.47; C(2)-C-Ga 128.6(4), C(5)-C-Ga 126.6(4), C(7)-C-Ga 127.9(4), C(10)-C-Ga 127.2(4), C(12)-C-Ga 126.0(4), C(15)-C-Ga 127.8(4), C(1)-Ga-C(6A) 119.6(2), C(1)-Ga-C(11) 119.3(2), C(11)-Ga-C(6A) 118.4(2), C(1)-Ga-O 94.49(19), C(6A)-Ga-O 94.87(18), C(11)-Ga-O 97.02(17).

[33 · 2 Et₂O] ist analog zum oben beschriebenen Komplex [33 · 2 Py] aufgebaut, wobei die Pyridin-Donoren durch Diethylether-Donoren ersetzt sind. Trotz der grundsätzlichen strukturellen Übereinstimmung unterscheiden sich die beiden Komplexe in wichtigen Bindungsparametern und in der Packung im Kristall. In [33 · 2 Et₂O] liegt wie in [33 · 2 Py] an den Galliumzentren eine durch die Donor-Moleküle verursachte, leicht trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsgeometrie vor (Σ C-Ga-C-Winkel: 357°; C-Ga-O-Winkel: 94.49(19), 94.87(18), 97.02(17)°; Ga-C-Abstände: 1.95 Å; Ga-O-Abstand: 2.171(4) Å). Die Pyramidalisierung an den Galliumzentren ist dabei weniger ausgeprägt als in dem entsprechenden Pyridin-Komplex, wie ein Vergleich der C-Ga-C-Winkelsummen zeigt (357 vs. 355°). Eine offensichtliche Folge dieser etwas planarerer Anordnung der Ga-C(Cp)₃-Einheit ist ein kürzerer Ga-Ga-Abstand (3.73 vs. 3.87 Å in [33 · 2 Py]). Auch die geringe Verdrillung des Komplexes um \varnothing - α_T = 5° ist vermutlich auf die nur schwache Pyramidalisierung der Galliumzentren zurückzuführen. Die C(Cp)-Ga-Bindungen sind aus den entsprechenden Cp-Ebenen in die den Eisenatomen entgegengesetzte Richtung um \varnothing - γ = 4° abgewinkelt. Die Abweichung der Cp-Liganden innerhalb der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten von der parallelen (\varnothing - β = 3°) und ekliptischen (\varnothing - α_a = 5°) Anordnung ist gering. Der mittlere centroide Cp-Cp-Abstand beträgt wie im Ferrocen 3.3 Å. Die nicht-bindenden Fe-Fe-Abstände betragen im Mittel 5.47 Å. Der Abstand der α -H(Cp)-Atome zweier Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten ist aufgrund der geringeren Verdrillung des Komplexes im Mittel mit 2.29 Å kleiner als der entsprechende Abstand in [33 · 2 Py] (2.51 Å).

Die Kristallstrukturen von [33 · 2 Et₂O] und [33 · 2 Py] sind im Prinzip analog aufgebaut (vergleiche Abb. 26 und 29); in [33 · 2 Et₂O] sind im Gegensatz zu [33 · 2 Py] jedoch keine freien Solvens-Moleküle zwischen den fc₃Ga₂-Schichten eingeschlossen. Aufgrund fehlender Pyridin-Donoren und somit fehlender π -Wechselwirkungen sollte [33 · 2 Et₂O] weniger schwerlöslich als [33 · 2 Py] sein. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß [33 · 2 Et₂O] in THF relativ leicht löslich ist (wobei möglicherweise der THF-Komplex [33 · 2 THF] gebildet wird), [33 · 2 Py] jedoch nicht.

Beim Studium der Molekülstrukturen von [33 · 2 Py] und [33 · 2 Et₂O] stellt sich die Frage, welche Struktur in dem vermutlich existenten Donor-freien Grundkörper 33 vorliegt. Aufgrund des fehlenden Donors ist vorstellbar, daß sich die beiden ideal trigonal-planaren Ga(C₅H₄)₃-Einheiten parallelplanar und mit einem Ga-Ga-Abstand von \sim 3.3 Å anordnen (Cp-Cp-Abstand in Ferrocen). Ob ein solch geringer Ga-Ga-Abstand möglich ist (doppelter van-der-Waals-Radius von Gallium: \sim 3.8 Å), sollen theoretische Berechnungen zeigen.^[39]

Digalla[1.1]ferrocenophane - die ersten [1.1]Ferrocenophane mit Gruppe-13-Element-Brücken

Darstellung von $\{[Fe(C_5H_4)_2](GaMe \cdot Py)_2\}$, $[32 \cdot 2 Py]$

Versetzt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 in einem Gemisch aus Diethylether und Toluol (ca. 1:3) mit etwas Pyridin, so erhält man nach kurzer Zeit in guter Ausbeute $[32 \cdot 2 Py]$ in Form eines orangefarbenen mikrokristallinen Feststoffes (Abb. 30).

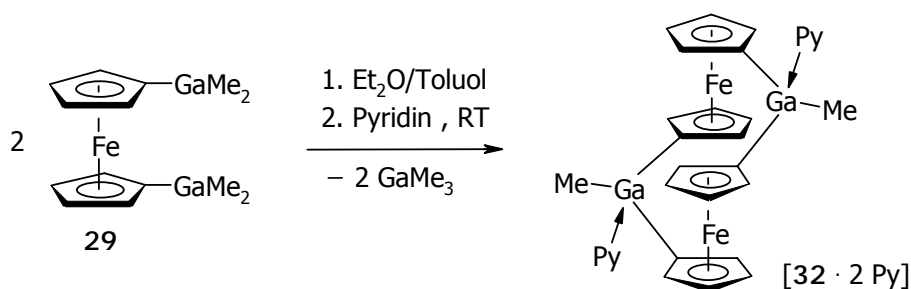


Abb. 30: Darstellung des Digalla[1.1]Ferrocenophans $[32 \cdot 2 Py]$.

Bei der Darstellung der Verbindung ist darauf zu achten, daß die Reaktionstemperatur zu keinem Zeitpunkt wesentlich über Raumtemperatur liegt, da andernfalls leicht der dreikernige Komplexe $[33 \cdot 2 Py]$ gebildet wird. Dabei ist noch unklar, ob bei niedriger Temperatur die Bildung von $[33 \cdot 2 Py]$ nur deshalb vermieden wird, weil der zweikernige Komplex $[32 \cdot 2 Py]$ aufgrund seiner Schwerlöslichkeit vor einer weiteren Kondensation auskristallisiert oder ob die Wärmezufuhr zur Überwindung einer Energiebarriere nötig ist. Ein entsprechender Versuch zur Klärung dieser Frage gelang gerade wegen dieser Schwerlöslichkeit von $[33 \cdot 2 Py]$ in nicht erwärmten Solventien bisher nicht.

Die Eigenschaften von $[32 \cdot 2 Py]$, u.a. die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit, die Schwerlöslichkeit sowie die NMR-spektroskopisch beobachtbare Moleküldynamik, wurden bereits beim Vergleich von $[33 \cdot 2 Py]$ und $[32 \cdot 2 Py]$ im Kapitel *Darstellung von $\{[Fe(C_5H_4)_2]_3(Ga \cdot Py)_2\}$* genannt. $[32 \cdot 2 Py]$ (bzw. $[32 \cdot 2 DMSO-d_6]$) ist 1H -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Eine Untersuchung durch voltammetrische Methoden war nicht möglich, da sich die Verbindung entweder aufgrund eines nicht völlig auszuschließenden Einwirkens von Atmosphärenteilchen oder aufgrund einer irreversiblen Oxidation durch das CV-Experiment selbst während jeder Messung zersetzte.

Festkörperstruktur von $\{[Fe(C_5H_4)_2]_2(GaMe \cdot Py)_2\}$, $[32 \cdot 2 Py]$

Der zweikernige Komplex $[32 \cdot 2 Py]$ kristallisiert aus einem Pyridin-haltigen Toluol/Diethylether-Gemisch in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form orangefarbener Kristalle. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, werden in der Verbindung zwei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten durch zwei Pyridin-stabilisierte Methylgallium(III)gruppen unter Ausbildung einer [1.1]Ferrocenophan-Struktur miteinander verknüpft. Der Komplex liegt im Festkörper als *anti*-Isomer mit den Pyridin-Liganden in *exo*-Stellung vor. Um die konformative Anordnung von [1.1]Ferrocenophanen genau beschreiben zu können, sind ein Twist-, Rotations- ($=\alpha_a$), Neigungs- ($=\beta$) und ein Brückenwinkel als Strukturparameter eingeführt worden; Abbildung 31 veranschaulicht, wie diese Winkel definiert sind.^[25,40]

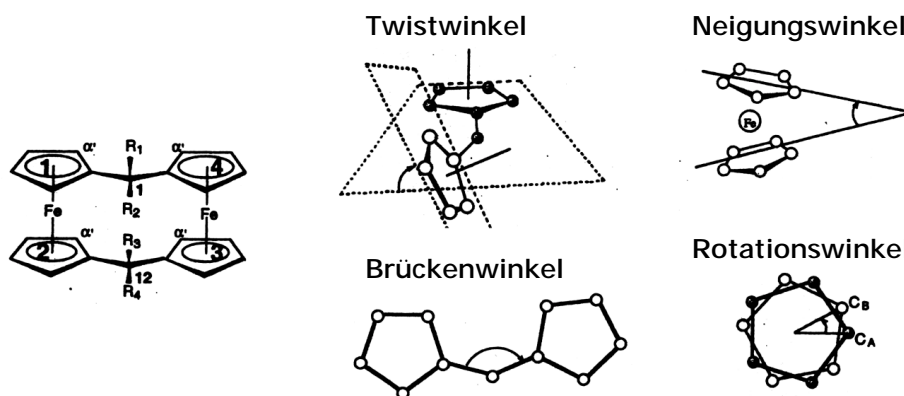


Abb. 31: Definitionen strukturbeschreibender Winkel in [1.1]Ferrocenophanen.

Abbildung 32 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel. In $[32 \cdot 2 Py]$ beträgt der Twistwinkel 0° , der Rotationswinkel $\alpha_a = 10^\circ$, der Neigungswinkel $\beta = 3^\circ$ und der Brückenwinkel $115.6(2)^\circ$. Im Vergleich mit der völlig verdrehten Struktur von *exo,exo,anti*-1,12-Dimethyl[1.1]ferrocenophan^[40] ist die parallele bzw. coplanare Anordnung der Ferrocen-1,1'-diyl- sowie der Cyclopentadienyl-Einheiten und damit die hohe Symmetrie des Moleküls (C_2) auffallend. Der nicht-bindende Gallium-Gallium-Abstand beträgt 4.77 \AA , der nicht-bindende Eisen-Eisen-Abstand 5.43 \AA . Durch den Einfluß der Pyridin-Donoren beobachtet man an den Galliumzentren eine trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsgeometrie (Σ C-Ga-C-Winkel: 352° ; C-Ga-N-Winkel: $97.5(2)$, $100.0(2)$, $101.2(2)$; Ga-C-Abstände: 1.97 \AA ; Ga-N-Abstand: $2.144(5) \text{ \AA}$). Die Methylgruppen sind aus der Ebene der jeweiligen $Ga(C_5H_4)_2$ -Einheit in Richtung des Molekülzentrums abgewinkelt. Die

Centroid(Cp)-C-Ga-Einheiten weichen kaum von der linearen Anordnung ab ($\gamma = 2^\circ$). Der Abstand der α -H(Cp)-Atome zweier Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten beträgt 2.27 Å (r_{vdw} von Wasserstoff: ~ 1.0 Å).

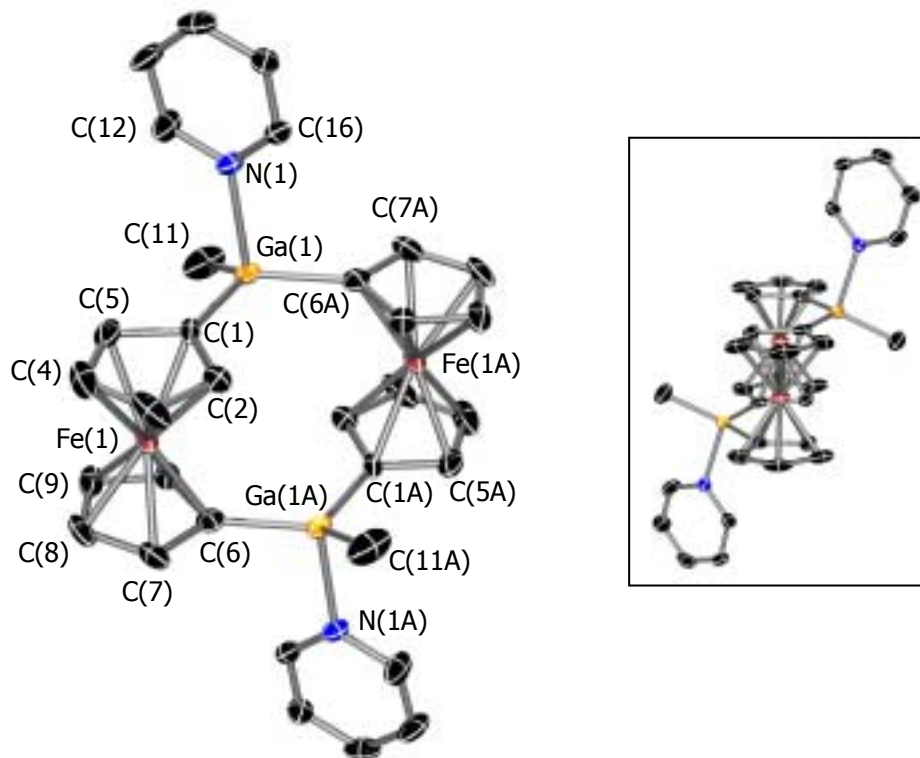


Abb. 32: Molekülstruktur von $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga-C(1) 1.981(6), Ga-C(6A) 1.957(6), Ga-C(11) 1.976(7), Ga-N 2.144(5), Fe-C 2.032-2.092, C(Cp)-C 1.408-1.462, Ga-Ga 4.77, Fe-Fe 5.43; C(2)-C-Ga 129.6(4), C(5)-C-Ga 126.2(5), C(7)-C-Ga 126.9(5), C(10)-C-Ga 128.6(4), C(1)-Ga-C(6A) 115.6(2), C(1)-Ga-C(11) 117.9(3), C(11)-Ga-C(6A) 118.3(3), C(1)-Ga-N 97.5(2), C(6A)-Ga-N 100.0(2), C(11)-Ga-N 101.2(2).

Struktur in Lösung und konformative Beweglichkeit

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von in DMSO-d_6 gelöstem $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ beobachtet man neben den Resonanzen für die Pyridin-Moleküle und die Gallium-gebundenen Methylgruppen nur zwei weitere Signale, wobei ein Signal den α -CH- und das andere Signal den β -CH-Einheiten der Ferrocen-1,1'-diyl-Gruppen zuzuordnen ist. Dieses Phänomen läßt sich mit einem hochdynamischen Verhalten von $[32 \cdot 2 \text{ Donor}]$ in Lösung erklären, wobei sich ein schnelles Gleichgewicht zwischen *anti*- und *syn*-Konformation einstellt. Eine starre Struktur oder ein langsames *anti-syn*-Gleichgewicht würden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu

mindestens vier Resonanzsignalen der sechzehn Ferrocen-1,1'-diyl-Protonen führen. Ein solches hochdynamisches Verhalten eines *anti*-[1.1]Ferrocenophans ist bisher nur für Sn,Sn'-Tetra-*n*-butyldistanna[1.1]ferrocenophan ¹H-NMR-spektroskopisch dokumentiert worden (siehe auch →*Bisheriger Kenntnisstand*).^[22b] Abbildung 33 zeigt einen möglichen *anti-syn*-Überführungsmechanismus von 32 (ohne Donoren). Obwohl man intuitiv eine sehr hohe Aktivierungsenergie für den Übergangszustand annimmt, zeigt sich an einem beweglichen dreidimensionalen Modell von 32 jedoch, daß die Umwandlungen unter Einbeziehung von *twist*-Konformationen mit überraschend geringem Widerstand ablaufen; die tatsächliche Anwesenheit der *exo*-ständigen Donoren erfordert, daß sich beim Übergang der jeweilige Donor vom entsprechenden Galliumzentrum löst und anschließend in der neuen *exo*-Position wieder koordiniert. Auf analoge Weise ist auch ein *anti-anti*-Überführungsmechanismus vorstellbar.

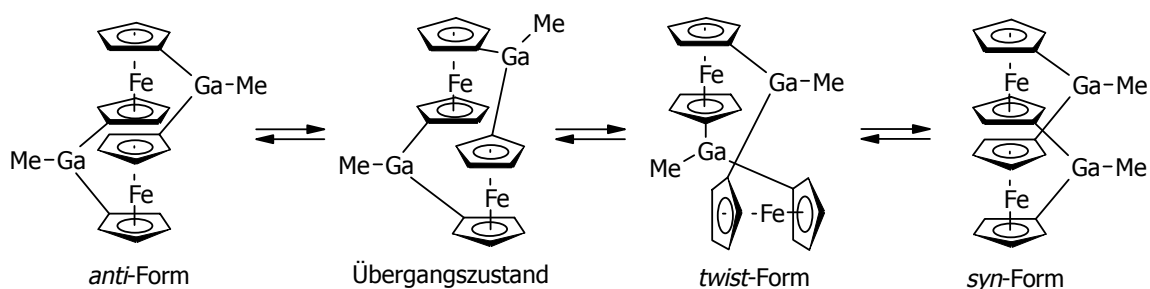


Abb. 33: *Anti-syn*-Überführungsmechanismus von 32.

Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen, mit deren Hilfe die verschiedenen α - und β -H(Cp)-Atome sichtbar gemacht werden könnten und die Aktivierungsenergie der AB-Umwandlung grundsätzlich bestimmbar wäre, sind wie im Falle des dreikernigen Komplexes [33 · 2 Py] aufgrund fehlender geeigneter deuterierter Solventien nicht möglich.^[37]

Bildung und Struktur von $\{[Fe(C_5H_4)_2]_2(GaMe \cdot Et_2O)_2\}$, [32 · 2 Et₂O]

Der Komplex [32 · 2 Et₂O] wurde durch Lösen einiger Milligramm 1,1'-Bis(dimethylgallyl)-ferrocen 29 in einem auf Raumtemperatur erwärmten Gemisch aus Toluol und Diethylether sowie anschließendes 15-stündiges Stehenlassen bei +6 °C einmalig in kristalliner Form erhalten. Wie bei [32 · 2 Py] scheint der Schlüssel zur Bildung von [32 · 2 Et₂O] eine

niedrige Reaktionstemperatur bzw. ein rechtzeitiges Auskristallisieren des zweikernigen Komplexes zu sein. $[32 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]$ ist durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$[32 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]$ kristallisiert aus einem Toluol/Diethylether-Gemisch in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ in Form orangefarbener Kristalle. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, ist der Komplex analog zu $[32 \cdot 2 \text{Py}]$ aufgebaut, wobei die Pyridin- durch Diethylether-Donoren ersetzt sind. Abbildung 34 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel.

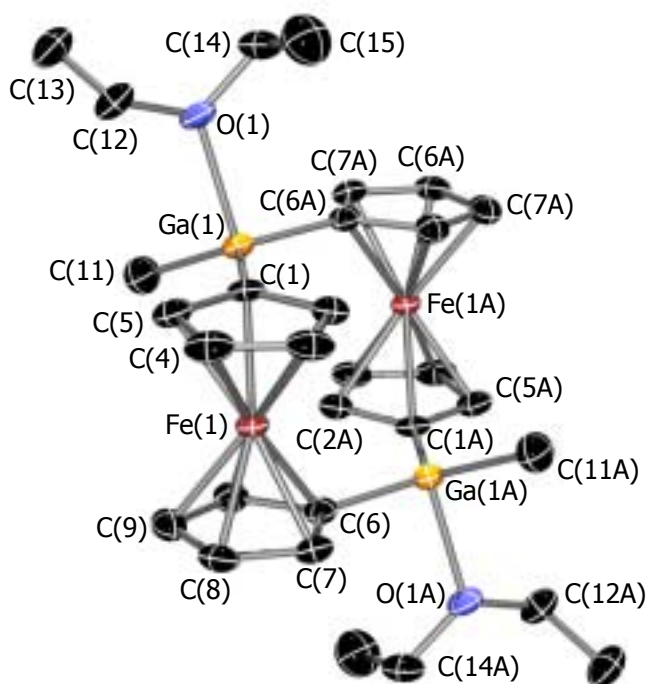


Abb. 34: Molekülstruktur von $[32 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]$ im Kristall; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ga-C(1) 1.962(4), Ga-C(6A) 1.957(3), Ga-C(11) 1.977(4), Ga-O 2.153(2), Fe-C 2.039-2.075, C-C(Cp) 1.416-1.443, Ga-Ga 4.65, Fe-Fe 5.43; C(2)-C-Ga 126.4(2), C(5)-C-Ga 128.4(2), C(7)-C-Ga 125.3(2), C(10)-C-Ga 129.5(2), C(1)-Ga-C(6A) 116.44 (14), C(1)-Ga-C(11) 121.82(15), C(11)-Ga-C(6A) 116.64(16), C(1)-Ga-O 97.60(10), C(6A)-Ga-O 97.56 (11), C(11)-Ga-O 97.48 (14).

Der Twistwinkel beträgt 0° , der Rotationswinkel $\alpha_a = 9^\circ$, der Neigungswinkel $\beta = 2^\circ$ und der Brückenwinkel $116.44(14)^\circ$. Der Komplex weist im Festkörper eine ebenso hohe Symmetrie (C_i) auf wie $[32 \cdot 2 \text{Py}]$. Der nicht-bindende Gallium-Gallium-Abstand beträgt 4.65 \AA , der nicht-bindende Eisen-Eisen-Abstand 5.43 \AA . Die Koordinationsgeometrie an den Galliumzentren läßt sich ebenfalls als trigonal-pyramidal mit tetraedrischem Anteil beschreiben, wobei die Pyramidalisierung etwas geringer als in $[32 \cdot 2 \text{Py}]$ ausfällt ($\Sigma \text{C-Ga-C}$ -Winkel: 355° ; C-Ga-O-Winkel: 97.6° ; Ga-C-Abstände: 1.97 \AA ; Ga-O-Abstand: $2.153(2) \text{ \AA}$). Die Methylgruppen sind aus der Ebene der jeweiligen $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ -Einheit in Richtung des Molekülzentrums abgewinkelt. Die Galliumzentren liegen genau in der Ebene der Cp-Ringe ($\gamma = 0^\circ$). Der Abstand der α -H(Cp)-Atome zweier Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten beträgt 2.24 \AA (r_{vdw} von Wasserstoff: $\sim 1.0 \text{ \AA}$).

Bildung und Struktur von Ga,Ga'-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan

Donor-freies Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan **32** wurde einmalig im Rahmen der Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **29** in kristalliner Form erhalten und konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse identifiziert und charakterisiert werden. Mit der Absicht, die Verbindung **29** in CDCl₃-Lösung NMR-spektroskopisch zu vermessen, wurde sie durch starkes Erwärmen einer entsprechend vorbereiteten NMR-Probe in Lösung gebracht. Dabei bildete sich offensichtlich das zweikernige Kondensationsprodukt und kristallisierte beim Abkühlen der Probe aus. Weitere Versuche, **32** kristallin zu erhalten bzw. in Reinform darzustellen waren erfolglos. Die Existenz der Donor-freien Verbindung und Hinweise aus ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen von **29** lassen vermuten, daß auch das Donor-freie dreikernige Ferrocenophan **33** gebildet wird.^[41]

32 kristallisiert aus deuteriertem Chloroform (CDCl₃) in der monoklinen Raumgruppe *P2(1)/n* in Form orangefarbener Kristalle. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, ist die Donor-freie Verbindung im Festkörper bis auf geringe Abweichungen analog zu den Ferrocenophan-Einheiten in den Donor-haltigen Komplexen [32 · 2 Py] und [32 · 2 Et₂O] aufgebaut und weist eine ebenso hohe Symmetrie (C₂) auf wie diese. Abbildung 35 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, die kristallographische Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel.

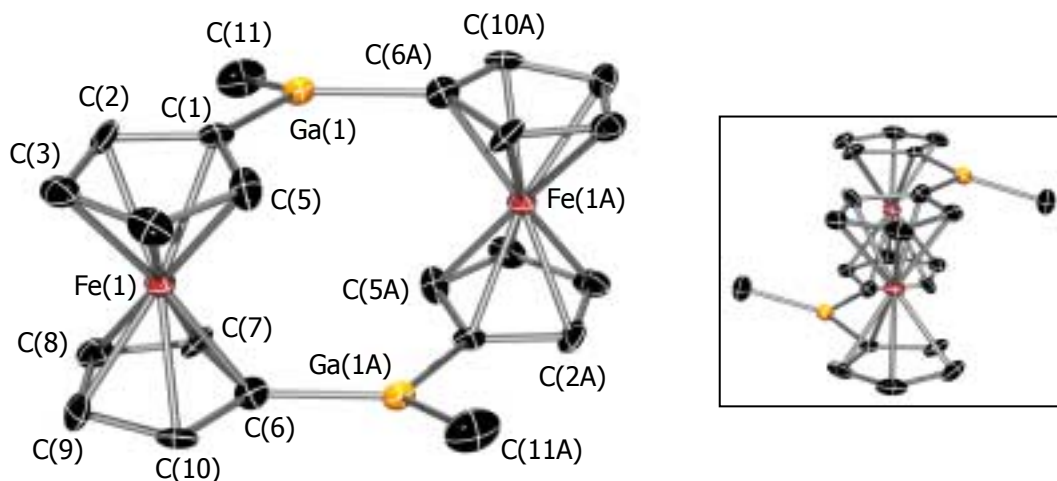


Abb. 35: Molekülstruktur von **32**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga-C(1) 1.952(8), Ga-C(6A) 1.964(8), Ga-C(11) 1.943(8), Fe-C 2.027-2.061, C-C 1.405-1.445, Ga-Ga 4.41, Fe-Fe 5.45; C(2)-C-Ga 124.7(6), C(5)-C-Ga 129.7(6), C(7)-C-Ga 127.0(6), C(10)-C-Ga 126.7(6), C(1)-Ga-C(6A) 118.9(3), C(1)-Ga-C(11) 119.8(4), C(11)-Ga-C(6A) 119.8(4).

Der Twistwinkel beträgt 0° , der Rotationswinkel $\alpha_a = 13^\circ$, der Neigungswinkel $\beta = 3^\circ$ und der Brückenwinkel $118.9(3)^\circ$. Der nicht-bindende Gallium-Gallium-Abstand beträgt 4.41 \AA , der nicht-bindende Eisen-Eisen-Abstand 5.45 \AA . Der kürzeste Abstand der $\alpha\text{-H}(\text{Cp})$ -Atome der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten beträgt 2.39 \AA (r_{vdw} von Wasserstoff: $\sim 1.0 \text{ \AA}$).

Die Koordinationsgeometrie an den Galliumzentren ist im Gegensatz zu $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ trigonal-planar, wobei aufgrund fehlender Donoren eine Pyramidalisierung naturgemäß ausbleibt ($\Sigma \text{ C-Ga-C}$ -Winkel: 359° ; gemittelte Ga-C-Abstände: 1.95 \AA). Bemerkenswert ist die Anordnung der trigonal-planaren GaC_3 -Einheiten relativ zu den Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten. Diese würden bei linearen Centroid(Cp)-C-Ga-Einheiten ($\gamma = 0^\circ$) in der Ebene der entsprechenden Cp-Ringe liegen. Tatsächlich sind die GaC_3 -Ebenen jedoch in Richtung des Molekülzentrums abgewinkelt, wodurch sich ein Neigungswinkel der C(Cp)-Ga-Bindungen von $\gamma = -7^\circ$ ergibt. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den Donor-haltigen Komplexen $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ gemacht, wobei dort jedoch mehr die Methylgruppen als die Galliumatome selbst ($\gamma = +2$ bzw. 0°) in Richtung Molekülzentrum abgewinkelt sind. Der Unterschied läßt sich auch durch die unterschiedlichen Ga-Ga-Abstände quantifizieren. Dieser beträgt in $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ 4.77 \AA und in $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ 4.65 \AA , in $\mathbf{32}$ jedoch nur 4.41 \AA . Bei den Donor-haltigen Komplexen läßt sich das Phänomen durch die Pyramidalisierung der Galliumzentren erklären, da bei fast linearen Centroid(Cp)-C-Ga-Einheiten die jeweiligen Methylgruppen zwangsweise Richtung Molekülzentrum weisen. Der Grund für die auffällige Struktur von $\mathbf{32}$ hingegen liegt offensichtlich in der Natur bestimmter Gallium-substituierter Ferrocene.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich mit vergleichbaren Phänomenen beschäftigt. Seit der Entdeckung, daß Metallocenylcarbokationen außergewöhnlich stabil sind, wird über das Pro und Contra a) der Elektronendichte-Übertragung durch den Cp-Liganden und b) der direkten Zentralmetall/ C^+ -Wechselwirkung unter Abwinkelung der C(Cp)- C^+ -Bindung ($\gamma \neq 0$) diskutiert (Abb. 36).^[42] Borylierte Ferrocene sind isoelektronisch zu den entsprechenden Carbokationen, so daß die Diskussion durch Siebert,^[2b] Wagner^[43] und Appel^[3] auch auf diese Verbindungen erweitert wurde. Theoretische Berechnungen zeigen, unterstützt durch eine Kristallstrukturanalyse von Dibromborylferrocen **XVI**^[3] (Abb. 36c), daß in borylierten Ferrocenen eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem leeren p-Orbital des Bor-Atoms und besetzten Orbitalen des Eisenzentrums vorliegt.^[43]

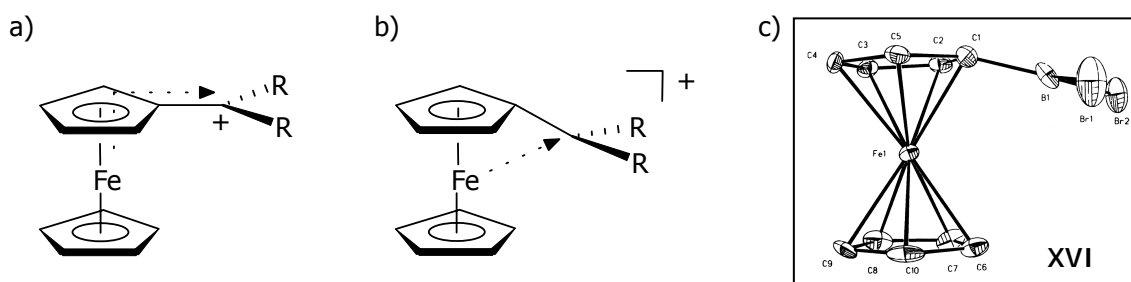


Abb. 36: a) Elektronendichte-Übertragung durch den Cp-Liganden und b) direkte Fe-C⁺-Wechselwirkung in Ferrocenylcarbokationen; c) Molekülstruktur des Borylferrocens XVI.^[3]

Die beobachteten Neigungswinkel von $\gamma = -7^\circ$ im Digalla[1.1]ferrocenophan 32 sprechen für eine Wechselwirkung der leeren p-Orbitale der Galliumatome mit besetzten Orbitalen der Eisenzentren der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten. Konsequenterweise beobachtet man eine Abnahme der Abwinkelungen der C(Cp)-Ga-Bindungen in dem Maße, in dem Elektronendichte durch äußere Donoren in die leeren p-Orbitale verschoben wird ([32 · 2 Et₂O]: $\gamma = 0^\circ$, [32 · 2 Py]: $\gamma = +2^\circ$).

Postskriptum: In einer kürzlich publizierten Arbeit (A. Z. Kreindlin, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Z. A. Kerzina, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 2000, 616, 106-111) wird die erste, durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur eines Ferrocenylcarbokations, $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)^+\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4^-\}$ XVII, beschrieben (Abb. 37). Wie aufgrund der oben erwähnten theoretischen Berechnungen und der bekannten Molekülstruktur des Borylferrocens XVI (Abb. 36) für derartige Verbindungen erwartet, liegt in XVII eine Abwinkelung der C(Cp)-C⁺-Bindung und somit eine attraktive Fe/C⁺-Wechselwirkung vor.

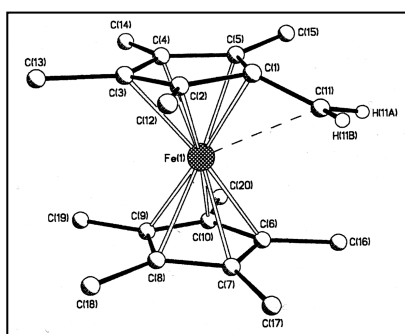


Abb. 37: Molekülstruktur des Ferrocenylcarbokations XVII.

Ausblick

Die hier vorgestellten Donor-stabilisierten dreikernigen Ferrocenophane vom Typ $[33 \cdot 2 \text{ Do}]$ sind die ersten Vertreter einer völlig neuen Strukturklasse. Sie bieten sich unter verschiedenen Gesichtspunkten für weitere Studien an.

- Spektroelektrochemische und magnetische Messungen an den Kationen sollten detaillierte Informationen über die jeweilige Eisen-Eisen-Wechselwirkung liefern.^[12] So ist z.B. von Interesse, ob das Dikation $[33 \cdot 2 \text{ Do}]^{2+}$ para- oder diamagnetisch ist und welche Auswirkungen dies auf die Struktur der Verbindung hat.
- Der Donor-freie Grundkörper 33 bietet sich als Baustein in der supramolekularen Chemie an; durch Einsatz von verschiedenartigen polyfunktionellen Donoren (z.B. Pyrazin) sollte ein Design von oligomeren und polymeren Koordinationsverbindungen möglich sein (Abb. 38).^[44]
- Durch Umsetzung von $[33 \cdot 2 \text{ Do}]$ mit Elektronenakzeptoren (z.B. TCNE) sollten sich neuartige CT-Komplexe darstellen lassen.^[45]
- Würde es schließlich gelingen, die Donor-Moleküle zu fixieren, so wäre eine Rotation des fc_3Ga_2 -Fragments um die Donor-Ga-Ga-Donor-Achse im Sinne eines Karussells auf molekularer Ebene zu erwarten; es wäre zu prüfen, ob in einem solchen oder in einem durch Derivatisierung des fc_3Ga_2 -Fragments gebildeten System die Rotation gezielt gesteuert werden kann (Abb. 38).^[46]

Des weiteren sollte es möglich sein, durch Einbau entsprechender Brücken-Elemente (z.B. Al, In) bzw. Zentralmetalle (z.B. Co, Ni, Ru) auch andere dreikernige Metallocenophane vergleichbaren Typs darzustellen (Abb. 38).

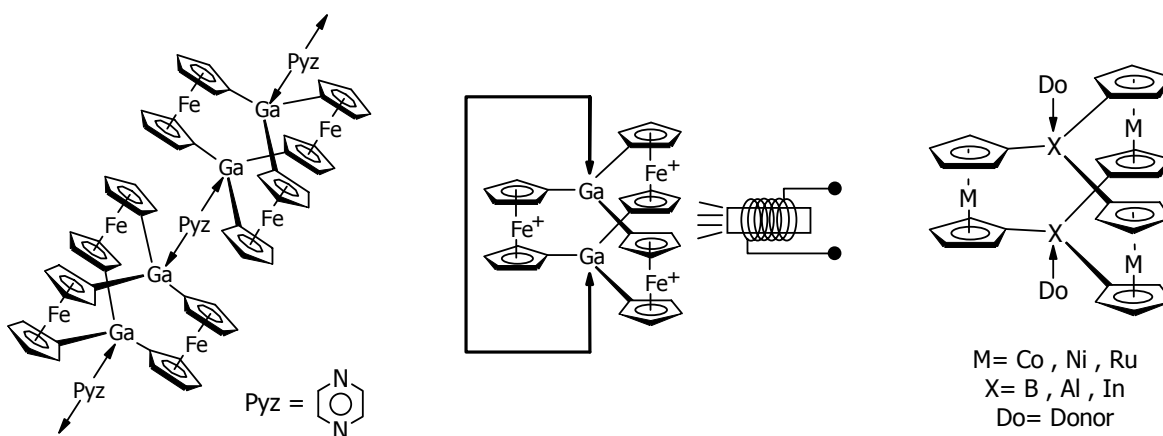


Abb. 38: Ausblick.

Experimenteller Teil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Die Ausgangsverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3)_2$ 22 wurde nach Vorschrift hergestellt (\rightarrow Kapitel 2), die übrigen Chemikalien (u.a. GaMe_3) waren im Arbeitskreis vorhanden.

Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. $^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz); CDCl_3 : $\delta=7.24$; C_6D_6 : $\delta=7.15$; CD_2Cl_2 : $\delta=5.32$; THF- d_8 : $\delta=1.73, 3.58$; Pyridin- d_5 : $\delta=7.19, 7.56, 8.71$; DMSO- d_6 : $\delta=2.49$; Referenzierung auf partiell undeuterte Solvens-Anteile. $^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz); CDCl_3 : $\delta=77.0$; C_6D_6 : $\delta=128.0$; CD_2Cl_2 : $\delta=53.8$; Pyridin- d_5 : $\delta=123.6, 135.6, 150.0$; DMSO- d_6 : $\delta=39.5$; Referenzierung auf Solvens. $^{119}\text{Sn-NMR}$: (186.5 MHz); SnMe_4 als externer Standard. Routine $^1\text{H-NMR}$: JOEL (60 MHz). Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Meßtemperatur beträgt, wenn nicht anders angegeben, 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen.

Massenspektren: VG Autospec (EI, CI, D-EI oder D-CI; 70 eV; 200 μA Emission). Es werden nur die charakteristischen Fragmentationen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals an (in Prozent [%]; normiert auf den Basispeak [100%]).

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld; bzw. Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

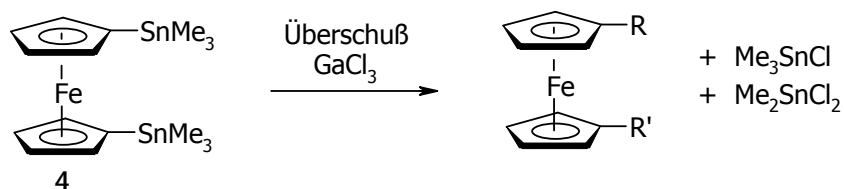
Röntgenstrukturanalysen: siehe \rightarrow Anhang.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-

Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Decamethylferrocen (FeCp^*_2) als interner Standard zugegeben. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden später umgerechnet und auf Ferrocen/Ferrocenium referenziert (FeCp^*_2 vs. $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ in DMSO = -480 mV; eigene Messung). Als Solvens wurde eine 0.1 M NBu_4PF_6 (Leitsalz)/DMSO-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclo- (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

Umsetzung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ (4) mit GaCl_3

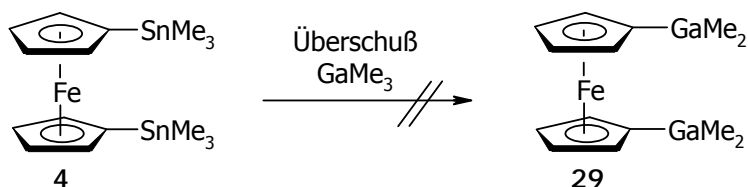


In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden zu einer Lösung von 880 mg (5.00 mmol) Galliumtrichlorid in 10 ml Toluol 510 mg (1.00 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen 4 gegeben. Man beobachtet die Bildung eines dunkelfarbenen Niederschlags sowie eine leichte Grünfärbung der orangefarbenen Lösung. Man läßt 20 min bei Raumtemperatur Rühren, entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das erhaltene grünfarbene Öl mehrfach mit Hexan; der zurückbleibende Feststoff enthält aufgrund seiner grünen Farbe vermutlich oxidative Zersetzungsprodukte und wird verworfen. Nach dem Entfernen des Hexans im Vakuum erhält man ein gelbfarbenedes Öl, in dem sich Me_2SnCl_2 , Me_3SnCl sowie ein 1,1'-disubstituiertes Ferrocen NMR-spektroskopisch nachweisen lassen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.65 (Me_3SnCl), 1.19 (Me_2SnCl_2), 4.24/4.30 (Ferrocen-1,1'-diyl).

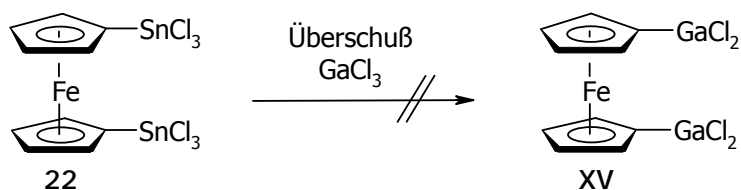
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): 141.9 (Me_2SnCl_2), 210.8 (Me_3SnCl).

Umsetzung von $Fe(C_5H_4SnMe_3)_2$ (4) mit $GaMe_3$



In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden zu einer Lösung von 2 ml (großer Überschuß) Trimethylgallium und 5 ml Toluol 510 mg (1.00 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen 4 gegeben. Nach 4 h Rühren bei 100 °C (keine Reaktion laut 1H -NMR-Reaktionskontrolle) ersetzt man das Toluol/ $GaMe_3$ -Gemisch durch reines $GaMe_3$ und erwärmt die Reaktionslösung in der geschlossenen Apparatur weitere 3 h auf 120 °C. Nach dem Entfernen des Trimethylgalliums erhält man ein sauberes Spektrum der Edukt-Verbindung 4.

Umsetzung von $Fe(C_5H_4SnCl_3)_2$ (22) mit $GaCl_3$



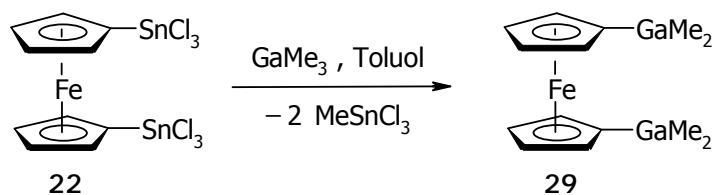
In einem Schlenk-Kolben (25 ml) wird zu einer Lösung von 880 mg (5.00 mmol) Galliumtrichlorid in 5 ml Toluol eine Lösung von 635 mg (1.00 mmol) 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 in 5 ml Toluol gegeben. Nach 4 h Rühren bei 100 °C (keine Reaktion laut 1H -NMR-Reaktionskontrolle) entfernt man den größten Teils des Toluols im Vakuum und erwärmt die Reaktionsmischung weitere 2 h auf 110 °C, wobei sich diese von orange nach grün verfärbt. Nach dem Entfernen des Toluols läßt sich im 1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum nur Edukt 22 nachweisen. Weitere Signale können nicht zugeordnet werden. Beim Stehenlassen der eingeeengten grünfarbenen Reaktionslösung bei 6 °C bilden sich nach einigen Tagen grünfarbene Kristalle. Diese können durch eine Röntgenstrukturanalyse als das Ferrocenium-Salz $Fe[C_5H_5]^+[GaCl_4]^-$ 34 identifiziert werden.

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.09, 1.22, 1.40, 2.17, 4.18, 4.32, 4.62/4.86 (Edukt 22).

^{119}Sn -NMR ($CDCl_3$): -16.7 (Edukt 22).

Röntgenstrukturdaten ($Fe[C_5H_5]^+[GaCl_4]^-$ 34): siehe \rightarrow Anhang.

1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen (29)



In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden zu einer Suspension von 2.30 g (3.63 mmol) 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen 22 in 5 ml Toluol 4.17 g (36.3 mmol) Trimethylgallium (pyrophor!) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im fest verschlossenen Kolben auf 60 °C erhitzt, bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen auf RT bildet sich 29 als gelborangefarbener mikrokristalliner Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende Feststoff wird mit Toluol (oder Hexan) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.20 g (3.13 mmol; 86%). 29 ist extrem luftempfindlich.

$^1\text{H-NMR}$ (Pyridin- d_5): 0.19 (12 H, CH_3), 4.38 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.58 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): -0.27 (12 H, CH_3), 3.86 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.08 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Pyridin- d_5): -6.6 (CH_3), 70.8 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 75.3 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 70.8 (C1-GaMe $_2$).

MS, Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse:^[31]

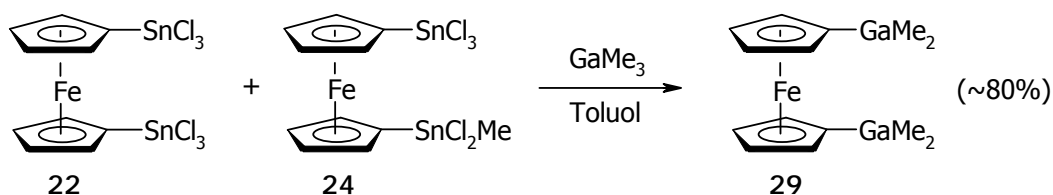
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeGa}_2$: 383.60 g/mol.

In der Reaktionslösung läßt sich SnMe_4 (bildet sich aus MeSnCl_3 und GaMe_3) ^1H - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch nachweisen. Ein weiteres breites Signal im ^1H -NMR-Spektrum spricht für das Vorliegen der erwarteten Methylgalliumchloride.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.14 (SnMe_4), 0.26 ($\text{GaMe}_2\text{Cl}/\text{GaMeCl}_2$); (C_6D_6): 0.20 (SnMe_4); (DMSO- d_6): 0.62 (SnMe_4).

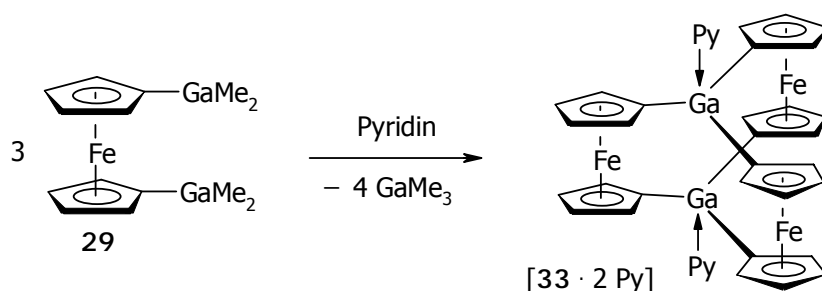
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): 0.8 (SnMe_4).

$Fe(C_5H_4GaMe_2)_2$ (29) aus (22)/(24)



In einem Schlenk-Kolben werden zu ca. 1 g eines Gemisches von 22 und $Fe(C_5H_4SnCl_3)$ ($C_5H_4SnMeCl_2$) 24 (30:70, ~ 620 g/mol, ~ 1.6 mmol; \rightarrow Kapitel 2) ca. 5 ml $GaMe_3$ gegeben. Es bildet sich sofort ein leuchtend orangefarbener Feststoff. Nach der Zugabe von 10 ml Toluol erwärmt man die Reaktionsmischung kurz bis zur Siedetemperatur bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen auf RT bildet sich 29 als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende Feststoff wird mit Toluol (oder Hexan) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: ~ 0.5 g (~ 1.3 mmol; $\sim 80\%$).

$\{[Fe(C_5H_4)_2]_3(Ga \cdot Pyridin)_2\} \cdot [33 \cdot 2 Py]$



300 mg (0.78 mmol) 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 werden in 0.5 ml Pyridin gelöst und zusammen mit 5 ml Toluol in einem verschlossenen Schlenk-Kolben 5 min bis zur Siedehitze erwärmt. Nach dem Abkühlen, Abdekantieren der Reaktionslösung und Waschen des Rückstandes mit Hexan erhält man einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff, der aus $[33 \cdot 2 Py]$ und einem geringen Anteil $[32 \cdot 2 Py]$ besteht. Durch Lösen des Produktgemisches in Toluol und anschließendes Abkühlen wird $[33 \cdot 2 Py]$ in Form orangefarbener Toluol-haltiger Kristalle erhalten; nach Entfernen des Toluols im Vakuum bleibt $[33 \cdot 2 Py]$ als Pulver zurück, welches NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wird. Ausbeute: 76 mg (0.11 mmol; 42 %).

1H -NMR (DMSO- d_6): 4.20 (12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.38 (8 H, 4 Pyridin), 7.78 (4 H, 4 Pyridin), 8.55 (8 H, 4 Pyridin).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 123.9 (Pyridin), 125.3 (Pyridin), 150.3 (Pyridin).

MS (EI) m/z (%): 692 (29) [$M^+ - 2$ Pyridin].

Elementaranalyse: ber.: 56.54 % C; 4.03 % H; 3.30 % N;
gef.: 56.17 % C; 3.93 % H; 3.27 % N.

Röntgenstrukturdaten: siehe \rightarrow Anhang.

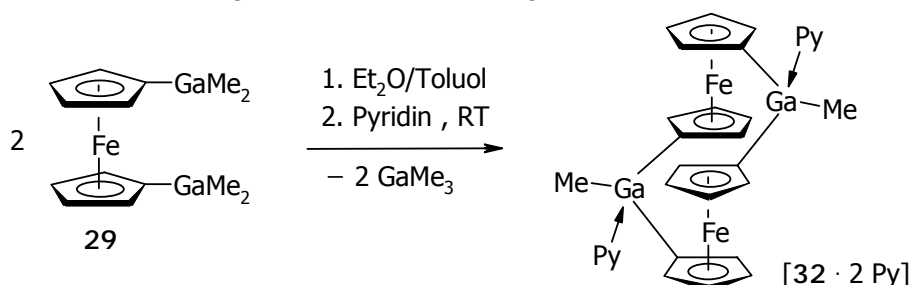
Elektrochemie: $E_1 = -360$ mV, $E_2 = -205$ mV, $E_3 = -65$ mV; Peak-Separation: 70 mV.

$C_{40}H_{34}Fe_3Ga_2N_2$: 849.71 g/mol.

In der Reaktionslösung läßt sich $[GaMe_3 \cdot Py]$ 1H -NMR-spektroskopisch nachweisen.

1H -NMR ($CDCl_3$): -0.33 ($GaMe_3$).

$\{[Fe(C_5H_4)_2]_2(GaMe \cdot Pyridin)_2\} \cdot [32 \cdot 2 Py]$



In einem Schlenk-Kolben (25 ml) werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 300 mg (0.78 mmol) 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 in 1 ml Diethylether weitere 3 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung werden ca. 0.5 ml Pyridin gegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein orangefarbener mikrokristalliner Feststoff von $[32 \cdot 2 Py]$; dieser wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 170 mg (0.24 mmol, 63%).

1H -NMR ($DMSO-d_6$): -0.17 (6 H, CH_3), 4.05 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.18 (4 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.38 (4 H, 2 Pyridin), 7.78 (2 H, 2 Pyridin), 8.55 (4 H, 2 Pyridin).

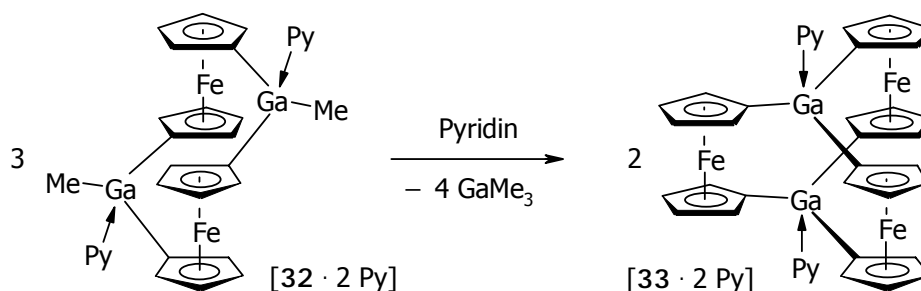
MS (EI) m/z (%): ber. für [$M^+ - 2$ Pyridin]: 537.8927, gef.: 537.8705 (32); ber. für [$M^+ - 2$ Pyridin - CH_3]: 522.8692, gef.: 522.8449 (37).

Elementaranalyse: ber.: 55.24 % C; 4.64 % H; 4.03 % N;
gef.: 55.58 % C; 4.70 % H; 4.09 % N.

Röntgenstrukturdaten: siehe \rightarrow Anhang.

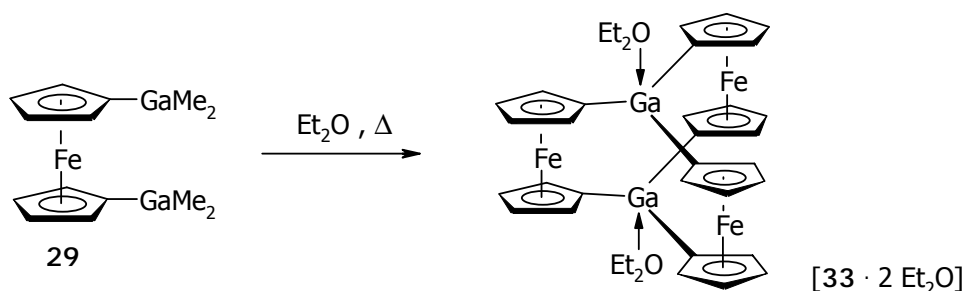
$C_{32}H_{32}Fe_2Ga_2N_2$: 695.76 g/mol.

[33 · 2 Py] aus [32 · 2 Py]



In einem fest verschlossenen NMR-Rohr werden einige mg [32 · 2 Py] in 1 ml Toluol gelöst und ca. 10 min bis zur Siedetemperatur erwärmt. Beim Abkühlen der Probe bilden sich orangefarbene Kristalle, die nach Entfernen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch als [33 · 2 Py] identifiziert werden können.

{[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga · Et₂O)₂} , [33 · 2 Et₂O]

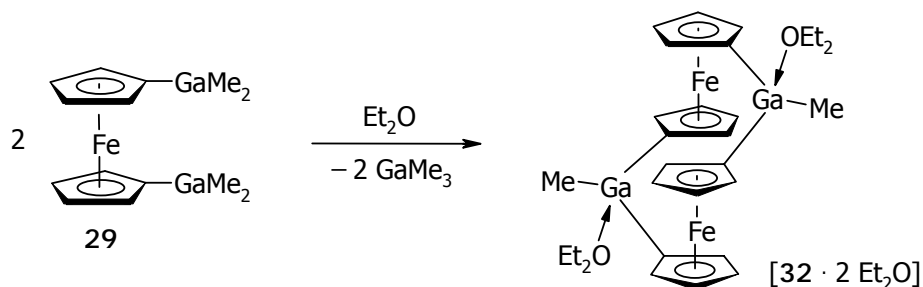


In einem fest verschlossenen NMR-Rohr werden einige mg 1,1'-Bis(dimethylgallyl)-ferrocen 29 in 1 ml Diethylether gelöst und ca. 15 min bis zur Siedetemperatur erwärmt. Nach mehrtägigem Stehenlassen der Probe bei +6 °C bilden sich orangefarbene Kristalle, die nach Entfernen des Lösungsmittels ¹H-NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse als [33 · 2 Et₂O] identifiziert werden können.

¹H-NMR (THF-d₈): 1.10 (-CH₃, 12 H, 2 Et₂O), 3.39 (-CH₂-, 8 H, 2 Et₂O), 4.32 (12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.36 (12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

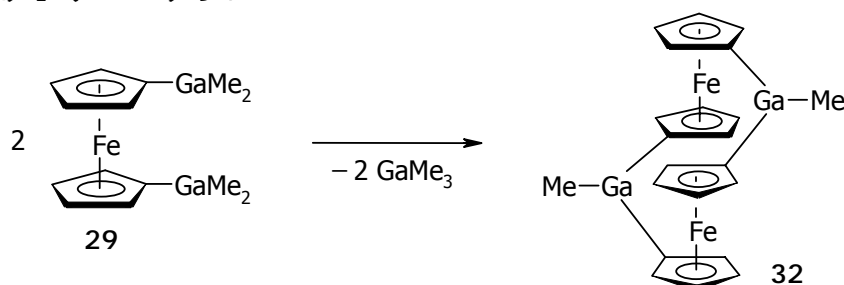
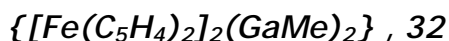
C₃₈H₄₄Fe₃Ga₂O₂: 839.75 g/mol.



Im NMR-Rohr werden bei Raumtemperatur zu einigen Milligramm 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 0.7 ml Toluol und 0.2 ml Diethylether gegeben. Erst nach Zugabe des Ethers löst sich 29. Diese Reaktionslösung wird bei +6 °C stengelassen. Innerhalb von ca. 15 Stunden bilden sich orangefarbene Kristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse als [32 · 2 Et₂O] identifiziert und charakterisiert werden.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

C₃₂H₄₂Fe₂Ga₂O₂: 685.80 g/mol.



Donor-freies Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan 32 wurde einmalig durch Lösen von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen 29 in stark erwärmtem deuteriertem Chloroform (CDCl₃) und anschließendes Abkühlen in Form orangefarbener Kristalle erhalten.

Röntgenstrukturdaten: siehe →Anhang.

C₂₂H₂₂Fe₂Ga₂: 537.56 g/mol.

Literatur und Anmerkungen

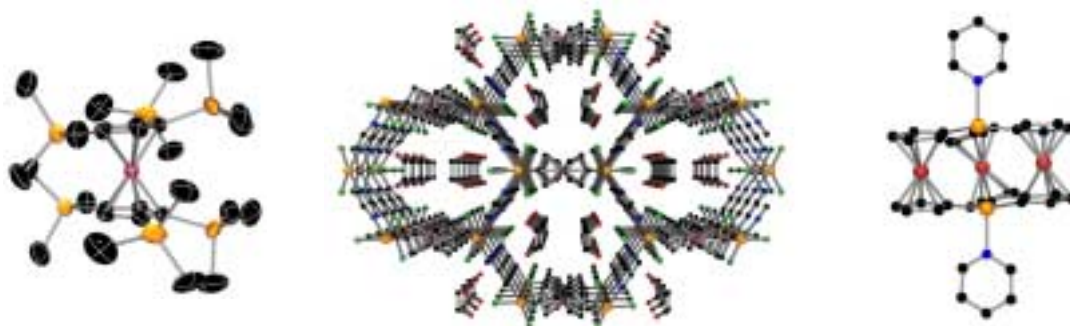
- [1] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 4, S. 475-492.
- [2] z.B.: a) J. C. Kotz, E. W. Post, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1661-1669; b) W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch. (B)* 1976, 31B, 1028-1034; c) H. Horn, F. Rudolph, R. Ahlrichs, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. (B)* 1992, 47B, 1-4; d) G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* 1982, 115, 3115-3127; e) B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. (B)* 1993, 48B, 121-123.
- [3] Andrea Appel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1996.
- [4] Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* 1999, 18, 4669-4672.
- [5] Zu selbstorganisierten supramolekularen Komplexen siehe auch: a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* 2000, 100, 853-908; b) J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, Pergamon, Oxford, 1996; c) H. Plenio, *Angew. Chem.* 1997, 109, 358-360; d) C. Janiak, *Angew. Chem.* 1997, 109, 1499-1502.
- [6] a) J. L. Atwood, B. L. Bailey, B. L. Kindberg, W. J. Cook, *Aust. J. Chem.* 1973, 26, 2297-2298; b) R. Rogers, W. J. Cook, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 279-282; c) G. H. Robinson, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* 1987, 16, 219; d) J. L. Atwood, A. L. Shoemaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 536-537.
- [7] W. Siebert, W. Ruf, K.-J. Schaper, T. Renk, *J. Organomet. Chem.* 1977, 128, 219-224.
- [8] E. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, 626, 759-765.
- [9] B. Lee, W. T. Pennington, J. A. Laske, G. H. Robinson, *Organometallics* 1990, 9, 2864-2865.
- [10] a) M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1453; b) M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 2087.
- [11] Nach Abschluß der eigenen Arbeiten zur Verbindung 22 wurde eine in Teilen identische Arbeit publiziert: M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzithum, B.

- Wrackmeyer, R. H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145-151.
- [12] Zu Metall-Metall-Wechselwirkungen in verknüpften Metallocenen siehe: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637-669.
- [13] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700-716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 702-717.
- [14] Spuren eines dreikernigen Eisen-Sandwichkomplexes Td_2Fe_3 auf der Basis des Trindentrianions (Td) sind massenspektrometrisch nachgewiesen worden: T. J. Katz, W. Ślusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1058-1063.
- [15] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58-67.
- [16] Eine systematische Nomenklatur, die eine präzise Beschreibung auch komplexer Ferrocenophanstrukturen ermöglicht, existiert nicht; siehe auch [13].
- [17] N. J. Singletary, M. Hillman, H. Dauplaise, A. Kwick, R. C. Kerber, *Organometallics* **1984**, *3*, 1427.
- [18] T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2804.
- [19] a) F. I. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1258; b) M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1261; c) A. Davison, A. W. Rudie, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1980**, *10*, 391; d) U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9272.
- [20] a) W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 191; b) T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2804; c) A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6367.
- [21] a) D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Gap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1893-1899; b) M. Herberhold, T. Z. Bärtl, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50B*, 1692-1698.
- [22] a) D. Seyferth, Jr. H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275-1282; b) A. Clearfield, C. J. Simmons, Jr. H. P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 139-144.
- [23] G. Utri, K. E. Schwarzahns, G. M. Allmaier, *Z. Naturforsch. (B)* **1993**, *45B*, 755-762.
- [24] W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 855-856.
- [25] J.-M. Löwendahl, M. Håkansson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4736-4741.

- [26] a) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929-1931; b) C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713-8721.
- [27] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7678.
- [28] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, J. J. Mayerle, R. L. Collins, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 313.
- [29] T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, C15.
- [30] $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2$ **29** kondensiert in der Wärme leicht zu mehrkernigen Ferrocen-1,1'-diyl-Systemen unter Abspaltung von Trimethylgallium (siehe folgende Teilkapitel). Eine Umkristallisation der Verbindung ist jedoch in konzentrierter oder reiner GaMe_3 -Lösung möglich, da unter diesen Bedingungen der Kondensationsprozess offensichtlich unterdrückt wird. Ob die Kondensationsreaktionen dabei reversibel oder irreversibel verlaufen, ist nicht untersucht worden.
- [31] Aufgrund der extremen Oxidationsempfindlichkeit konnte von der Verbindung weder eine brauchbare Elementaranalyse noch ein eindeutiges Massenspektrum erhalten werden. Im Massenspektrum finden sich die Molekülionen- und einige Fragmentionen-Peaks der höherkernigen Verbindungen **32** und **33**, welche vermutlich erst im Massenspektrometer durch thermischen Einfluß aus **29** gebildet werden. Die in mehreren Kristallisationsversuchen erhaltenen Kristalle von **29** eigneten sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse.
- [32] Bestätigt durch: A. Althoff, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 2000.
- [33] r_{vdW} -Wert aus: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [34] Die Ga-C- und Ga-N-Abstände von [**33** · 2 Py] weichen nur unwesentlich von entsprechenden Abständen in anderen und am Galliumzentrum sterisch nicht gespannten Verbindungen des Typs [$\text{R}_3\text{Ga} \cdot \text{N-Donor}$] ab. Die C-Ga-C-Winkelsumme ist in derartigen Verbindungen jedoch um ca. 6-8° kleiner. Siehe z.B.: a) H.-S. Sun, X.-M. Wang, X.-Z. You, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2159-2163; b) A. M. Bradford, D. C. Bradley, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1992**, *11*, 111-115; c) H. Krause, K. Sille, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 253-264.

- [35] Zur Definition der Strukturparameter α_a , β , und γ siehe →Kapitel 1, Molekülstrukturen im Kristall.
- [36] Die in Abbildung 27b gezeigte Struktur des dreikernigen Bor-Komplexes wurde mit dem Programm *HyperChem 5.02 for Windows 95/NT* erstellt. Startpunkt der semiempirischen Rechnung war die Molekülstruktur von [33 · 2 Py], in der die Galliumatome durch Boratome ersetzt wurden.
- [37] [33 · 2 Py] ist in THF-d₈, Toluol-d₈ oder CD₂Cl₂ unlöslich; der Schmelzpunkt von DMSO-d₆ beträgt +20 °C.
- [38] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247-422.
- [39] W. W. Schoeller, Universität Bielefeld, in Vorbereitung.
- [40] J.-M. Löwendahl, Ö. Davidsson, P. Ahlberg, M. Håkansson, *Organometallics* 1993, 12, 2417-2419.
- [41] Ergebnisse von A. Althoff im Rahmen seiner Diplomarbeit (Sept. 2000) legen die Annahme nahe, daß durch Erwärmen von 29 in Donor-freien Solventien das dreikernige Ferrocenophan 33 gebildet wird. Ein eindeutiger Strukturbeweis konnte bisher jedoch nicht erbracht werden.
- [42] a) W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* 1981, 220, 165-172; b) U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 1979, 182, 89-98; c) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1990.
- [43] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* 1996, 15, 1188-1194.
- [44] A. Z. Kreindlin, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Z. A. Kerzina, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 2000, 616, 106-111.
- [44] Anregungen hierzu liefert: a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* 2000, 100, 853-907; b) die Koordinationschemie der zu 29 analogen Borverbindung, [4].
- [45] Zur Übersicht von CT-Komplexen siehe: J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 1988, 88, 201-220.
- [46] Anregungen hierzu liefert der Aufsatz "Künstliche molekulare Maschinen": V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 2000, 112, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3348-3391.

Kapitel 4 Zusammenfassung



Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich in den ersten beiden Kapiteln mit Zinn-substituierten Ferrocenen, einer lange und weithin bekannten Stoffklasse, die sich jedoch bei näherer Betrachtung als nur fragmentarisch erschlossen und sogar in Teilbereichen nicht systematisch untersucht erweist. Während das **erste Kapitel** die Synthese und ausführliche Charakterisierung einer Reihe neuartiger trimethylstannylsubstituierter Ferrocene sowie systematische Untersuchungen zu deren Struktur und elektrochemischen Eigenschaften beschreibt, werden im **zweiten Kapitel** Synthese, Struktur und Reaktivität eines bis(trichlorstannyl)substituierten Ferrocens, des ersten trihalogenstannylierten Ferrocens überhaupt, vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden die zum Teil makromolekularen Strukturen von Donor/Akzeptor-Komplexen dieser Verbindung beschrieben.

Im **dritten Kapitel** werden grundlegende Arbeiten zu Gallium-substituierten Ferrocenen, einer bis auf zwei Vertreter nicht erschlossenen Stoffklasse, vorgestellt. Es wird die Synthese eines bis(dimethylgallyl)substituierten Ferrocens beschrieben, welches als Edukt für die Darstellung neuartiger zwei- und dreikerniger Ferrocenophane Verwendung findet. Insbesondere die dreikernigen Ferrocenophane stellen einen in der metallorganischen Chemie völlig neuen und mit Blick auf weitere Untersuchungen und Anwendungen hochinteressanten Strukturtyp dar.

Trimethylstannylsubstituierte Ferrocene

Die Synthese der symmetrisch vier- bzw. sechsfach trimethylstannylsubstituierten Ferrocene **5** und **6** gelingt durch Umsetzung der entsprechend stannylierten Cyclopentadienid-Anionen mit Eisen(II)chlorid (Abb. 1).

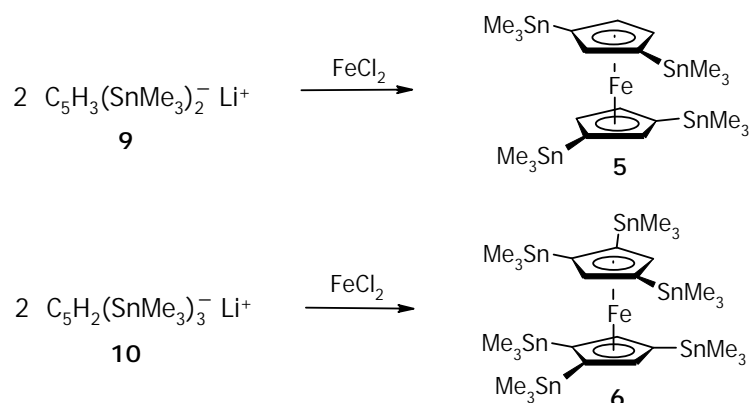


Abb. 1: Darstellung der Ferrocene 5 und 6.

Die Synthese der unsymmetrisch zwei- bzw. dreifach trimethylstannylsubstituierten Ferrocene **2** und **3** gelingt, indem bei tiefer Temperatur zuerst die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe **11** bzw. **12** dargestellt und diese anschließend mit Lithium-Cyclopentadienid umgesetzt werden (Abb. 2).

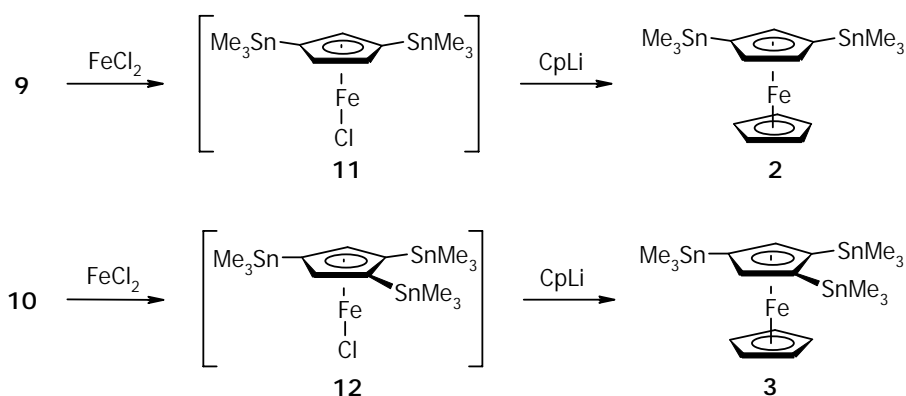


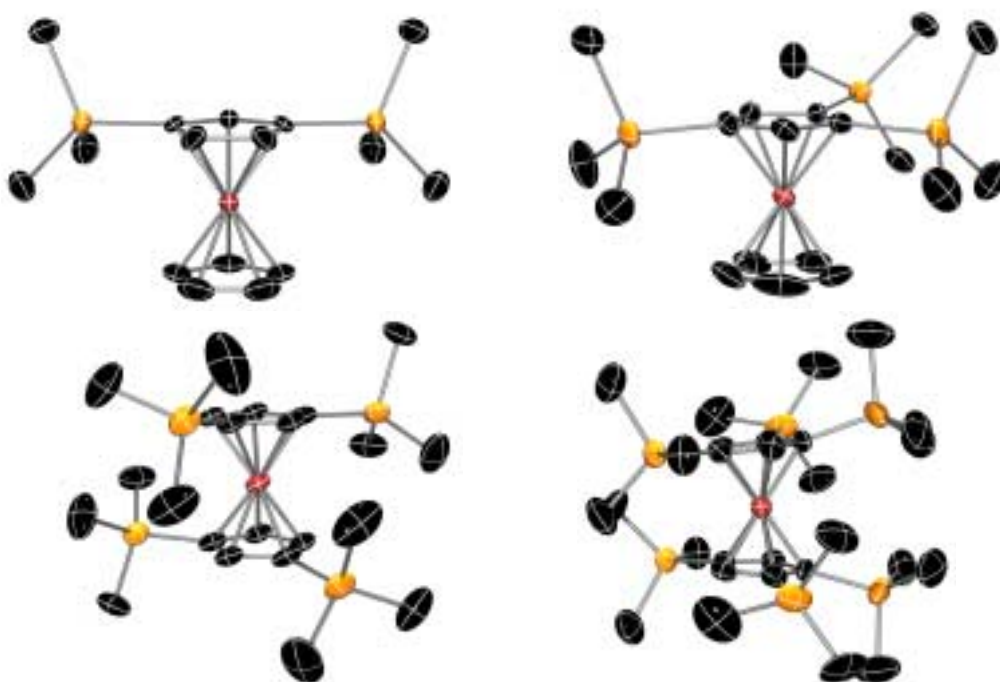
Abb. 2: Darstellung der Ferrocene 2 und 3.

Die Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** werden in kristalliner Form erhalten. Die Verbindungen **1-6** (**1**: FcSn_{01} ; **4**: FcSn_{11}) sind ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch elektrochemische Methoden charakterisiert, die Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse.

Anhand der NMR-Spektren werden Trends in den chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von dem Grad und der Art der Substitution aufgezeigt und diskutiert. Darüber hinaus werden die in ihrer intramolekularen Beweglichkeit gehinderten Ferrocene **5** und **6** durch temperaturabhängige ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht. Die Freien Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger der gehinderten Bewegung der Cp-

Liganden in **5** und **6** werden mit Hilfe der Koaleszenztemperaturen fast aller aufspaltenden Resonanzsignale bestimmt; die Art der gehinderten Bewegung wird diskutiert.

Das Studium der Molekülstrukturen im Kristall der Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** (Abb. 3) zeigt den sterischen Anspruch einer Trimethylstannylgruppe und die Auswirkungen des Stannylierungsgrades auf die Struktur und insbesondere auf strukturelle Verzerrungen.



*Abb. 3: Molekülstrukturen der Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** im Kristall.*

Elektrochemische Untersuchungen (Cyclo- und Square-Wave-Voltammetrie) zeigen, daß die Ferrocene **1-6** reversibel zum Monokation und leichter als Ferrocen selbst oxidierbar sind. Beim Vergleich der Redoxpotentiale wird deutlich, daß das Potential eines bestimmten Stannylferrocens nicht im Sinne eines additiven Inkrements allein von der Anzahl der gebundenen Trimethylstannylgruppen abhängt, sondern zusätzlich, in besonderem Maße im Falle der hochsubstituierten Ferrocene **5** und **6**, vom Grad der strukturellen Verzerrung der jeweiligen Verbindung bestimmt wird. Sterische und elektronische Effekte, die dieses Phänomen vermutlich verursachen, werden diskutiert.

Chlorstannylsubstituierte Ferrocene

1,1-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** wird in einer Austausch-Reaktion (Kocheshkov-Rkt.) durch Umsetzung von **4** mit überschüssigem Tetrachlorstannan in sehr guter Ausbeute dargestellt. **22** ist NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, sind die Moleküle von **22** im Festkörper über schwache intermolekulare Sn··Cl-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verknüpft (Abb. 4).

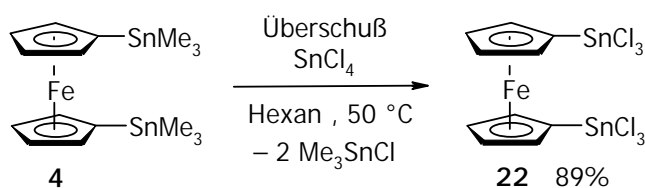
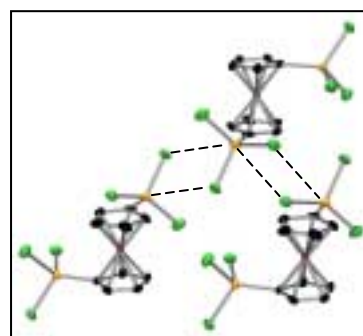


Abb. 4: Synthese des Trichlorstannylferrocens **22** und dessen Festkörperstruktur.



Anhand der Beobachtung, daß das unvollständig chlorierte Stannylferrocen **24**, welches unter bestimmten Bedingungen bei der Synthese von **22** gebildet wird, auch unter extremen Reaktionsbedingungen nicht mehr in **22** überführt werden kann, kann zum einen gezeigt werden, daß die Bildung von **22** über den Austausch der Ferrocenylgruppe und nicht über den Austausch der Methylgruppen der Edukt-Verbindung **4** verläuft, und zum anderen, daß sich die Ferrocenylgruppe wie eine Alkylgruppe und nicht wie eine Arylgruppe im Sinne der Kocheshkov-Regeln verhält.

22 wurde mit monofunktionalen schwachen (THF) und starken (Pyridin), mit difunktionalen schwachen (Dioxan) und starken (Pyrazin) sowie mit anionischen (Cl^-) Donoren umgesetzt, um ein strukturell vielseitiges Spektrum an Donor/Akzeptor-Komplexen zu erhalten. Die Darstellung, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekül- und Kristallstruktur sowie die Eigenschaften der Komplexe $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ THF}]$, $[\mathbf{22} \cdot \text{Dioxan}]$, $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ HCl} \cdot 4 \text{ Py}]$, $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ Bu}_4\text{NCl}]$ und $[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ sowie des Komplexes $[\mathbf{23} \cdot 2 \text{ Py}]$ (Abb. 5) werden beschrieben und diskutiert.

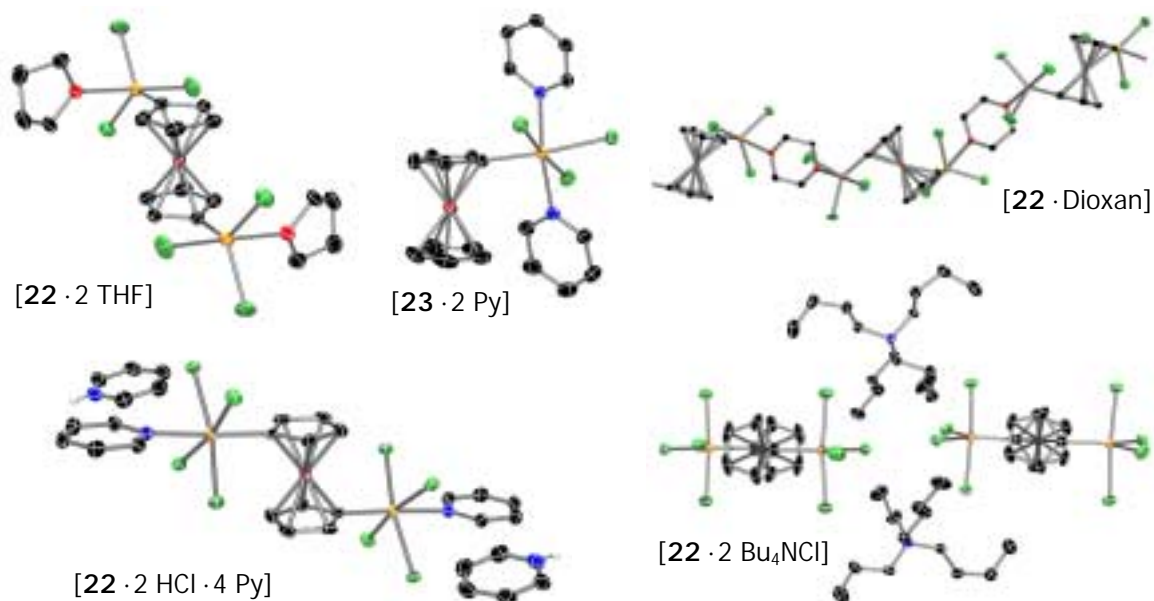


Abb. 5: Festkörperstrukturen von Donor/Akzeptor-Komplexen von **22**.

Eine außergewöhnliche Festkörperstruktur liegt im Falle des aus einer Pyrazin/Dioxan-Lösung auskristallisierenden Komplexes [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan] vor. Die an den Zinnzentren erwartungsgemäß durch jeweils zwei Pyrazin-Donoren sechsfach koordinierte Addukt-Vebindung bildet dabei zweidimensionale, in der Aufsicht wabenartige und in seitlicher Ansicht gewellte Netzwerke aus, die sich in der Weise schichtartig anordnen, daß kanalartige Hohlräume entstehen, in welchen über O-H(Fc)-Wechselwirkungen fixierte Dioxan-Moleküle eingeschlossen sind (Abb. 6).

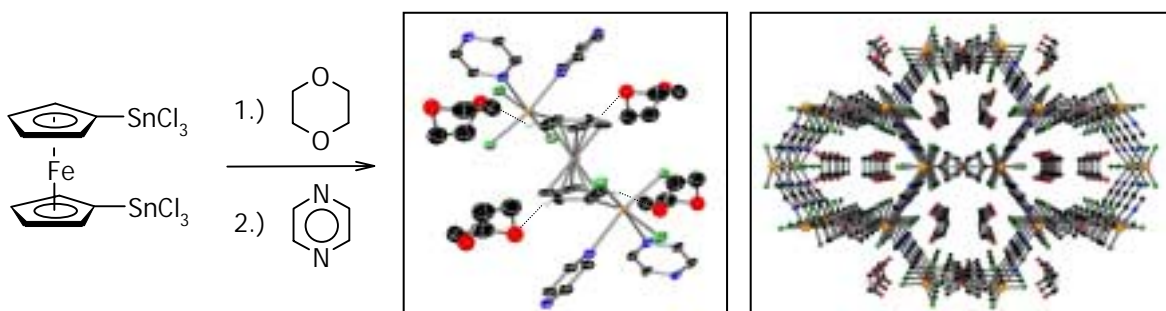


Abb. 6: Darstellung und Festkörperstruktur der makromolekularen Koordinationsverbindung [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan].

Die besondere Struktur dieser faszinierenden supramolekularen und selbstorganisierten Verbindung ist vermutlich auf einen Templat-Effekt der ursprünglich als Lösungsmittel verwendeten Dioxan-Moleküle zurückzuführen. Versuche, ein Dioxan-freies Pyrazin-Addukt von **22** in kristalliner Form zu erhalten, führten nur zur Bildung eines amorphen Feststoffes.

In H₂O-haltigem Pyridin bildet sich aus **22** durch basische Hydrolyse das durch Pyridin-Donoren abgesättigte partielle Hydrolyseprodukt **30** (Abb. 7).

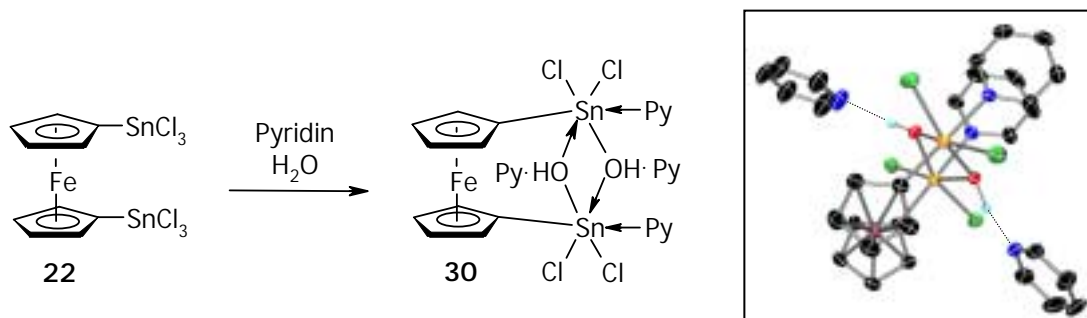


Abb. 7: Partielle Hydrolyse von **22** und Molekülstruktur des Hydrolyseprodukts **30**.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde der in Abbildung 8 gezeigte Komplex **31** erhalten, welcher sich in einer Reihe von Hydrolyse- und Kondensations-Reaktionen aus **22** bildet. In den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen von **30** und **31** beobachtet man als zentrales Strukturelement den in der Strukturchemie von Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen typischen Sn₂O₂-Vierring.

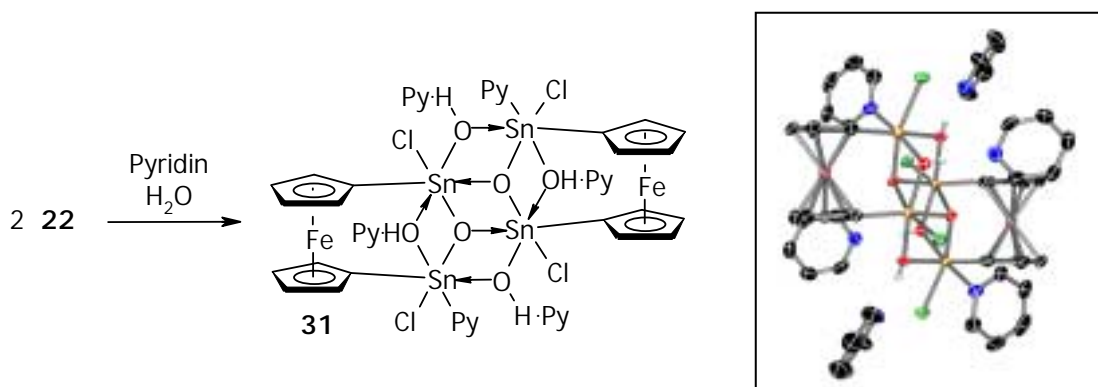


Abb. 8: Partielle Hydrolyse von **22** unter Bildung von **31** sowie dessen Molekülstruktur.

31 ist der erste Vertreter eines neuen Strukturtyps, wobei die besondere Struktur vermutlich durch die verbrückenden Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten aufgezwungen wird.

Gallium-substituierte Ferrocene

Die Synthese von 1,1-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **29**, des ersten *mehrfach* gallylsubstituierten Ferrocens und des erst dritten Gallylferrocens überhaupt, gelingt auf einer für Gruppe-13-Element-substituierte Ferrocene neuen Syntheseroute durch Umsetzung von 1,1-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** mit überschüssigem Trimethylgallium (Abb. 9).

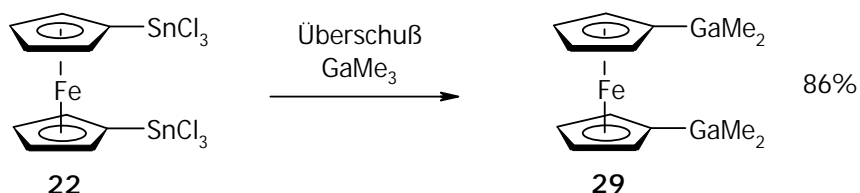


Abb. 9: Darstellung des Digallylferrocens **29**.

29 ist extrem empfindlich gegenüber Atmosphärien und zerfällt bei Kontakt mit Luft rasch unter Bildung grünfarbener Ferrocenium-Salze (u.a. zu dem durch Kristallstrukturanalyse identifizierten $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+[\text{GaCl}_4]^-$ **34**).

Die im Festkörper vermutlich als Koordinationspolymer vorliegende Verbindung **29** wird durch Donor-haltige Solventien in die entsprechenden monomeren Addukte $[\mathbf{29} \cdot 2 \text{ Do}]$ überführt (Abb. 10). **29** ist in Form der Addukte $[\mathbf{29} \cdot 2 \text{ Py-d}_5]$ und $[\mathbf{29} \cdot 2 \text{ THF-d}_8]$ ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

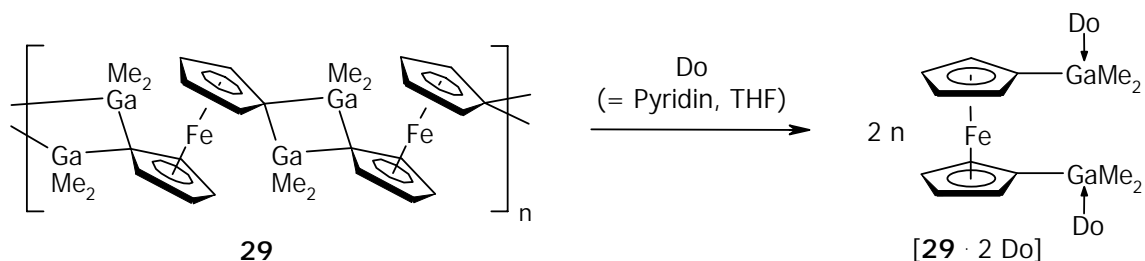


Abb. 10: Polymere Struktur von **29** und Bildung monomerer Addukte durch Donoren.

Erwärmt man **29**, gelöst in Pyridin (Py) und Toluol, so erhält man nach dem Abkühlen in guter Ausbeute das dreikernige Gallium-verbrückte Ferrocenophan $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ sowie einen geringen Anteil an dem Digalla[1.1]ferrocenophan $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$. Reines $[\mathbf{32} \cdot 2 \text{ Py}]$ kann in siedendem Toluol in $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ überführt werden, so daß man folglich durch längeres Erwärmen von **29** ausschließlich $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ erhält (Abb. 11). Verbindung $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Py}]$ (bzw. $[\mathbf{33} \cdot 2 \text{ Donor}]$) ist NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, durch Kristallstrukturanalyse (Abb. 12a) und Elementaranalyse charakterisiert.

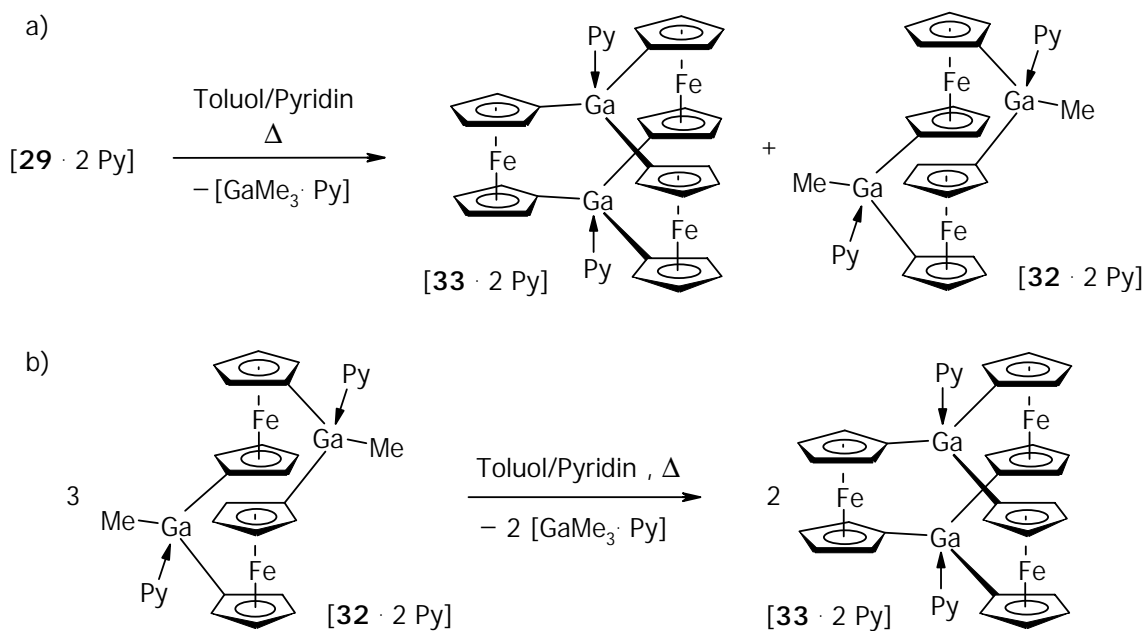


Abb. 11: a) Darstellung der neuartigen Ferrocenophane $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ und $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$;
 b) Bildung von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ aus $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ durch Erwärmen

Während $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ der erste Vertreter eines in der metallorganischen Chemie neuartigen Strukturtyps darstellt, ist $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ das erste Gallium-verbrückte [1.1]Ferrocenophan. Beide Verbindung bilden sich offensichtlich durch hochselektive Kondensationsreaktionen, deren vermuteter Ablauf beschrieben und diskutiert wird.

Analog zur Synthese von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ konnte das entsprechende Diethylether-Addukt $[33 \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 12b) sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden.

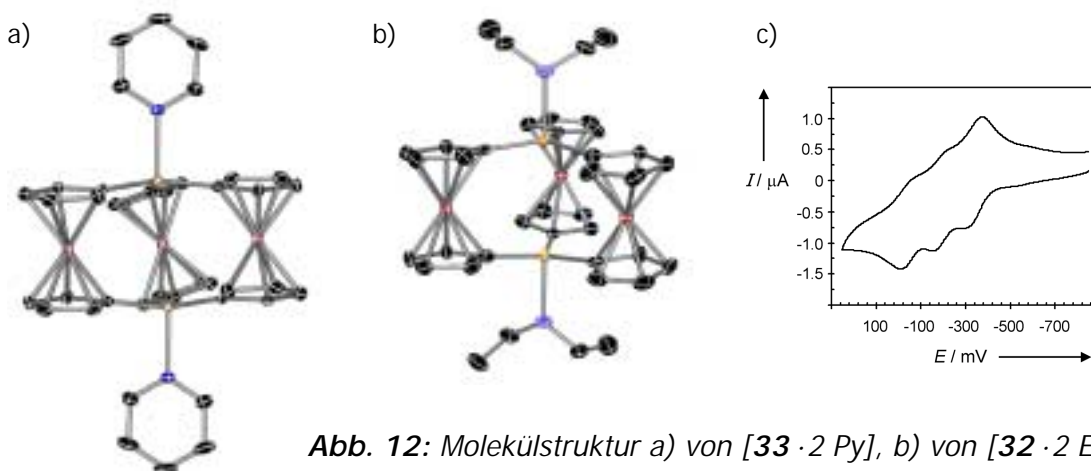


Abb. 12: Molekülstruktur a) von $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$, b) von $[32 \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$;
 c) Cyclovoltammogramm von $[33 \cdot 2 \text{ DMSO}]$.

Elektrochemische Untersuchungen zeigen, daß $[33 \cdot 2 \text{ Py}]$ (bzw. $[33 \cdot 2 \text{ DMSO}]$) reversibel zum Mono-, Di- und Tri-kation oxidiert werden kann (Abb. 12c).

$[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ läßt sich auch gezielt darstellen, indem man **29** bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Diethylether und Toluol löst und anschließend Pyridin zugibt. $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ ist NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 13).

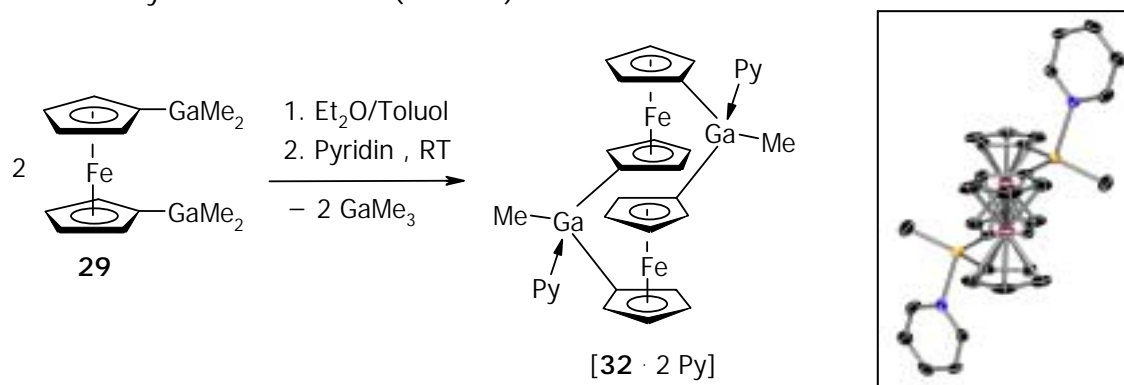


Abb. 13: Synthese des neuartigen Digalla[1.1]ferrocenophans $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$.

Während $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ im Festkörper in *anti*-Konformation vorliegt, zeigen ^1H -NMR-spektroskopische Messungen, daß der Komplex in Lösung hochdynamisch ist. Die dabei vermutlich ablaufenden *anti-syn*-Umwandlungen werden beschrieben und diskutiert.

Der zu $[32 \cdot 2 \text{ Py}]$ analoge Komplex $[32 \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$ sowie die Donor-freie Verbindung **32** konnten ebenfalls erhalten und jeweils durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abb. 14). Die Molekülstrukturen der drei Digalla[1.1]ferrocenophane werden miteinander verglichen und der Einfluß der Donoren auf bestimmte Bindungsparameter wird beschrieben und diskutiert.

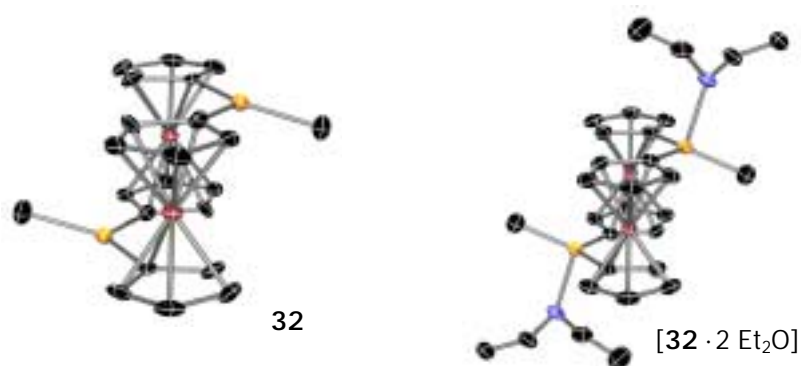


Abb. 14: Molekülstrukturen der Digalla[1.1]ferrocenophan **32** und $[32 \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}]$.

Der Vergleich mit bekannten borylierten Ferrocenen läßt den Schluß zu, daß in der Donor-freien Verbindung **32** attraktive Wechselwirkungen zwischen den Galliumzentren und den Eisenatomen der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten vorliegen.

Ausblick

1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen **22** bietet sich aufgrund seiner Eigenschaften als neutrale difunktionale Lewis-Säure für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der selbstorganisierten Koordinationschemie an. Die Bildung weiterer supramolekularer Strukturen sollte durch Verwendung alternativer difunktionaler Lewis-Basen möglich sein. Durch Umsetzung mit verschiedenen Solventien könnte es möglich sein, bei [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan] einen reversiblen Gast-Austausch herbeizuführen; dies wäre Voraussetzung, um in derartigen mikroporösen Feststoffen eine implementierte Funktionalität, z.B. eine katalytische Aktivität, zu nutzen. Des weiteren bieten sich Untersuchungen zu der Frage an, ob sich das Redoxpotential der Ferrocen-Einheit in Komplexen des Typs [**22** · n X (· n Donor)]ⁿ⁻ (X = Cl⁻, F⁻, Br⁻; n = 1-2) in Abhängigkeit der Art und der Anzahl der koordinierenden Liganden spezifisch ändert und sich Ferrocene wie **22** somit für sensorische Anwendungen nutzen lassen.

Die Donor-stabilisierten dreikernigen Ferrocenophane vom Typ [**33** · 2 Do], Vertreter einer neuen Strukturklasse, bieten sich unter verschiedenen Gesichtspunkten für weitere Studien an. Spektroelektrochemische und magnetische Messungen an den Kationen sollten detaillierte Informationen über die jeweilige Eisen-Eisen-Wechselwirkung liefern. Der Donor-freie Grundkörper **33** bietet sich als Baustein in der supramolekularen Chemie an; durch Einsatz verschiedener polyfunktionaler Donoren sollte ein Design von oligomeren und polymeren Koordinationsverbindungen möglich sein. Durch Umsetzen von [**33** · 2 Do] mit Elektronenakzeptoren sollten sich neuartige CT-Komplexe darstellen lassen. Würde es schließlich gelingen, die Donor-Moleküle zu fixieren, so wäre eine Rotation des fc₃Ga₂-Fragments um die Do-Ga-Ga-Do-Achse im Sinne eines Karussells auf molekularer Ebene zu erwarten; es wäre zu prüfen, ob in einem solchen oder in einem durch Derivatisierung des fc₃Ga₂-Fragments gebildeten System die Rotation gezielt gesteuert werden kann. Des weiteren sollte es möglich sein, durch Einbau alternativer Metallocene bzw. Brücken-Atome auch andere dreikernige Metallocenophane dieses Typs darzustellen.

Anhang

Kristallstrukturdaten

Allgemein

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten von 1,3-Bis- **2**, 1,2,4-Tris- **3**, 1,1',3,3'-Tetrakis- **5** und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylstannyl)ferrocen **6** werden publiziert in:

"Multiply Trimethylstannyl Substituted Ferrocenes. Synthesis, NMR Studies, X-Ray Structural Analysis and Electrochemistry", N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammler, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000** oder **2001**, im Druck.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten von [**33** · 2 Py] werden publiziert in:

"{[Fe(C₅H₄)₂]₃(Ga·C₅H₅N)₂} - ein dreikerniges Gallium-verbrücktes Ferrocenophan mit Karussell-Struktur", P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, im Druck.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten der Verbindungen **13**, **22**, [**22** · 2 THF], [**23** · 2 Py], [**22** · Dioxan], [**22** · 2 Pyz · 2 Dioxan], [**22** · 2 HCl · 4 Py], [**22** · 2 Bu₄NCl], **30**, **31**, **34**, [**33** · 2 Et₂O], [**32** · 2 Py], [**32** · 2 Et₂O] und **32** finden sich in den folgenden Tabellen. Weitere Daten (auch die der Ferrocene **2**, **3**, **5** und **6** sowie die der Verbindung [**33** · 2 Py]) können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammler

Universität Bielefeld

Fakultät für Chemie

Anorganische Chemie III

Universitätsstr. 25

33615 Bielefeld

Tel. 0521/106 6165

Fax. 0521/106 6026

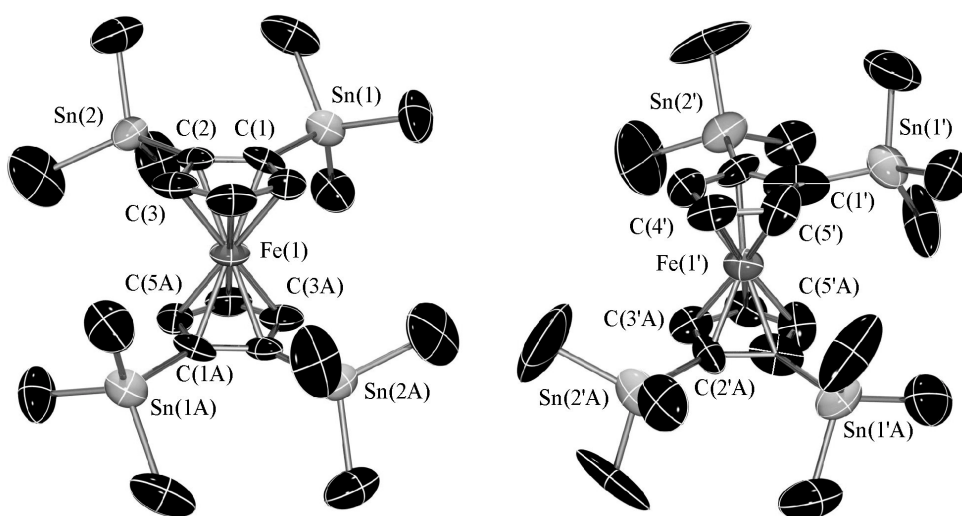
Kristallstruktur von 1,1',2,2'-Tetrakis(trimethylstannyl)ferrocen , (13)

Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz2.

Identification code	lenz2
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₂ Fe Sn ₄
Formula weight	837.17
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	a = 28.206(12) Å alpha = 90 deg. b = 10.263(4) Å beta = 114.47(3) deg. c = 23.139(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	6097(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.824 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.702 mm ⁻¹
F(000)	3200
Crystal size, colour and habit	0.50 x 0.40 x 0.05 mm ³ , orange plates
Theta range for data collection	1.59 to 25.07 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 33, 0 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	5434 / 5321 [R(int) = 0.0790]
Absorption correction	semi-empirical from psi-scans
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5289 / 0 / 258
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1145, wR2 = 0.2964 [2693]
R indices (all data)	R1 = 0.2016, wR2 = 0.4120

Largest diff. peak and hole 1.307 and -1.701 e.A⁻³
 remarks

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for lenz2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	2817(1)	5408(2)	1097(1)	70(1)
Sn(2)	2586(1)	1593(2)	1601(1)	62(1)
Fe(1)	2500	2500	0	48(1)
C(1)	2972(9)	3587(27)	785(12)	51(7)
C(2)	2912(9)	2307(26)	984(11)	48(6)
C(3)	3086(10)	1447(32)	642(12)	63(8)
C(4)	3286(12)	2134(36)	258(13)	71(9)
C(5)	3203(9)	3471(30)	348(13)	60(8)
C(6)	2019(13)	5929(37)	684(19)	97(12)
C(7)	3225(14)	6807(33)	833(20)	96(12)
C(8)	3132(16)	5337(43)	2172(19)	116(15)
C(9)	2410(20)	-514(49)	1386(25)	147(21)
C(10)	3127(15)	1742(43)	2569(15)	104(13)
C(11)	1912(15)	2627(40)	1524(22)	118(16)
Sn(1')	346(1)	4878(3)	1583(1)	87(1)
Sn(2')	159(1)	8823(3)	1078(1)	88(1)
Fe(1')	0	7477(6)	2500	58(2)
C(1')	472(11)	6543(45)	2147(14)	101(14)
C(2')	445(10)	7921(31)	2002(14)	64(8)
C(3')	606(11)	8692(36)	2539(15)	74(9)
C(4')	779(9)	7782(36)	3066(13)	69(9)
C(5')	708(12)	6491(36)	2833(14)	80(10)
C(6')	767(21)	3316(42)	2265(24)	139(18)
C(7')	-461(15)	4355(45)	1000(25)	160(26)
C(8')	767(21)	5112(50)	989(27)	150(21)
C(9')	787(18)	9270(63)	886(19)	179(29)
C(10')	-350(13)	7742(41)	338(15)	103(13)
C(11')	-153(33)	10808(57)	1066(47)	287(52)

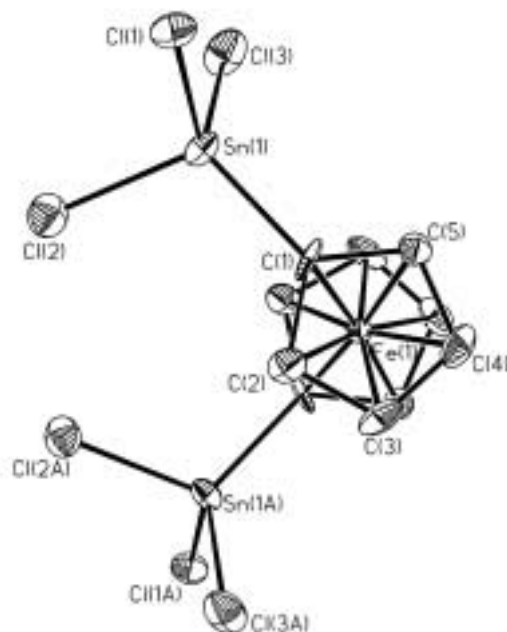
Kristallstruktur von 1,1'-Bis(trichlorstannyl)ferrocen , (22)

Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz6.

Identification code	lenz6
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₁₀ H ₈ Cl ₆ Fe Sn ₂
Formula weight	634.09
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.847(9) Å alpha = 90 deg. b = 11.676(7) Å beta = 109.24(6) deg. c = 12.082(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	1711(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.461 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.652 mm ⁻¹
F(000)	1184
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.5 x 0.3 mm ³ , brown rhombic
Theta range for data collection	2.42 to 28.50 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	2266 / 2177 [R(int) = 0.0625]
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2177 / 0 / 87
Goodness-of-fit on F ²	1.088

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0732, wR2 = 0.1709 [1648]
R indices (all data)	R1 = 0.1048, wR2 = 0.1938
Largest diff. peak and hole	2.119 and -1.240 e. \AA^{-3}
remarks	Max. diff. peak 1.01 \AA from Fe(1).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz6. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	1510(1)	1298(1)	1201(1)	22(1)
Fe(1)	0	3164(2)	2500	14(1)
Cl(1)	2051(2)	1032(3)	-420(3)	30(1)
Cl(2)	925(3)	-494(3)	1521(3)	33(1)
Cl(3)	3137(3)	1549(3)	2717(3)	37(1)
C(1)	313(9)	2513(9)	1074(9)	20(2)
C(2)	-801(9)	2271(10)	1014(9)	24(2)
C(3)	-1338(9)	3333(11)	1011(10)	27(2)
C(4)	-583(10)	4215(11)	1078(10)	28(3)
C(5)	438(9)	3730(10)	1124(10)	23(2)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_3 \cdot (THF)]_2$, $([22 \cdot 2 THF])$

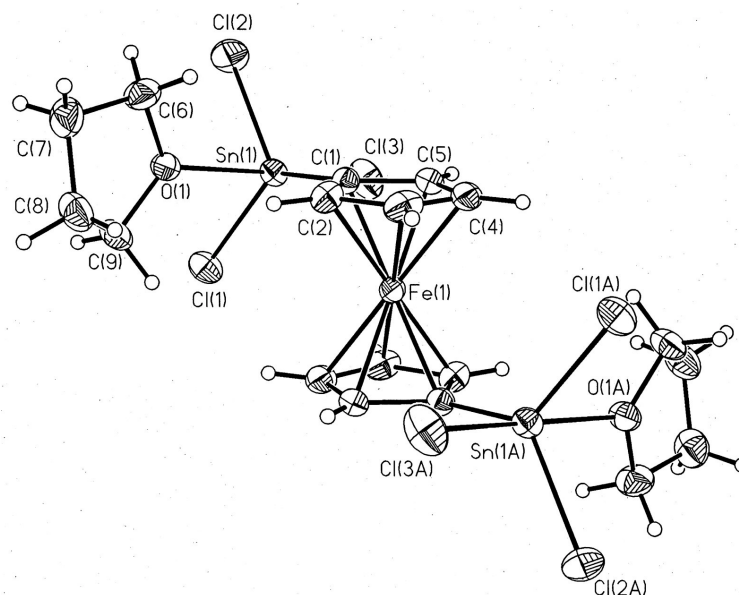


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz14.

Identification code	lenz14
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₆ Fe O ₂ Sn ₂
Formula weight	778.30
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 8.188(2) Å alpha = 90 deg. b = 13.097(2) Å beta = 97.71(2) deg. c = 11.935(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1268.3(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 2.038 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.164 mm ⁻¹
F(000)	752
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.3 x 0.2 mm ³ , orange needles
Theta range for data collection	2.32 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	3943 / 3712 [R(int) = 0.0294]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.119 and 0.085
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3712 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F ²	1.056

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0635 [3211]
R indices (all data)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0664
Extinction coefficient	0.0144(5)
Largest diff. peak and hole	1.103 and -0.590 e.A ⁻³
remarks	H-atoms were refined all.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for lenz14. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	1613(1)	7559(1)	4329(1)	24(1)
Fe(1)	0	10000	5000	21(1)
Cl(1)	2756(1)	7064(1)	6139(1)	34(1)
Cl(2)	1708(1)	6230(1)	3043(1)	42(1)
Cl(3)	4113(1)	8330(1)	3907(1)	43(1)
O(1)	-666(2)	6683(2)	4812(2)	28(1)
C(1)	39(3)	8798(2)	3914(2)	23(1)
C(2)	-1607(3)	8968(2)	4164(2)	26(1)
C(3)	-2078(4)	9970(2)	3809(3)	33(1)
C(4)	-735(4)	10432(2)	3357(2)	34(1)
C(5)	578(4)	9720(2)	3420(2)	29(1)
C(6)	-1987(4)	6289(3)	3976(3)	38(1)
C(7)	-3269(4)	5866(3)	4648(3)	41(1)
C(8)	-2995(4)	6459(3)	5739(3)	39(1)
C(9)	-1157(4)	6616(3)	5944(2)	33(1)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_5][C_5H_4SnCl_3 \cdot (Py)_2] \cdot ([23 \cdot 2 Py])$

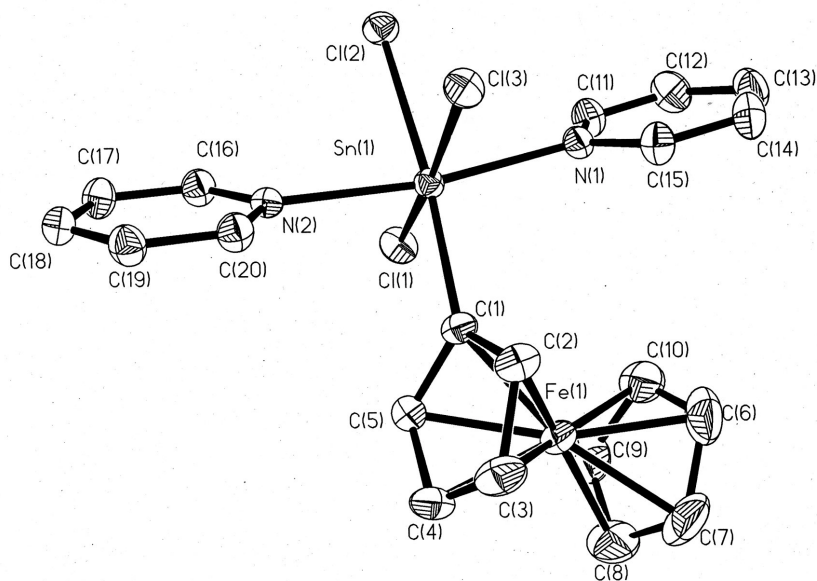


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz8.

Identification code	lenz8
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₃ Fe N ₂ Sn x 0.5 C ₆ H ₁₄
Formula weight	611.35
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 7.801(3) Å alpha = 79.04(2) deg. b = 11.592(4) Å beta = 85.51(3) deg. c = 13.633(4) Å gamma = 88.60(3) deg.
Volume	1206.6(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.683 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.981 mm ⁻¹
F(000)	610
Crystal size, colour and habit	.8 x .2 x .2 mm ³ , brown needles
Theta range for data collection	2.12 to 27.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	5624 / 5232 [R(int) = 0.0293]
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5232 / 0 / 375
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0625 [4590]

R indices (all data) R1 = 0.0349, wR2 = 0.0659
 Largest diff. peak and hole 0.738 and -0.869 e.A⁻³
 remarks

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for lenz8. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	6522(1)	6634(1)	6945(1)	18(1)
Fe(1)	6238(1)	9937(1)	7046(1)	27(1)
Cl(1)	3891(1)	7093(1)	6079(1)	29(1)
Cl(2)	5807(1)	4565(1)	7097(1)	25(1)
Cl(3)	9071(1)	5943(1)	7877(1)	25(1)
N(1)	4989(3)	6528(2)	8446(2)	22(1)
N(2)	8002(3)	6452(2)	5479(2)	20(1)
C(1)	7306(3)	8425(2)	6685(2)	22(1)
C(2)	8481(4)	8988(2)	7190(2)	29(1)
C(3)	8806(4)	10141(3)	6623(3)	35(1)
C(4)	7858(4)	10293(3)	5765(3)	35(1)
C(5)	6919(4)	9239(2)	5795(2)	27(1)
C(6)	5163(6)	10118(4)	8427(3)	51(1)
C(7)	5558(6)	11236(3)	7836(3)	54(1)
C(8)	4647(5)	11368(3)	6971(3)	52(1)
C(9)	3684(5)	10339(4)	7022(3)	45(1)
C(10)	3997(5)	9564(3)	7925(3)	44(1)
C(11)	3373(4)	6127(3)	8590(2)	28(1)
C(12)	2460(4)	6018(3)	9509(2)	36(1)
C(13)	3217(4)	6333(3)	10303(2)	35(1)
C(14)	4862(4)	6773(3)	10154(2)	34(1)
C(15)	5712(4)	6857(3)	9209(2)	29(1)
C(16)	7315(4)	5984(2)	4766(2)	25(1)
C(17)	8231(4)	5864(3)	3886(2)	28(1)
C(18)	9916(4)	6227(2)	3733(2)	26(1)
C(19)	10621(4)	6722(3)	4450(2)	26(1)
C(20)	9632(4)	6824(2)	5315(2)	24(1)
C(21)	51(6)	10486(4)	9540(3)	55(1)
C(22)	892(7)	11604(4)	9686(4)	63(1)
C(23)	1038(7)	12546(5)	8759(4)	70(1)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_3 \cdot (Dioxan)_{1/2}]_2 \cdot ([22 \cdot Dioxan])$

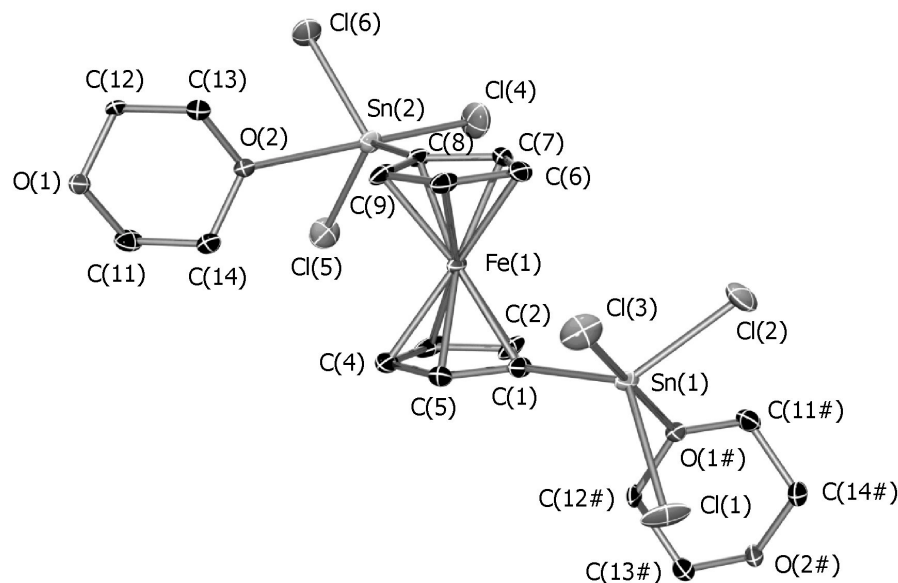


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz20.

Identification code	lenz20
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C14 H16 Cl6 Fe O2 Sn2
Formula weight	722.20
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 13.109(4) Å alpha = 90 deg. b = 13.516(4) Å beta = 113.44(3) deg. c = 13.151(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2137.8(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.244 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.745 mm ⁻¹
F(000)	1376
Crystal size, colour and habit	0.8 x 0.7 x 0.5 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	2.26 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	6452 / 6212 [R(int) = 0.0410]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.784 and 0.287
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6212 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.071

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1323 [5160]
R indices (all data)	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1407
Largest diff. peak and hole	2.440 and -2.296 e.A ⁻³
remarks	max. Restelektronendichte 1.04 A neben Sn(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (A² $\times 10^3$) for lenz20. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	2464(1)	1607(1)	4472(1)	15(1)
Sn(2)	2148(1)	885(1)	-1021(1)	18(1)
Fe(1)	2909(1)	1493(1)	1906(1)	14(1)
Cl(1)	2546(1)	2675(1)	5882(1)	35(1)
Cl(2)	1693(1)	113(1)	4639(1)	30(1)
Cl(3)	4335(1)	1108(1)	5301(1)	32(1)
Cl(4)	424(1)	100(1)	-1413(2)	38(1)
Cl(5)	1402(1)	2394(1)	-1812(1)	31(1)
Cl(6)	2656(1)	30(1)	-2280(1)	31(1)
O(1)	5506(3)	2859(3)	-1280(3)	16(1)
O(2)	3920(3)	1791(3)	-751(3)	18(1)
C(1)	2425(5)	2212(4)	2993(4)	18(1)
C(2)	1555(5)	2237(4)	1919(4)	20(1)
C(3)	1991(6)	2733(4)	1220(5)	28(1)
C(4)	3098(6)	2992(4)	1839(5)	28(1)
C(5)	3390(5)	2678(4)	2944(5)	21(1)
C(6)	3225(5)	46(4)	2423(4)	20(1)
C(7)	2455(5)	94(4)	1311(5)	20(1)
C(8)	2965(4)	608(4)	668(4)	16(1)
C(9)	4066(4)	874(4)	1433(4)	17(1)
C(10)	4218(5)	527(4)	2493(4)	19(1)
C(11)	4520(5)	3328(4)	-1276(5)	21(1)
C(12)	5285(4)	1824(4)	-1557(4)	16(1)
C(13)	4906(4)	1321(4)	-739(5)	20(1)
C(14)	4152(5)	2827(4)	-454(4)	19(1)

**Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_3 \cdot (Pyrazin)]_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$,
 ([22 · 2 Pyz · 2 Dioxan])**

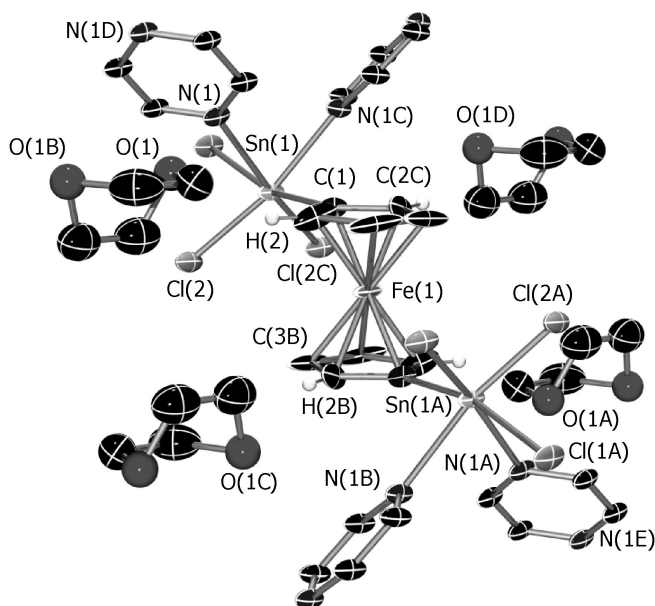


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz19.

Identification code	lenz19
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₂ Cl ₆ Fe N ₄ O ₄ Sn ₂
Formula weight	970.49
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/m
Unit cell dimensions	a = 21.422(7) Å alpha = 90 deg. b = 11.056(8) Å beta = 98.81(3) deg. c = 7.144(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1672.0(14) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.928 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.429 mm ⁻¹
F(000)	952
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.3 x 0.1 mm ³ , brown plates
Theta range for data collection	1.92 to 28.49 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 28, 0 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected / unique	2288 / 2231 [R(int) = 0.1125]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.413 and 0.214
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	2231 / 0 / 104
Goodness-of-fit on F^2	1.054
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0951, wR2 = 0.2418 [1608]
R indices (all data)	R1 = 0.1315, wR2 = 0.2753
Largest diff. peak and hole	3.807 and -3.870 e. \AA^{-3}
remarks	nicht veroeffentlichbar!! Maximale Restelektronendichte 0.85 A neben Sn(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz19. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	5000	5000	5000	27(1)
Sn(1)	3341(1)	5000	2468(1)	24(1)
Cl(1)	2345(2)	5000	412(5)	36(1)
Cl(2)	3694(1)	3317(3)	740(4)	33(1)
C(1)	4053(7)	5000	4910(2)	28(4)
C(2)	4316(6)	3922(18)	5867(19)	47(4)
C(3)	4753(5)	4350(2)	7460(16)	76(9)
N(1)	2792(4)	3451(11)	4130(12)	27(2)
C(4)	2842(5)	3346(14)	6032(14)	30(3)
C(5)	2441(5)	2610(13)	3116(15)	29(3)
C(6)	4001(10)	650(2)	4140(3)	74(6)
C(7)	4154(10)	640(2)	7440(3)	77(7)
O(1)	3677(12)	1140(2)	5620(4)	53(8)
O(1A)	4447(15)	950(3)	5970(5)	79(10)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_4(Py)]_2 \cdot 2 C_5H_5NH^+$, ($[22 \cdot 2 HCl \cdot 4 Py]$)

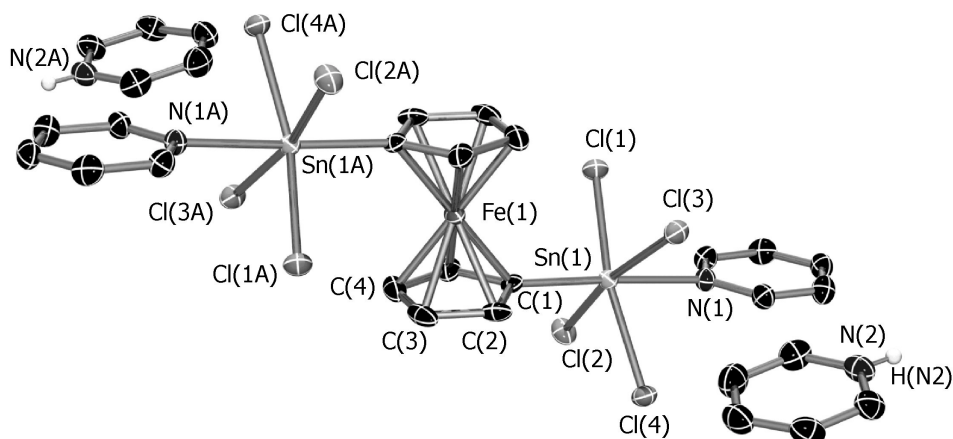


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz10.

Identification code	lenz10
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C30 H30 Cl8 Fe N4 Sn2
Formula weight	1023.41
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.236(2) Å alpha = 90 deg. b = 12.776(3) Å beta = 94.56(2) deg. c = 16.909(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	1773.6(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.916 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.433 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size, colour and habit	.6 x .2 x .2 mm ³ , brown needles
Theta range for data collection	2.00 to 27.08 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	4182 / 3912 [R(int) = 0.0337]
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3912 / 0 / 265
Goodness-of-fit on F ²	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0690 [2969]
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.0765
Largest diff. peak and hole remarks	0.613 and -0.665 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	1621(1)	7566(1)	965(1)	17(1)
Fe(1)	0	5000	0	20(1)
Cl(1)	1503(1)	6518(1)	2176(1)	24(1)
Cl(2)	-741(1)	8634(1)	1321(1)	28(1)
Cl(3)	4257(1)	6799(1)	695(1)	24(1)
Cl(4)	2056(1)	8902(1)	-78(1)	26(1)
N(1)	3115(4)	8669(3)	1779(2)	21(1)
N(2)	8167(6)	8629(3)	-702(3)	30(1)
C(1)	115(5)	6592(3)	198(2)	18(1)
C(2)	351(6)	6352(3)	-608(3)	25(1)
C(3)	-1048(7)	5826(4)	-946(3)	32(1)
C(4)	-2151(6)	5727(4)	-364(3)	34(1)
C(5)	-1443(6)	6193(3)	342(3)	25(1)
C(6)	2643(6)	8897(4)	2506(3)	25(1)
C(7)	3620(7)	9472(4)	3042(3)	31(1)
C(8)	5109(6)	9834(4)	2841(3)	28(1)
C(9)	5572(6)	9624(4)	2085(3)	28(1)
C(10)	4537(6)	9046(4)	1570(3)	26(1)
C(12)	5614(7)	7983(5)	-1122(4)	40(1)
C(11)	6703(7)	8324(4)	-523(3)	35(1)
C(15)	8672(6)	8592(4)	-1427(3)	32(1)
C(14)	7629(7)	8233(4)	-2037(3)	33(1)
C(13)	6082(7)	7940(4)	-1882(3)	36(1)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_4]_2^{2-} \cdot 2 {}^nBu_4N^+$, ($[22 \cdot 2 Bu_4NCl]$)

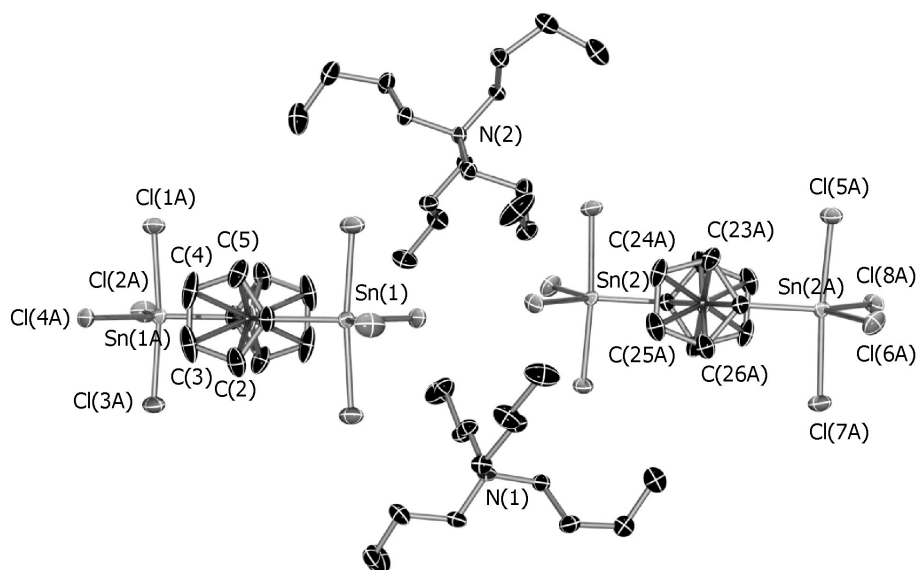


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz23.

Identification code	lenz23
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C42 H80 Cl8 Fe N2 Sn2
Formula weight	1189.91
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 11.514(5) Å alpha = 80.68(2) deg. b = 11.652(4) Å beta = 89.88(3) deg. c = 20.805(5) Å gamma = 82.70(3) deg.
Volume	2731.6(16) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.447 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.589 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size, colour and habit	0.4 x 0.4 x 0.3 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	1.78 to 27.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	12451 / 11849 [R(int) = 0.0393]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11849 / 0 / 507
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1071 [8517]
R indices (all data)	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1192

Largest diff. peak and hole 1.048 and -1.417 e.A⁻³
 remarks

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for lenz23. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	10316(1)	-68(1)	8301(1)	22(1)
Sn(2)	4999(1)	4939(1)	6727(1)	20(1)
Fe(1)	10000	0	10000	30(1)
Fe(2)	5000	5000	5000	22(1)
Cl(1)	8952(1)	-1578(1)	8368(1)	34(1)
Cl(2)	11339(1)	-893(1)	7467(1)	45(1)
Cl(3)	11509(1)	1554(1)	8131(1)	44(1)
Cl(4)	8682(1)	1313(1)	7916(1)	32(1)
Cl(5)	3691(1)	3409(1)	6972(1)	31(1)
Cl(6)	4333(1)	5698(1)	7666(1)	36(1)
Cl(7)	6417(1)	6398(1)	6562(1)	33(1)
Cl(8)	6611(1)	3474(1)	6994(1)	30(1)
N(1)	5329(3)	-325(3)	7499(2)	21(1)
N(2)	10175(3)	5262(3)	7481(2)	20(1)
C(1)	10921(4)	-648(5)	9270(2)	30(1)
C(2)	10541(5)	-1579(5)	9715(3)	40(1)
C(3)	11025(6)	-1560(6)	10342(3)	51(2)
C(4)	11700(5)	-621(7)	10282(3)	53(2)
C(5)	11647(4)	-45(6)	9624(3)	40(1)
C(6)	4866(4)	-1314(4)	7954(3)	28(1)
C(7)	5669(4)	-1864(5)	8540(3)	31(1)
C(8)	5061(5)	-2716(5)	9023(2)	33(1)
C(9)	4034(6)	-2131(6)	9357(3)	55(2)
C(10)	6446(4)	-820(4)	7187(2)	26(1)
C(11)	6946(4)	14(5)	6654(3)	31(1)
C(12)	8049(5)	-593(5)	6390(3)	40(1)
C(13)	8580(6)	189(6)	5850(3)	52(2)
C(14)	5629(4)	628(4)	7868(3)	27(1)
C(15)	4682(4)	1073(4)	8310(3)	28(1)
C(16)	5098(5)	2018(5)	8644(3)	32(1)
C(17)	4167(6)	2516(6)	9075(3)	54(2)
C(18)	4384(4)	212(4)	6984(2)	26(1)
C(19)	4090(5)	-574(5)	6502(3)	33(1)
C(20)	3209(5)	94(5)	5987(3)	39(1)
C(21)	3679(6)	1090(6)	5535(3)	54(2)
C(22)	4216(4)	5554(4)	5803(2)	23(1)
C(23)	3441(4)	4955(5)	5471(3)	30(1)
C(24)	3240(4)	5571(5)	4824(3)	36(1)
C(25)	3887(5)	6543(5)	4748(3)	38(1)
C(26)	4495(5)	6536(5)	5340(3)	32(1)
C(27)	10247(4)	4194(4)	7129(2)	22(1)

C(28)	9513(4)	4350(4)	6507(2)	27(1)
C(29)	9584(4)	3171(5)	6257(3)	30(1)
C(30)	10790(5)	2766(7)	6020(4)	64(2)
C(31)	8973(4)	5491(4)	7769(2)	21(1)
C(32)	8608(4)	4576(4)	8306(2)	26(1)
C(33)	7450(4)	5045(5)	8575(3)	33(1)
C(34)	7001(5)	4179(5)	9115(3)	40(1)
C(35)	10339(4)	6373(4)	7015(2)	23(1)
C(36)	11490(4)	6343(5)	6648(2)	30(1)
C(37)	11436(5)	7395(5)	6097(3)	34(1)
C(38)	10621(5)	7322(5)	5535(3)	45(2)
C(39)	11136(4)	4946(4)	8009(2)	23(1)
C(40)	11183(5)	5854(5)	8460(3)	31(1)
C(41)	12038(5)	5360(5)	9032(3)	36(1)
C(42)	11602(5)	4389(6)	9520(3)	51(2)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_4SnCl_2(OH \cdot Py) \cdot (Py)]_2$, (30)

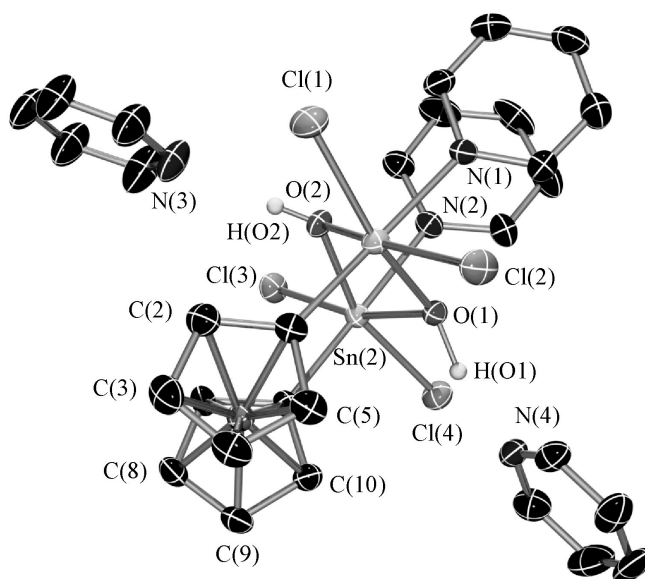


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz22.

Identification code	lenz22
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C33 H33 Cl4 Fe N4 O2 Sn2
Formula weight	952.66
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n

Unit cell dimensions	a = 9.752(3) Å alpha = 90 deg. b = 23.350(7) Å beta = 102.26(2) deg. c = 16.419(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3653.5(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.732 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.076 mm ⁻¹
F(000)	1876
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.3 x 0.25 mm ³ , yellow needles
Theta range for data collection	1.54 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 32, -23 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	11220 / 10657 [R(int) = 0.0406]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.627 and 0.416
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10657 / 15 / 451
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1010 [7899]
R indices (all data)	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1120
Largest diff. peak and hole	1.377 and -1.397 e.Å ⁻³
remarks	Fehlordnung des fünften Pyridin C(31), C(32), C(33) um ein Inversionszentrum. Maximale Restelektronendichte 0.79Å neben Sn(1).

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for lenz22. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5150(1)	1125(1)	2620(1)	21(1)
Sn(2)	2555(1)	2070(1)	2260(1)	20(1)
Fe	4009(1)	1613(1)	425(1)	24(1)
Cl(1)	5115(1)	83(1)	2760(1)	38(1)
Cl(2)	7680(1)	1253(1)	3064(1)	36(1)
Cl(3)	29(1)	1952(1)	1886(1)	29(1)
Cl(4)	2521(1)	3107(1)	2502(1)	30(1)
O(1)	4718(3)	2007(1)	2770(2)	21(1)
O(2)	2949(3)	1188(1)	2468(2)	23(1)
N(1)	5147(4)	1124(2)	4000(2)	26(1)
N(2)	2326(4)	2019(2)	3604(2)	26(1)
C(1)	5208(5)	1114(2)	1334(3)	27(1)
C(2)	4364(5)	760(2)	703(3)	33(1)
C(3)	4723(6)	892(2)	-86(3)	38(1)

Anhang

C(4)	5768(5)	1319(2)	59(3)	37(1)
C(5)	6069(5)	1454(2)	924(3)	32(1)
C(6)	2750(4)	2113(2)	991(2)	22(1)
C(7)	1909(5)	1784(2)	329(3)	27(1)
C(8)	2335(5)	1929(2)	-425(3)	31(1)
C(9)	3413(5)	2343(2)	-241(3)	30(1)
C(10)	3681(5)	2461(2)	638(3)	26(1)
C(11)	6025(5)	1467(2)	4528(3)	35(1)
C(12)	6140(6)	1441(2)	5374(3)	42(1)
C(13)	5335(6)	1062(2)	5709(3)	40(1)
C(14)	4411(6)	720(2)	5170(3)	38(1)
C(15)	4343(5)	757(2)	4323(3)	29(1)
C(16)	3171(5)	2329(2)	4196(3)	34(1)
C(17)	3068(6)	2304(3)	5016(3)	45(1)
C(18)	2078(6)	1951(3)	5242(3)	50(2)
C(19)	1217(6)	1631(3)	4642(3)	45(1)
C(20)	1372(5)	1668(2)	3829(3)	32(1)
N(3)	1062(5)	354(2)	1710(3)	49(1)
C(21)	1470(6)	-166(3)	1528(4)	52(2)
C(22)	535(7)	-570(3)	1112(4)	59(2)
C(23)	-858(7)	-427(2)	871(4)	53(2)
C(24)	-1294(7)	98(3)	1052(4)	58(2)
C(25)	-296(7)	481(3)	1478(5)	63(2)
N(4)	6330(4)	2909(2)	2416(2)	28(1)
C(26)	5972(6)	3458(2)	2300(3)	38(1)
C(27)	6971(8)	3892(2)	2378(4)	54(2)
C(28)	8361(7)	3752(3)	2561(4)	54(2)
C(29)	8735(6)	3189(3)	2656(3)	44(1)
C(30)	7700(5)	2782(2)	2587(3)	32(1)
C(31)	8710(4)	263(13)	4820(2)	140(18)
C(32)	9280(4)	150(11)	5650(2)	145(14)
C(33)	9450(3)	125(12)	4220(2)	132(18)
C(34)	8850(5)	90(3)	4470(4)	100(2)
C(35)	8920(4)	77(17)	5270(4)	95(19)
C(36)	9900(4)	0(3)	4110(3)	180(4)

Kristallstruktur von $[Fe(C_5H_4)_2Sn_2Cl_2(OH\cdot Py)_2O\cdot(Py)]_2$, (31)

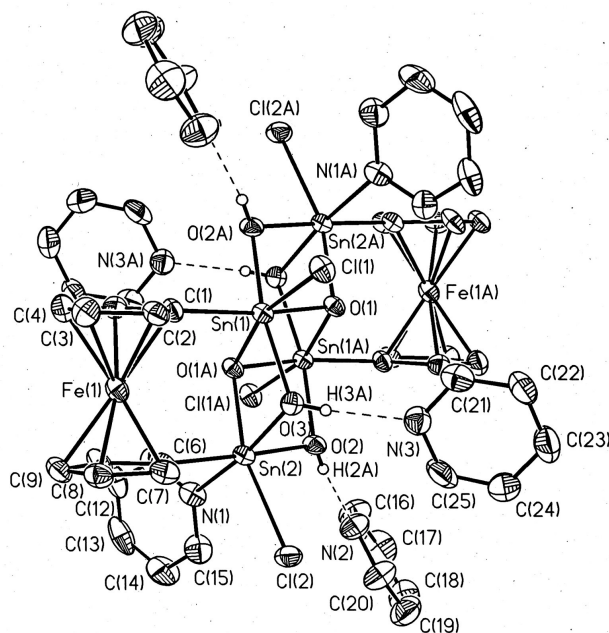


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz12.

Identification code	lenz12
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₅ Cl ₂ Fe N ₃ O ₃ Sn ₂ + 0.5 C ₅ H ₅ N
Formula weight	819.16
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 11.322(4) Å alpha = 83.39(4) deg. b = 11.809(6) Å beta = 84.27(3) deg. c = 12.312(5) Å gamma = 64.43(4) deg.
Volume	1472.7(11) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.847 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.385 mm ⁻¹
F(000)	802
Crystal size, colour and habit	0.7 x 0.5 x 0.4 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	1.67 to 28.50 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	7841 / 7472 [R(int) = 0.0418]
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.662 and 0.584
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7472 / 0 / 360

Goodness-of-fit on F^2	0.997
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0535$, $wR2 = 0.0983$ [4909]
R indices (all data)	$R1 = 0.0998$, $wR2 = 0.1147$
Largest diff. peak and hole remarks	0.812 and -0.805 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ H(2A) and H(3a) were refined isotropically, 0.5 pyridine around an inversion center, location of nitrogen and hydrogens was not possible.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz12. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	391(1)	6160(1)	9568(1)	20(1)
Sn(2)	-1444(1)	6374(1)	11787(1)	21(1)
Fe(1)	-2177(1)	9354(1)	10052(1)	25(1)
Cl(1)	2492(2)	6345(2)	9356(1)	28(1)
Cl(2)	-1202(2)	6375(2)	13734(1)	34(1)
O(1)	1262(4)	4211(4)	9794(3)	22(1)
O(2)	-583(5)	4444(4)	12025(4)	25(1)
O(3)	393(5)	6322(5)	11256(4)	24(1)
N(1)	-3460(6)	6325(5)	12109(5)	28(1)
C(1)	-781(6)	8071(6)	9066(5)	24(1)
C(2)	-497(7)	9117(6)	9142(5)	29(2)
C(3)	-1553(8)	10243(7)	8754(6)	35(2)
C(4)	-2506(7)	9883(7)	8427(6)	37(2)
C(5)	-2047(7)	8566(6)	8620(5)	27(2)
C(6)	-2386(6)	8368(6)	11477(5)	23(1)
C(7)	-1773(7)	9178(7)	11653(6)	30(2)
C(8)	-2645(7)	10444(7)	11354(5)	31(2)
C(9)	-3797(7)	10441(7)	11001(6)	33(2)
C(10)	-3637(7)	9168(6)	11077(6)	33(2)
C(11)	-4192(7)	6569(6)	11253(6)	30(2)
C(12)	-5460(7)	6744(7)	11358(8)	41(2)
C(13)	-6016(8)	6636(8)	12372(9)	53(3)
C(14)	-5273(8)	6342(9)	13273(8)	51(2)
C(15)	-3988(8)	6194(7)	13103(7)	41(2)
N(2)	-1154(7)	3050(6)	13725(5)	40(2)
C(16)	-1536(9)	2179(9)	13522(7)	52(2)
C(17)	-1670(10)	1334(8)	14348(9)	60(3)
C(18)	-1438(10)	1406(9)	15401(8)	63(3)
C(19)	-1030(10)	2281(10)	15586(7)	59(3)
C(20)	-914(9)	3091(9)	14740(6)	49(2)
N(3)	-2488(6)	5463(6)	17723(5)	36(2)
C(21)	-3697(8)	5835(7)	18173(7)	39(2)
C(22)	-4790(8)	6647(7)	17632(7)	45(2)
C(23)	-4651(9)	7109(9)	16587(8)	66(3)
C(24)	-3387(10)	6746(10)	16131(8)	69(3)

C(25)	-2358(9)	5932(8)	16717(7)	55(3)
C(26)	5070(3)	-376(17)	14014(12)	128(8)
C(27)	3900(2)	98(17)	14560(2)	111(5)
C(28)	3850(2)	454(13)	15578(19)	123(8)

Kristallstruktur von $Fe[C_5H_5]_2^+ \cdot GaCl_4^-$, (34)

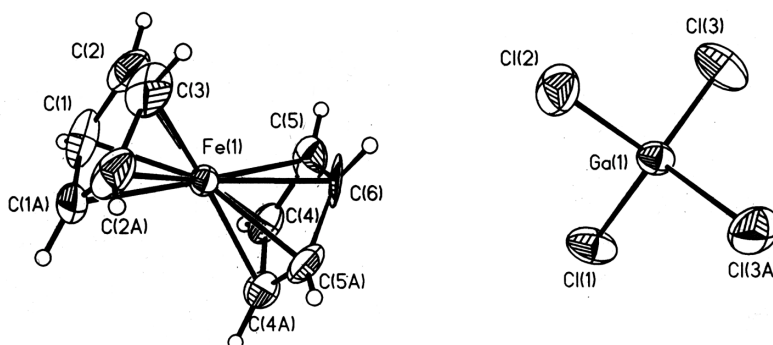


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz24.

Identification code	lenz24
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C10 H10 Cl4 Fe Ga
Formula weight	397.55
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic Pnma
Unit cell dimensions	a = 13.831(14) Å alpha = 90 deg. b = 8.633(2) Å beta = 90 deg. c = 12.038(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	1437.4(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.837 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.596 mm ⁻¹
F(000)	780
Crystal size, colour and habit	0.4 x 0.3 x 0.2 mm ³ , dark-green irregular
Theta range for data collection	2.24 to 24.99 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	2716 / 1358 [R(int) = 0.0977]
Absorption correction	None

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1358 / 0 / 82
Goodness-of-fit on F^2	0.984
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0585, wR2 = 0.0768 [828]
R indices (all data)	R1 = 0.1199, wR2 = 0.0904
Largest diff. peak and hole remarks	0.671 and -0.633 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz24. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga(1)	2911(1)	2500	2110(1)	31(1)
Cl(1)	4486(2)	2500	2222(3)	50(1)
Cl(2)	2317(2)	2500	3781(2)	55(1)
Cl(3)	2429(2)	443(2)	1230(2)	60(1)
Fe(1)	4921(1)	2500	7518(1)	24(1)
C(1)	5229(7)	1688(10)	9111(6)	52(3)
C(2)	4307(7)	1205(10)	8780(6)	51(3)
C(3)	3765(9)	2500	8575(10)	66(4)
C(4)	5926(6)	1663(8)	6368(5)	39(2)
C(5)	4995(7)	1178(10)	6079(6)	43(2)
C(6)	4436(10)	2500	5897(8)	51(4)

Kristallstruktur von $[Fe(C_5H_4)_2]_3Ga_2 \cdot 2 Et_2O$, ($[33 \cdot 2 Et_2O]$)

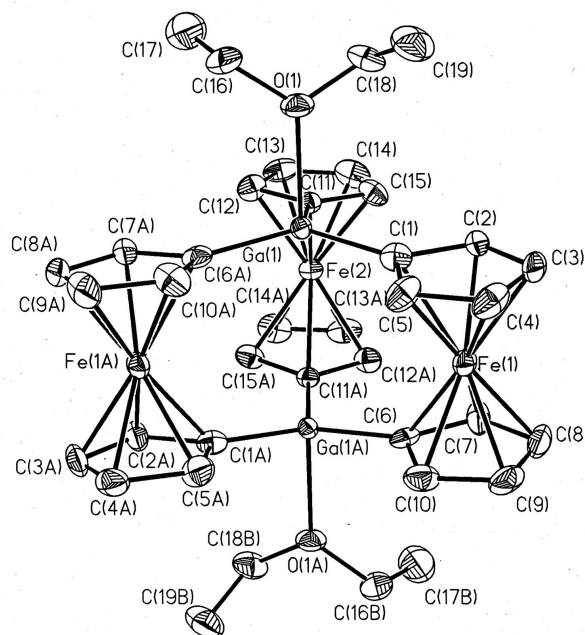


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz29.

Identification code	lenz29
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₄ Fe ₃ Ga ₂ O ₂
Formula weight	839.72
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	a = 17.055(12) Å alpha = 90 deg. b = 10.362(5) Å beta = 98.19(5) deg. c = 19.976(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	3494(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.596 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.770 mm ⁻¹
F(000)	1712
Crystal size, colour and habit	0.8 x 0.3 x 0.1 mm ³ , orange plates
Theta range for data collection	2.31 to 28.50 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	4565 / 4427 [R(int) = 0.0595]
Absorption correction	SHELXA
Max. and min. transmission	0.379 and 0.183
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4427 / 0 / 220

Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0612$, $wR2 = 0.1414$ [3159]
R indices (all data)	$R1 = 0.0938$, $wR2 = 0.1587$
Largest diff. peak and hole remarks	1.070 and -1.143 e. \AA^{-3} nicht veroeffentlichbar!! Die Kohlenstoffe des Diethylethers wurden mit einer Besetzung von 70% [C(16) - C(19)] bzw. 30% [C(16A) - C(19A)] verfeinert. C(16) - C(19) wurden anisotrop verfeinert.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz29. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	1621(1)	-4034(1)	2769(1)	20(1)
Fe(2)	0	532(1)	2500	17(1)
Ga(1)	-64(1)	-2508(1)	3425(1)	14(1)
O(1)	-131(2)	-2588(4)	4501(2)	28(1)
C(1)	909(3)	-3498(5)	3491(3)	24(1)
C(2)	1711(3)	-3057(6)	3661(3)	26(1)
C(3)	2243(3)	-4120(7)	3727(3)	33(1)
C(4)	1789(4)	-5258(6)	3578(3)	34(1)
C(5)	976(4)	-4878(6)	3439(3)	31(1)
C(6)	1078(3)	-3365(5)	1843(2)	22(1)
C(7)	1838(3)	-2783(6)	2020(3)	28(1)
C(8)	2436(3)	-3764(7)	2121(3)	35(2)
C(9)	2064(4)	-4968(7)	1993(3)	38(2)
C(10)	1240(4)	-4728(6)	1820(3)	31(1)
C(11)	-20(3)	-623(5)	3349(2)	18(1)
C(12)	-681(3)	226(5)	3249(3)	25(1)
C(13)	-399(4)	1544(5)	3260(3)	31(1)
C(14)	427(4)	1505(5)	3356(3)	33(1)
C(15)	670(3)	182(5)	3419(3)	25(1)
C(16)	-860(5)	-2783(10)	4795(4)	37(2)
C(17)	-1301(7)	-1573(13)	4830(5)	52(3)
C(18)	542(5)	-2239(8)	4959(4)	33(2)
C(19)	974(7)	-3387(12)	5289(5)	45(2)
C(16A)	-654(13)	-1690(2)	4811(12)	39(5)
C(17A)	-1380(2)	-2490(3)	4908(18)	72(9)
C(18A)	359(13)	-3340(2)	4989(11)	37(5)
C(19A)	1112(17)	-2650(3)	5284(15)	49(7)

Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2\text{Ga}_2\text{Me}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ($[\text{32} \cdot 2 \text{Py}]$)

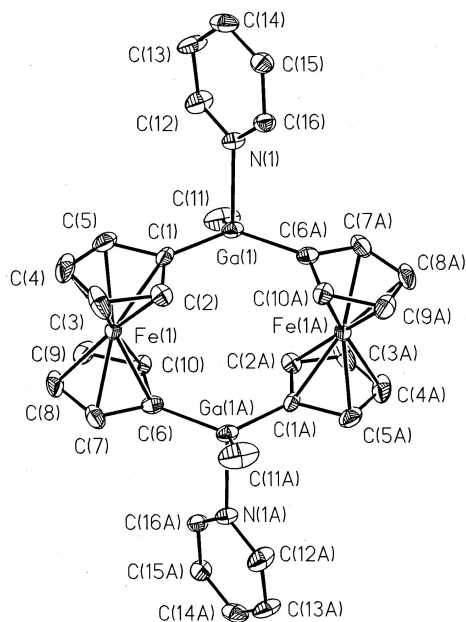


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz30.

Identification code	lenz30
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	$\text{C}_{22} \text{H}_{22} \text{Fe}_2 \text{Ga}_2 + 2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
Formula weight	695.74
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C2/c
Unit cell dimensions	$a = 19.61(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 13.387(8) \text{ Å}$ $\beta = 104.48(8) \text{ deg.}$ $c = 11.297(8) \text{ Å}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	$2872(4) \text{ Å}^3$
Z, Calculated density	4, 1.609 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.870 mm^{-1}
F(000)	1408
Crystal size, colour and habit	$0.2 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$, orange column
Theta range for data collection	2.14 to 27.07 deg.
Index ranges	$0 \leq h \leq 25$, $0 \leq k \leq 17$, $-14 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique	3241 / 3152 [R(int) = 0.0651]
Absorption correction	semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.326 and 0.276
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3152 / 0 / 173

Goodness-of-fit on F^2	0.980
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0551$, $wR2 = 0.0924$ [1941]
R indices (all data)	$R1 = 0.1141$, $wR2 = 0.1104$
Largest diff. peak and hole remarks	0.576 and -0.528 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for lenz30. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga(1)	1284(1)	2177(1)	4836(1)	21(1)
Fe(1)	2902(1)	1449(1)	7114(1)	22(1)
N(1)	319(2)	2485(4)	5330(4)	22(1)
C(1)	1902(3)	2088(4)	6513(5)	23(1)
C(2)	2412(3)	2788(5)	7171(5)	23(1)
C(3)	2717(4)	2433(5)	8379(6)	39(2)
C(4)	2404(4)	1497(6)	8493(6)	40(2)
C(5)	1918(3)	1281(5)	7370(6)	33(2)
C(6)	3625(3)	1600(5)	6061(5)	24(1)
C(7)	3971(3)	1378(5)	7338(5)	30(2)
C(8)	3713(3)	465(5)	7671(6)	36(2)
C(9)	3214(3)	88(5)	6649(6)	35(2)
C(10)	3164(3)	768(4)	5673(5)	22(1)
C(11)	1043(4)	923(5)	3902(7)	49(2)
C(12)	-65(3)	1753(5)	5636(6)	35(2)
C(13)	-638(3)	1916(5)	6098(6)	36(2)
C(14)	-841(3)	2889(6)	6237(5)	33(2)
C(15)	-456(3)	3645(5)	5912(5)	26(1)
C(16)	123(3)	3414(5)	5472(5)	24(1)

Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2\text{Ga}_2\text{Me}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$, ($[\text{32} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}]$)

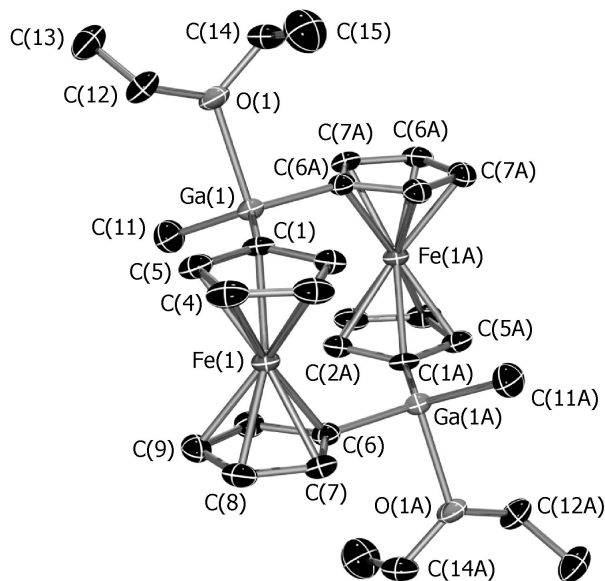


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz31.

Identification code	lenz31
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C30 H42 Fe2 Ga2 O2
Formula weight	685.78
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 7.788(4) Å alpha = 90 deg. b = 9.972(8) Å beta = 90.60(4) deg. c = 18.795(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	1459.6(16) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.560 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.825 mm ⁻¹
F(000)	704
Crystal size, colour and habit	0.8 x 0.3 x 0.15 mm ³ , orange needle
Theta range for data collection	2.17 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	4517 / 4235 [R(int) = 0.0312]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.320 and 0.205
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4235 / 0 / 175
Goodness-of-fit on F ²	1.028

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0436, wR2 = 0.0952 [3199]
R indices (all data) R1 = 0.0666, wR2 = 0.1054
Largest diff. peak and hole 0.928 and -1.100 e.Å⁻³
remarks Disorder of C(12) and C(13) (90:10).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for lenz31. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	9883(1)	9489(1)	1205(1)	21(1)
Fe(1)	11440(1)	12425(1)	283(1)	20(1)
O(1)	8634(3)	9568(2)	2221(1)	30(1)
C(1)	9952(4)	11425(3)	1022(2)	24(1)
C(2)	8911(4)	12152(3)	513(2)	26(1)
C(3)	9336(4)	13539(3)	537(2)	32(1)
C(4)	10657(5)	13712(3)	1061(2)	32(1)
C(5)	11034(4)	12424(3)	1355(2)	29(1)
C(6)	11890(4)	11529(3)	-694(2)	23(1)
C(7)	12114(4)	12962(3)	-727(2)	26(1)
C(8)	13404(4)	13366(4)	-224(2)	29(1)
C(9)	14023(4)	12199(4)	123(2)	30(1)
C(10)	13110(4)	11082(3)	-163(2)	26(1)
C(11)	11945(5)	8482(4)	1515(2)	40(1)
C(12)	9490(7)	10305(5)	2789(2)	35(1)
C(13)	9825(6)	9414(5)	3426(2)	42(1)
C(12#)	9330(10)	9430(8)	2980(5)	90(3)
C(13#)	10240(10)	10510(7)	3010(5)	80(2)
C(14)	6792(5)	9479(4)	2282(2)	38(1)
C(15)	5918(6)	10794(5)	2115(3)	57(1)

Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2\text{Ga}_2\text{Me}_2$, (32)

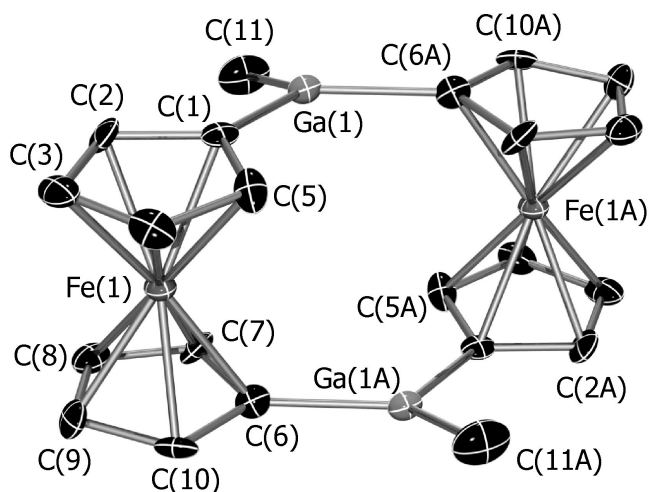


Table 1. Crystal data and structure refinement for lenz28.

Identification code	lenz28
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₂ Fe ₂ Ga ₂
Formula weight	537.54
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.768(3) Å alpha = 90 deg. b = 7.301(2) Å beta = 99.68(2) deg. c = 13.554(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	952.9(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.874 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.292 mm ⁻¹
F(000)	536
Crystal size, colour and habit	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	2.39 to 27.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	2209 / 2088 [R(int) = 0.0579]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.534 and 0.415
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2088 / 0 / 119
Goodness-of-fit on F ²	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0646, wR2 = 0.0981 [1223]
R indices (all data)	R1 = 0.1378, wR2 = 0.1208

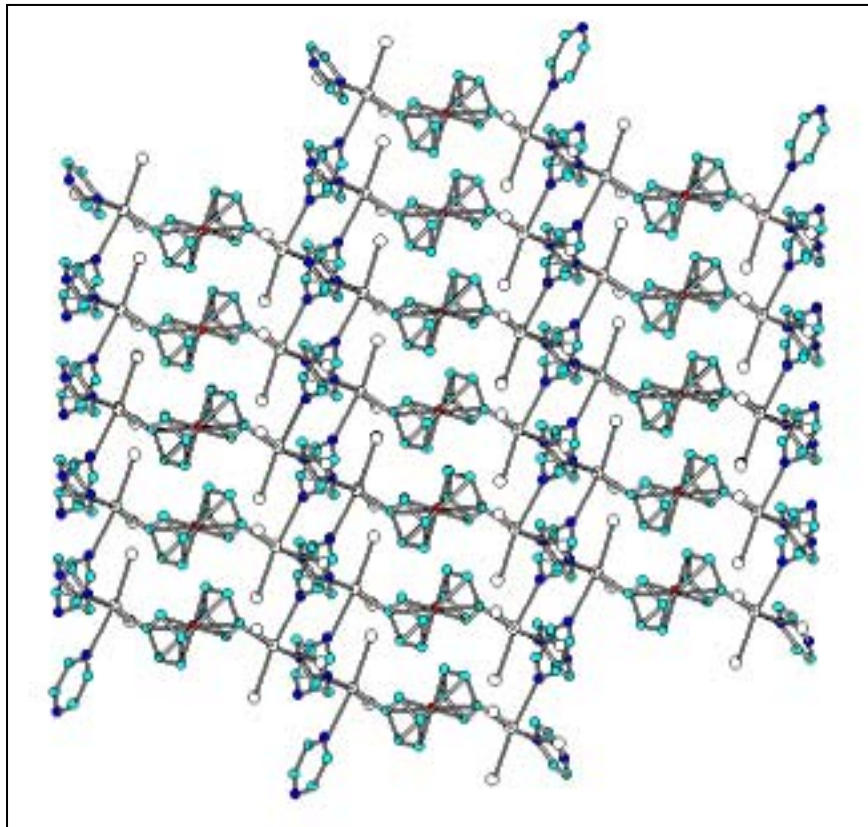
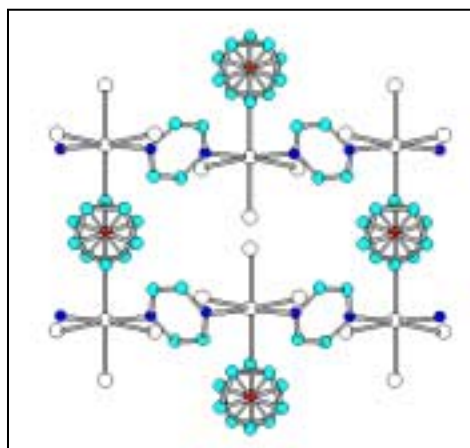
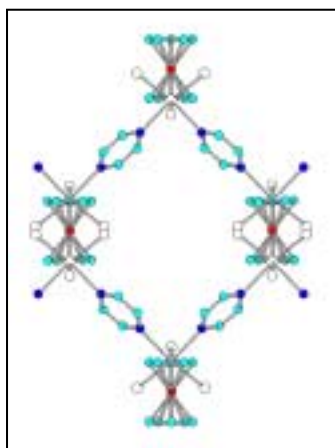
Largest diff. peak and hole 0.719 and -0.798 e.A⁻³
remarks

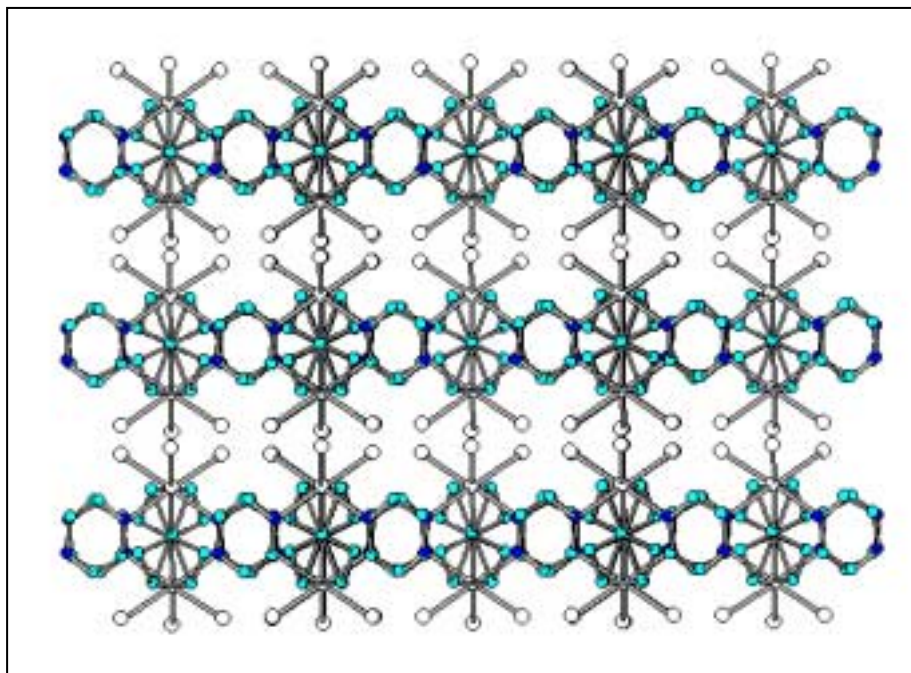
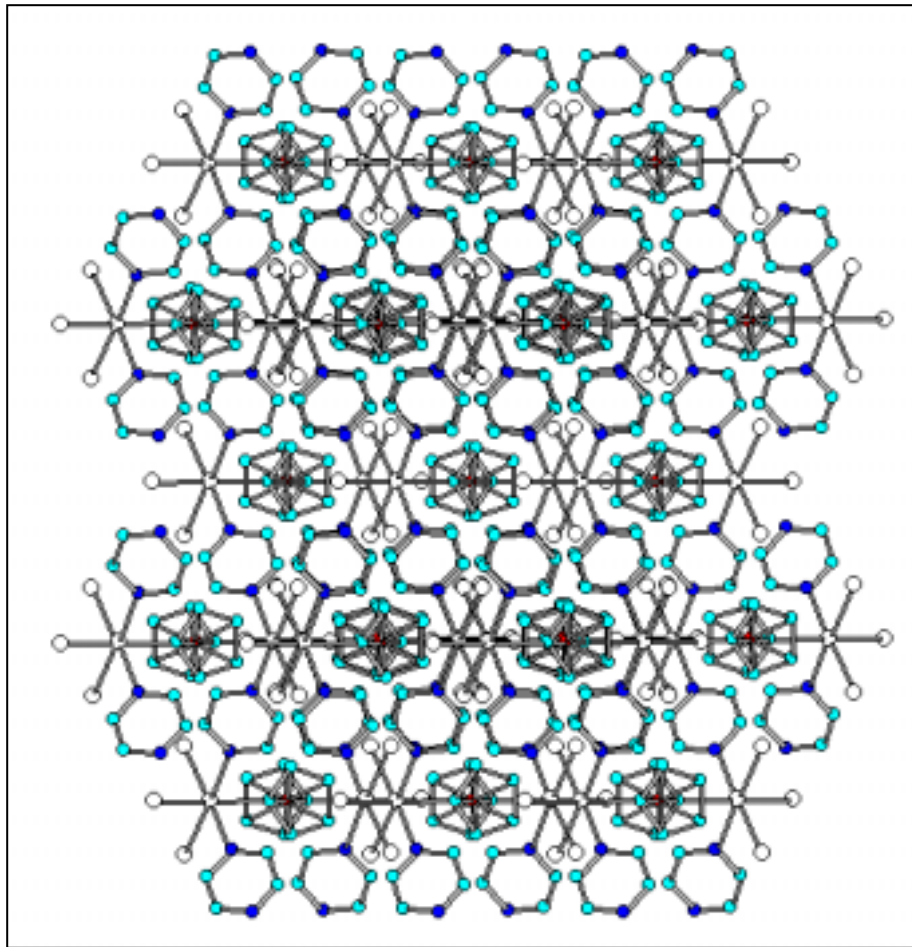
Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for lenz28. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

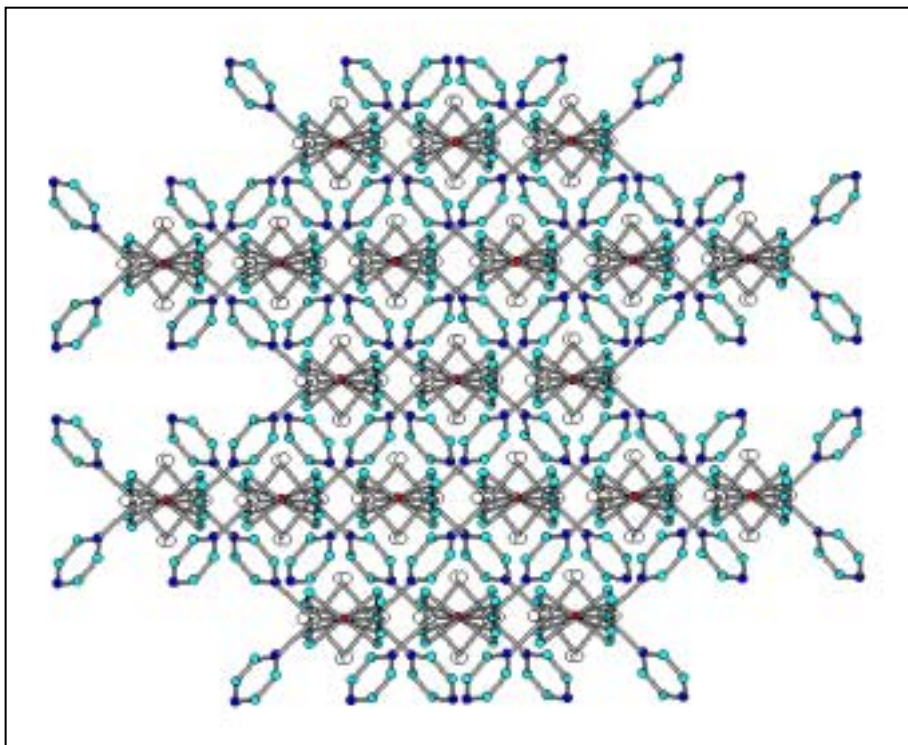
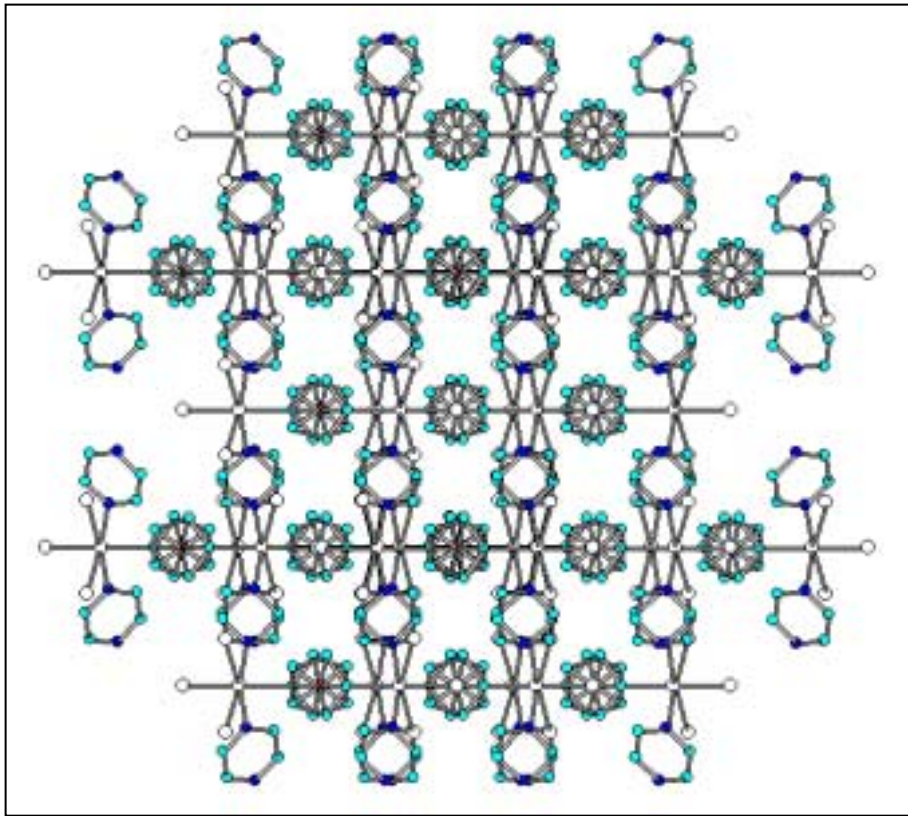
	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	8885(1)	2628(1)	9747(1)	18(1)
Fe(1)	7725(1)	-1468(2)	10625(1)	17(1)
C(1)	8101(8)	1304(11)	10772(6)	16(2)
C(2)	6644(9)	885(12)	10716(7)	23(2)
C(3)	6468(10)	-305(12)	11516(7)	26(2)
C(4)	7810(9)	-654(12)	12079(6)	23(2)
C(5)	8787(9)	342(12)	11632(6)	22(2)
C(6)	9107(9)	-3097(11)	10038(6)	19(2)
C(7)	8085(8)	-2363(13)	9262(6)	21(2)
C(8)	6751(9)	-2931(11)	9426(6)	22(2)
C(9)	6904(9)	-4011(12)	10296(6)	24(2)
C(10)	8362(9)	-4115(11)	10677(6)	19(2)
C(11)	7788(10)	2965(13)	8425(6)	37(3)

Galerie

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Koordinationspolymers $\{\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3(\text{Pyrazin})]_2 \cdot 2 \text{Dioxan}\}$, ($[\mathbf{22} \cdot 2 \text{ Pyz} \cdot 2 \text{ Dioxan}]$). Die hochsymmetrische Struktur dieser supramolekularen Verbindung führt bei Ansicht aus verschiedenen Perspektiven und unter Auslassung der Dioxan-Moleküle zu faszinierenden und scheinbar künstlerisch gestalteten Motiven bzw. Mustern.







Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Norman Lenze
Geburtsdatum	19.10.1969
Geburtsort	Berlin-Lichterfelde
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulausbildung

Aug. 1976 - Juni 1978	Karl-May-Grundschule Berlin
Aug. 1978 - Juni 1980	Frölenberg-Grundschule Bielefeld
Aug. 1980 - Juni 1986	Fr.-v.-Bodelschwingh-Gymnasium Bielefeld
Aug. 1986 - Mai 1989	Max-Planck-Gymnasium Bielefeld
Mai 1989	Abitur

Ersatzdienst

Jan. 1989 - Dez. 1995	Katastrophenschutz der Stadt Bielefeld, ABC-Dienst (ab Januar 1995 als verantwortl. Zugführer)
-----------------------	---

Studium

Okt. 1989 - Jan. 1997	Studium der Chemie an der Universität Bielefeld
Jan. 1992	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
April 1996	Mündl. Diplomprüfungen
Juli 1996 - Jan. 1997	Anfertigung der Diplomarbeit " <i>Untersuchungen zu Synthese, Struktur und Reaktivität stannylierter Cyclopentadiene und Ferrocene</i> " im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi
seit April 1997	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi
seit Mai 1997	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bielefeld