

Die Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Stannylnradikalen aus Halogenstannanen und Lithiumstannaniden

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Natalie Patrizia Ehrhart

geb. in Gdingen (Polen)

Mainz, 2018

1. Berichterstatter: [REDACTED]
2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2018

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Isaac Newton

Danksagung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	8
2.	Theoretische Grundlagen	14
2.1	Metallocene.....	26
2.1.1	Ferrocen.....	26
2.1.2	Decamethylcobaltocen.....	29
2.2	Größenausschlusschromatographie	31
2.3	Kronenether	32
3.	Gang der Untersuchungen	35
3.1	Zielsetzung.....	35
3.2	Darstellung der Vorstufen	42
3.2.1	Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1).....	42
3.2.2	Kaliumhypersilanid (2).....	44
3.2.3	(Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (3)	48
3.2.4	(Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (4).....	49
3.2.5	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (5).....	50
3.2.6	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (6)	51
3.2.7	Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7).....	52
3.2.8	Bis(hypersilyl)zinn - SnHyp ₂ (8).....	55
3.2.9	SnSit ₂ (9)	59
3.2.10	Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (10).....	60
3.2.11	Bis(hypersilyl)blei (11)	61
3.2.12	Decamethylcobaltocen (12)	62
3.3	Darstellung von substituierten Ferrocenen	64
3.3.1	Monoiodferrocen (13).....	64
3.3.2	1,1'-Diiodferrocen (14).....	77
3.3.3	Monolithiumferrocen (15)	82
3.4	Darstellung von phenyl- bzw. ferrocenyl- und silylsubstituierten Monoiodstannanen	95
3.4.1	ISn(Hyp) ₂ Ph (16).....	95
3.4.2	ISn(Hyp) ₂ Fc (17)	98
3.4.3	ISn(Sit) ₂ Fc (18)	125
3.5	Darstellung von ferrocenylsubstituierten Monoiodplumbanen	131
3.5.1	IPb(Hyp) ₂ Fc (23)	131
3.6	Darstellung von 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocenen	137
3.6.1	[ISn(Hyp) ₂] ₂ Fc (19).....	137
3.6.2	[ISn(Sit) ₂] ₂ Fc (20)	144
3.7	Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Lithiumstannaniden	152
3.7.1	LiSn(Hyp) ₂ Fc (21).....	152
3.7.2	LiSn(Sit) ₂ Fc (22).....	164
3.8	Darstellung von Zinn(III)-radikalen	181
3.8.1	Umsetzung von ISn(Hyp) ₂ Fc mit LiSn(Hyp) ₂ Fc.....	181
3.8.2	Umsetzung von LiSn(Hyp) ₂ Fc mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)amid].....	190
3.8.3	Umsetzung von ISn(Hyp) ₂ Fc mit CoCp ₂ [*]	194

4.	Zusammenfassung und Ausblick	200
5.	Experimenteller Teil	214
5.1	Arbeitstechnik und Geräte:	214
5.2	Darstellung der Vorstufen	219
5.2.1	Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1)	219
5.2.2	Kaliumhypersilanid (2)	221
5.2.3	(Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (3)	222
5.2.4	(Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (4)	224
5.2.5	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (5)	225
5.2.6	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (6)	227
5.2.7	Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7)	228
5.2.8	Bis(hypersilyl)zinn (8)	230
5.2.9	Bis[bis(trimethylsilyl)(dimethyl- <i>tert</i> -butylsilyl)silyl]-stannylene (9)	231
5.2.10	Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (10)	233
5.2.11	Bis(hypersilyl)blei (11)	234
5.2.12	Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) (12)	235
5.3	Darstellung von substituierten Ferrocenen	236
5.3.1	Monoiodferrocen (13)	236
5.3.2	1,1'-Diiodferrocen (14)	239
5.3.3	Monolithiumferrocen (15)	241
5.4	Darstellung von phenyl- bzw. ferrocenyl- und silylsubstituierten Monoiodstannanen	242
5.4.1	ISn(Hyp) ₂ Ph (16)	242
5.4.2	ISn(Hyp) ₂ Fc (17)	244
5.4.3	ISn(Sit) ₂ Fc (18)	245
5.5	Darstellung von 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocenen	247
5.5.1	[ISn(Hyp) ₂] ₂ Fc (19)	247
5.5.2	[ISn(Sit) ₂] ₂ Fc (20)	248
5.6	Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Lithiumstannaniden	250
5.6.1	LiSn(Hyp) ₂ Fc (21)	250
5.6.2	LiSn(Sit) ₂ Fc (22)	251
6.	Anhang	253
6.1	NMR-Spektren	253
6.1.1	Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7)	253
6.1.2	Bis(hypersilyl)zinn (8)	255
6.1.3	Monoiodferrocen (13)	257
6.1.4	1,1'-Diiodferrocen (14)	259
6.1.5	ISn(Hyp) ₂ Fc (17)	261
6.1.6	ISn(Sit) ₂ Fc (18)	263
6.1.7	[ISn(Hyp) ₂] ₂ Fc (19)	264
6.1.8	[ISn(Sit) ₂] ₂ Fc (20)	265
6.1.9	LiSn(Hyp) ₂ Fc (21)	265
6.1.10	LiSn(Sit) ₂ Fc (22)	266
6.2	Nummerierung der Verbindungen	267
6.2.1	Edukte	267
6.2.2	Produkte	269
6.2.3	Nebenprodukte	270
6.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Edukten und Nebenprodukten ..	273

6.3.1	Tris(trimethylsilyl)silan / Hypersilan (VI)	273
6.3.2	Hexakis(trimethylsilyl)disilan (XII).....	273
6.3.3	Lithiumhypersilanid.....	274
6.3.4	Kaliumbis(trimethylsilyl)amid / KHMDS	274
6.3.5	Bis(trimethylsilyl)amin / Hexamethyldisilazan / HMDS	275
6.3.6	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid / LHMDS	276
6.3.7	Trimethylchlorsilan	276
6.3.8	Hypersilyliodid	277
6.3.9	Trihypersilyliodstannan	277
6.3.10	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyliodid/ Sit-I.....	278
6.3.11	Trimethylsilyliodid.....	278
6.3.12	<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan	279
6.3.13	<i>tert</i> -Butyliodid / 2-Iod-2-Methylpropan	279
6.3.14	Ferrocen.....	280
6.3.15	Biferrocen (XV)	280
6.3.16	Fc-Hyp (XVII).....	281
6.3.17	1,1'-FcHyp ₂	281
6.3.18	H-Sn(Sit) ₂ Fc (24).....	282
6.3.19	H-Sn(Hyp) ₂ Fc (27).....	283
6.3.20	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan	284
6.3.21	Tetraphenylstannan	284
6.3.22	Iodbenzol	285
6.3.23	1,4-Diiodbenzol	285
6.4	NMR-Daten von Lösungsmitteln	286
6.4.1	<i>n</i> -Pentan	286
6.4.2	Diethylether	286
6.4.3	Methyl-tertiär-Butylether	287
6.4.4	THF	287
6.4.5	Benzol	288
6.4.6	Toluol.....	288
6.4.7	Schliffett	289
6.5	Röntgendiffraktometrische Daten	290
6.5.1	ISn(Hyp) ₂ Fc (17)	290
6.5.2	LiSn(Hyp) ₂ Fc (21).....	304
6.5.3	LiSn(Sit) ₂ Fc (22)	334
6.6	Abbildungsverzeichnis.....	352
6.7	Tabellenverzeichnis	357
6.8	Abkürzungsverzeichnis	358
7.	Literaturverzeichnis.....	360

1. Einleitung

Über die Synthese der ersten persistenten Tetrylradikale der schweren Gruppenhomologen wurde bereits vor etwa 40 Jahren von *Lappert* berichtet.^[1] Durch photochemische Disproportionierung des Stannylens **A** (Abbildung 1.1) gelang ihm 1973 die Darstellung und ESR-spektroskopische Charakterisierung des ersten einkernigen Zinn(III)-radikals **B**.

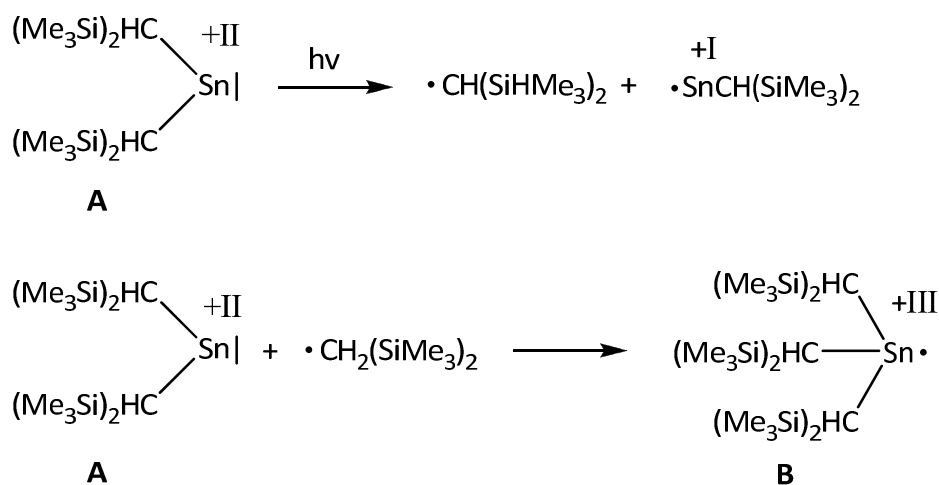


Abbildung 1.1: Photochemische Disproportionierung eines Stannylens zum dreiwertigen Zinn(III)-radikal.

Die Photolyse des Stannylens **A** mit sichtbarem Licht lieferte das bemerkenswert beständige Zinn(III)-radikal **B**. Die erhöhte thermische Beständigkeit kann hierbei auf die raumerfüllenden Substituenten zurückgeführt werden. Angesichts der vergleichsweise niedrigen Sn-H-Bindungsstärke wurde keine H-Abstraktion vom Lösungsmittel beobachtet. Zudem konnte auch kein Dimerisieren des Radikals zum entsprechenden Distannan nachgewiesen werden. Auch nach längerer Zeit trat kein erkennbarer Zerfall unter Bildung eines Zinnspiegels ein. Das entsprechende Plumbylen konnte zwar ebenfalls dargestellt werden, eine analoge Photolyse zu einem Blei(III)-radikal wurde jedoch nicht beobachtet.^[2,3]

1974 gelang *Harris* und *Lappert* die Darstellung von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**).^[4] Zwei Jahre später konnte das entsprechende persistente trivalente Trisaminostannylradikal ebenfalls mittels Photolyse generiert werden.^[3]

1. Einleitung

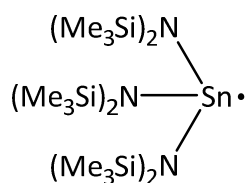


Abbildung 1.2: Zinn(III)-tris[bis(trimethylsilyl)amid]. / Das erste persistente Trisaminostannylradikal.

Noch im gleichen Jahr zeigten *Gynane et al.*^[5] und *Cotton et al.*^[6], dass die koordinativ ungesättigten Stannylene in ihrer niedrigen Oxidationsstufe nicht nur simple Lewis-Säure- und Lewis-Base-Addukte bilden können, sondern darüber hinaus bereitwillig Additionsreaktionen unterliegen. Sie setzten die zweifach substituierten Stannylene mit Halogenorganen (R-X) in einer oxidativen Addition zu den vierfachsubstituierten Stannanen um. Formal kann diese Reaktion auch als Insertion des Stannylen in die R-X-Bindung angesehen werden.^[6] *Lappert*^[7] schlug aufgrund der nachgewiesenen Nebenprodukte einen radikalischen Mechanismus für die oxidative Addition vor und hob den Einfluss des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf hervor (Abbildung 1.3).

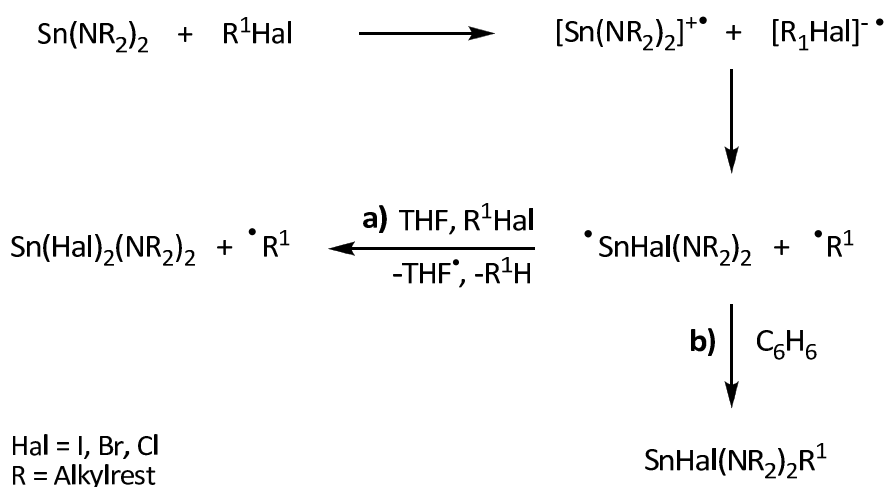


Abbildung 1.3: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die α -Addition von Alkylhalogeniden an Verbindung 7.^[7]

Aus Abbildung 1.3 ist zu entnehmen, dass prinzipiell zwei konkurrierende Reaktionswege stattfinden können. Wird die Reaktion in Benzol durchgeführt erfolgt in 70-80%iger Ausbeute die gewünschte α -Addition des Organylhalogenids (siehe Reaktionsweg b)). Wird die Reaktion hingegen in THF durchgeführt kommt es zusätzlich zu einer Radikalreaktion mit dem Lösungsmittel (Reaktionsweg a)). Das bestehende Alkylradikal reagiert bevorzugt, unter

1. Einleitung

Bildung eines THF-Radikals, zum Alkan. Ein weiteres Alkylhalogenid kann nachfolgend mit dem dreifachsubstituierten Zinnradikal zum zweifach halogenierten Stannan reagieren, wobei erneut ein Alkylradikal erzeugt wird.

Lappert^[7] zeigte ebenfalls, dass die Reaktionszeiten einer α -Oxidation von Alkylhalogeniden an das Stannylene **7** von den Iodiden zu den Chloriden beachtlich steigen. Ist die Reaktion von Alkyljodiden bereits nach 15 min beendet, so dauert die Reaktion mit Alkylbromiden ungefähr drei Stunden und die Reaktion mit Alkylchloriden nochmals erheblich länger. Die Synthese mit Alkylchloriden führt außerdem zur Bildung von Substanzgemischen, was bereits durch die Verwendung von Alkylbromiden weitgehend unterbunden werden kann.^[6]

1995 folgte die Synthese von zwei sehr elektronenreichen Carbenhomologen, die anstelle von Organyl- oder Aminogruppen sperrige Silylsubstituenten tragen: Bis(hypersilyl)zinn (**8**) und -blei (**11**).^[8] In den folgenden Jahren wurden dann auch durch die Umsetzung zweier unterschiedlicher homoleptischer Tetrylene heteroleptische Tetrylene (Stannylene und Plumbylene) dargestellt.^[9,10]

Über eine α -Addition von Alkalimetallorganylen an Tetrylene konnten letztlich auch Alkalimetalltetranide dargestellt werden. Über deren Oxidation gelang schließlich erstmalig die gezielte Synthese persistenter molekularer Tetrylradikale. Konnten in den vorhergehenden Jahren bereits persistente Silicium- und Germaniumzentrierte Radikale isoliert und charakterisiert werden, gelang *Sekigushi et al.* im Jahre 2003 erstmals die Synthese eines persistenten persilylierten Stannylradikals über eine Ein-Elektronen-Oxidation des entsprechenden Natriumstannanids (Abbildung 1.4).^[11] Die kinetische Stabilisierung des Radikals ist vor allem auf die Verwendung räumlich anspruchsvoller, elektropositiver Silylsubstituenten zurückzuführen. Im Jahr 2007 folgte *Förster* mit der Darstellung des ersten persistenten homoleptischen Blei(III)-radikals (Abbildung 1.4). Das einkernige bleizentrierte Radikal konnte er ebenfalls über die Methode der Oxidation eines Plumbanid-Anions darstellen.^[12,13]

1. Einleitung

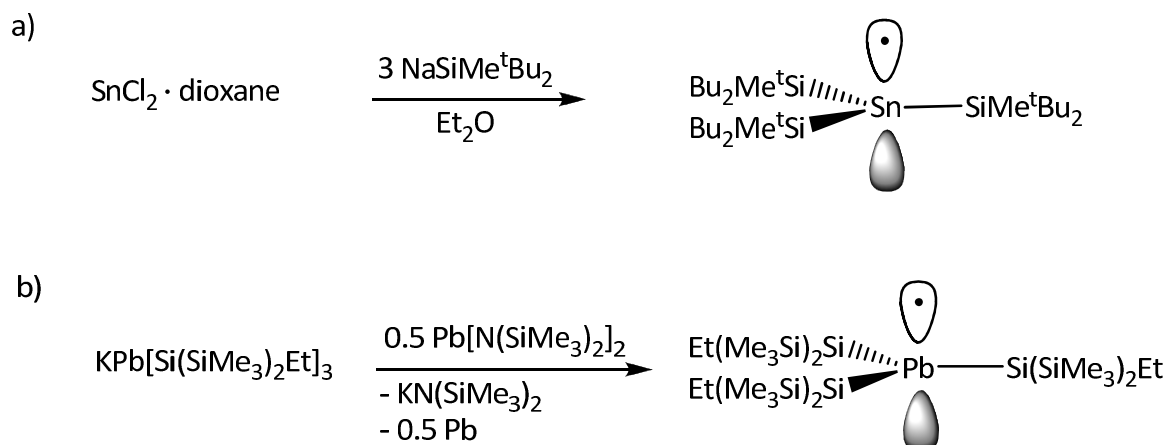


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Synthese des ersten stabilen a) Zinn(III)- und b) Blei(III)-radikals.

Durch Variation der Substituenten konnten in den folgenden Jahren von der Arbeitsgruppe *Klinkhammer*^[14] weitere zinn- und bleizentrierte, persistente Radikale auf diesem Weg erzeugt werden. Unter Verwendung von homo- wie auch heteroleptischen Alkalimetalltetraniden konnten mittels moderat oxidierend wirkenden molekularen Zinn(II)- und Blei(II)-Salzen die entsprechenden homo- und heteroleptischen Radikale dargestellt werden. Etliche homoleptische Vertreter wie bspw. das $\cdot\text{SnHyp}_3$ -Radikal konnten dabei als kristalline Verbindungen isoliert werden. Da die Halbwertszeit des $\cdot\text{PbHyp}_3$ -Radikals bei Raumtemperatur nur einige Stunden beträgt, konnte dieses und die heteroleptischen Spezies, bspw. $\cdot\text{EHyp}_2\text{Ph}$ (E = Sn, Pb), nur ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Nicht nur die Syntheseroute über die Oxidation, sondern auch der Reaktionsweg über eine Ein-Elektronen-Reduktion von Halogenetranen wurde zur Darstellung von Radikalen erprobt. Über Umsetzungen mit geeigneten Ein-Elektronen-Reduktionsmitteln wie Decamethylcobaltocen wurden Reaktionslösungen erhalten, in denen ESR-spektroskopisch die Anwesenheit von Radikalen nachgewiesen werden konnte. Eine Isolierung der generierten Radikale gelang jedoch nicht.^[15]

Folglich existieren zwei relativ einfach zugängliche Klassen an Edukten, die für die Synthese trivalenter Zinn(III)-radikale genutzt werden können: Halogenstannane und Stannanide. Obwohl die Synthese der Monohalogenstannane vergleichsweise einfach umsetzbar ist und in guter Ausbeute gelingt, entstehen bei der Reduktion eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte. Die gezielte Darstellung der gewünschten Stannanide gelingt aufgrund von

1. Einleitung

Folgereaktionen zwar nicht immer, deren Oxidation liefert die entsprechenden Stannylnradikale jedoch meist in guter Ausbeute und Reinheit. In dieser Arbeit werden beide Syntheserouten weiter verfolgt, um die optimale Vorgehensweise zu bestimmen.

Für die Darstellung persistenter Radikale sind sterisch anspruchsvolle Substituenten notwendig, die eine starke sterische Abschirmung des Radikalzentrums bewirken und so ein Dimerisieren verhindern. Bislang wurden vorwiegend verzweigte Silylliganden als Substituenten genutzt. In der vorliegenden Arbeit soll die Synthese von partiell ferrocenylsubstituierten persistenten Stannylnradikalen im Fokus stehen. Was unterscheidet den Ferrocenylrest grundsätzlich von anderen Substituenten? Zunächst zählt der Grundkörper, das Ferrocen, zu den stabilsten Metallocenen und ist vor allem sehr preisgünstig.^[16] Der Ferrocenylrest kann zum einen, infolge seiner ausladenden zylindrischen Form, zum anderen aufgrund seiner elektronischen Effekte, ebenfalls niedervalente Verbindungen stabilisieren. Zudem besitzt der Ferrocenylrest eine einzigartige chemische Stabilität und einmalige Redoxeneigenschaften. Ferrocen und seine substituierten Derivate fungieren heutzutage in einer Vielzahl von Anwendungen als Schlüsselkomponente. Ferrocen findet in vielen Bereichen der Materialwissenschaften Anwendung. Ferrocen kann in elektroaktiven Materialien, in Sensoren^[17] oder als molekulare Marker eingesetzt werden.^[18] In den letzten Jahren haben außerdem ferrocenylhaltige Oligomere und Polymere die Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[19] Aufgrund ihrer Redoxeneigenschaften können Ferrocenderivate bspw. auch als Katalysatoren verwendet werden.^[20] Wegen der katalytischen Effekte der Derivate werden diese auch in Kraftstoffen als Zusätze genutzt. Des Weiteren findet Ferrocen Anwendung im medizinischen Bereich, vor allem in der Krebstherapie durch die Konjugation mit Biomolekülen.^[21] Ein Ferrocenylrest als Substituent könnte eine erhöhte Stabilität und neue Eigenschaften der Verbindungen mit sich bringen und möglicherweise neue Anwendungsgebiete eröffnen. Deshalb waren wir sehr daran interessiert die Synthese der Zinn(III)-radikale mit Ferrocenylresten als Substituenten zugänglich zu machen. Angesichts der thermischen und chemischen Robustheit des Ferrocens ist ein häufiges Nebenprodukt der nachfolgenden Synthesen das Ferrocen selbst. Als weiteres Ziel dieser Arbeit kristallisierte sich demzufolge mit der Zeit auch die Suche nach einfachen und schnellen Synthesewegen zu ferrocenfreien Produkten heraus.

1. Einleitung

Ein wesentlicher Fokus dieser Arbeit lag auf der Erforschung unbekannter Substitutionsmuster, die möglicherweise die Reaktivität der Verbindungen so stark beeinflussen, dass sich neue charakteristische Unterschiede in den Eigenschaften der schweren Elemente der 14. Gruppe im Periodensystem ergeben. Der Erhalt neuartiger Strukturdaten für die Grundlagenforschung könnte neue Informationen über elektronische und geometrische Eigenschaften liefern. Zudem könnte die Untersuchung der Eigenschaften der Verbindungen neue Einsatzgebiete dieser Verbindungen aufdecken. Organozinnverbindungen haben gegenwärtig bereits ein großes Einsatzgebiet, bspw. dienen diese als Kunststoffstabilisatoren, als Fungizide im Pflanzenschutz oder allgemein als Biozide.^[22] Heutzutage sind partiell oder vollständig silylsubstituierte persistente Zinn(III)-radikale präparativ relativ leicht zugänglich. Die Darstellung eines ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikals ist von großem Interesse, da sich hier ein zinnzentriertes Radikal in der Nachbarschaft zu einem redoxaktiven Zentrum, dem Eisen(II)-Ion, befindet. Dies ist auch der Grund dafür, dass im Rahmen dieser Arbeit weitere Beispiele für persistente und stabile Zinn(III)-radikale gefunden werden sollen. In **Kapitel 3** werden die möglichen Darstellungsmethoden von dreiwertigen Zinn(III)-radikalen näher erläutert.

Im Verlauf dieser Arbeit wird zudem näher auf die Optimierung bestehender Syntheserouten eingegangen und mögliche Variationen von Reaktionsbedingungen diskutiert. So kann ein Einfluss auf die Ausbeute genommen werden und der Reaktionsverlauf durch Lösungsmiteleinflüsse gesteuert werden.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum wesentlichen Verständnis der Chemie der Elemente der 4. Hauptgruppe beitragen und einen kleinen Einblick in die Strukturvielfalt der Tetrele geben. Dabei erfolgt die Einteilung nach Verbindungsklassen.

2. Theoretische Grundlagen

Tetrel:^[22–24]

Die Bezeichnung „Tetrel“ bezieht sich nach IUPAC-Nomenklatur auf die Elemente der 14. Gruppe des Periodensystems. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Verbindungen der 4. Hauptgruppe behandelt, so dass in diesem Kapitel zunächst einige Gruppentrends und Eigenschaften dieser Verbindungen besprochen werden.

Zunächst werden die Bindungseigenschaften von Silicium-, Kohlenstoff- und Zinnbindungen betrachtet. In Tabelle 2.1 sind die Bindungsenergien ausgewählter Element-Element (E-E) Bindungen aufgezeigt. Der Vergleich zwischen Si-Element, Sn-Element- und C-Element-Bindungen zeigt, dass C-C-Bindungen mit einer höheren Bindungsenergie bedeutend stabiler sind als Si-Si- und Sn-Sn-Bindungen. Diese thermodynamische Stabilität zeigt sich auch in der Ausbildung von Doppel- und Dreifachbindungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Im Allgemeinen nehmen Element-Element-Bindungsenergien innerhalb der Tetrel vom Kohlenstoff zum Blei hin ab. C-H-Bindungen sind bereits wesentlich beständiger als Si-H-Bindungen. Allgemein nimmt die Bindungsenergie von C-H-Bindungen zu Pb-H-Bindungen drastisch ab, weshalb nahezu keine Substanzen mit Bleiwasserstoff-Verbindungen isoliert werden konnten. Ferner sind C-H-Bindungen stabiler als C-O-Bindungen, was eine Bildung von C-C-Ketten erleichtert, die an Luft beständig sind und so die Entstehung einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen möglich macht. Andererseits sind Si-O-Bindungen viel stabiler als C-O-Bindungen, was die bevorzugte Bildung von Verbindungen mit Si-O-Bindungen in Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit erklärt. Die bevorzugte Bildung der Si-O-Bindung rührt neben einem großen elektrostatischen Beitrag von der Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms her. Die Wechselwirkung der doppelt besetzten p-Orbitale mit den σ^* -Orbitalen des Siliciumatoms führt zu einer weiteren Erhöhung der Bindungsstärke. Isolierbare Verbindungen mit Si=O Doppelbindungen sind hingegen unbekannt und Verbindungen mit Si=Si Doppelbindungen sind vergleichsweise labil. Somit bietet die Silicium-Chemie weniger funktionelle Gruppen als die Kohlenstoff-Chemie.

2. Theoretische Grundlagen

Zusammengefasst liegen die Bindungsenergien der C-O, C-C und C-H-Bindungen sehr nah beieinander, die analogen Bindungen zum Silicium sind dagegen sehr unterschiedlich. Zieht man die Bindungsenergien in Betracht, so erscheint es ebenfalls sinnvoll, dass die thermische Stabilität der Element-Elementbindungen in der 4. Hauptgruppe vom Kohlenstoff zum Blei sinkt.

Tabelle 2.1: Bindungsenergien ausgewählter Element-Elementbindungen (kJ/mol).^[22]

C-E Bindung	Bindungsenergie (kJ/mol)	Si-E Bindung	Bindungsenergie (kJ/mol)	Sn-E Bindung	Bindungsenergie (kJ/mol)
C-H	414	Si-H	314		
C-O	355	Si-O	460		
C-C	348	Si-Si	226	Sn-Sn	146
		Si-C	301	Sn-C	225

Schaut man sich in Tabelle 2.2 die Elektronegativitäten der Elemente an, wird ersichtlich, dass die Werte nah beieinander liegen und aufgrund deren Ähnlichkeiten die Oxidationsstufe eines Tetrelatoms nicht immer eindeutig bestimmt werden kann. Das Proton einer C-H-Bindung weist beispielsweise eine positive partielle Ladung auf, das Proton einer Si-H-Bindung eine negative partielle Ladung. Das Siliciumatom ist in einer C-Si-Bindung positiv polarisiert; in einer Sn-Si-Bindung besitzt das Siliciumatom hingegen einen partiell negativ geladenen Charakter. Betrachtet man die hohen Elektronegativitäten von Halogenen (>2.5), sind die Silicium-Halogen-Bindungen polarer als die entsprechenden Kohlenstoff-Halogen-Bindungen. Die gleichen Beobachtungen gelten ebenfalls für Sn-H und Sn-Halogen-Bindungen, da die Elektronegativität des Zinnatoms nahezu identisch mit der des Siliciumatoms ist.

Tabelle 2.2: Elektronegativitäten ausgewählter Elemente.^[22]

Element	C	Si	Sn	Pb	H
Elektronegativität	2.5	1.74	1.72	1.55	2.1

Nicht nur die Bindungsenergien haben einen großen Einfluss auf die Reaktivität, auch die Bindungslängen und die damit einhergehenden Atomgrößen spielen eine wesentliche Rolle, da größere Atome in Verbindungen in der Regel besser zugänglich sind und so leichter von

2. Theoretische Grundlagen

Reagenzien angegriffen werden können. In Tabelle 2.3 sind ausgewählte Bindungslängen aufgezeigt.

Tabelle 2.3: Bindungslängen ausgewählter Element-Elementbindungen (pm).

	Bindungslängen (pm)
C-C	154
Si-C	188
Si-Si	234
Sn-C	217
Pb-C	224

Ein Blick auf die Bindungspolarität ($E^{\delta+}-C^{\delta-}$) zeigt eine Zunahme innerhalb der Gruppe vom Kohlenstoff zum Blei und eine Abnahme der thermischen Stabilität. Zudem reagiert Kohlenstoff eher als Nichtmetall, während die schweren Tetrele zunehmend metallischen Charakter zeigen.^[25] So wird offensichtlich, dass diese Trends in der Gruppe zu unterschiedlichen Reaktivitäten der Kohlenstoff- und der Silicium-Chemie führen.

Da Organosilylverbindungen gegenüber der Oxidation durch den Luftsauerstoff thermodynamisch instabil sind, sollte generell unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Zum anderen müssen organische Siliciumverbindungen häufig auch kinetisch stabilisiert werden. Eine gängige Methode zur Stabilisierung von ungewöhnlichen Strukturelementen ist die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen. Substituenten mit einer hohen Raumerfüllung, wie bspw. der Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest, im Weiteren nach gängiger Konvention als Hypersilylrest¹ bezeichnet, haben sich bewährt und werden in dieser Arbeit vorwiegend verwendet.

¹ Ein von N. Wiberg auf dem Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry in Poznan geäußelter Vorschlag zur Unterscheidung der Substituenten $(Me_3C)_3Si-$ und $(Me_3Si)_3Si-$, die im Folgenden als Supersilyl- bzw. Hypersilylderivate bezeichnet werden.

2. Theoretische Grundlagen

Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest:^[26]

1993 schlug *Wiberg* die Bezeichnung „Hypersilyl“ für den sterisch anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest vor (Abbildung 2.1).^[27]

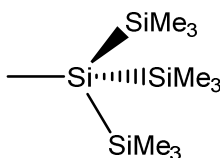


Abbildung 2.1: Der Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest.

Der Hypersilylrest, hier häufig mit „Hyp-“, abgekürzt, besitzt interessante sterische und elektronische Eigenschaften, die sehr reaktive Intermediate, Radikalzentren, oder auch Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen kinetisch stabilisieren können. Aufgrund der freien Drehbarkeit der Trimethylsilylgruppen und deren niedriger Rotationsbarrieren besitzen die ¹H-, ²⁹Si- und ¹³C-Kerne chemische und magnetische Äquivalenz, was zu linienarmen NMR-Spektren führt und so die Analytik erleichtert. Die Modifizierung des Restes kann durch teilweisen Ersatz der Methylgruppen gegen andere Gruppen wie bspw. ^tButyl- oder ^{iso}-Propyl-Resten erfolgen und liefert so auch sterisch anspruchsvollere Verbindungen, die niedrig koordinierte Hauptgruppenelementderivate kinetisch noch besser stabilisieren sollten. Zudem besitzen diese elektronenreichen Reste alle einen starken elektronenschiebenden Effekt, welcher die Elektronendichte am Tetrelatom erhöht.

Bis heute wird zur Einführung des Hypersilylrestes in weitere Verbindungen vor allem das THF-Solvat des Lithiumhypersilanids (LiHyp*3THF) verwendet. Dieses wurde erstmals 1965 aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**) und Methyllithium von *Gilman* und *Smith* synthetisiert.^[28] 1988 gelang es *Hartmann* erstmals lösungsmittelfreies Lithiumhypersilanid aus Dihypersilylquecksilber und elementarem Lithium darzustellen.^[29] Fünf Jahre später folgten die basenfreien Hypersilanide der übrigen Alkalimetalle durch *Klinkhammer*.^[30] Der elektronenliefernde Hypersilylrest und dessen Derivate wurden in dieser Arbeit ausschließlich über die entsprechenden Kaliumsilanide in andere Verbindungen eingebracht. Diese Kaliumsilanide stellen somit einen Grundbaustein für viele weitere Verbindungen dar und eröffnen als Ausgangsmaterialien eine elegante Methode zur Einführung der raumerfüllenden Reste.

2. Theoretische Grundlagen

Tetrylene:

Die carbenhomologen, zweiwertigen Verbindungen des Typs R_2E^{II} ($E = Si, Ge, Sn, Pb$; $R =$ Organylrest) der 4. Hauptgruppe werden als Tetrylene oder Tetrandiyle bezeichnet. Die zweifachkoordinierten Verbindungen können homo- ($R^1 = R^2$) oder heteroleptisch ($R^1 \neq R^2$) vorliegen und lassen sich heutzutage relativ leicht darstellen. Zweifachsubstituierte, carbenanalogue Tetrelverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten sind sehr wertvoll, da sie über Additionsreaktion einen einfachen Zugang zu gemischtsubstituierten Verbindungen, wie bspw. den Tetranen oder den Tetraniden ermöglichen, die wiederum Ausgangssubstanzen für die gewünschten Radikale darstellen. Es gibt jedoch signifikante Unterschiede in der Struktur und Reaktivität der Tetrylene. Die Reaktivität der Tetrylene nimmt in der Regel vom Kohlenstoff zum Blei aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur ab. Diese Unterschiede werden im Folgenden genauer betrachtet.

Carbene:

Carbene sind häufig extrem reaktive Substanzen und treten meist nur als reaktive Intermediate auf. Sie sind Elektronenmangelverbindungen mit zwei nichtbindenden Elektronen, besitzen ein Elektronensextett und reagieren meist dominant elektrophil. Carbene können im Grundzustand als Triplett und Singulett vorliegen (Abbildung 2.2): die Energie, die für einen Übergang zwischen beiden Zuständen nötig ist, ist in der Regel sehr gering.

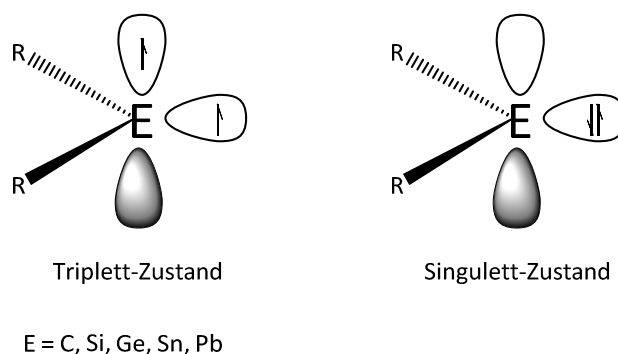


Abbildung 2.2: Triplett- und Singulett-Zustand von Tetrylenen.

2. Theoretische Grundlagen

Die meisten Carbene sind sehr reaktiv und neigen u.a. zur Dimerisierung. Die klassische Doppelbindung in den resultierenden Dimeren stammt aus der Wechselwirkung zweier Carbene im Triplett-Zustand. Es resultieren Moleküle mit starker σ - und π -Bindung und planarer Struktur des zentralen Gerüsts.^[31]

Die schweren Tetrylene:^[31]

Die bislang isolierten schweren Carbenanalogen der Gruppe 14 liegen im Gegensatz zu den Carbenen fast ausschließlich im Singulett-Zustand vor. Sie besitzen ein energiereiches HOMO, was sich in erster Linie mit dem freien Elektronenpaar des Tetrelatoms gleichzusetzen ist. Dieses doppelt besetzte Orbital besitzt einen hohen s-Charakter. Das energetisch niedriggelegene LUMO stammt vom leeren p-ähnlichen Valenzorbital des zweiwertigen Tetrelatoms. Die beiden übrigen p-Valenzorbitale werden zur Bindung der Substituenten genutzt. Eine carbenanaloge Dimerisierung wäre nur nach Anregung in den Triplett-Zustand möglich. In der Gruppe vom Kohlenstoff zum Blei wächst aber die Energiedifferenz und der Größenunterschied zwischen s- und p-Orbitalen. Demzufolge steigt die Singulett-Triplett-Promotionsenergie und die Hybridisierungstendenz sinkt.^[24] Infolgedessen ist eine klassische Doppelbindung u.a. aufgrund der Pauli-Repulsion der freien Elektronenpaare (Abbildung 2.3) nicht realisierbar.^[10,32]

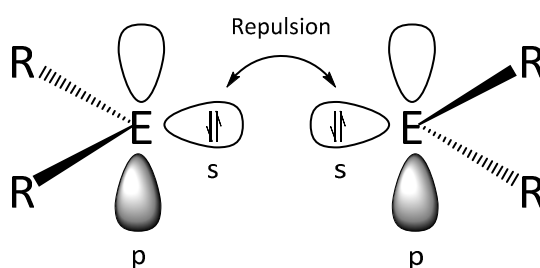


Abbildung 2.3: Pauli-Abstoßung zwischen den beiden s-Orbitalen.

Demnach verbleiben die schweren Tetrylene als Monomere oder dimerisieren über eine doppelte Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung. So wird eine doppelte Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen den s-Orbitalen und den leeren p-Orbitalen der zwei Singulett-Zustände beschrieben. Diese Bindung verlangt jedoch eine Reorientierung der Tetrylene. Es wird eine schwache doppelt dative Bindung ($E=E$) mit charakteristisch *trans*-abgewinkelten

2. Theoretische Grundlagen

Substituenten ausgebildet (Abbildung 2.4). Dieser Bindungstypus wurde erstmals im Jahre 1976 im Rahmen der Deutung der Kristallstruktur des Stannylens (**A**) (Abbildung 1.1) postuliert.^[33,34]

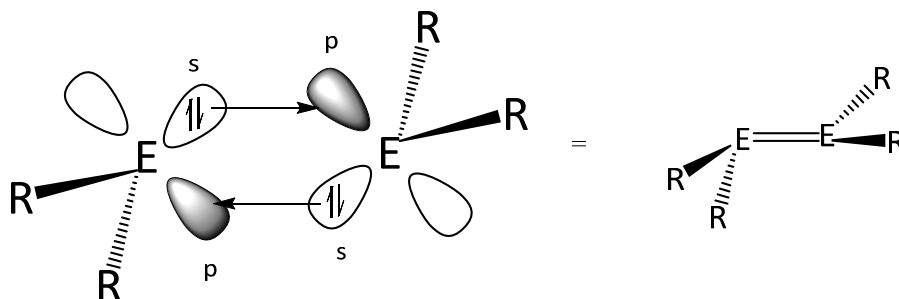


Abbildung 2.4: a) Die Ausbildung einer doppelt-dativen Bindung zwischen Tetrylenen b) *trans*-Konformation des Ditetrens.

Im Allgemeinen ist die Neigung zur Dimerisierung verglichen mit den Carbenen eher gering. Innerhalb der 4. Hauptgruppe nimmt die Neigung zur Dimerisierung stark ab, da die benötigte Energie für einen Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zustand wächst und die Abstoßung der Tetrylene erhöht wird.^[35] Typische Disilene und Digermene behalten ihre Doppelbindung im Feststoff, als auch in der Lösung bei. Da Element-Element-Doppelbindungen ein energetisch tieferliegendes LUMO als C-C-Doppelbindungen aufweisen, können diese leichter reduziert werden.^[32] Distannene und Diplumbene hingegen dissoziieren in Lösung meist zu den Tetrylenen. Molekular aufgebaute, carbenanaloge Verbindungen des zweiwertigen Bleiatoms werden Plumbylene genannt, die zinnzentrierten Verbindungen werden Stannylene genannt. Die s- und p-Orbitale der Plumbylene weisen eine so hohe Energiedifferenz auf, dass keine oder nur eine sehr schwache doppelte Donor-Akzeptor-Bindung zwischen Diplumbenen vorliegt. Die Stannylene hingegen liegen im Feststoff meist als Dimer vor und dissoziieren in der Gasphase und in Lösung zu Monomeren bzw. befinden sich im Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer-Zustand. Dies ist in der doppelt dativen Bindung zu begründen. Die klassische C-C-Doppelbindung der Alkene ist immer stärker als eine C-C-Einfachbindung. Die nicht klassische Doppelbindung ist nicht nur schwächer als eine Doppelbindung, sondern häufig sogar schwächer und länger als eine Element-Element-Einfachbindung.^[10] Da Dimere (Distannene) und Monomere (Stannylene) unterschiedliche Reaktionsmuster aufweisen, wäre es von großem Interesse eine einheitliche Struktur in allen Aggregatzuständen zu verwirklichen. Eine mögliche

2. Theoretische Grundlagen

Dimerisierung der Stannylene kann bspw. über die Einführung sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten, die das Zentrum abschirmen bzw. eine koordinative Absättigung des Zentralatoms bewirken, verhindert werden. So könnten Monomere stabilisiert werden. Der elektronische Einfluss der Substituenten könnte hingegen auch die Stabilität der Dimere in Lösung fördern. Elektropositive Silylreste verringern, im Vergleich zu elektronegativeren Diorganylresten, die HOMO-LUMO Lücke der Tetrylene und erhöhen so wiederum die Neigung zur Dimerisierung. Zudem stärken diese als σ -Donoren die π -Bindung zwischen den Elementen der 14. Gruppe. So gelang es *Lee et al.*^[32] 2006 erstmals ein Distannen zu erzeugen, dass sowohl im Feststoff als auch in der Lösung als Dimer vorliegt. Das Vorliegen eines Distannens in Lösung bestätigte sich vor allem mit dem Reaktionsverhalten. Resultiert die Halogenierung von Stannylene in 1,1-Dihalogenstannanen, ergibt die Halogenierung von Distannenen 1,2-Dihalogendistannene. So ergibt auch die Addition von Acetylen an Distannene das [2+2]-Cycloaddukt, die Addition von Acetylenen an Stannylene hingegen das [1+2]-Cycloaddukt. Monomere zeigen demnach andere Reaktionsmuster als Dimere. Folglich ist die eindeutige Charakterisierung der Struktur sehr wichtig für die Planung weiterführender Reaktionen.

In der Regel weisen die schweren Tetrylene relativ große E-R-Bindungslängen auf, da die bindenden Valenzorbitale p-ähnlichen Charakter besitzen. Zudem besitzen sie meistens einen kleineren R-E-R Bindungswinkel (ca. 90°), was sich mit dem besetzten s-ähnlichen Orbital erklären lässt. Eine Aufweitung der Bindungswinkel kann bspw. über die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten realisiert werden und bewirkt gleichzeitig eine Abnahme der HOMO-LUMO-Energiedifferenz.

Dihypersilylstannylene und -plumbylene sind Lewis-amphotere Tetrylene. Sie können am zweiwertigen Tetrelatom zum einen als Lewisäure, zum anderen als Lewisbase reagieren, haben somit zwei mögliche Angriffsstellen am selben Atom. Folgende Abbildung 2.5 zeigt ein Tetrylen, dass ein leeres p-ähnliches Orbital besitzt, an das eine Base addiert werden kann (Lewis-sauer). Dieses Orbital steht senkrecht auf der Ebene, in der die Bindungen zu den Silylgruppen liegen. Die elektropositiven Silylgruppen verstärken dabei, im Vergleich zu Diorganylresten, die Lewisacidität der Tetrylene. Die nukleophile Addition an die Dihypersilyltetrylene bringt Addukte hervor, die meist beständig sind und oft in guter

2. Theoretische Grundlagen

Ausbeute isoliert werden können. Das doppelt besetzte Orbital kann Lewis-basisch reagieren.^[10]

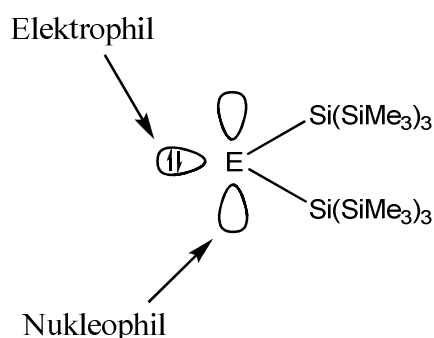


Abbildung 2.5: Lewis-Säure-Base Amphoterie von Tetrylenen.

Im Vergleich zu den Diorganylverbindungen besitzen die Bis(silyl)verbindungen jedoch auch eine schwächere Tetrel-Silicium-Bindung, welche folglich leichter gespalten werden kann. So kommt es häufig zu einer Wanderung eines Silylrestes und zu einer Umlagerung der Produkte, was mehr Nebenprodukte mit sich bringt. Die Reaktion von Elektrophilen mit Tetrylenen liefern Primärprodukte mit Elektronensextett am Tetrelatom, die häufig Folgereaktionen eingehen.^[10]

Tetrane^[7] und Bistetrane:

Tetrane sind vierfachsubstituierte, alkanhomologe Verbindungen der 14. Gruppe des Periodensystems mit der Summenformel $R_{4-a}EX_a$. Viele tetravalente Verbindungen sind heutzutage präparativ leicht zugänglich. Symmetrische Tetrane mit großen Substituenten wie Tetrakis(trimethylsilyl)silan besitzen häufig eine ungewöhnliche hohe Stabilität (ebenfalls an Luft). Unsymmetrische Tetrane, wie bspw. Halogentetrane können über eine oxidative Addition eines Organylhalogenids an ein Tetrylen dargestellt werden.^[5] Tetrane liegen in der Oxidationsstufe +IV vor und können mit Hilfe von geeigneten Reduktionsmitteln, wie Decamethylcobaltocen in einer Ein-Elektronen-Reduktion zum dreiwertigen Tetrylradikal reduziert werden. Bistetrane des Elementes Zinn werden Bisstannane genannt, wobei die Zinnatome über einen Organylrest miteinander verknüpft sind. Im Vergleich dazu verfügen Distannane über eine Zinn-Zinn-Bindung.

2. Theoretische Grundlagen

Tetranide:

Tetranide sind ionische Verbindungen der schweren Homologen der 4. Hauptgruppe mit der allgemeinen Summenformel $M^+(ER_3)^-$. Molekulare Verbindungen mit Zinn werden Stannanide genannt. Das Zinnatom besitzt formal die Oxidationsstufe +II und kann mit geeigneten Oxidationsmitteln zum Zinn(III)-radikal oxidiert werden.

Alle Metall-Element-Bindungen besitzen einen vorwiegend ionischen Charakter. Die Länge der M-E-Bindung hängt dabei von der Größe des Metallatoms und des Tetranidions, der Koordinationszahl von M und von dem sterischen Anspruch des gesamten Anions ab. Alle Tetranide besitzen ein pyramidales ER_3 -Grundgerüst mit relativ langen E-R-Bindungen und kleinen R-E-R-Winkeln. Dies ist mit dem freien Elektronenpaar am Tetrelatom, welches vorwiegend s-Charakter hat und den E-R-Bindungen mit überwiegendem p-Charakter des beitragenden Orbitals am Tetrelatom zu begründen.^[14]

Tetrylradikale:

Radikale sind Verbindungen mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron und in der Regel sehr reaktiv und instabil. In der Literatur wird manchmal jedoch zwischen persistenten und „stabilen“ Radikalen unterschieden. Persistente Radikale besitzen eine begrenzte Lebensdauer, sind nicht isolierbar, jedoch spektroskopisch nachweisbar. „Stabile“ Radikale sind langlebiger und können hingegen als Reinsubstanz isoliert werden. Da die Stabilität der Radikale zum einen von deren Struktur abhängt, können diese stabilisiert werden, indem das radikalische Zentrum durch sperrige Substituenten abgeschirmt wird. Liegt eine ausreichende Raumerfüllung der Substituenten vor, wird eine Dimerisierung der Radikale unterbunden, da diese kinetisch gehemmt wird. Elektronenreiche, elektronegative Atome und eine effektive Delokalisierung des ungepaarten Elektrons führen ebenfalls zu einer Stabilisierung der Radikale, so dass diese letztendlich eine längere Lebenszeit aufweisen.

Im Jahr 2005 beschrieb *Lee et al.*^[37] drei unterschiedliche Strukturtypen von Tetrylradikalen. In Abbildung 2.6 sind die möglichen Geometrien der freien Radikale dargestellt.

2. Theoretische Grundlagen

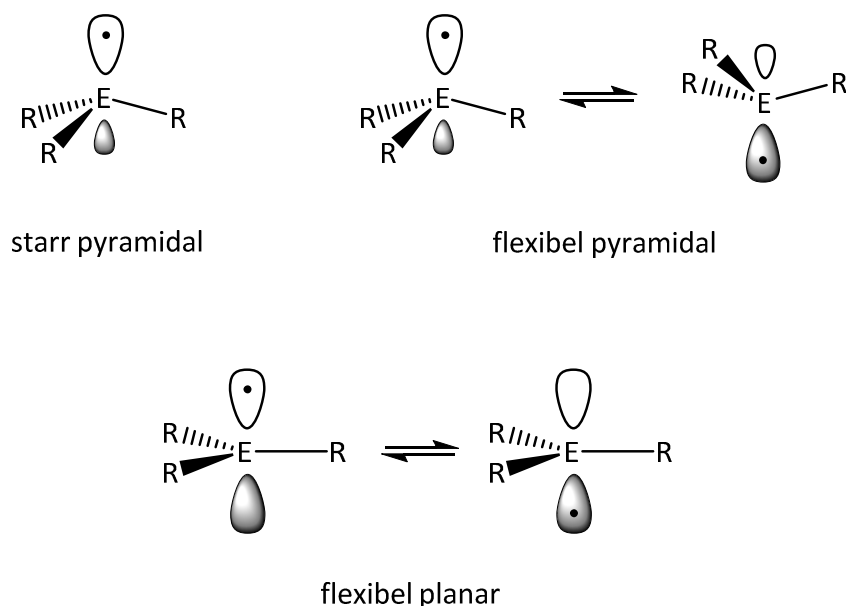


Abbildung 2.6: Drei unterschiedliche Strukturtypen von Tetrylradikalen.

Die Sperrigkeit der Substituenten ist nicht alleine für die geometrische Struktur der Verbindungen verantwortlich. Die Hyperkonjugation muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Zum einen kann das freie Radikal eine starre oder eine flexibel pyramidale Struktur annehmen, wenn es sich um σ -Radikale handelt, d.h. wenn sich das ungepaarte Elektron in einem Orbital mit hohem s-Charakter befindet. Zum anderen besteht die Möglichkeit eine flexibel planare Struktur anzunehmen, sofern es sich um ein π -Radikal handelt, dass das ungepaarte Elektron in einem Orbital mit hohem p-Charakter trägt. Das Zentralatom besitzt eine sp^2 -Hybridisierung mit einem einfach besetzten SOMO mit überwiegendem p-Charakter. Der pyramidale Aufbau der Struktur wird bevorzugt von elektronegativen σ -Akzeptor- und π -Donor-Liganden gebildet. Die Elektronendichte am elektronegativeren Atom wird erhöht, da eine Wechselwirkung zwischen dem SOMO und dem antibindenden σ^* -Orbital vorherrscht. Weisen die elektropositiven Substituenten, wie bspw. Silylgruppen σ -Donor- und π -Akzeptor-Charakter auf, wird der planare Aufbau bevorzugt.^[37]

Die ersten Radikale sind erst in den 70ern durch *Lappert* zugänglich gemacht worden. In den letzten Jahren wurden vermehrt Organosilylverbindungen mit Radikaleigenschaften am Metallzentrum der Gruppe 13 und 14 synthetisiert, somit einige weitere Zinn(III)-radikale dargestellt und charakterisiert.^[36] Bislang wurden jedoch keine Zinn(III)-radikale mit Ferrocenylresten synthetisiert. Da zur Stabilisierung eines Radikals elektronenreiche, sterisch

2. Theoretische Grundlagen

anspruchsvolle Substituenten erfordert werden, eignet sich der Ferrocenylrest als Substituent. Die besonderen Eigenschaften des Ferrocenylrestes werden im folgenden Kapitel genauer erläutert.

Die Synthese der heteroleptischen Radikale kann zum einen über die Oxidation von heteroleptischen Stannaniden, zum anderen über die Reduktion von heteroleptischen Stannanen erfolgen. Diese können ihrerseits aus homoleptischen Stannylene mit Alkalimetallorganyle bzw. Organylhalogeniden dargestellt werden.

Zum Nachweis und zur Charakterisierung von paramagnetischen Verbindungen kann die ESR-Spektroskopie genutzt werden. Über die ESR-Spektroskopie kann man elektronische und geometrische Rückschlüsse ziehen. Die Elektronen-Spin-Resonanz liefert wertvolle Informationen über die Struktur der Radikale und kann Aussagen zum Koordinationsverhalten der Radikale in Lösung geben.

2.1 Metallocene

2.1.1 Ferrocen

Als Substituenten mit raumerfüllenden Anforderungen werden in dieser Arbeit nicht nur Silylgruppen verwendet, sondern auch das metallorganische Ferrocen, auch Bis(cyclopentadienyl)eisen genannt.

1973 erhielten *Fischer* und *Wilkinson* den Nobelpreis für Chemie für die Klärung der Bindungsverhältnisse im Ferrocen. Die ersten Dokumentationen des Ferrocens wurden 1951 veröffentlicht als *Kealy* und *Pauson* das Grignard-Reagenz Cyclopentadienyl-Magnesiumbromid mit Eisen(II)-chlorid umsetzten.^[38] Einer der Meilensteine in der metallorganischen Chemie. Die neue Substanz wurde zunächst als σ -Verbindung mit ionogenem Bindungsanteil angesehen (Abbildung 2.7).

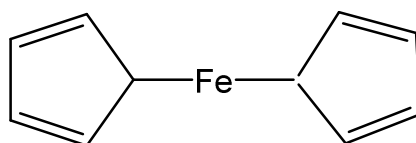


Abbildung 2.7: Erste vermutete Struktur des Ferrocens.^[38]

Die außergewöhnliche Stabilität dieser Verbindung in aeroben und wässrigen Medien und deren physikalische und chemische Eigenschaften ließen sich jedoch nicht mit dieser Struktur vereinbaren. So wurde nach vielen Untersuchungen Ferrocen als erste Sandwichstruktur, auch Doppelkegelstruktur genannt, von *Wilkinson et al.* beschrieben (Abbildung 2.8).^[39]

Metallorganische Verbindungen mit zwei Cyclopentadienyl-Anionen ($C_5H_5^-$, Cp^-), an denen das Metallkation pentahapto gebunden ist, werden allgemein als Metallocene bezeichnet. Gegenwärtig existieren zahlreiche Cp-Komplexe. Ferrocen besitzt ein Eisen(II)-Atom mit sechs Valenzelektronen und zwei Cyclopentadienidliganden, die jeweils sechs π -Elektronen beisteuern. Somit erfüllt Ferrocen die 18 Elektronenregel. Freie Eisen²⁺-Ionen sind paramagnetisch, Ferrocen ist hingegen diamagnetisch und liegt bei Raumtemperatur als oranger, kristalliner Feststoff vor.

2. Theoretische Grundlagen

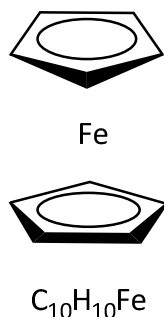


Abbildung 2.8: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (gestaffelte Konformation).

Ferrocen kommt in zwei Konformationen vor: Es gibt die gestaffelte und die ekliptische Konformation, wobei letztere bevorzugt auftritt. Die zwei Cyclopentadienylringe weisen einen Abstand von 332 pm auf, was einem V. d. Waals Kontakt zweier π -Systeme entspricht. Ferrocen ist nahezu unlöslich in Wasser, jedoch löslich in den meisten gängigen unpolaren organischen Lösungsmitteln. Ferrocen besitzt einen Schmelzpunkt von 173-174 °C, einen Siedepunkt von 249 °C und sublimiert bereits oberhalb 100 °C. Aufgrund des hohen Dampfdruckes lässt sich Ferrocen leicht über eine Vakuumsublimation aufreinigen. Zudem besitzt Ferrocen eine große thermische und chemische Stabilität. So ist Ferrocen bis 400 °C ohne Zersetzung stabil.^[39,40]

Die Ferrocenchemie zeichnet sich insbesondere durch die starken Donoreigenschaften der Ferrocenylgruppe aus. Die Ferrocenylgruppe ist ein Ein-Elektronen-Donor und weist reversible Redoxpaare auf. Darüber hinaus bedingt dessen Struktur die spezifische Stereochemie und die daraus resultierenden vielfältigen Isomeriemöglichkeiten.

Aufgrund der günstigen elektronischen Eigenschaften und der einfachen Funktionalisierung des Ferrocens ist heute zu Tage eine Vielzahl an Ferrocenderivaten zugänglich. Ferrocen ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung nahezu unendlich vieler Derivate, die in unterschiedlichsten Bereichen Anwendung finden. Ferrocen neigt als elektronenreicher Aromat besonders zu elektrophilen Substitutionsreaktionen. Die Einführung von unterschiedlichsten Substituenten in die Ferrocengruppe kann unter nicht oxidierenden Bedingungen über elektrophile Substitutionen am Cyclopentadienylring dargestellt werden (Abbildung 2.9). Ein alternativer Zugang zu den vielseitigsten Ferrocenderivaten wird über die Metallierung des Ferrocens bspw. zu Lithiumferrocen realisiert. Lithiumorganyle eignen sich als Nukleophile hervorragend zur Knüpfung von Element-Kohlenstoff-Bindungen. Bei der

2. Theoretische Grundlagen

Lithiierung ist ebenfalls eine radikalische Substitution möglich, die bei Halogenierungsversuchen misslingt. Typische Umlagerungsreaktionen, wie bspw. die Claisen-Umlagerung in der Benzolchemie werden nicht beobachtet.^[16,41,42]

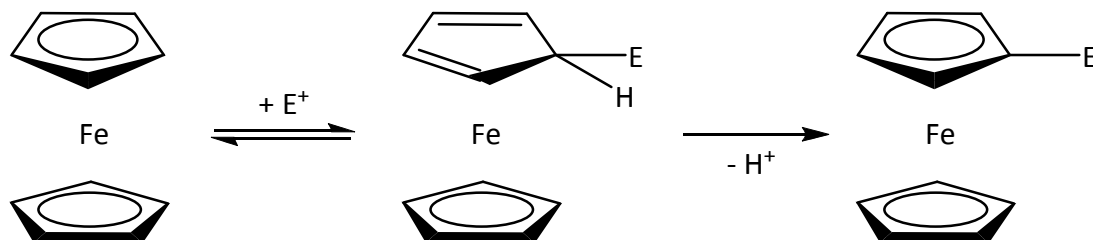


Abbildung 2.9: Elektrophile Substitution am Ferrocen.

Des Weiteren können Disubstitutionen am Ferrocen stattfinden. Diese können homo, sowie heteroanular verlaufen. Die Substitution an beiden Cyclopentadienylringen zum 1,1'-Diiodferrocen ist ein Beispiel für letzteres. Zudem gibt es unterschiedliche Ausrichtungen der Substituenten. Da die Aktivierungsenergie zur Ringrotation jedoch sehr klein ist, wird meist eine 1,1'-Mesoform beschrieben. Die Charakterisierung homoanularer Ferrocenderivate erfolgt dabei leicht über den Nachweis eines unsubstituierten Cyclopentadienylringes in der NMR-Spektroskopie. Im 1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt das Ferrocen ein Singulett bei 4.01 ppm und in $THF-d_8$ ein Singulett bei 4.11 ppm. Die $^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstanten liegen um die 175 Hz.

Infolge der Stabilität des Ferrocens und seiner Derivate konnten, besonders in nicht-oxidierenden Medien, in unterschiedlichen Bereichen zahlreiche Anwendungen gefunden werden. In oxidierenden Medien hingegen kann Ferrocen und dessen Derivate leicht zu Ferroceniumverbindungen oxidiert werden (Abbildung 2.10). Dabei wird das Eisen(II) in einem schnell verlaufenden Ein-Elektronen-Übergang reversibel zu Eisen(III) oxidiert. Das Ferroceniumkation besitzt demnach nur noch 17 Valenzelektronen. Ferroceniumkationen erscheinen in Lösung blau und verhalten sich paramagnetisch. Im 1H -NMR-Spektrum kann ein breites Signal bei ca. 30 ppm erkannt werden. Ferroceniumkationen finden auch teilweise Anwendung als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel, da hierbei das inerte Ferrocen entsteht, welches dann bereits getrennt von den ionischen Verbindungen vorliegt. Viel häufiger wird jedoch das Redoxpaar Ferrocen-Ferrocenium als Referenz in der Elektrochemie eingesetzt.

2. Theoretische Grundlagen

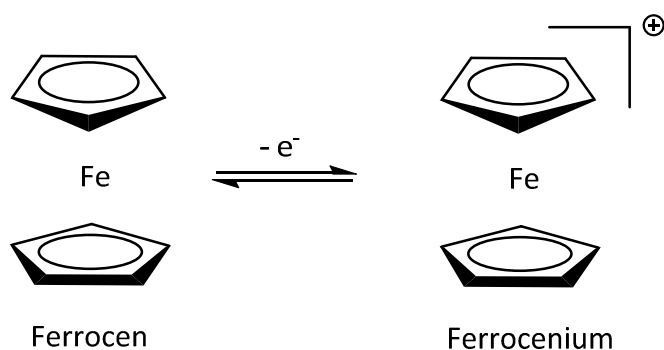


Abbildung 2.10: Redox-eigenschaft des Ferrocens.

Aufgrund der Eigenfarbe des Ferrocens und seiner Derivate können diese Verbindungen optisch relativ einfach über chromatographische Verfahren von Nebenprodukten getrennt werden. Da unterschiedliche Substituenten am Ferrocen einen Einfluss auf das Redoxpotential haben, kann dieses zur präparativen Trennung von Ferrocen und seinen Derivaten genutzt werden. So lässt sich bspw. bei der Synthesevorschrift von Monoiodferrocen (**13**) entstandenes Ferrocen mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid zum größten Teil abtrennen. Über eine anschließende Extraktion mit einer wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung wird das noch vorhandene Ferrocen zu Ferrocenium oxidiert und lässt sich vollständig vom Produkt Monoiodferrocen trennen.

2.1.2 Decamethylcobaltocen

Kurz nach der Erforschung des Ferrocens wurde die Komplexverbindung Cobaltocen entdeckt. Cobaltocen ist eine metallorganische Verbindung mit aromatischen Ringsystemen und zählt ebenfalls zu den Sandwich-Komplexen. Werden die Protonen der Cyclopentadienylringe gegen Methylgruppen ausgetauscht, entsteht das Decamethylcobaltocen (Abbildung 2.11). Decamethylcobaltocen ist ein neutraler, paramagnetischer Komplex und hat aufgrund des positiven Induktiv-Effektes der Methylgruppen eine stärkere Reduktionskraft als Cobaltocen. Die Reduktionskraft steigt dabei um etwa 600 mV. Diese Tatsache führt jedoch zu einer höheren Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber Luft als beim Cobaltocen.^[43]

2. Theoretische Grundlagen

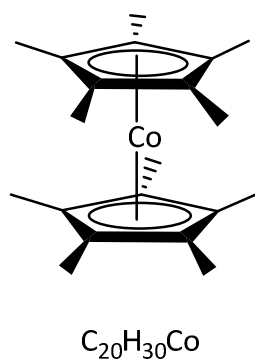


Abbildung 2.11: Decamethylcobaltocen (ekliptische Konformation).

Cobalt(II) steuert sieben Valenzelektronen bei, die pentamethylierten Cyclopentadienidliganden steuern jeweils sechs π -Elektronen bei. So besitzt diese Verbindung insgesamt 19 Valenzelektronen. Das zusätzliche Elektron besetzt dabei ein antibindendes Molekülorbital. Decamethylcobaltocen ist daher zur Abgabe eines Elektrons und somit zur Oxidation bestrebt. Die Ein-Elektronen-Übertragung verläuft dabei reversibel. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit reagiert das Decamethylcobaltocen leicht zum gelben Decamethylcobaltocenium-Kation, welches isoelektronisch zu Ferrocen ist. Aufgrund der Besetzung eines antibindenden Orbitals treten etwas längere Co-C- und Cp-Cp-Abstände im Vergleich zum Ferrocen auf. Wie auch Cobaltocen lässt sich das permethylierte Derivat gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln lösen. Da das Reduktionsmittel nicht nukleophil ist und so unerwünschte Nebenreaktionen unterbunden werden, wird es häufig verwendet. So findet das reversible Redoxpaar Cobaltocen/Cobaltocenium oft Anwendung als interner Standard in der Cyclovoltametrie. Nachstehende Tabelle 2.4 zeigt ausgewählte Redoxpaare und Reduktionspotentiale mit Ferrocen/Ferrocenium als Referenz.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Reduktionspotentiale mit Fc/Fc^+ als Referenz.^[43]

Halbreaktion	E^0 / V
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0 (laut Definition)
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$	-0.59
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-1.33
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$	-1.94

2.2 Größenausschlusschromatographie

Bio-Beads S-X sind neutrale, poröse quervernetzte Polystyrol-Kügelchen, die als stationäre Phase Anwendung in der Gel-Permeations-Chromatographie (auch Größenausschlusschromatographie bzw. SEC genannt) finden. Sie eignen sich zur Separation von lipophilen Polymeren oder aber auch für hydrophobe Substanzen mit geringem Molekulargewicht. Für die mobile Phase werden typischerweise relativ unpolare, organische Lösungsmittel verwendet, wie bspw. Toluol, THF, Benzol oder Xylol. Diese unpolaren Lösungsmittel garantieren die maximale Ausdehnung der Matrix. Polare Lösungsmittel hingegen lassen die Bio-Beads nicht aufquellen, so dass die Porengröße klein bleibt.

Die Bio-Beads bzw. die Styrol-Divinylbenzol-Copolymere besitzen je nach Vernetzungsgrad (Abbildung 2.12) unterschiedliche Ausschlussgrenzen von Molekülgrößen. Mit der Quervernetzung des Divinylbenzols (DVB) wird demnach die Porengröße und das Porenvolumen reguliert.

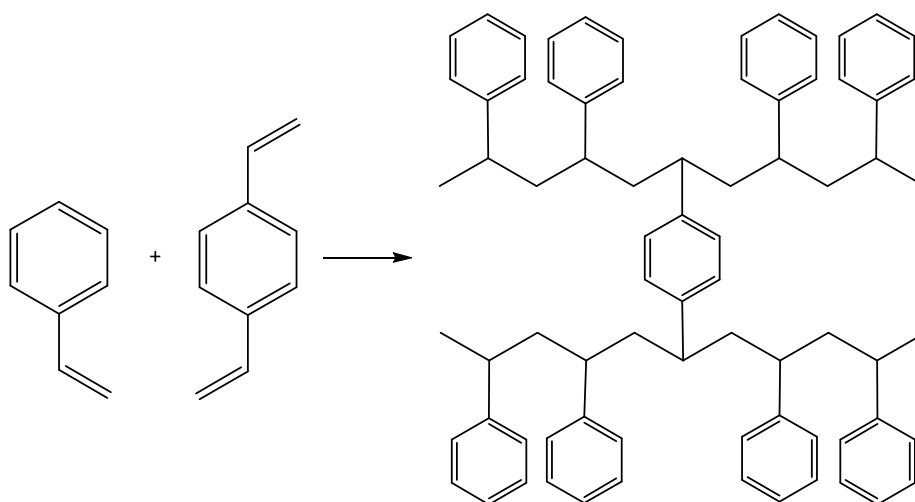


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Vernetzung von Polystyrol mit Divinylbenzol.

Kleine Partikel können die poröse Schicht der Kügelchen durchqueren, wobei sich das ihnen zur Verfügung stehende Diffusionsvolumen vergrößert. Moleküle mit einer kleinen Molmasse werden folglich stärker zurückgehalten und weisen eine verlängerte Retentionszeit auf. Große Moleküle hingegen passieren die Zwischenräume der Polymerkügelchen und eluieren als erstes. Der Trennungseffekt der Substanzen beruht demnach auf unterschiedlichen Diffusionsvolumina von unterschiedlich großen Molekülen

2. Theoretische Grundlagen

(Abbildung 2.13). Alle großen Moleküle, die die porösen Polymerkügelchen nicht durchqueren können, werden folglich zusammen eluiert. Für eine vollständige und saubere Auftrennung sollte mindestens ein Molmassenunterschied von 10 % zwischen den beiden aufzutrennenden Verbindungen vorliegen.^[44,45]

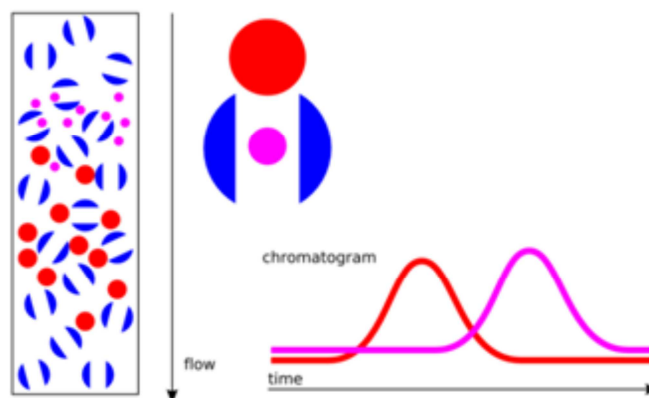


Abbildung 2.13: Trennprinzip der SEC.^[44]

Die Größenausschlusschromatographie bietet viele Vorteile. Da das Säulenmaterial keine Wechselwirkungen mit den Verbindungen eingeht können zunächst hohe Ausbeuten erreicht werden. Ferner erfolgt die Auftrennung der farbigen Verbindungen in einer Glassäule, was eine leichte Trennung der Komponenten ermöglicht, da die Banden bereits rein optisch voneinander unterschieden werden können. Des Weiteren bedarf diese Methode kleiner Lösungsmittelmengen, wodurch Kosten und Zeit gespart werden können.

2.3 Kronenether

Zur besseren Kristallisation der eigens synthetisierten Lithiumstannanide wurden Kronenether eingesetzt. Die ersten zyklischen Polyether wurden bereits in den 1950er Jahren von *Lüttringhaus et al.* und *Adams et al.* synthetisiert. Es war jedoch *Pedersen* der die Kronenether systematisch synthetisierte und diese als Komplexliganden untersuchte.^[46] 1987 erhielt er mit *Lehn* und *Cram* den Nobelpreis für ihre außerordentlichen Erfolge auf diesem Gebiet.^[47] So gibt es mittlerweile eine ganze Reihe von makrozyklischen Polyethern,

2. Theoretische Grundlagen

die jedoch nicht nach der IUPAC-Nomenklatur (Polyoxacycloalkane) benannt wurden, sondern nach ihrem Entdecker. Die cyclischen Ether werden mit [m]Krone-n bezeichnet. „m“ gibt die Anzahl der Ringglieder wider und „n“ die Anzahl der Sauerstoffatome. Über diese Parameter wird die Größe des Kronenethers und dessen Innendurchmesser bestimmt. Die Fähigkeit zur selektiven Komplexierung hängt von der Größe des Kronenethers und des Kationenradius ab. Das elektronenarme Metallkation wird dabei über elektrostatische Wechselwirkungen mit den negativ polarisierten Sauerstoffatomen koordiniert, die als Lewis-Base fungieren. Die Komplexe nennen sich Kryptate.

Kronenether sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, so wie auch in Wasser, löslich. Demzufolge kann über eine Komplexierung von hydrophilen, ionischen Verbindungen mit Kronenethern dessen Löslichkeitsverhalten verändert werden und die Löslichkeit von Salzen in organischen Lösungsmitteln realisiert werden. So ist eine Reihe umfangreicher Reaktionen möglich. Mit der Komplexierung der Kationen steigt die Nukleophilie der Anionen und somit deren Reaktivität. Des Weiteren kann mit Hilfe von Kronenethern eine Kristallisation von Produkten gefördert werden. Überdies wurden von *Lehn und Cram* sogenannte Kryptanden entwickelt, die eine weitere Brücke besitzen und als dreidimensionale Käfige noch selektivere und stärkere Komplexe ausbilden können.^[48]

Für die Komplexierung von Lithiumkationen eignet sich 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan ([12]Krone-4) am besten (Abbildung 2.14).

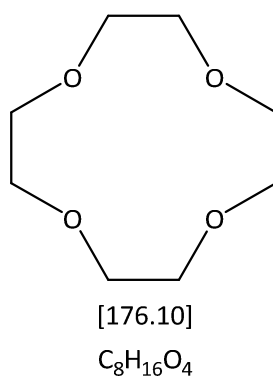


Abbildung 2.14: [12]Krone-4.

[12]Krone-4 ist eine farb- und geruchlose, stark hygroskopische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 67° bis 70°C.^[49] Der vierzählige Ligand besitzt vier koplanare Sauerstoffatome und einen Innendurchmesser von 1.2 bis 1.5 Å.^[50] Entspricht die Größe des

2. Theoretische Grundlagen

Hohlraums des Kronenethers der Größe des komplexierenden Kations, so ist die Stabilität des Kronenetherkomplexes am höchsten. Demnach wird das Lithiumkation mit einem Ionendurchmesser von 1.36 Å selektiv von [12]Krone-4 gebunden. Ein weiterer wichtiger Faktor der Stabilität des Komplexes wird über die Ladungsdichte des Kations und die Solvatisierungsstärke des umgebenden Mediums bestimmt.

Kronenether besitzen ein flexibles Gerüst und können verschiedene Konformationen eingehen. So kann ein Lithiumkation mit [12]Krone-4 unterschiedliche Komplexe ausüben. Ein Sandwichkomplex eines Lithiumkations mit 2 Molekülen [12]Krone-4 ist ebenso möglich, wie die Komplexierung zweier Lithiumkationen mit zwei Kronenethermolekülen (Abbildung 2.15). Es sind demnach verschiedene Komplexe von Polyether : Kation – Verhältnissen von 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1 und 3 : 2 möglich. Je nach der relativen Größe des Kations und des Hohlraums des Kronenethers werden unterschiedliche Abstände der wechselwirkenden Komponenten zueinander ausgebildet und unterschiedliche Bindungslängen erzeugt.

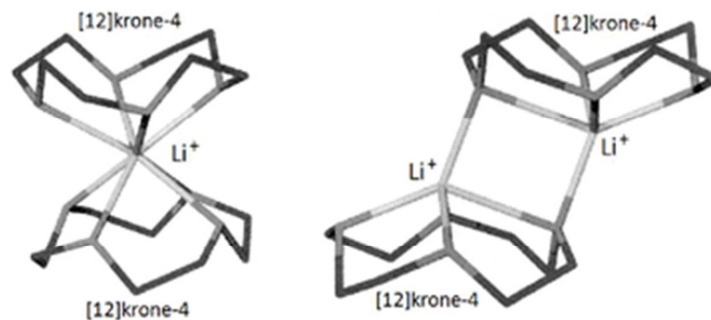


Abbildung 2.15: Komplexierung von Lithiumkationen mit [12]Krone-4 über unterschiedliche Konformationen.^[51]

Die geometrische Struktur der Komplexe wird durch viele Faktoren beeinflusst. Zum einen hängt diese stark von der bevorzugten Koordination des Kations, zum anderen von der Lage der Donoratome des Kronenethers ab. Auch das Lösungsmittel zeigt einen Einfluss, der jedoch experimentell herausgefunden werden muss.^[51]

3. Gang der Untersuchungen

3.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung von neuartigen persistenten silyl- und ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikalen. Zur Darstellung ein- und zweikerniger partiell silylsubstituierter Stannylnadikale werden raumerfüllende Substituenten erfordert, die durch elektronische und sterische Effekte die gewünschten Radikale kinetisch so stabilisieren, dass diese detektiert und identifiziert werden können. Im Arbeitskreis *Klinkhammer* hat sich ins Besondere der Hypersilylrest mit einer Reihe interessanter elektronischer Effekte als raumerfüllender Rest, der in der Lage ist reaktive Intermediate und niedervalente Verbindungen zu stabilisieren, bewährt. Ferner werden auch weitere sterisch anspruchsvolle Silylreste verwendet, die über die entsprechenden Kaliumsilanide als Substituenten eingeführt werden können. Die zweite wichtige Komponente der Stannylnadikale liefert der Ferrocenylrest mit seinem redoxaktiven Zentrum. Der Ferrocenylrest besitzt ebenfalls eine einzigartige sterische Raumerfüllung und vermag aufgrund der Beteiligung des Eisenatoms ebenso angrenzende elektronenarme Zentren zu stabilisieren. Zudem gehört Ferrocen zu den stabilsten und günstigsten Metallocenen. Der Ferrocenylrest kann über mono- und disubstituierte Ferrocenderivate eingeführt werden, die wiederum leicht zugänglich über elektrophile Substitutionen bzw. Metallierung mit Alkylolithiumverbindungen am Cyclopentadienylring sind. Im Gegensatz zur Synthese ist die Aufreinigung dieser Ferrocenderivate und der ferrocenylsubstituierten Produkte keineswegs simpel, sondern mühselig. Insofern wird die Aufarbeitung der Produkte umfangreicher in dieser Arbeit besprochen. Gegenwärtig ist eine Vielzahl an ferrocenylsubstituierten Zinnverbindungen bekannt. Es existieren ebenfalls zahlreiche zinnzentrierte Radikale. Silylhaltige ferrocenylsubstituierte Zinn(III)-radikale wurden bislang jedoch nicht publiziert. Die Eigenschaften des Ferrocenylrestes können jedoch einen besonderen Einfluss auf eine Verbindung ausüben (**Kapitel 2**). Daher stellt Ferrocen einen besonders wertvollen Rest dar.

Es gibt grundsätzlich drei unterschiedliche Reaktionswege zur Darstellung dreifachsubstituierter Zinn(III)-radikale (III, Abbildung 3.1). Ausgehend von

3. Gang der Untersuchungen

ferrocenylsubstituierten Iodstannanen **I** kann ein Radikal über eine Reduktion (Reaktionsweg a) oder eine Synproportionierung mit einem Lithiumstannanid (**II**, Reaktionsweg b) erfolgen. Des Weiteren kann das Zinn(III)-radikal **III** ausgehend von einem Lithiumstannanid **II** über eine Oxidation (Reaktionsweg c) erzeugt werden.

Im Folgenden werden diese möglichen Darstellungsmethoden genauer erläutert und die Synthesen der Halogenstannane und Alkalimetallstannanide näher betrachtet.

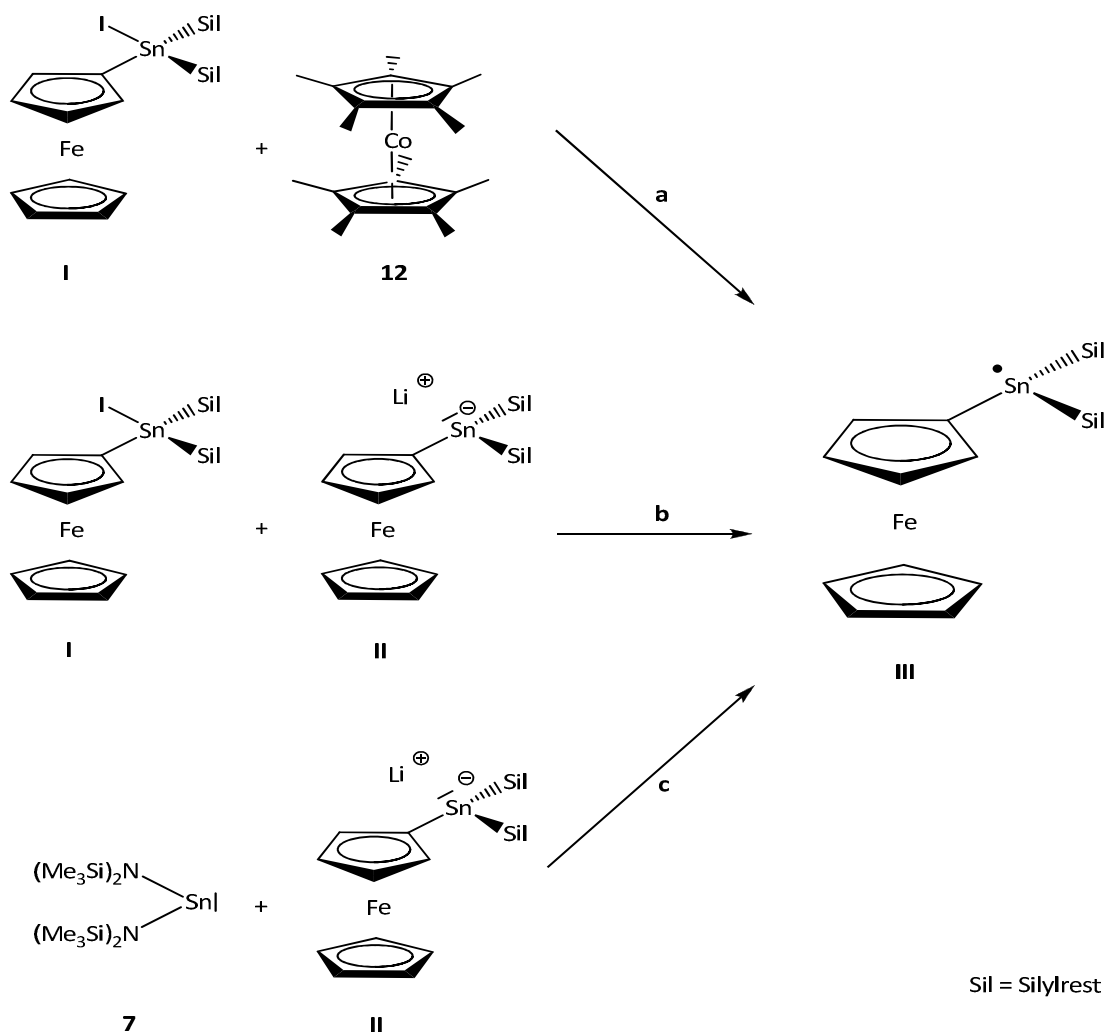
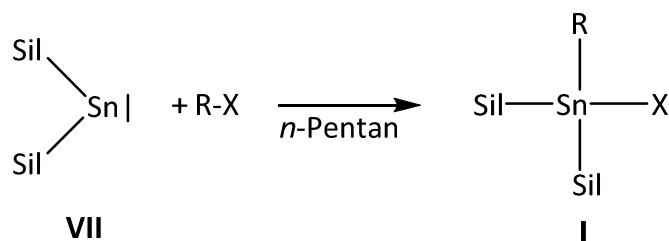


Abbildung 3.1: Mögliche Synthesewege zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Stannylnadikalen.

Reaktionen homo- wie auch heteroleptisch silylsubstituierter Stannylene **VII** mit Organylhalogeniden verlaufen glatt im Sinne einer α -Addition zu vierfachsubstituierten Monohalogenstannanen (Abbildung 3.2). Die oxidative Addition erfolgt im Sinne einer S_N2 -Reaktion.

3. Gang der Untersuchungen

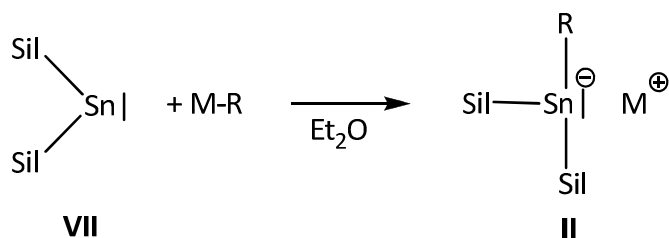


Sil = Silyl-; R = Aryl- bzw. Organyl-, Ferrocenylrest; X = Halogenid

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Synthese von Monohalogenstannanen über die oxidative Addition eines Organylhalogenids an ein Stannylene.

Das freie Elektronenpaar des Zinnatoms greift den Organylrest nukleophil an, wobei ein Bindungsbruch des Organylhalogenids eintritt. Direkt im Anschluss greift das Halogenid das Elektrophil an und erhöht dessen Oxidationszahl auf +IV. Die gewünschten unsymmetrischen Halogenstannane, das heißt Stannane mit mindestens drei unterschiedlichen Substituenten, wurden in Anlehnung an *Hartraths*^[15] Dissertation dargestellt. Dabei wurden ausschließlich homoleptische silylsubstituierte Stannylene und Aryliodide als Ausgangssubstanzen verwendet. Die Darstellung von Stannanen kann sicherlich auch mit Arylbromiden und -chloriden unter Berücksichtigung längerer Reaktionszeiten durchgeführt werden. Um Reaktionen mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurden die oxidativen Additionen ausnahmslos in *n*-Pentan durchgeführt.

Die Synthese von Alkalimetallstannaniden erfolgt aus Alkalimetallorganylen mit silylsubstituierten Stannylenen in Gegenwart von Diethylether (Abbildung 3.3). Dabei greift der negativ geladene Organylrest das Zinnatom des Stannylens in einer nukleophilen Addition an. Die Darstellung von Stannaniden erfolgte ausnahmslos aus homoleptisch silylsubstituierten Stannylenen mit Lithiumarylen.

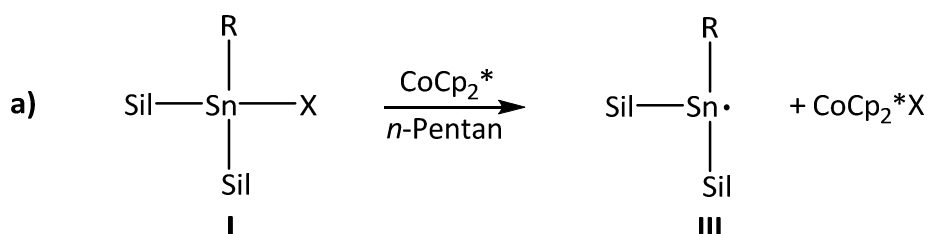


Sil = Silyl-; R = Aryl-, Ferrocenylrest; M = Alkalimetall

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Synthese von Stannaniden.

3. Gang der Untersuchungen

Ausgehend von vierwertigen Monohalogenstannanen **I** des Typs SiI_2RSnX (SiI = Silylrest; R = Ferrocenylrest; X = Halogenid) kann über einen reduktiven Syntheseweg mit Decamethylcobaltocen (CoCp_2^*) (**12**) ein dreiwertiges Zinnradikal **III** dargestellt werden (Abbildung 3.4). Zwar konnte *Hartrath* auf diesem Wege keine Isolierung von dreiwertigen Radikalen erzielen, es ist ihm jedoch gelungen über diesen Reaktionspfad Ergebnisse zu erlangen, die auf eine Ein-Elektronen-Übertragung und insofern auf eine Radikalbildung schließen lassen. Demnach wurde diese Darstellungsweise übernommen, um weitere Radikale zu synthetisieren. Die Einführung des Ferrocenylrestes soll hierbei eine Isolierung des Produktes ermöglichen.



$\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, Pentamethylcyclopentadien; SiI = Silyl-; R = Aryl-, Ferrocenylrest; X = Halogenid

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Synthese von einkernigen Zinn(III)-Radikalen mittels einer Ein-Elektronen-Reduktion.

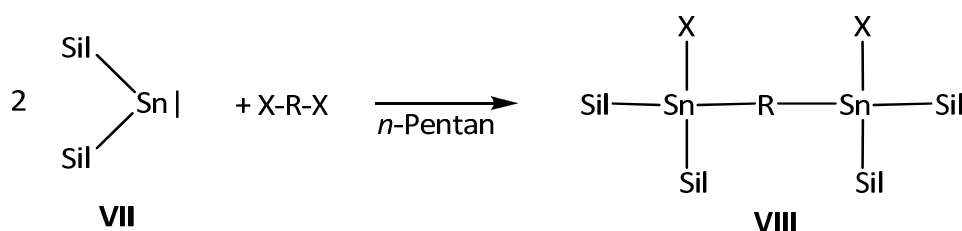
Decamethylcobaltocen (**12**) ist ein Metallocen mit 19 Valenzelektronen und verfügt somit über eine leichte Oxidierbarkeit zum Decamethylcobaltocenium-Kation.^[43,52] Aufgrund des positiven Induktiv-Effektes der Methylgruppen wird die negative Ladungsdichte im Decamethylcobaltocen erhöht und die Reduktionskraft in Bezug auf Cobaltocen verstärkt. Die stärkere Reduktionskraft kann den Standard-Reduktionspotentialen entnommen werden.^[43] Da Verbindung **12** nicht nukleophil ist, werden keine Nebenreaktionen in Form von nukleophilen Substitutionen erwartet. Über eine Ein-Elektronen-Übertragung sollte die Halogen-Tetrel-Bindung gespalten und das gewünschte Radikal erzeugt werden.

Die oben genannten Reaktionen werden alle in aprotischen Lösungsmittel wie bspw. *n*-Pentan oder Diethylether bei tiefen Starttemperaturen durchgeführt. Protische Lösungsmittel würden aufgrund einer Protolyse der schwachen Sn-Si-Bindung zu einer vermehrten Nebenproduktbildung führen. Die gute Löslichkeit der Verbindungen ermöglicht eine homogene Reaktionsführung und eine gut kontrollierbare Umsetzung. Die Verwendung

3. Gang der Untersuchungen

von polareren Lösungsmitteln wie bspw. Ethern kann jedoch auch eine C-H-Aktivierung des Lösungsmittels zur Folge haben.^[53] Teils treten diese Nebenreaktionen auch im Lösungsmittel *n*-Pentan auf. Alternativ kann Benzol eingesetzt werden, was jedoch eine höhere Starttemperatur impliziert. Im Allgemeinen werden generell kleine Lösungsmittelmengen verwendet, um Lösungsmiteinflüsse so gering wie möglich zu halten.

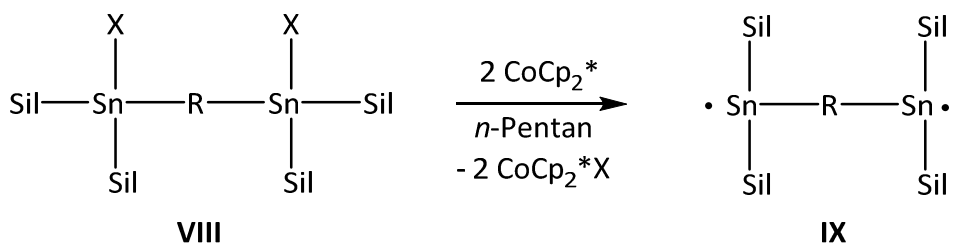
Im Fokus stehen ebenfalls zweikernige Zinn(III)-radikale **IX**, die die Synthese von Bisstannanen **VIII** erfordern. Dihalogenbisstannane **VIII** können über die Umsetzung von disubstituierten Halogenorganylanen mit der zweifachen Stoffmenge an Stannylanen **VII** über eine oxidative Additionsreaktion dargestellt werden (Abbildung 3.5). Die Reaktionen erfolgten aus der Umsetzung von Diiodarylen mit homoleptischen Stannylanen in *n*-Pentan und brachten schwerlösliche Bisstannane **VIII** hervor.



Sil = Silyl-; R = Aryl-, Ferrocenylrest; X = Halogenid

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Synthese von Bishalogenstannanen.

Die Ein-Elektronen-Reduktion mittels der zweifachen Stoffmenge an Decamethylcobaltocen (**12**) soll im Anschluss die gewünschten Zinn-Bisradikale **IX** unter Bildung des Decamethylcobaltoceniumsalzes erzeugen (Abbildung 3.6).

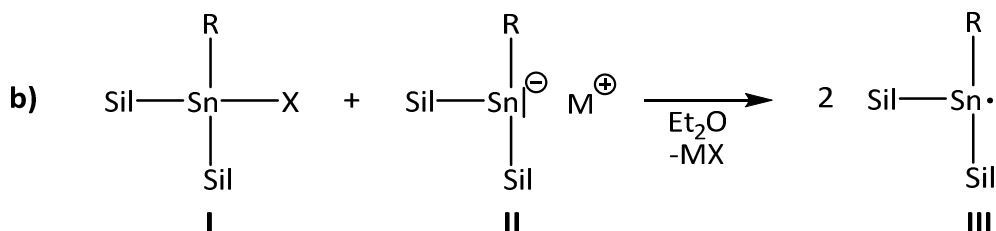


Sil = Silyl-; R = Aryl-, Ferrocenylrest; X = Halogenid;

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der reduktiven Synthese von zweikernigen Zinn(III)-radikalen.

3. Gang der Untersuchungen

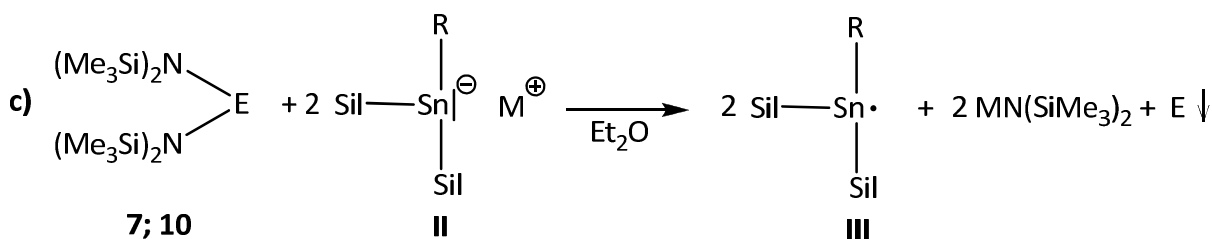
Die zweite Möglichkeit zur Darstellung einkerniger Zinn(III)-radikale **III** kann über eine Komproportionierung von Monohalogenstannanen **I** mit Alkalimetallstannaniden **II** realisiert werden (Abbildung 3.7). Diese Reaktion wird in Diethylether durchgeführt, da Stannanide schwerlösliche Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln darstellen.



Sil = Silyl-; R = Aryl-, Ferrocenylrest; X = Halogenid; M = Alkalimetall

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Komproportionierung zu einkernigen Zinn(III)-Radikalen.

Abschließend besteht die Möglichkeit Alkalimetallstannanide **II** einer Ein-Elektronen-Oxidation zu unterziehen. Dabei eignen sich molekulare Zinn(II)- und Blei(II)-Salze, wie bspw. Verbindung **7** und **10**. Neben diesen Oxidationsmitteln kann unter anderem das Zinn(II)- bzw. Blei(II)-2,6-Di-*tert*-butylphenolat zur Überführung des Stannanids zu den gewünschten dreiwertigen Zinnradikalen **III** genutzt werden (Abbildung 3.8). Letzteres Oxidationsmittel hat den Vorteil, dass es in schwach polaren Lösungsmitteln gut löslich ist, sein Alkalimetallsalz hingegen nicht, was die Abtrennung des Salzes erleichtert.^[14,15]



Sil = Silyl-; E = Sn, Pb; R = Aryl-, Ferrocenylrest; M = Alkalimetall

Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Synthese von einkernigen Zinn(III)-radikalen mittels Oxidation.

Obiges Reaktionsschema zeigt jedoch, dass die Radikaldarstellung mittels Oxidation zu mehreren Nebenprodukten, wie Alkalimetallamiden oder elementarem Zinn, führen kann. Die Komproportionierung hingegen dürfte als einziges Nebenprodukt ein

3. Gang der Untersuchungen

Alkalimetallhalogenid erzeugen, welches sich in unpolaren Lösungsmitteln leicht entfernen lassen sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit werden bereits bestehende Syntheserouten zur Darstellung von Silylverbindungen optimiert, alternative Syntheserouten besprochen und die Synthesen neuartiger ferrocenylsubstituierter Zinnverbindungen beschrieben. So weit möglich werden Reaktionsmechanismen vorgestellt, Nebenreaktionen und Nebenprodukte erläutert und unterschiedliche Reaktionsbedingungen und Lösungsmiteleinflüsse erörtert. Zudem werden die spektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen beschrieben. Da die Signallagen in den NMR-Spektren abhängig von der Konzentration, der Temperatur und noch vorhandenen Lösungsmittelresten variieren können, wurden für eine eindeutige Identifizierung der Struktur mehrere Kerne gemessen. Im Folgenden werden daher die NMR-Spektren der ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn -Kerne der Verbindungen diskutiert und zur genaueren Untersuchung einige zweidimensionale Spektren genauer betrachtet.

3.2 Darstellung der Vorstufen

3.2.1 Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1)

Die Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**), im Folgenden auch Tetrakis genannt, wurde das erste Mal bereits 1964 von *Gilman* und *Smith*^[54] publiziert. Die Darstellung von **1** erfolgt über die Wurtz-Reaktion, folglich die Kupplung von Silylhalogeniden zu symmetrischen Silanen. *Gilman* beschrieb damals die Darstellung des ersten tetrasilylsubstituierten Silans ausgehend von Tetrachlorsilan. Aus Kostengründen und der hohen Reaktivität, die Nebenproduktreaktionen fördert, wurde nachstehend jedoch Trichlorsilan als Edukt verwendet. Die Synthese erfolgt aus vier Äquivalenten Trimethylchlorsilan mit einem Äquivalent Trichlorsilan in Tetrahydrofuran und wird innerhalb von 3.5 Stunden zu einer Lithium-THF Suspension getropft (Abbildung 3.9).^[55]

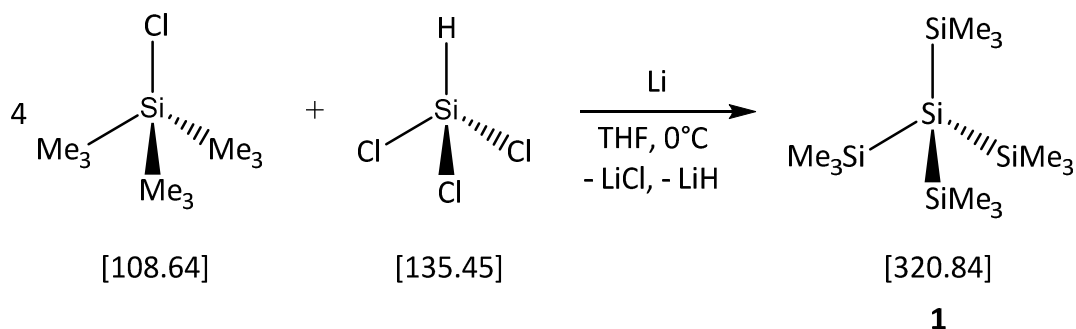


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**).

Es wird ein hoher Überschuss an elementarem Lithium in Form von Pellets eingesetzt, da die Reaktion an der Alkalimetall-Oberfläche stattfindet. Diese Zweiphasenreaktion ist stark exotherm, muss daher stetig gekühlt und sehr stark gerührt werden, da starke lokale Erwärmungen die Ausbeute schmälern können.

Gilman^[56] vermutete unter anderem einen radikalischen Mechanismus und beschrieb die Bildung einer Lithium-Silylverbindung **IV**, die anschließend mit Trimethylchlorsilan zu **V** reagiert (Abbildung 3.10). Verbindung **V** reagiert nun so lange weiter mit elementarem Lithium und Trimethylchlorsilan bis Tris(trimethylsilyl)silan (**VI**), auch Hypersilan genannt, unter Salzbildung entsteht.

3. Gang der Untersuchungen

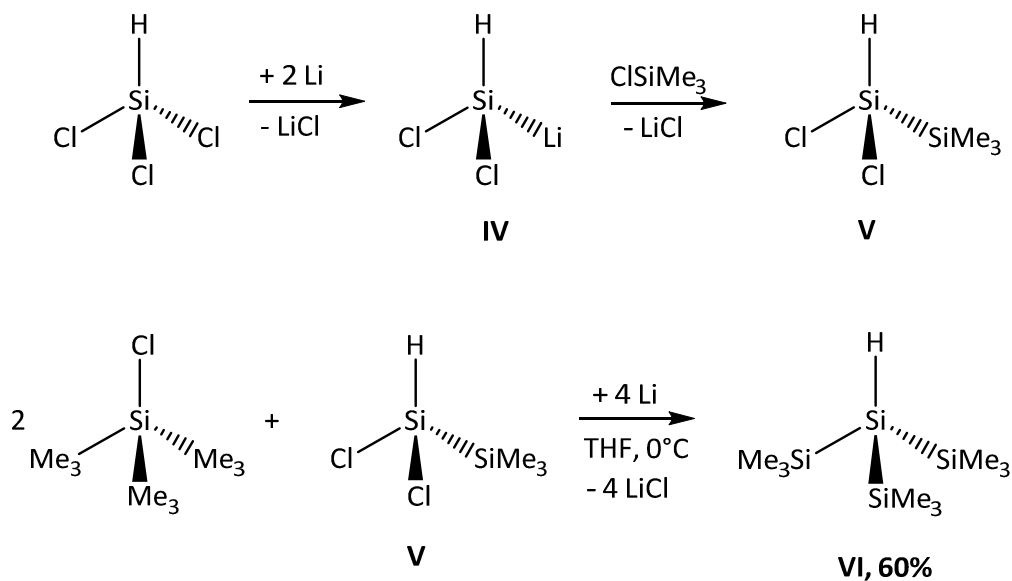


Abbildung 3.10: Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von Hypersilan (VI).

Im letzten Schritt reagiert **VI** mit Trimethylchlorsilan und elementarem Lithium zu Tetrakis (**1**) (Abbildung 3.11). Nach dieser Syntheseroute entsteht **VI** als Hauptprodukt. Dieses lässt sich aufgrund seines niedrigen Siedepunktes einfach destillativ isolieren.

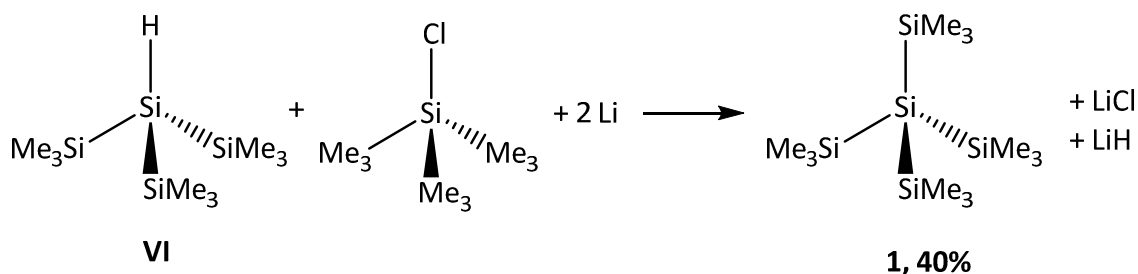


Abbildung 3.11: Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von Tetrakis (1).

Ausgefallenes Lithiumchlorid und nicht abreagiertes Lithium werden in *n*-Pentan über einen G4-Filter filtriert und mit wenig Toluol nachgespült, da sich Tetrakis (**1**) aus dem Rückstand so besser herauslösen lässt. Das Filtrat wird eingengt und Tris(trimethylsilyl)silan (**VI**) destilliert. Anschließend wird **1** sublimiert und als kristalliner, farbloser Feststoff in Ausbeuten von bis zu 34 % erhalten. **1** ist in den gängigsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt einen hohen Schmelzpunkt von $319\text{--}321^\circ\text{C}$ und zersetzt sich erst bei Temperaturen oberhalb von 400°C . Dies lässt sich mit der hohen Symmetrie der Verbindung erklären.^[56]

3. Gang der Untersuchungen

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **1** in Hexadeuterobenzol zeigt für das ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 0.27 ppm. Dies spricht für die Trimethylsilylgruppen, die chemisch identisch sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei 2.89 ppm zu sehen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist ein Signal für das zentrale Siliciumatom bei -135.5 ppm und für das periphere Siliciumatom bei -9.7 ppm zu erkennen. Die Signallagen in THF- d_8 sind im Experimentellen Teil aufgeführt (**Kapitel 5**).

1 kann im Folgenden zur Synthese von Alkalimetallhypersilaniden eingesetzt werden. Letztere spielen eine große Rolle bei der Einführung des Hypersilylrestes in weitere Verbindungen.

3.2.2 Kaliumhypersilanid (**2**)

Kaliumhypersilanid (**2**) ist eine wertvolle Ausgangssubstanz zur Darstellung vieler unterschiedlicher Silylverbindungen. **2** kann ausgehend von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**) und Kalium-*tert*-butanolat nach der Route von *Marschner*^[27] erfolgen und liefert Ausbeuten um die 75 % (Abbildung 3.12). Die Reaktion erfolgt in dem stark koordinierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran. Alternativ kann die Synthese in Dimethoxyethan erfolgen. Das aprotische Lösungsmittel bietet kürzere Reaktionszeiten, hat jedoch einen höheren Siedepunkt. Da über Nacht rühren gelassen wird, kann die Reaktionszeit außer Acht gelassen werden und THF verwendet werden. **2** wurde bereits zuvor über die Transmetallierung von Bis(hypersilyl)-quecksilber, -zink oder -cadmium mit Kalium von *Klinkhammer* dargestellt.^[12] Die Alternativroute von *Marschner* liefert jedoch eine einfache und nicht toxische Variante.

Kalium-*tert*-butanolat ist eine starke nicht nukleophile Base und weist eine besonders hohe Basizität aufgrund des positiven Induktiv-Effektes und der großen Sterik der *tert*-Butylgruppe auf. KO^tBu wird in einem kleinen Überschuss von 5% eingesetzt. Entstehendes $\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$ lässt sich einfach im Hochvakuum entfernen.

3. Gang der Untersuchungen

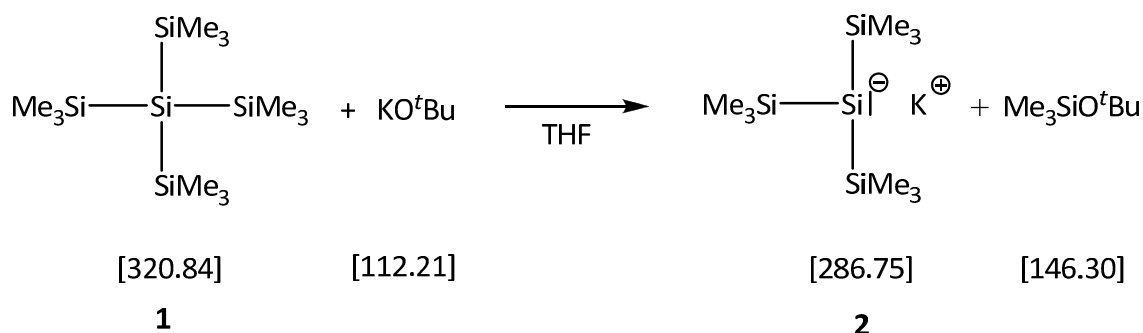


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Synthese von Kaliumhypersilanid (2).

In Lösung greift das sterisch gehinderte Alkoholat nukleophil ein elektropositives, peripheres Siliciumatom an, wobei selektiv eine Trimethylsilylgruppe abgespalten wird und Trimethylsilyl-*tert*-butylether gebildet wird, welches im Hochvakuum mit dem Lösungsmittel entfernt werden kann. Die treibende Kraft der KHyp-Synthese ist die Bildung der Si-O-Bindung im Trimethylsilyl-*tert*-butylether, die mit einer Bindungsenergie von 460 kJ/mol eine sehr stabile Bindung ist.^[23]

Für weiterführende Reaktionen muss **2**, sowie alle folgenden Kaliumsilanide, basenfrei vorliegen. Das Solvens muss somit vollkommen entfernt werden. Um das stark koordinierende Tetrahydrofuran aus seiner Verbindung leichter zu verdrängen, wird nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel soweit möglich im Hochvakuum abgezogen. Anschließend wird das Rohprodukt **2** in *n*-Pentan aufgeschlämmt und in direktem Anschluss das Lösungsmittel wieder im dynamischen Vakuum entfernt, wobei ein großer Anteil an THF als Azeotrop mitgerissen wird. Dieser Schritt ist enorm wichtig, da THF die Löslichkeit von **2** erhöht und bei sofortigem Abheben der Lösung die Ausbeute stark senken würde. Solvensfreie Hypersilanide besitzen, im Vergleich zu nicht basenfreien Silaniden, starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen ($\text{M}^{\circ\circ\circ}\text{CH}_3$), die die Löslichkeit herabsenken. Je kleiner das Alkalimetallatom, desto größer ist die Wechselwirkung. Aufgrund einer weitgehenden Ladungsübertragung vom Alkalimetall auf den Hypersilylrest herrschen zudem ionische Wechselwirkungen vor. Je größer das Alkalimetallatom, desto kleiner ist der kovalente Anteil der Bindung zwischen Alkalimetall und Hypersilylrest. Basenfreie Silanide besitzen eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen, deprotonieren jedoch keine aromatischen Lösungsmittel und gehen aufgrund der extremen sterischen Abschirmung des nukleophilen Zentrums auch keine Etherspaltungen ein. Koordinierendes THF fungiert

3. Gang der Untersuchungen

jedoch als Donor und erhöht somit die Nukleophilie des freiliegenden Hypersilanid-Anions. Letzteres kann dann bevorzugt Additionsreaktionen eingehen, was genauer in **Kapitel 3.2.8** erläutert wird.^[57]

Anschließend wird **2** erneut in wenig kaltem *n*-Pentan (−30 °C) suspendiert und die überstehende Lösung unter Kühlung abgehoben. Unter Kühlung und kleinen Lösungsmittelmengen liegt eine geringere Löslichkeit an **2** vor. Da Verunreinigungen und Nebenprodukte so entfernt werden, wird dieser Vorgang weitere zwei Male wiederholt bis aus dem gelben Rohprodukt ein beiger Feststoff entsteht. Im Anschluss wird drei Tage lang im Hochvakuum getrocknet, um **2** komplett vom Lösungsmittel zu befreien. Alternativ kann mit einem Wasserbad (35 °C bis 45 °C) erwärmt werden, um die Koordination des THF schneller aufzubrechen. Jedoch können bereits leicht höhere Temperaturen die Entstehung von Tetrakis (**1**) als Zerfallsprodukt fördern.

Basenfreies **2** wird in guten Ausbeuten und einer hohen Reinheit als elfenbeinfarbener sehr feinpulvriger, pyrophorer Feststoff erhalten, der nur mäßig löslich in *n*-Pentan ist. Lösungsmittelfreies **2** kann ohne Bedenken bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre ohne Zersetzung gelagert werden. **2** ist protolyse- und oxidationsempfindlich und zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von 120 °C ohne zu schmelzen unter Farbvertiefung ins Rotbraune.^[30]

Die Löslichkeit der Hypersilanide in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sinkt mit steigender Atommasse von Lithium zum Cäsium hin, wobei alle Silanide in schwach polaren Lösungsmitteln schwerlöslich sind. So sind bspw. Lithium- und Kaliumhypersilanid bei Raumtemperatur in Pentan löslich, da ein circa 10%iger kovalenter Anteil der Metall-Hypersilanid-Bindung besteht. Cäsiumhypersilanid hingegen ist bei Raumtemperatur in *n*-Pentan unlöslich. Diese Schwerlöslichkeit von Cäsiumhypersilanid in allen aliphatischen Lösungsmitteln erschwert dessen Handhabung. Im Gegensatz zur Löslichkeit nimmt die Reaktivität von Lithium zum Cäsium hin zu. Zudem sinkt die Selektivität von Lithiumhypersilanid hin zu den schwereren Alkalimetallorganyle. Aufgrund der wesentlich stärkeren Koordination von THF an Lithiumhypersilanid, lässt sich das Solvens schwerer entfernen, womit vorzugsweise für weitere Reaktionen das Kaliumhypersilanid als Elektronen-Donor-Reagenz verwendet wird.^[27,57]

3. Gang der Untersuchungen

Anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte neben dem Produkt **2** stets ein kleiner prozentualer Anteil an Tris(trimethylsilyl)silan (**VI**) beobachtet werden, was auf die Hydrolyseempfindlichkeit von **2** zurückzuführen ist. Das produktspezifische Signal der Trimethylsilylgruppen in C₆D₆ variiert in den ¹H-NMR-Messungen von 0.54 bis 0.59 ppm aufgrund der unterschiedlichen Menge an koordinierenden THF und Hypersilan (**VI**). Die Anwesenheit von Donorreagenzien führt zu einer Hochfeldverschiebung. Basenfreie Hypersilylverbindungen sind im Vergleich zu den THF-koordinierenden Verbindungen zu tiefem Feld verschoben.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum von **2** kann beobachtet werden, dass das zentrale Silicium sehr stark von seinem Nachbaratom geprägt wird. Das Signal des zentralen Siliciumatoms ist extrem hochfeldverschoben. Die Resonanz liegt bei –186.6 ppm und wird vor allem von der Elektronegativität, dem Kationenradius und der damit verbundenen negativen Ladung am zentralen Silicium und der daraus resultierenden Abschirmung geprägt. Diese Beobachtung spricht für einen starken ionischen Charakter der Si-K-Bindung. Die Signallagen für das zentrale Siliciumatom in THF-d₈ sind im Vergleich zur Messung in C₆D₆ noch einmal um weitere 11 ppm ins Hochfeld verschoben, was einen noch stärker ionischen Charakter der Si-K-Bindung in polaren Lösungsmitteln andeutet. Die peripheren Trimethylsilylgruppen werden nur noch schwach beeinflusst und zeigen kleine Verschiebungen der Resonanzen zum Tieffeld im Vergleich zu **1**. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei –5.3 ppm in C₆D₆ und in THF-d₈ ein Signal das lediglich um etwa 2 ppm weiter ins Hochfeld verschoben ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum erfährt das Signal der Trimethylsilylgruppen kaum einen Einfluss und ist bei 7.4 ppm zu beobachten. Die zusammengefassten Werte sind dem **Kapitel 5** zu entnehmen.

Nachstehend werden die Syntheserouten zur Darstellung von sterisch anspruchsvolleren Tetrasilanen und deren Kaliumsilaniden nach der literaturbekannten Vorschrift von *Kayser et al.* vorgestellt.^[58] Die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Derivate können möglicherweise unterschiedliche Verbindungen stabilisieren und in ihrer Reaktivität variieren.

3.2.3 (Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (3)

Die Einführung einer Triisopropylsilylgruppe in Silylverbindungen erfolgt durch Umsetzung von **2** mit Triisopropylchlorsilan (TIPSCl) in Toluol (Abbildung 3.13). Das Hypersilanid-Anion greift nukleophil am Siliciumatom des TIPSCl unter Abspaltung eines Chloridanions an. Neben der Verbindung **3** entsteht Kaliumchlorid, welches über eine wässrige Aufarbeitung entfernt werden kann. Das Produkt **3** wird in Ausbeuten von 66 % erhalten.

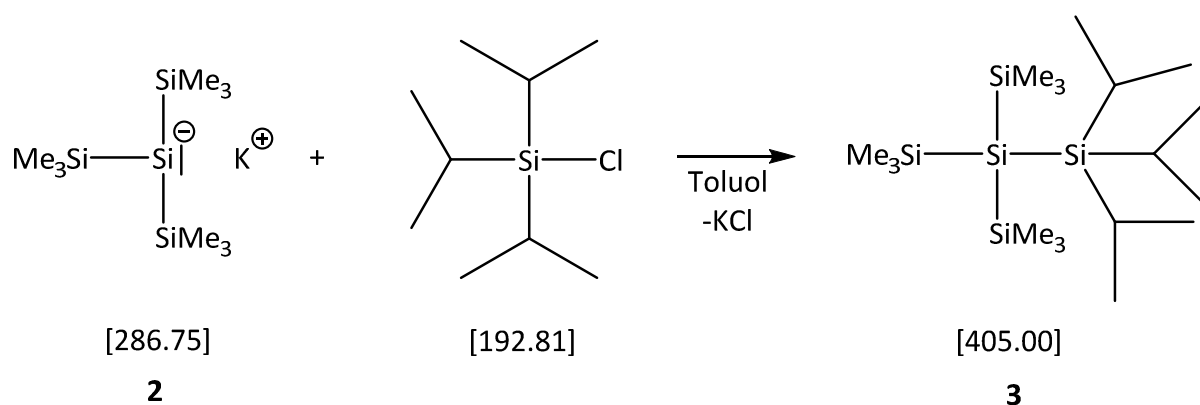


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Synthese von (Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (**3**).

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **3** zeigt ein typisches Singulett bei 0.35 ppm für die Trimethylsilylgruppe. Die Triisopropylgruppe liefert zwei ins Tieffeld verschobene Signale. Ein Dublett bei 1.21 ppm zeigt die Methylgruppen und das Multipllett bei 1.30 ppm zeigt die Methingruppen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum besitzt das zentrale Siliciumatom (−135.8 ppm) und das periphere Siliciumatom der Trimethylsilylgruppe (−9.6 ppm) nahezu identische Verschiebungen zu Verbindung **1**. Zudem ist ein Signal der Triisopropylsilylgruppe bei 14.2 ppm zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind drei Signale wahrzunehmen: Ein Signal zeigt eine Resonanz bei 4.4 ppm, welches der Methylgruppe der Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden kann. Ein weiteres Signal bei 20.5 ppm kann der Methylgruppe der Triisopropylgruppe zugeordnet werden. Das dritte Signal bei 15.0 ppm ist der Methingruppe zugehört.

3.2.4 (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (4)

Die Synthese der Verbindung **4** wird über die Umsetzung von **3** mit Kalium-*tert*-butanolat in THF realisiert (Abbildung 3.14). Abermals wird hier, trotz Anwesenheit einer Trialkylsilylgruppe, selektiv eine Trimethylsilylgruppe abgespalten und neben dem Trimethylsilyl-*tert*-butylether das Kaliumsilanid **4** in einer Ausbeute von 72 % gebildet.

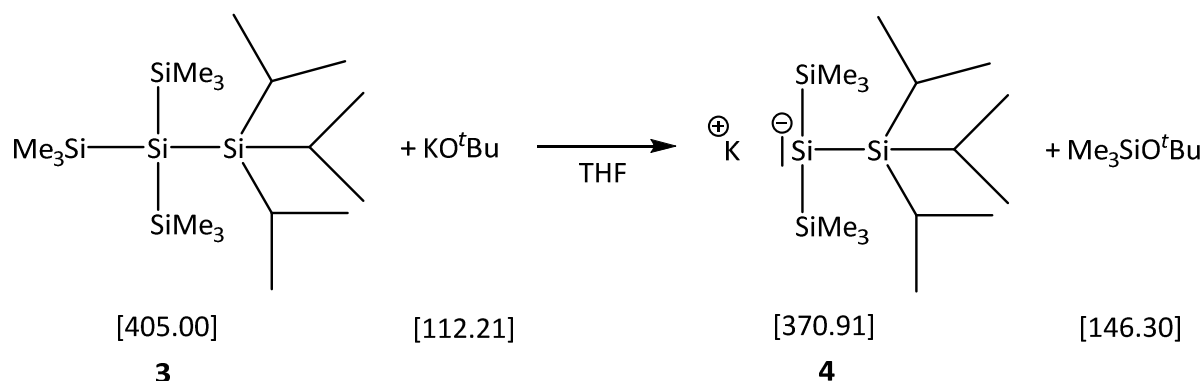


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Synthese von (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium.

Aufgrund der Sperrigkeit der Triisopropylgruppe liegt eine geringere Reaktivität der Verbindung vor. Im Vergleich zur Darstellung von **2** dauert die Synthese demnach 3-4 Tage länger. Bei der Aufarbeitung des Rohproduktes zum solvensfreien Produkt **4** wird analog zu **Kapitel 3.2.2** verfahren. Der Trimethylsilyl-*tert*-butylether lässt sich abermals im dynamischen Hochvakuum entfernen.

Werden die Daten der ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung **3** und **4** miteinander verglichen kann bei letzterem deutlich der Einfluss des Alkalimetallatoms am zentralen Silicium beobachtet werden. Dabei zeigt das Signal des zentralen Siliciumatoms eine Hochfeldverschiebung von etwa 60 ppm. Zugleich lässt sich eine Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zu Verbindung **2** beobachten, was sich aus dem positiven Induktiveffekt der Triisopropylgruppen folgern lässt. Die peripheren Siliciumatome sind geringfügig ins Tieffeld verschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal der Trimethylsilylgruppe bei 0.58 ppm und die Signale der Triisopropylgruppe überlagert bei 1.45 ppm aufzufinden. Sind die Signale der Trimethylsilylgruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum gegenüber **3** noch 4 ppm ins Tieffeld verschoben, liegt eine nahezu identische Verschiebung

3. Gang der Untersuchungen

der Signale der Triisopropylgruppe im Vergleich zu **3** vor. Angesichts der Hydrolyseempfindlichkeit des Kaliumsilanids **4** kann auch, wie bereits bei **2**, das entsprechende Silan sehr leicht gebildet werden, welches Resonanzen hochfeldverschoben von den produktspezifischen Signalen aufweist. Das Silan wiederum kann jedoch, aufgrund seiner leichten Flüchtigkeit, problemlos im Hochvakuum entfernt werden.

3.2.5 (*tert*-Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (**5**)

Wie bereits oben erwähnt lassen sich alkylierte Tris(trimethylsilyl)silane relativ einfach über eine Alkylierung von **2** mit einem Chlorsilan erhalten. Wird nun *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl) im Verhältnis 1:1 eingesetzt, wird in Toluol Verbindung **5** unter Bildung von Kaliumchlorid in Ausbeuten von 89 % erhalten (Abbildung 3.15). Anschließend kann das gebildete Kaliumchlorid in einer wässrigen Aufarbeitung entfernt werden.

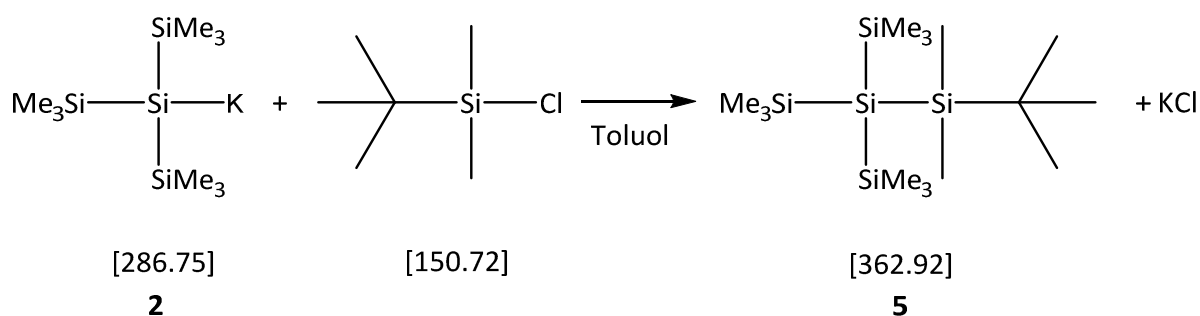


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Synthese von (*tert*-Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **5** zeigt wie erwartet im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 0.23 ppm für die Dimethylsilylgruppe, ein Singulett bei 0.32 ppm für die Trimethylsilylgruppe und ein Singulett weiter im Tieffeld bei 1.00 ppm für den *tert*-Butylrest. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum besitzt das zentrale Siliciumatom eine Verschiebung zu -136.8 ppm. Die peripheren Siliciumatome der Trimethylsilylgruppe zeigen ein Signal bei -9.8 ppm und das Siliciumatom der Dimethylsilylgruppe liegt bei 4.9 ppm. Die erwarteten vier Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können dem Experimentellen Teil (**Kapitel 5**) entnommen werden.

3.2.6 (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (6)

Unter Verwendung eines 5%igen Überschusses an Kalium-*tert*-butanolat kann aus Verbindung **5** in THF, unter Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe, das Kaliumsilanid **6** in einer Ausbeute von 82 % erhalten werden (Abbildung 3.16).^[58]

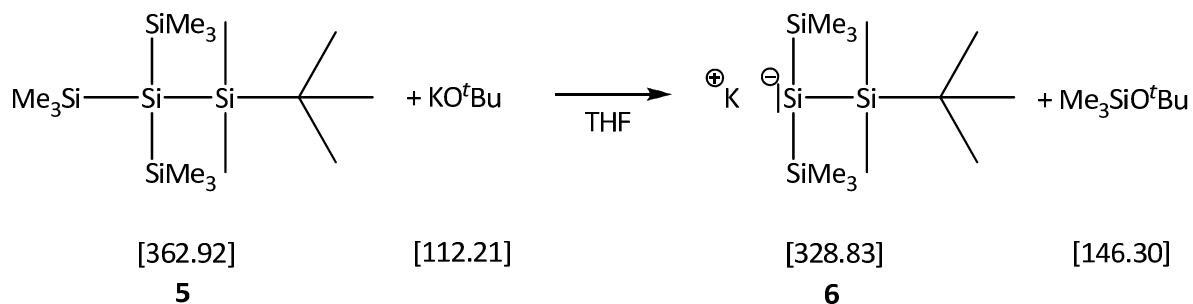


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Synthese von (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (**6**).

Die Reaktionsführung dauert vier Tage. Die Aufreinigung der Verbindung verläuft analog zu der Aufreinigung von Verbindung **4**. Entstandener Trimethylsilyl-*tert*-butylether wird demnach im Hochvakuum abgezogen. Auch bei Kaliumsilanid **6** besteht die Möglichkeit einer Hydrolyse zum Silan, welches jedoch aufgrund der Sperrigkeit des Restes nur bedingt gebildet wird. Sollte dieses dennoch gebildet werden, kann es ebenfalls im Hochvakuum abgezogen werden.

Die starke Verschiebung der Resonanzen im ²⁹Si-NMR-Spektrum des zentralen Siliciumatoms ins Hochfeld (–191.8 ppm) steht in Analogie zur chemischen Verschiebung von Verbindung **1** zu **2** und Verbindung **3** zu **4**. Die peripheren Siliciumatome der Verbindung **6** sind im Vergleich zu Verbindung **5**, wie bereits bei den obigen Verbindungen beobachtbar, leicht ins Tieffeld verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum treten die drei erwarteten Singuletts jeweils um 0.2-0.3 ppm tieffeldverschoben zu den Signalen der Verbindung **5** auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum kann ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet werden, wobei der Effekt der Verschiebung ins Tieffeld zur Peripherie hin schwächer wird. Die Resonanz des quartären C-Atoms ist dabei nur sehr schwach zu erkennen. Die geringe Intensität kann zum einen über die unterschiedliche Kernspin-Relaxation quartärer C-Atome erklärt werden. Zum anderen

3. Gang der Untersuchungen

ist dies eine Folge der Unwirksamkeit des Kern-Overhauser-Effektes für quartäre C-Atome beim ^1H -breitbandentkoppelten Spektrum. Die genauen Werte können dem Experimentellen Teil (**Kapitel 5**) entnommen werden. Der sperrige Silanidrest von **6** wird im Folgenden zur Vereinfachung als „Sit“ abgekürzt. Die Resonanzen der Trimethylsilylgruppen und der zentralen Siliciumatome des Hyp- und des Sit-Restes liegen in allen gemessenen Spektren im gleichen ppm-Bereich.

3.2.7 Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**)

Divalente Zinnamide nehmen einen besonderen Platz unter den Carbenanalogen ein. Die zweifachkoordinierten Tetrelatome werden gerne in der Übergangsmetallchemie verwendet, da diese Verbindungen reaktiv sind und unterschiedliche Reaktionen, wie Metathesen, oxidative Additionen und Umlagerungen eingehen können und dennoch sehr langlebig sind.^[4]

In Gegenwart von Diethylether lässt sich Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) über eine nukleophile Substitution von zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit einem Äquivalent Zinn(II)chlorid in hohen Ausbeuten von 92 % darstellen (Abbildung 3.17). Bürger und Wannagat leisteten Pionierarbeit auf diesem Gebiet.^[59]

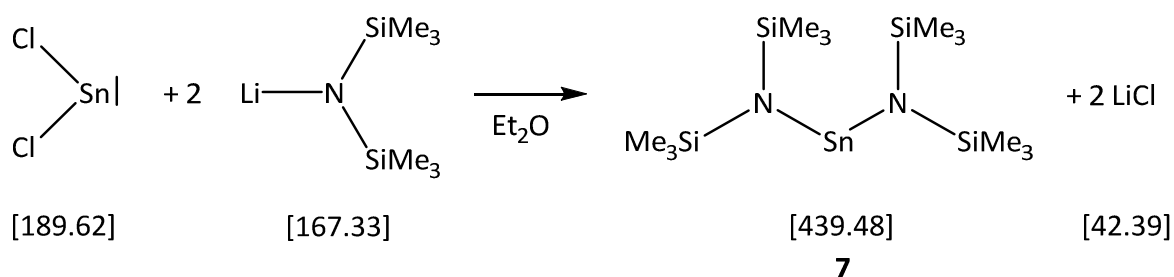


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Synthese von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**).

Das sterisch gehinderte Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) ist eine starke nicht nukleophile Base und wird unter Kühlung in Diethylether suspendiert. Als Feststoff liegt LHMDS als Trimer vor. Durch die Koordination von Diethylether an das Lithiumkation wird

3. Gang der Untersuchungen

das Aggregat aufgebrochen und Koordinationswärme freigesetzt. LHMDs besitzt eine große Brönsted Basizität und eine geringe Nukleophilie und ist zudem auch eine Lewisäure.^[60] Bei Zugabe von Zinn(II)-chlorid entsteht Lithiumchlorid als Nebenprodukt, welches mit einer Bildungsenthalpie von -408.5 kJ/mol ^[95] die Triebkraft der Reaktion bildet. Lithiumchlorid kann in der Folge relativ einfach über eine Filtration von der Reaktionslösung getrennt werden. Infolge der guten Löslichkeit von LHMDs bleiben hingegen nicht abreagierte Rückstände in Lösung, die in den NMR-Spektren zu sehen sind. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das leuchtend orange Produkt **7** mittels einer Vakuumdestillation aufgereinigt und als leuchtend orange Flüssigkeit erhalten. Das diamagnetische Amid liegt in Lösung als Monomer vor.^[61] Zudem besitzt das leicht flüchtige Produkt **7** einen niedrigen Schmelzpunkt von $37\text{-}38 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und kann unter Lichtausschluss in einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden. Aufgrund kinetischer Effekte bleibt **7** thermisch stabil und zeigt keine Tendenz zur Polymerisation. Verbindung **7** besitzt reversible Thermochromie, was eine rötlichere Farbgebung beim Erhitzen und beim Abkühlen auf $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine blassgelbe Farbe bedeutet.^[59]

Heut zu Tage ist das sperrige Bis(trimethylsilyl)amid-Anion weit verbreitet. Hinsichtlich der Anwesenheit mehrerer Methylgruppen besitzt Verbindung **7** eine gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Die Abwesenheit von β -Wasserstoffatomen und die Anwesenheit von β -Siliciumatomen machen eine Zersetzung des Metallamides über eine β -Eliminierung energetisch ungünstig. Verbindung **7** besitzt eine labile Sn-N-Bindung, welche leicht mit aziden Reagenzien gespalten werden kann (NH- und -OH). Beispielsweise kann auch über eine H-Abstraktion ein $\text{H}\cdot\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Radikal in kleinen Mengen entstehen.^[62] Zudem ist **7** leicht lichtsensitiv und liefert in *n*-Hexan in einer photochemischen Disproportionierung das persistente metallzentrierte Radikal (**7a**, Abbildung 3.18).^[3,59] Größere sterisch gehinderte Zinndiamide sind so extrem stabilisiert, dass diese keine Reaktion durch Photolyse eingehen können.

3. Gang der Untersuchungen

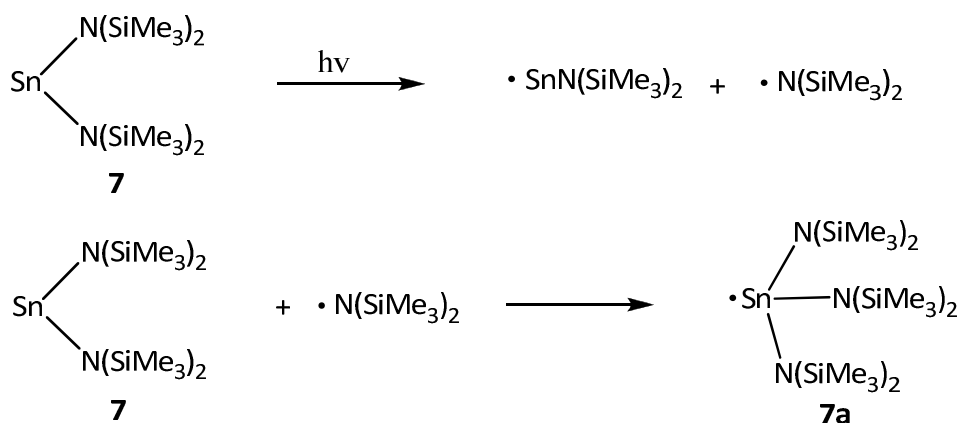


Abbildung 3.18: Persistentes Zinn(III)-Radikal **7a** durch Photolyse von Verbindung **7**.^[59]

Die erhaltenen Daten aus den NMR-Spektren stimmen mit den Literaturwerten überein.^[63] Zusätzlich wurden Spektren in THF- d_8 aufgenommen, da weiterführende Reaktionen aufgrund der erschwerten Löslichkeit von einigen Verbindungen in THF- d_8 durchgeführt und gemessen werden müssen. Dies ermöglicht im Folgenden eine sicherere Zuordnung der Produkte und Nebenprodukte. Im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 liefert das Produkt ein spezifisches, scharfes Singulett der Trimethylsilylgruppen bei 0.29 ppm mit sichtbaren Kopplungen zum C-Atom ($^1J_{\text{H-C}} = 117.9 \text{ Hz}$), Si-Atom ($^2J_{\text{H-Si}} = 19.8 \text{ Hz}$) und Sn-Atom ($^4J_{\text{H-Sn}} = 6.3 \text{ Hz}$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal bei 5.8 ppm mit einer C-Si-Kopplung von $^1J_{\text{C-Si}} = 54.9 \text{ Hz}$ und einer C-Sn-Kopplung von $^3J_{\text{C-Sn}} = 23.7 \text{ Hz}$. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist das zugehörige Signal bei -1.8 ppm mit deutlich erkennbaren Kopplungen zum C- und Sn-Atom ($^1J_{\text{Si-C}} = 55.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{Si-Sn}} = 15.1 \text{ Hz}$) sichtbar.

In THF- d_8 konnten ebenfalls alle Resonanzen des Produktes **7** beobachtet werden. Zudem konnte im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (**Kapitel 6.1**) das Signal bei 584.5 ppm der Verbindung **7** zugeschrieben werden. Die entsprechenden Werte der Resonanzen in THF- d_8 sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen (**Kapitel 5**). An Luft entfärbt sich die Lösung unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Das entstehende Signal bei 0.10 ppm im ^1H -NMR kann Bis(trimethylsilyl)amin zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR ist für das Amin ein Signal bei 2.7 ppm zu verzeichnen.

3.2.8 Bis(hypersilyl)zinn - SnHyp₂ (8)

Stannylene werden im Allgemeinen durch eine einfache Metathese-Reaktion in guten Ausbeuten um die 53 % erhalten. Im Jahre 1995 gelang *Klinkhammer* erstmals die Isolierung von homoleptischen bissilylierten Tetrylenen, genauer Bis(hypersilyl)zinn und Bis(hypersilyl)blei.^[10,36]

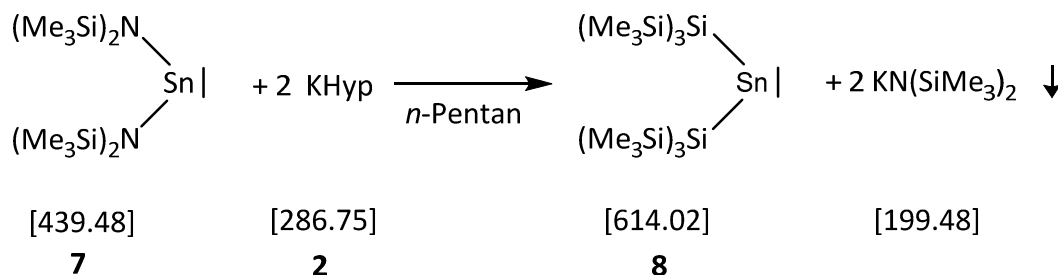


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Synthese von Bis(hypersilyl)zinn (8).

Die Umsetzung von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) mit der zweifachen Menge an KHyp (**2**) in *n*-Pentan liefert Bis(hypersilyl)zinn (**8**) und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (KHMDs) als Nebenprodukt (Abbildung 3.19). Das austretende Hypersilanid-Anion fungiert hierbei als Nukleophil. Die Reaktion ist stark temperatur- und lösungsmittelabhängig. Das Reaktionsgemisch wird in der Kälte zusammen gegeben und unter Lichtausschluss stark gerührt. Es wird bei tiefen Temperaturen gestartet und über mehrere Stunden langsam erwärmt, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen herabgesetzt ist. Die Temperatur sollte dabei jedoch nie wärmer als $-30\text{ }^\circ\text{C}$ betragen. KHMDs ist in *n*-Pentan schlecht löslich und kann demnach in der Kälte über eine Filtration abgetrennt werden. Es lässt sich jedoch nicht vollständig abfiltrieren, da es zu einem geringen Anteil in *n*-Pentan löslich ist. Unter Verwendung von nicht basenfreiem **2** ist die Löslichkeit von KHMDs erhöht und somit würde die Abtrennung des Nebenproduktes erheblich erschwert werden. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt unter Kühlung auskristallisiert. Da KHMDs eine starke nicht nukleophile Base mit einem pKs von 26 ist, ist ein weiteres Zerfallsprodukt dieser Synthese das Bis(trimethylsilyl)amin (HMDS). Dieses Amin ist jedoch leicht flüchtig und wird beim Einengen des Lösungsmittels entfernt. Anschließend wird die überstehende Lösung abgehoben, um die darin enthaltenen Verunreinigungen zu entfernen. Das Produkt **8** wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und kann als Feststoff bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ für längere Zeit

3. Gang der Untersuchungen

aufbewahrt werden. In Lösung und bei wärmeren Temperaturen erfolgt jedoch relativ rasch eine Zersetzung des Stannylens zu unterschiedlichsten Produktgemischen. Das luftempfindliche und lichtsensitive Bis(hypersilyl)zinn (**8**) ist mit Hilfe von Ultraschallbädern in wenig polaren Lösungsmitteln auch bei tiefen Temperaturen löslich.

Die reine Verbindung **8** liegt in der Gasphase und bei sehr tiefen Temperaturen in Lösung als monomer vor und erscheint in Lösung grün. Bei erhöhter Temperatur, wärmer als $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, dimerisiert das Stannylen und färbt sich braun-violett. In Lösung herrscht ein reversibles Monomer-Dimer Gleichgewicht vor und liegt sehr weit auf Seiten des Dimers. Als Dimer besitzt **8** eine stark verdrehte *trans*-bent-Konformation (Abbildung 3.20). In weiteren Syntheseschritten, wie bspw. der oxidativen Addition, reagiert das Monomer ab und verschiebt so das Gleichgewicht. Im Feststoff kristallisiert **8** als Dimer aus und äußert sich in schwarz-violetten, glitzernden quadratischen Plättchen.

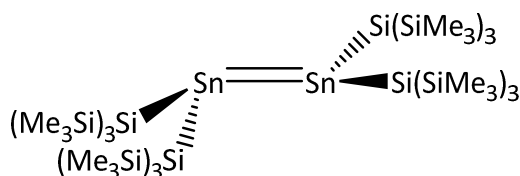


Abbildung 3.20: Reversible Dimerisierung des Stannylens **8** zum Distannen.

Die Verwendung von solvensfreiem KHyp (**2**) bei tiefen Temperaturen ist für die erfolgreiche Synthese des Stannylens **8** unerlässlich. Bei Temperaturen oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Toluol als Lösungsmittel kommt es bspw. zu einer C-H-Aktivierung des Lösungsmittels, welches deprotoniert wird und unter Bildung von Bis(trimethylsilyl)amin an das Stannylen addiert und ein Kaliumstannanid bildet.^[10] So kann auch bei einem großen Überschuss an Zinnamid **7** das Bis(trimethylsilyl)amin ein weiteres Mal an das Stannylen **8** addieren und ein weiteres Kaliumstannanid erzeugen. Folgende Abbildung 3.21 zeigt allgemein die Bildung von Stannaniden.

3. Gang der Untersuchungen

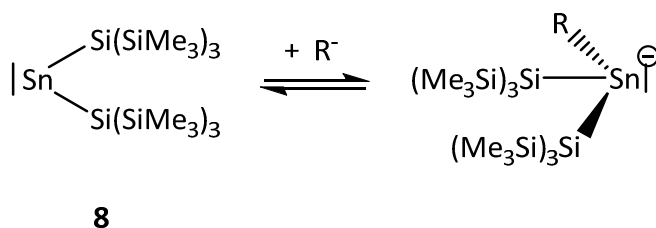


Abbildung 3.21: Mögliche Bildung von Nebenprodukten bei der Synthese von **8**.

In Gegenwart der solvatisierten Verbindung **2** ist die nukleophile Addition des freien Hypersilanid-Anions an das Stannylen **8** ein weiteres Mal begünstigt und bildet das rotbraun-violette Stannanid **X** (Abbildung 3.22). So kann auch bspw. eine Trimethylsilylgruppe als Substituent an das Stannylen addieren. Das Stannanid **X** ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich und besitzt infolge der Raumerfüllung eine exzellente kinetische Stabilisierung. Das Stannanid stellt ebenfalls ein gutes Nukleophil für sterisch weniger gehinderte Verbindungen dar. Je kleiner die Reste demnach sind, desto mehr Nebenprodukte, bspw. Stannane können entstehen.

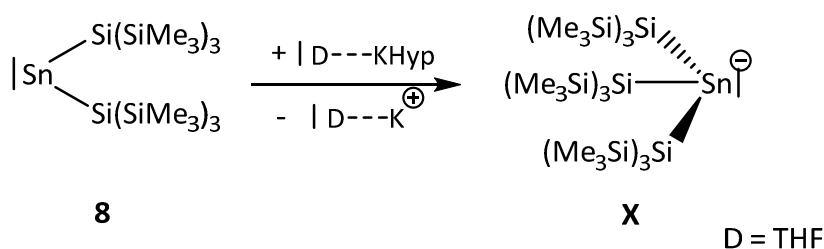


Abbildung 3.22: Bevorzugte Nebenproduktbildung bei Anwesenheit der solvatisierten Verbindung **2**.

Sind zudem sperrige Elektrophile, wie Zinnamid **7** zugegen, so finden vorwiegend Redoxreaktionen statt, die das Zinn(III)-radikal **XI** erzeugen. Abbildung 3.23 ist zu entnehmen, dass Verbindung **7** als Oxidationsmittel das gebildete Stannanid **X** zum Tris(hypersilyl)zinn(III)-radikal (**XI**) oxidieren kann.^[14]

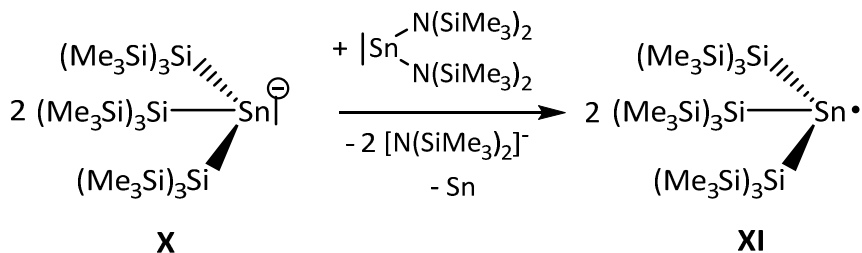


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung zur Bildung von Zinn(III)-radikalen über eine Oxidation.

3. Gang der Untersuchungen

Bei der Reaktionsführung zum Stannylene **8** wird ein kleiner Überschuss an Edukt **7** verwendet, damit kein Überschuss an Hypersilanid-Anion vorhanden ist und die Synthese des Stannanids nicht gefördert wird. So wird auch die Möglichkeit einer Oxidation zum Radikal verringert. Bei der Synthese von **8** wird das braune Zinnradikal **XI** dennoch stets zu etwa 10 % gebildet. Bei weniger sterisch gehinderten Substituenten ist der Anteil der Radikalbildung und die damit einhergehende Bildung von Nebenprodukten nochmals höher. Sind größere Mengen an Radikalen vorhanden äußert sich dies in einer erschwerten Kristallisation des Produktes. Freie Hypersilyl- bzw. Trimethylsilylradikale sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität eher unwahrscheinlich. Es treten Folgereaktionen, wie bspw. die Dimerisierung zu Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Hyp-Hyp, **XII**) bzw. Bis(trimethylsilyl)disilan oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel auf.

Das produktspezifische Singulett der Tris(trimethylsilyl)gruppen im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 ist bei 0.43 ppm zu erkennen. Neben dem Produkt kann die Resonanz bei 0.1 ppm KHMDS bzw. Bis(trimethylsilyl)amin zugeordnet werden. Zudem sind ein paar kleine, nah beieinander liegende Signale hochfeldverschoben zum Produktsignal zu beobachten, die auf die oben genannten Radikalreaktionen bspw. auf die Entstehung des Hexakis(trimethylsilyl)disilans (**XII**) hinweisen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal bei 4.9 ppm den Tris(trimethylsilyl)gruppen zugehörig. In THF-d_8 ist im ^1H -NMR-Spektrum mit 0.30 ppm das Singulett der Tris(trimethylsilyl)gruppen etwas zu höherem Feld verschoben. Ein kleines Signal bei 0.04 ppm kann dem Bis(trimethylsilyl)amin bzw. KHMDS zugeordnet werden. Das Signal mit 5.0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **8** ist gegenüber dem in Hexadeuterobenzol beobachteten Signal leicht zu tieferem Feld verschoben.

In der Vergangenheit konnten teilweise keine zufriedenstellenden Resonanzen im ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum im Lösungsmittel C_6D_6 beobachtet werden. Da Verbindung **8** in Lösung bei Raumtemperatur sehr instabil ist und die Messungen teilweise mit langen Messzeiten stattfanden, hat sich das Produkt in dieser Zeit meist zersetzt. Die Auswertung des ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektrums in C_6D_6 lieferte erneut keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Es traten abermals nicht die erwarteten Resonanzen auf. Untersuchungen in THF-d_8 hingegen zeigen die Resonanz des zentralen Siliciumatoms bei -98.7 ppm und die Resonanz der peripheren Siliciumkerne bei 8.0 ppm. Des Weiteren konnte auch ein ^{119}Sn -Signal bei 1437.6 ppm beobachtet werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das deuterierte Lösungsmittel

3. Gang der Untersuchungen

einen sehr großen Einfluss auf die Stabilität des Produktes nimmt. Möglicherweise übt das Lösungsmittel einen Einfluss auf das Monomer-Dimer Gleichgewicht des Stannylens in Lösung aus. Das THF koordiniert und stabilisiert das Stannylen demnach so, dass die Zersetzung des Produktes verzögert wird und die NMR-spektroskopische Messung auch bei höheren Temperaturen um die 25 °C ermöglicht wird. Die in THF- d_8 aufgenommenen NMR-Spektren können dem Anhang entnommen werden (**Kapitel 6.1**).

3.2.9 SnSi_2 (9)

Das Stannylen **9** kann anhand der Versuchsdurchführung, wie bereits unter **Kapitel 3.2.8** beschrieben, in einer Metathesereaktion dargestellt werden. Dabei wird das Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) mit der zweifachen Menge an entsprechenden Kaliumsilanid **6** umgesetzt (Abbildung 3.24). Förster^[12] gelang es erstmals dieses Stannylen zu synthetisieren. Wie bereits bei Verbindung **8** beschrieben entsteht KHMDS, welches nahezu vollständig abfiltriert werden kann. Das im Vergleich zu Stannylen **8** sterisch anspruchsvollere Stannylen **9** liegt nur als Monomer vor. Hierbei wird eine Dimerisierung des Stannylens durch die räumliche Anforderung der Reste und deren Abstoßung verhindert. Zudem ist Verbindung **9** stabiler als Verbindung **8**. Das Produkt **9** kristallisiert in *n*-Pentan unter Kühlung in Form von smaragdgrün-blauen Kristallen aus und lässt sich durch Abheben der Lösung von Verunreinigungen trennen. **9** wird in Ausbeuten von 80 % erhalten.

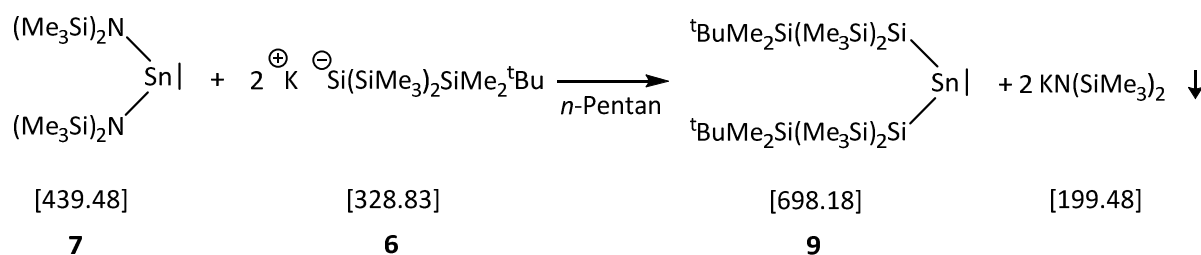


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung der Synthese von Stannylen 9.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich bei der chemischen Verschiebung von 0.66 ppm das Singulett der *tert*-Butylgruppe, bei 0.51 ppm das Singulett der Bis(trimethylsilyl)gruppe und

3. Gang der Untersuchungen

bei 0.42 ppm das Singulett der Dimethylsilylgruppe im Verhältnis 18:36:12. Neben den Produktsignalen ist nur ein weiteres Nebenproduktsignal bei 0.10 ppm zu beobachten. Dieses Singulett entspricht KHMDS bzw. Bis(trimethylsilyl)amin. Die ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren weisen die erwarteten Resonanzen von **9** auf und können dem Experimentellen Teil entnommen werden (**Kapitel 5**).

3.2.10 Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**10**)

Die folgende Reaktionsführung wird analog zu der beschriebenen Synthese von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) durchgeführt und dient zur Darstellung des sterisch gehinderten Plumbylens **10** (Abbildung 3.25).^[34,59] In einer nukleophilen Substitution von zwei Äquivalenten LHMDS mit einem Äquivalent Blei(II)-chlorid wird unter Bildung von Lithiumchlorid das Plumbylen **10** in einer sehr guten Ausbeute von 93 % synthetisiert.

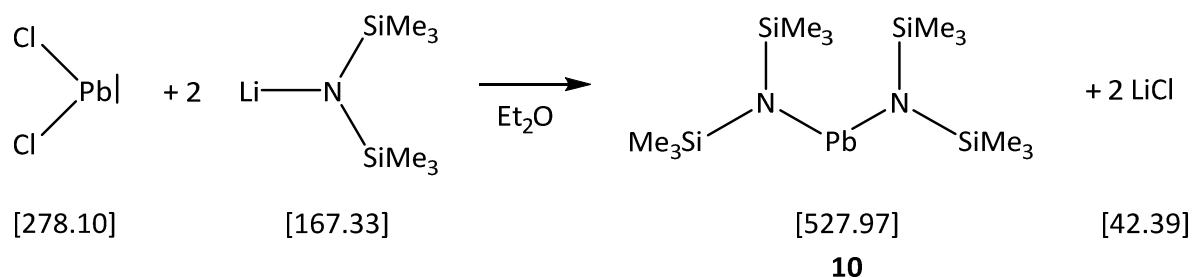


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der Synthese von Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**10**).

Auch hier muss aufgrund freiwerdender Koordinationswärme beim Lösen des LHMDS gekühlt werden. Als Triebkraft der Reaktion ist ebenfalls die Bildung des Lithiumchlorids anzusehen. Dieses kann anschließend, da es in Diethylether schwerlöslich ist, über eine Filtration entfernt werden. Das destillierte gelbe Produkt **10** kann als Feststoff über einen längeren Zeitraum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden. In Lösung muss die Verbindung jedoch unter Kühlung und Lichtausschluss gehandhabt werden, da sonst eine rasche Zersetzung der Verbindung erfolgt.

Die Metall(II)-amide **7** und **10** sind beide lichtsensitiv, zeigen jedoch unterschiedliche Reaktionen bezüglich einer Photolyse. Lässt sich bei der Photolyse von **7** eine

3. Gang der Untersuchungen

Disproportionierung erkennen, wird Verbindung **10** unter Bildung eines Bleispiegels und metallfreien Silaniden zersetzt.^[59]

Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen. Die Signale aller Spektren zeigen eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen des Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) (**Kapitel 5**). Blei ist ein schwächerer Elektronenakzeptor als Zinn, somit elektropositiver, was die Hochfeldverschiebung der Signale erklärt. Ein Nebenprodukt der Verbindung **10** ist, wie auch schon bei Verbindung **7**, das Bis(trimethylsilyl)amin. Dieses ist, wenn auch nur zu einem sehr kleinen Anteil, bei 0.10 ppm im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten.

3.2.11 Bis(hypersilyl)blei (**11**)

Das Plumbylen **11** kann auf analogen Weg zur Synthese von **8** und **9** zugänglich gemacht werden. Wird eine gekühlte Lösung aus Blei(II)-amid **10** zu einer gekühlten Suspension aus Kaliumhypersilanid (**2**) in *n*-Pentan gegeben, so wird das Plumbylen **11** unter Bildung von KHMDS in einer Ausbeute von 72 % dargestellt (Abbildung 3.26).^[36]

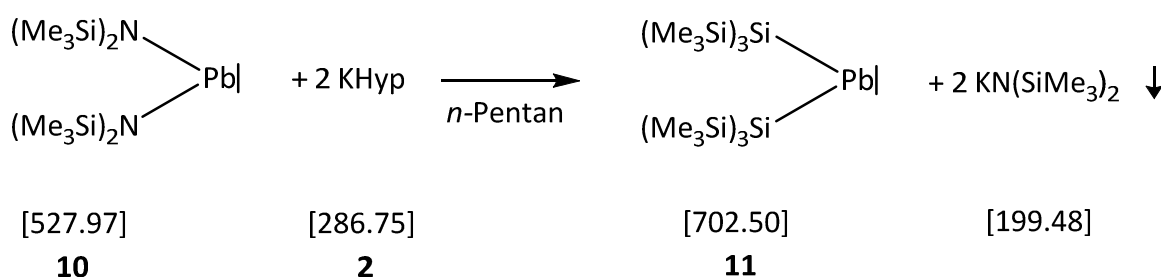


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der Synthese von Bis(hypersilyl)blei (**11**).

Das reine Produkt **11** kristallisiert in schwarzen, sargdekelförmigen Kristallen aus und ist extrem pyrophor. Das diamagnetische Plumbylen ist in allen Aggregatzuständen monomer, thermisch instabil und lichtsensitiv. Es zersetzt sich in Lösung unter Bildung eines Bleispiegels und Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**XII**) (0.33 ppm im ¹H-NMR). Bei der Darstellung des Plumbylens sollte, wie auch bei den Stannylenen, darauf geachtet werden, dass kein Überschuss an KHyp verwendet wird, um die Menge an homoleptischen Plumbanid-Anion so

3. Gang der Untersuchungen

gering wie möglich zu halten. Bei einem Überschuss an Blei(II)-amid kann dieses jedoch auch zum heteroleptischen Plumbanid reagieren.^[14]

Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen der Verbindung auf und stimmen mit den Literaturwerten überein.^[36] Lediglich der Versuch ein ^{29}Si -NMR-Spektrum in C_6D_6 zu erhalten blieb leider erfolglos. Es konnte nur das Signal der peripheren Siliciumkerne zugeordnet werden. Nach kurzer Zeit, treten zudem weitere Signale im NMR-Spektrum auf, die für die Zersetzung der Verbindung sprechen, da die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Die NMR-Werte sind im Experimentellen Teil (**Kapitel 5**) aufgeführt.

3.2.12 Decamethylcobaltocen (**12**)

Decamethylcobaltocen (**12**) wurde nach der Synthesevorschrift von *Robbins et al.*^[52] durchgeführt. Decamethylcobaltocenium(III)-Hexafluorophosphat (**XIII**) ist ein gelber, luftstabiler Feststoff, der von *Hartrath* bereitgestellt wurde und mittels Natrium-Amalgam zu **12** reduziert wird (Abbildung 3.27).

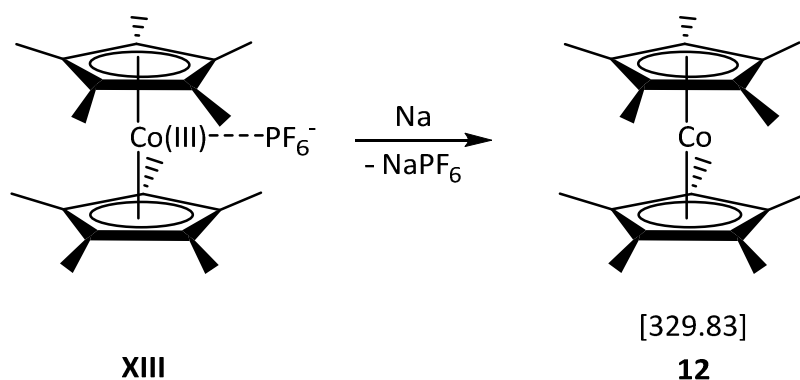


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Synthese von Decamethylcobaltocen (**12**).

Das Reduktionsmittel **12** wird im Folgenden für Versuchsdurchführungen benötigt, die über eine Ein-Elektronen-Reduktion stabile dreifachsubstituierte Zinn(III)-radikale erzeugen

3. Gang der Untersuchungen

sollen. Das nicht nukleophile Reduktionsmittel bietet den Vorteil keine nukleophilen Substitutionen einzugehen und somit keine weiteren Nebenprodukte zu erzeugen.

Natrium-Amalgam ist ein wichtiges Reduktionsmittel in der organischen und anorganischen Chemie. Natrium als starkes Reduktionsmittel ist hier notwendig, da **12** ebenfalls ein starkes Reduktionsmittel darstellt. Das mit Paraffinöl umgebene Natrium wird dabei mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet, bevor es zum Quecksilber gegeben werden kann. Quecksilber wird zum Herabsetzen der Reaktivität verwendet. Als Nebenprodukt entsteht Natriumhexafluorophosphat. **12** besitzt einen hohen Dampfdruck und wird anschließend über eine Vakuumsublimation von Verunreinigungen befreit. Da diese Verbindung eine paramagnetische Natur hat, kann diese nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

3.3 Darstellung von substituierten Ferrocenen

3.3.1 Monoiodferrocen (13)

Reine Ferrocenylhalogenide stellen besonders gute Ausgangsverbindungen für viele weitere Ferrocenderivate dar, unter anderem Biferrocenderivate, Lithiumverbindungen, Azid- und Acetylverbindungen oder Grignard-Reagenzien. Zudem können Ferrocenylhalogenide viele Kupplungsreaktionen eingehen wie bspw. die Ullman-, Grignard-, Stille-, Sonogashira- und Suzuki-Kupplung. Über Kupferhalogenide können die Halogene ebenfalls problemlos ausgetauscht werden.^[64] Die Lithium-Halogen-Austauschreaktion an halogenierten Metallocenen hat sich jedoch vor allem als sehr wertvolles synthetisches Tool zur Einführung vieler funktioneller Gruppen erwiesen, insbesondere für die Darstellung von Monolithiumferrocen (**15**).^[65] Als erste Ferrocenylhalogenide wurden Brom- und Iodferrocen im Jahre 1955 dargestellt.^[66] Mit den Jahren wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionswegen hinzugefügt. Die Synthesewege bzw. Intermediate waren jedoch meist toxisch (Organoquecksilberverbindungen) oder erzielten kleine Ausbeuten des Produktes.^[67] Meist wurde das kostengünstige Ferrocen als Ausgangsmaterial verwendet. Trotz immer wieder verfeinerter Reaktionswege waren die Ergebnisse in den Folgejahren nicht zufriedenstellend. Die Problematik lag vor allem an den Produktgemischen, die stets entstanden. Die nicht quantitativ ablaufenden Reaktionen bereiteten vor allem Schwierigkeiten in der Aufreinigung der Reaktionsgemische. Die Darstellung von Monoiodferrocen (**13**) erfolgte über die Lithiierung von Ferrocen mit etwa einem Äquivalent *tert*-Butyllithium in etherischer Lösung. Die anschließende Iodierung wurde mit elementarem Iod durchgeführt. Das Produkt **13** konnte meist nur in Gegenwart von etwa 40-80% Ferrocen und weiteren Nebenprodukten erhalten werden. Die Separation von Ferrocen, Monoferrocenylhalogenid und dem disubstituierten 1,1'-Ferrocenylhalogenid mittels konventioneller Methoden wie Chromatographie, Umkristallisation und Sublimation war nicht effektiv genug, da sich die Verbindungen in vielen Eigenschaften, wie der Polarität und Löslichkeit sehr stark ähneln. Hinsichtlich der aufwendigen Aufarbeitung der Ferrocenylhalogenide wurden diese meist *in situ* weiterverwendet. So untersuchten im Jahre 1995 *Guillaneux* und *Kagan*^[68] die Synthesewege zu monosubstituierten Ferrocenen ausführlich und variierten die Reaktionsbedingungen. Lösungsmittelgemische brachten

3. Gang der Untersuchungen

höhere Umsetzungsraten von dem Edukt Ferrocen mit sich und die zweifache Stoffmenge an *tert*-Butyllithium erzielte eine höhere Ausbeute an Monolithiumferrocen. Die nicht simple Reaktionsführung konnte jedoch nicht in der Art und Weise verändert werden, dass eine Entstehung von Nebenprodukten ausbleibt. So gingen *Guillaneux* und *Kagan* für die Darstellung von reinem Produkt **13** den Umweg über Tributylstannylferrocen (**XIV**) (Abbildung 3.28), da die destillative Isolierung des Tributylzinnferrocens in guten Ausbeuten von etwa 70 % erzielt werden kann.

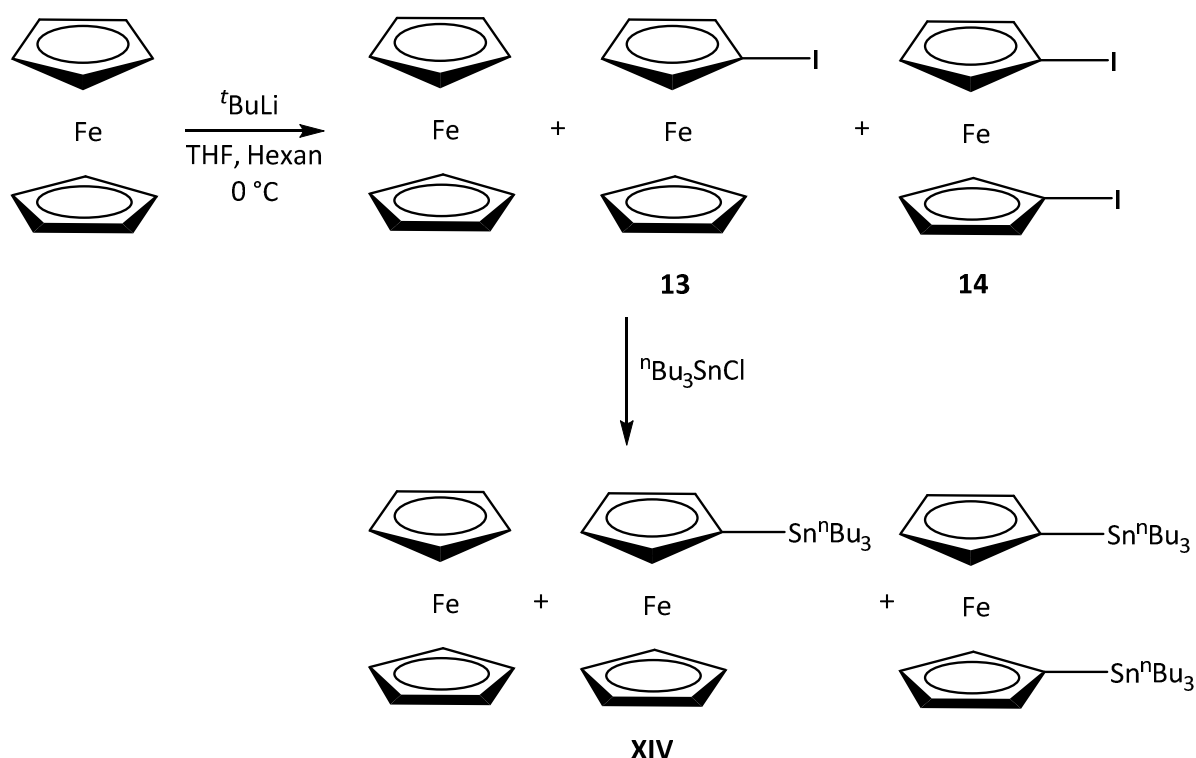


Abbildung 3.28: Schematische Darstellung der Synthese von Tributylstannylferrocen (**XIV**).

Über einen Austausch der Tributylzinngruppe mit elementarem Iod konnten sie letztlich reines Monoiodferrocen (**13**) erhalten (Abbildung 3.29).

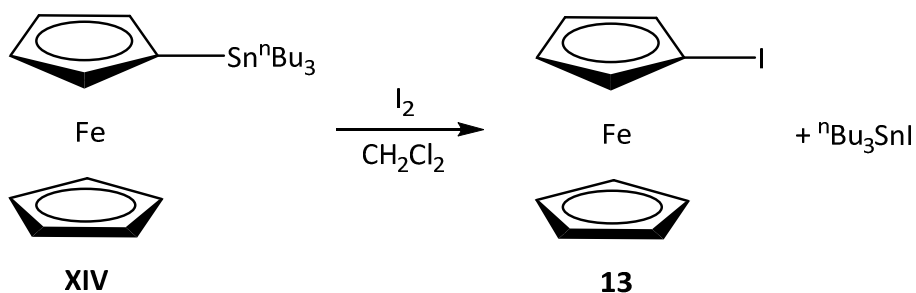


Abbildung 3.29: Schematische Darstellung der Synthese von **13** ausgehend von **XIV**.

3. Gang der Untersuchungen

Aufgrund der Toxizität von Organozinnverbindungen wurde 1996 die Darstellungsweise von monosubstituierten Ferrocenen von *Mueller-Westerhoff et al.*^[69] abermals untersucht und optimiert. Sie studierten alle möglichen Einflüsse, wie verschiedene Alkylierungsmittel, die Temperatur, die Wahl des Lösungsmittels, das Verhältnis der eingesetzten Edukte, die Art und Weise der Zugabe, die Konzentration und die Reaktionszeit bis sie einen optimierten Syntheseweg zur Darstellung von monosubstituierten Ferrocenen erhielten. Sie fanden heraus, dass sich *tert*-Butyllithium in THF bei tiefen Temperaturen (unterhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) am besten für diese Synthese eignet. Die langsame Zugabe von *t*-BuLi zu einer Lösung aus Ferrocen fördert zudem die Bildung von monosubstituiertem Ferrocen im Vergleich zum disubstituierten Ferrocen. Da die *t*-BuLi-Cluster in THF zunächst aufgebrochen werden müssen, kommt es bei zu schneller Zugabe zu lokalen Erwärmungen, die die Entstehung von Dilithiumferrocen fördern.^[69] Insgesamt verläuft die Reaktion bei niedrigen Temperaturen um die $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ besser. Die Reaktionszeiten müssen dementsprechend jedoch verlängert werden. Dennoch konnten keine Konditionen gefunden werden, die Ausbeuten von mehr als 75 % erlauben. So lithiierte *Mueller-Westerhoff et al.* Ferrocen mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi in Anwesenheit von KO^tBu . 0.1 Äquivalente an KO^tBu werden zur Aktivierung von *t*-BuLi benötigt. Da *t*-BuLi teilweise das Lösungsmittel angreift, wurde ein Überschuss von zwei Äquivalenten an *t*-BuLi eingesetzt. Für den Lithium-Halogen-Austausch wurden schließlich zwei Äquivalente an elementarem Iod eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung zu realisieren. So ist es *Mueller-Westerhoff et al.* gelungen **13** in Ausbeuten von über 90 % darzustellen (Abbildung 3.30).

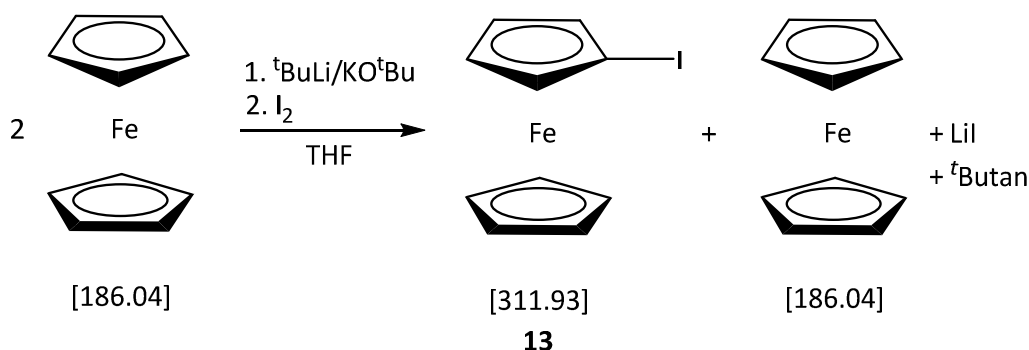


Abbildung 3.30: Schematische Darstellung der Synthese von Monoiodferrocen (**13**).

3. Gang der Untersuchungen

Die Lithiierung von Ferrocen mit der Superbase *tert*-Butyllithium/ KO^tBu und anschließender Bromierung brachte Monobromferrocen ebenfalls in einer Ausbeute von 95 % hervor. Weder Ferrocen noch höher bromierte Ferrocene konnten in den NMR-Spektren beobachtet werden.^[65] Ausgehend von Ferrocen schien dieser Syntheseweg für **13** sehr erfolgsversprechend.

So wurde Ferrocen an der Luft abgewogen und im leichten Vakuum getrocknet. Im direkten Anschluss wurde es in THF gelöst und mit KO^tBu versetzt. Eine größere Menge an Lösungsmittel ist hier von Vorteil, da gebildetes Lithiumferrocen eine schlechtere Löslichkeit in THF besitzt als Ferrocen. Fällt Lithiumferrocen aus, kann es Ferrocen mitreißen, welches dann nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung steht. Unter starker Kühlung wurde *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan langsam zu der Reaktionslösung getropft. Es wurde ebenfalls ein kleiner Überschuss an *tert*-Butyllithium (2.1 eq) verwendet, da dieses zunächst in einen Tropftrichter überkanüliert werden musste. Die Kühlung von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ verringert den Angriff von *tert*-Butyllithium am Lösungsmittel. Bei wärmeren Temperaturen kann eine Deprotonierung des THF in α -Position stattfinden und die Spaltung der Verbindung in ein Alken und ein Alkoholat verursachen. Nach Zugabe von elementarem Iod wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Anschließend wurde mit Wasser gequentscht, um noch vorhandene reaktive Spezies zu vernichten. Im Anschluss werden alle Lösungsmittel, darunter ist *tert*-Butan, *n*-Pentan aus der *t*-BuLi-Lösung und THF, im dynamischen Hochvakuum entfernt. Da THF mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, lassen sich die Lösungsmittelreste nur erschwert entfernen. Reste an THF können hingegen bei den nächsten Aufarbeitungsschritten vermehrt zu Ausbeuteverlusten führen. Beim Ausschütteln mit Diethylether könnte es zu Problemen bei der Phasentrennung kommen. Diethylether ist nur schlecht in Wasser löslich, THF löst sich hingegen vollständig in Wasser und mischt sich auch komplett mit Diethylether. So wurde ein stärkeres Vakuum für eine längere Zeit angelegt, um den Rückstand vollständig zu trocknen. Dabei war das destillierte Lösungsmittel leicht gelb färbt. Demnach wurde das leicht flüchtige Ferrocen in diesem Schritt bereits minimal entfernt.

Anschließend wurde der getrocknete Rückstand mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung versetzt und über Nacht rühren gelassen, um nicht umgesetztes Iod zu reduzieren. Im Anschluss wurde die wässrige Phase über mehrmaliges Ausschütteln in Diethylether

3. Gang der Untersuchungen

aufgenommen. Diethylether bietet den Vorteil, dass es minimal in Wasser löslich ist und so das Produkt in die organische Phase übergehen kann. Zudem lässt sich Diethylether aufgrund seines niedrigen Siedepunktes wieder leicht destillativ entfernen. Daraufhin wurde mit 5 %iger Ascorbinsäurelösung nachgewaschen, um vorhandene Ferroceniumverbindungen (Fe(III)-Cp_2 , $[\text{Fc}]^+$) wieder zu Eisen(II)-verbindungen zu reduzieren.

Werden letztlich die vereinten etherischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt, bleibt ein dunkelbraun-oranges, zähes Öl an Rohprodukt **13** zurück, das 5.1 % Ferrocen enthält.

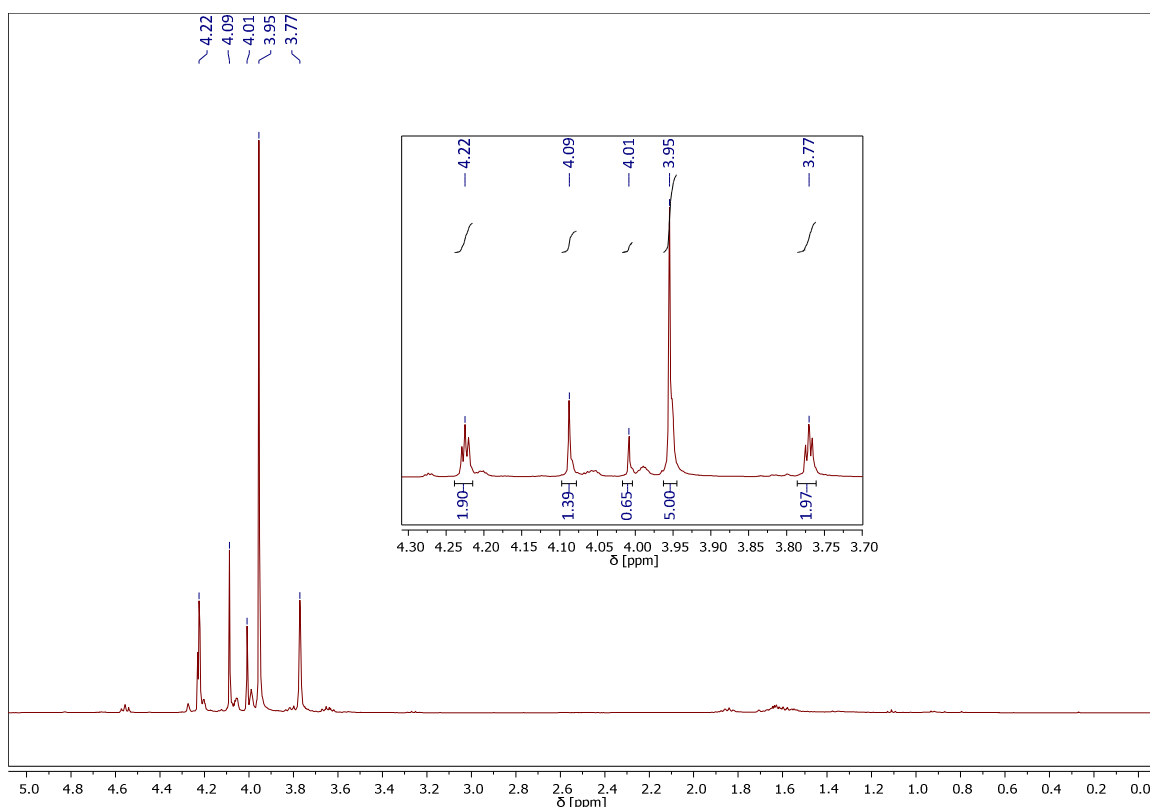


Abbildung 3.31: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes **13** in C_6D_6 .

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Rohproduktes zeigte neben der Resonanz des Produktes (3.77 ppm, 3.95 ppm, 4.22 ppm) und des Ferrocens (4.01 ppm) noch ein weiteres Signal einer unbekannten Verbindung (4.09 ppm) sowie weitere kleine Signale an Verunreinigungen (Abbildung 3.31).

Mit Hilfe der Methode von *Mueller-Westerhoff et al.*^[69] war die Umsetzung zu Monoiodferrocen erfolgreich. Der prozentuale Anteil an Ferrocen und weiteren Nebenprodukten blieb gering, sollte in der Folge jedoch möglichst vollständig entfernt

3. Gang der Untersuchungen

werden. Da sich ein Teil des Ferrocens bereits in den vorangegangenen Schritten mit der Destillation des Lösungsmittels entfernen ließ, wurde als erster Aufarbeitungsschritt die Sublimation in Erwägung gezogen. Leider blieb dieser Versuch erfolglos. Eine Umkristallisation brachte aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der Substanzen leider ebenfalls keinen Erfolg. Als dritte Methode der Wahl wurde daher die säulenchromatographische Aufreinigung getestet. Als stationäre Phase wurde neutrales Aluminiumoxid verwendet, das mit 3 % Wasser deaktiviert wurde. Da Kieselgel das Ferrocen und seine Derivate zu Ferroceniumverbindungen oxidieren würde, eignete sich dieses nicht als Säulenmaterial. So wurde das Rohprodukt der Verbindung **13** in wenig Chloroform (insges. etwa 15 mL) aufgenommen, auf die Säule aufgetragen und darauf folgend mit Petrolether (50-70 °C) als Laufmittel eluiert. Die farbigen Substanzen konnten rein über die Optik voneinander aufgetrennt werden. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung des Gemisches wurden etwa 1.5 L Lösungsmittel benötigt, die destilliert werden konnten und für die nächste Chromatographie zur Verfügung standen.

Es wurden fünf verschiedene Fraktionen erhalten, wobei die dritte Fraktion die höchste Reinheit an Produkt **13** zeigte. Wird diese Fraktion vom Lösungsmittel befreit, bleibt ein dunkelorange-braunes zähes Öl zurück, dass erst nach längerer Zeit in sehr feinen langen Nadeln kristallisiert.

In der ersten Fraktion wurden hauptsächlich Schliff fett und kleine Verunreinigungen heruntergewaschen. In der zweiten Fraktion eluierte bereits das hellgelbe Nebenprodukt Ferrocen und ein kleiner Anteil an Monoiodferrocen. Der größte Anteil an Ferrocen ist vor allem in der zweiten Fraktion von der Säule eluiert worden. Alle Verunreinigungen bis auf Ferrocen konnten in der dritten, orangenen Fraktion entfernt werden. So ist Ferrocen in der dritten Fraktion gegenüber dem Hauptprodukt zu 6.7 % enthalten. In der vierten Fraktion ist Ferrocen nur noch zu 0.4 % vorhanden, stattdessen liegt nun neben Monoiodferrocen zusätzlich Diiodferrocen zu etwa 12 %, bezogen auf **13**, vor. Die fünfte Fraktion weist zudem Biferrocen auf. Die Werte der NMR-spektroskopischen Analyse sind in **Kapitel 6.3** aufgeführt. Gegen Ende der Säulenchromatographie konnte eine gräuliche Bande auf der Säule beobachtet werden, die etwas bläulich schimmerte. Diese Färbung rührt von Ferroceniumkationen in organischen Lösungsmitteln her, die auf der Säule verblieben sind.

3. Gang der Untersuchungen

Mittels Säulenchromatographie konnte letzten Endes das Produkt **13** nicht vollständig rein dargestellt werden. Insgesamt konnte eine Ausbeute von 79 % an **13** erzielt werden, die Ferrocen als Nebenprodukt zu 6.7 % enthält. Dabei ist der prozentuale Anteil an Ferrocen im Vergleich zum Rohprodukt sogar ein wenig angestiegen. Eine saubere Trennung von Monoiodferrocen und Ferrocen könnte wahrscheinlich mit einer kleineren Menge an Rohprodukt erreicht werden. Das Auftragen einer geringeren Probenmenge auf die Säule sollte schneller verlaufen und eine gleichmäßige Verteilung der Substanz auf der Säule gewährleisten und dabei präzisere Banden bilden. Des Weiteren könnte eine bessere Auftrennung über den Einsatz einer längeren Säule mit einer größeren Menge an Säulenmaterial verwirklicht werden. Da keine längere Säule zur Verfügung stand und die Menge an Ferrocen bei den nachfolgenden Syntheseschritten stören könnte, musste nach einer weiteren Methode gesucht werden.

Im Jahre 2011 hat *Goeltz* und *Kubiak* eine einfache Methode zur Aufreinigung von großen Mengen an **13** vorgestellt. Sie machten sich das erhöhte Oxidationspotential von Monoiodferrocen im Vergleich zu Ferrocen zu nutze.^[70] Cyclovoltammetrische Messungen ergaben, dass Iodferrocen ein um 160 mV positiveres Oxidationspotential als Ferrocen hat.^[70] Wird das Rohprodukt in *n*-Pentan gelöst und anschließend mit einer wässrigen gesättigten Lösung an Eisen(III)-chlorid extrahiert, färbt sich die wässrige Phase dunkelgrün-blau. Eisen(III)-chlorid stellt ein mildes Oxidationsmittel dar und oxidiert Ferrocen zu Ferroceniumchlorid, welches dann in die wässrige Phase übergehen kann (Abbildung 3.32). Dieser Vorgang muss so oft wiederholt werden bis die wässrige Phase direkt nach dem Ausschütteln keine blaugrüne Färbung mehr erfährt.

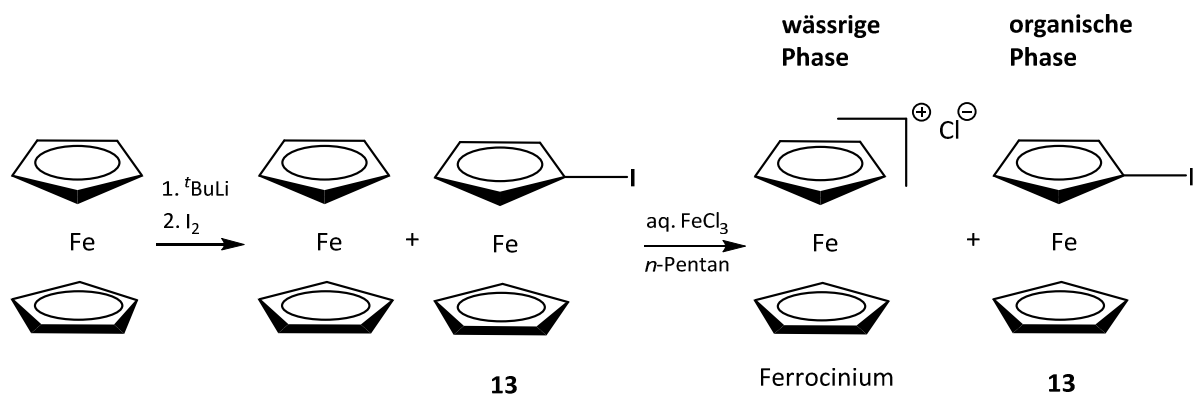


Abbildung 3.32: Synthese und oxidative Aufreinigung von Monoiodferrocen (**13**).

3. Gang der Untersuchungen

Die oxidative Aufarbeitung von **13** wurde nach der Vorschrift von *Goeltz* und *Kubiak* ausgeführt. Die organische Phase wurde acht Mal mit einer gesättigten Eisen(III)-chlorid-Lösung in 50 mL Portionen ausgeschüttelt, wobei sich vermehrt Feststoff in der wässrigen Phase absetzte und die Trennung der zwei Phasen vorweg erschwerte. Die wässrige Phase war direkt nach Zugabe der Eisenchlorid-Lösung dunkelgrün bis schwarzblau. Es wurde angenommen, dass die wässrige Phase heller werden muss. Dies wurde beim mehrmaligen Ausschütteln jedoch nicht beobachtet. Die wässrige Phase färbte sich stets tiefdunkelgrün und nach kurzer Zeit trat immerzu eine intensivere tiefblaue Färbung ein. Im Nachhinein stellte sich heraus, dass nur die Blaufärbung ein Zeichen für die Oxidation von Ferrocen ist. Der Blaustich konnte nach direkter Zugabe jedoch rein optisch nur schwer ausgemacht werden. So sollte eine NMR-spektroskopische Analyse der organischen Lösung nach jedem Ausschütteln erfolgen. Die erste NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte jedoch erst nachdem mehrmals mit einer konzentrierten Eisen(III)-Lösung extrahiert wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte letztlich beobachtet werden, dass kein Ferrocen mehr in der Probe vorhanden war, stattdessen lagen 15 % Diiodferrocen vor. Es sei darauf hingewiesen, dass sich Diiodferrocen **14** aus Monoiodferrocen (**13**) gebildet haben muss, da in der dritten Fraktion zuvor kein Diiodferrocen vorhanden war. Somit lag nun abermals ein Gemisch an Reaktionsprodukten vor, welches nicht weiter verwendet werden konnte.

Bei der Extraktion wurde demnach beobachtet, dass längeres Stehen des Lösungsmittelgemisches zwangsläufig zu einer Oxidation von **13** führt. Es kam immer wieder zu einer intensiven dunkelgrünen bis dunkelblauen Färbung der wässrigen Phase und zu einer vermehrten Bildung an Feststoff in der wässrigen Phase. Diese Anzeichen sprechen für die Oxidation von Monoiodferrocen zum Monoiodferrocenium-Kation. Die Oxidation bzw. der Ausbeuteverlust an Monoiodferrocen konnte mit Hilfe von NMR-Analysen bestätigt werden. In der Tat publizierte *Inkpen et al.*^[64] 2013, dass eine gesättigte Eisen(III)chlorid-Lösung, mit einem Standardpotential von 0.771 V, in der Lage ist Ferrocen und Monoiodferrocen vollständig zu oxidieren.

Die Reihenfolge der oxidativen Aufreinigung verläuft dabei von Ferrocen über monohalogenierte Ferrocene hin zu den dihalogenierten Ferrocenderivaten:

3. Gang der Untersuchungen

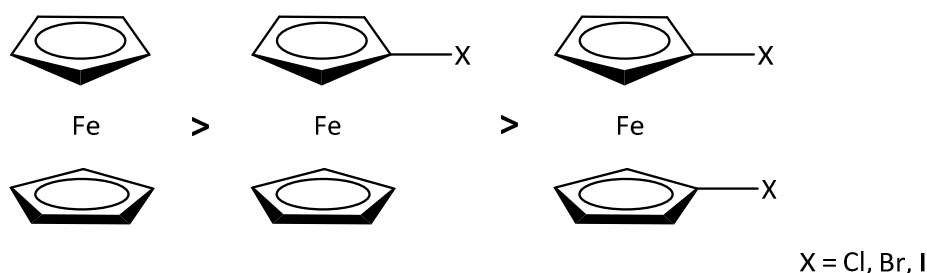


Abbildung 3.33: Abfolge der Oxidation von Ferrocen und seinen halogenierten Derivaten.

Iodierte Verbindungen werden dabei bevorzugt vor bromierten Verbindungen oxidiert. Dies ist mit dem steigenden Redoxpotential der Verbindungen vereinbar. In Tabelle 3.5 sind die Redoxpotentiale von mono- und disubstituierten Ferrocenylhalogeniden aufgeführt, die anhand von cyclovoltammetrischen Messungen aufgenommen wurden. Dabei zeigt jeder Komplex ein reversibles Verhalten der Ein-Elektronen-Übergänge.

Tabelle 3.5: Redoxpotentiale einiger Ferrocenylhalogenide; $E_{1/2}$ vs. $[\text{FcH}]^+ / [\text{FcH}]$.

Verbindung	$E_{1/2}$ (V)
FcI	0.16
FcBr	0.17
FcI₂	0.29
FcBr₂	0.32

Anhand der Tabelle wird ebenfalls ersichtlich, dass eine selektive Trennung der Produkte voneinander über die unterschiedlichen Redoxpotentiale möglich ist.

Inkpen konnte in seiner Publikation zeigen, dass die selektive Oxidation mit einer Konzentrations- und Volumenänderung der Eisen(III)-Lösung beeinflusst werden kann. So sollte nach der Literaturbeschreibung das zweiminütige Ausschütteln mit 200 mL einer 0.2 M Eisen(III)-Lösung ausreichen, um nur das gewünschte Ferrocen zu oxidieren. Er verzeichnete dennoch meist einen Ausbeuteverlust von etwa 53 % an Produkt **13**.

Der zweite Aufarbeitungsversuch von **13** wurde demnach mit einer 0.2 M Eisen(III)-chlorid-Lösung durchgeführt. 6.6 g an **13** wurden in 50 mL *n*-Pentan gelöst und mit 100 mL der wässrigen Lösung 2 Minuten lang ausgeschüttelt. Eine grün-blaue Färbung der wässrigen Phase trat ein, was auf das Entfernen von Ferroceniumchlorid ($[\text{FcH}]\text{Cl}$) zurückzuführen ist. Da der Punkt, an dem Ferrocen vollständig oxidiert ist, nicht eindeutig zu sehen ist, wurde abermals eine NMR-spektroskopische Messung durchgeführt. Die Charakterisierung zeigte

3. Gang der Untersuchungen

noch vorhandenes Ferrocen. Beim zweiten Extrahieren mit weiteren 100 mL der Eisen(III)-Lösung trat bereits eine dunkelgrüne Färbung ein unter Bildung von kleinen Mengen an Feststoff. Ein Indiz für die Oxidation von **13**. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der organischen Phase bestätigte die bloße Anwesenheit von **13**. So wurde die organische Phase nach der Extraktion noch einmal mit Wasser nachgewaschen, bis die wässrige Phase farblos blieb. Somit wird gewährleistet, dass keine Ferrocenium-Kationen in der organischen Phase verbleiben. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein dunkelorangeter kristalliner Feststoff zurück, der an Luft handhabbar ist. Hier fiel besonders die direkte Kristallisation des Produktes auf, die auf den geringen Anteil an Ferrocen zurückzuführen ist. 4.85 g an reinem Monoiodferrocen (**13**) konnten gewonnen werden. Der Ausbeuteverlust von circa 26.5 % ist dennoch relativ groß. Das auskristallisierte Produkt **13**, welches einen niedrigen Schmelzpunkt von 42-45 °C hat, ist für unbegrenzte Zeit bei Raumtemperatur an der Luft lagerbar.^[71]

Um den Ausbeuteverlust zu minimieren kann die wässrige Phase noch einmal mit *n*-Pentan gegengewaschen werden. Dieser Aufwand lohnt sich jedoch kaum. Für die künftigen Aufarbeitungen mittels oxidativer Extraktion kann folgende Richtlinie festgelegt werden:

7 g Rohprodukt (Verhältnis von FcH/FcI von 1:20) können problemlos mit 100 mL einer 0.2 M Eisen(III)-Lösung extrahiert werden. Weitere Waschgänge sollten mit kleineren Portionen um die 20 mL an wässriger Lösung getätigt werden und mittels NMR-Kontrolle beobachtet werden.

Im Gegensatz zur Aufreinigung von **14** kann **13** vor der Extraktion mittels Säulenchromatographie von kleinen Verunreinigungen befreit werden. In **Kapitel 3.3.2** wird dies näher erläutert.

In Abbildung 3.34 ist ein Ausschnitt eines ¹H-NMR-Spektrums von Verbindung **13** in C₆D₆ zu sehen, welches mit einer Eisen(III)-chlorid-Lösung extrahiert wurde. Bei 3.75 ppm ist ein Pseudotriplett mit einer Kopplung von 3.5 Hz zu erkennen, welches symmetriebedingt die zwei β-Protonen darstellt. Das Pseudotriplett bei 4.22 ppm zeigt ebenfalls mit einer Kopplung von 3.5 Hz die beiden α-Protonen der Verbindung **13**. Bei 3.95 ppm ist aufgrund der Äquivalenz der Protonen ein Singulett zu beobachten, welches die fünf Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes darstellt. Im ¹³C-NMR-Spektrum (**Kapitel 6.1**) sind die beiden α-Kohlenstoffatome bei 74.8 ppm und die β-C-Atome bei 69.1 ppm zu beobachten. Die fünf Kohlenstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienylringes treten

3. Gang der Untersuchungen

bei 71.3 ppm auf. Das Signal des ipso-C-Atoms liegt rund etwa 30 ppm zu höherem Feld verschoben und zeigt eine relativ schwache Intensität, was wiederum eine Folge der unterschiedlichen Kernspin-Relaxation quartärer C-Atome ist. Des Weiteren ist die Unwirksamkeit des Kern-Overhauser-Effektes für *ipso*-C-Atome beim ^1H -breitbandentkoppelten Spektrum dafür verantwortlich.

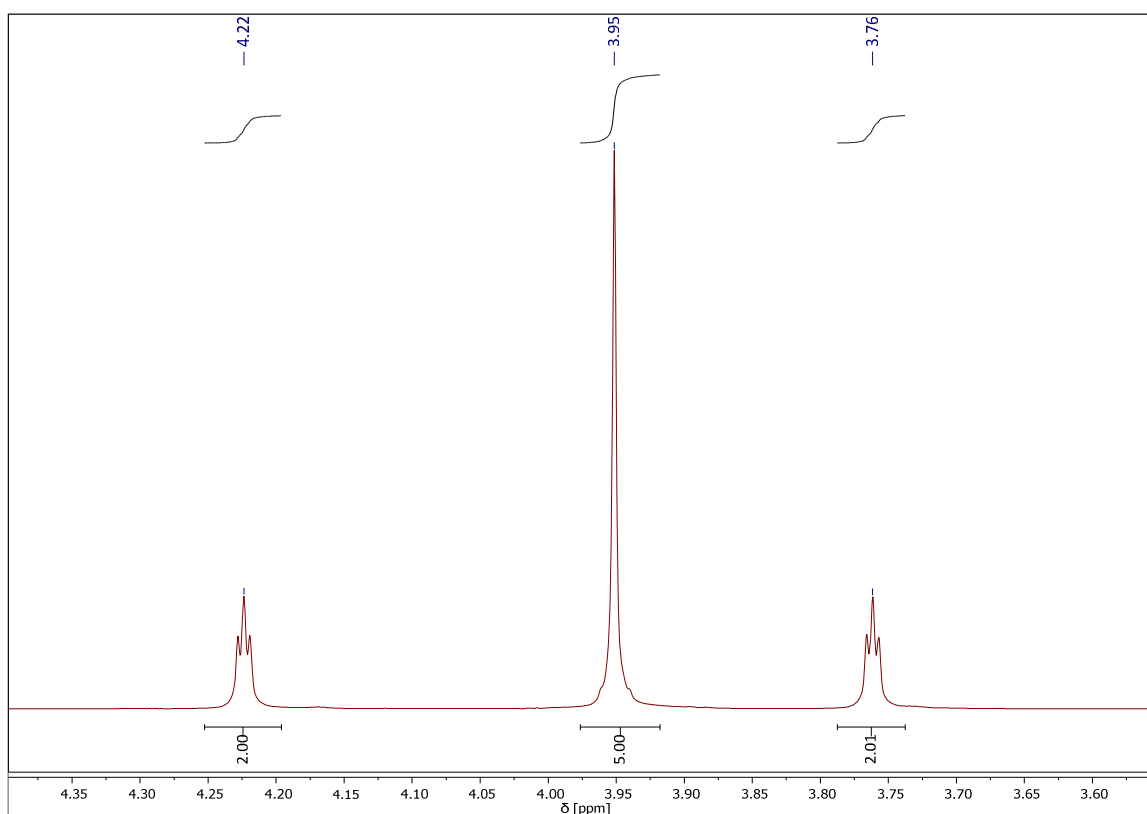


Abbildung 3.34: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der reinen Verbindung 13 in C_6D_6 .

Zur eindeutigen Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome wurde ein zweidimensionales ^1H - ^{13}C -HSQC gemessen (Abbildung 3.35).

3. Gang der Untersuchungen

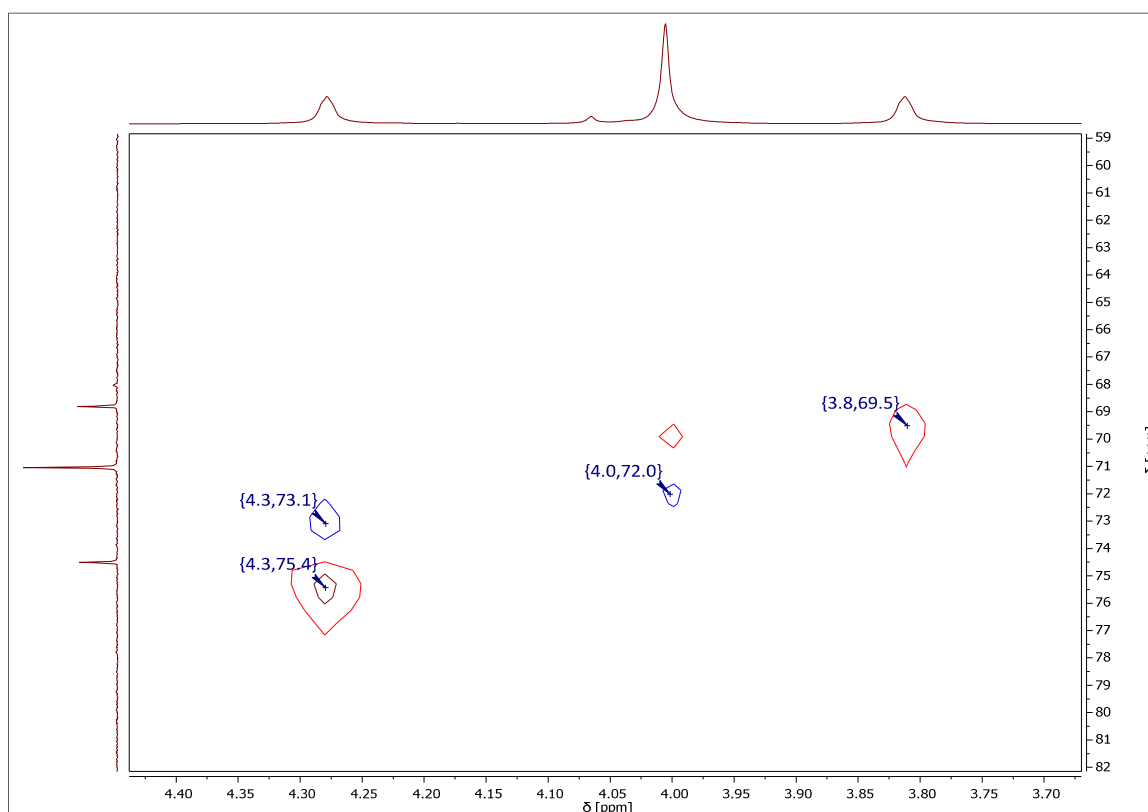


Abbildung 3.35: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C –HSQC-NMR-Spektrum der reinen Verbindung **13** in C_6D_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8 sind die Resonanzen des Cyclopentadienylringes mit dem Signal der zwei β -Protonen überlagert und ergeben ein Signal bei 4.16 ppm. Die zwei α -Protonen zeigen ein Pseudotriplett bei 4.40 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind wiederum zwei Signale für die α -C- (75.4 ppm) und die β -C-Atome (69.7 ppm) zu erkennen und ein Signal für den unsubstituierten Cp-Ring bei 71.8 ppm. Das quartäre C-Atom ist in dem Spektrum nicht sichtbar (**Kapitel 6.1**).

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich Verbindung **13** über die obige Versuchsdurchführung mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung ausschließlich mit Ferrocen als Nebenprodukt darstellen lässt. Über die wässrige Aufarbeitung des Produktes mit einer Eisen(III)-chlorid-Lösung kann der Anteil an Ferrocen zudem vollständig entfernt werden. Sowohl die Konzentration, als auch die Quantität der Eisen(III)-chlorid-Lösung sind entscheidend für die Reinheit und die Ausbeute an **13**. Ein großer Vorteil dieser Reaktionsdurchführung ist die Möglichkeit das Produkt Monoiodferrocen fast selektiv in größeren Maßstäben ohne hochtoxische Intermediate darzustellen. Ein Nachteil dieser Methode ist die erschwerte Handhabung aufgrund der

3. Gang der Untersuchungen

großen Säulen und der aufwendigen Aufarbeitung. Der enorme Ausbeuteverlust, der entstandene Arbeitsaufwand und der angefallene Abfall an Chemikalien waren so enorm, dass die nachfolgenden oxidativen Additionen teils mit dem leicht an Ferrocen verunreinigtem Monoiodferrocen durchgeführt wurden.

Das in sehr langen, feinen orange-gelben Nadeln auskristallisierte Produkt konnte röntgenkristallographisch vermessen werden. Die erhaltenen Kristalle aus *n*-Pentan wurden bereits 2009 von *Romanov et al.*^[72] in der Datenbank CDS aufgelistet. Folgende Tabelle zeigt die aus der Kristallstrukturanalyse gewonnenen Gitterparameter (Tabelle 3.6). Die Strukturdaten sind mit denen von *Romanov et al.* vergleichbar. **13** ist in der Lage in verschiedenen Kristallmodifikationen, als trikliner und monokliner Polymorph, aufzutreten. Das triklone Polymorph bildet in der Raumgruppe $P\bar{1}$ Zick-Zack-Tetramere aus und das monokline Polymorph (Raumgruppe: *Pc*) Zick-Zack-Ketten (Abbildung 3.36). Beide Polymorphe enthalten zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle (A und B). Dabei herrschen unterschiedliche nichtbindende I...I Kontakte und C-H...I Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Orientierung der Cp-Ringe zueinander ist dabei stets nahezu ekliptisch. Des Weiteren wertete *Romanov* Kristallenergien aus, betrachtete die Dichten und Elementarzellvolumina der Polymorphe und kam zu dem Entschluss, dass das nicht zentrosymmetrische monokline Polymorph **13** stabiler ist, als die triklone Variante.

Tabelle 3.6: Gitterparameter von Monoiodferrocen (13).

Summenformel	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})]$
Molekulargewicht	311.93 g/mol
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Pc</i>
Metrik	$a = 6.30 \text{ \AA}; \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 9.74 \text{ \AA}; \quad \beta = 93.36^\circ$ $c = 15.17 \text{ \AA}; \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$931 \text{ \AA}^3$

3. Gang der Untersuchungen

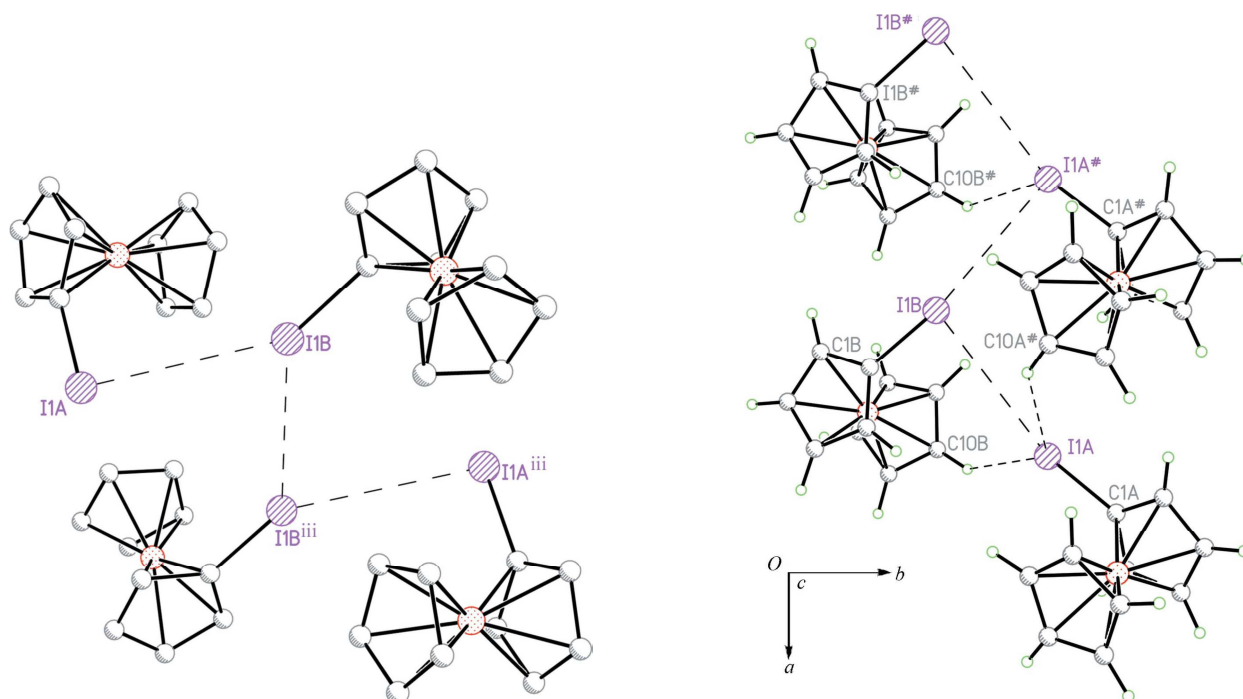


Abbildung 3.36: Monoiodferrocen (**13**) als triklinisches Zick-Zack-Tetramer (links) und als monokline Zick-Zack-Kette (rechts). Gestrichelte Linien weisen auf I...I und C-H...I Wechselwirkungen hin.^[72]

3.3.2 1,1'-Diiodferrocen (**14**)

Im Jahr 1967 wurde das erste Mal über das heteroannulare Diiodferrocen berichtet.^[73] Für die Darstellung des 1,1'-Diiodferrocens (**14**) erfolgt zunächst die in situ Synthese von 1,1'-Dilithiumferrocen. Die direkte Dimetallierung des Ferrocens mit *n*-BuLi zu Dilithiumferrocen bringt in Gegenwart von TMEDA hohe Ausbeuten mit sich. TMEDA bildet stabile Komplexe mit *n*-BuLi aus und steigert die Reaktivität des Alkylierungsmittels. Es wird vermutet, dass TMEDA die leeren 2p-Orbitale des Lithiumkations koordiniert, so dass eine starke Polarisierung der C-Li-Bindung erreicht wird. Die Butylgruppe stellt so in Anwesenheit von TMEDA ein beträchtlich stärkeres Nukleophil dar und die Verbindung zeigt eine verbesserte Fähigkeit zur Metallierung. Es folgt jeweils eine selektive Mono-Deprotonierung der beiden Cyclopentadienylringe. Dabei sind knapp über zwei Äquivalente an *n*-BuLi-TMEDA-Komplex in Bezug auf Ferrocen nötig, um die höchsten Ausbeuten zu erzielen. *n*-BuLi wird zunächst in *n*-Hexan mit TMEDA vorgelegt und erst darauf mit Ferrocen versetzt.

3. Gang der Untersuchungen

Erstaunlicherweise zeigt die Reaktion in *n*-Hexan deutlich bessere Ergebnisse, als dessen Synthese in Diethylether, obwohl letzteres üblicherweise bei Lithierungsreaktionen als Lösungsmittel der Wahl fungiert.^[73]

Die Synthese der Verbindung **14** wird nach der leicht veränderten Literaturvorschrift von *Inkpen*^[64] durchgeführt. Zunächst wird Ferrocen in *n*-Hexan mit etwa der doppelten Stoffmenge an TMEDA vorgelegt. Anschließend werden unter Kühlung 2.2 Äquivalente an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied zur Darstellung von Monoiodferrocen (**13**). Zunächst dient TMEDA als Hilfsbase für das *n*-BuLi. Im weiteren Verlauf wird TMEDA das 1,1'-Dilithiumferrocen stabilisieren.^[74] Gegenüber der Synthese von **13** wurde *n*-BuLi, statt *t*-BuLi innerhalb kürzester Zeit bei einer Temperatur von 0 °C zugetropft. Im Allgemeinen fördern höhere Temperaturen die Bildung von disubstituierten Ferrocenen. Bei einer mäßigen Kühlung und schneller Zugabe kann es daher vermehrt zu lokalen Erwärmungen kommen, die so die Bildung von dilithiierten Ferrocenen fördern. Die mäßige Kühlung muss dennoch gewählt werden, damit *t*-BuLi nicht bevorzugt mit dem Lösungsmittel unter einer Etherspaltung reagiert.^[69]

Nachdem auf Raumtemperatur erwärmt wurde und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt wurde, konnte die Reaktionslösung an 1,1'-Dilithiumferrocen-TMEDA für die Zugabe von 2.2 Äquivalenten an elementarem Iod auf –78 °C gekühlt werden (Abbildung 3.37).

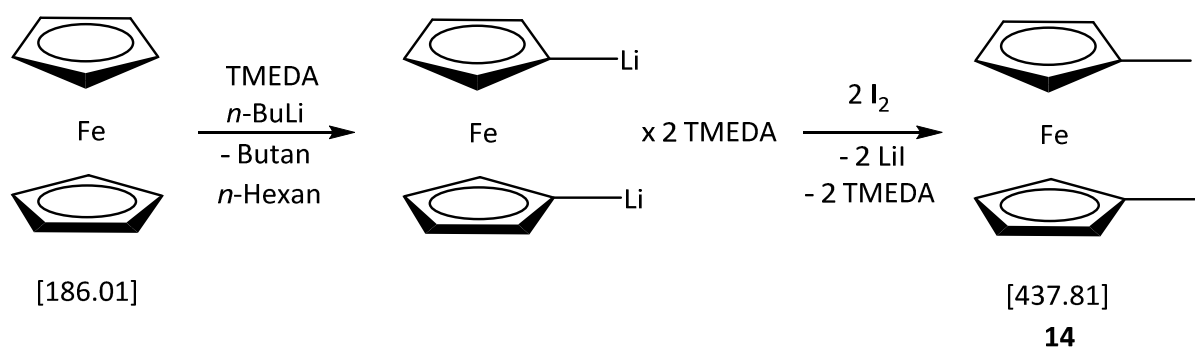


Abbildung 3.37: Schematische Darstellung der Synthese von Diiodferrocen **14**.

Anschließend wird auf 0 °C erwärmen gelassen und mit Wasser gequencht. Daraufhin wird die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein dunkelbraun-rotes Öl als Rohprodukt in einer Ausbeute von 70% erhalten. Ein ¹H-NMR von dem Rohprodukt zeigt ein Verhältnis von **14** zu **13** von 1 : 1.4 auf. Der Anteil an Ferrocen liegt, wie bei der Synthese von **13**, bei etwa 5 %.

3. Gang der Untersuchungen

Zudem zeigen sich auch hier vermehrt Resonanzen, die weitere Nebenprodukte erkennen lassen (Abbildung 3.38).

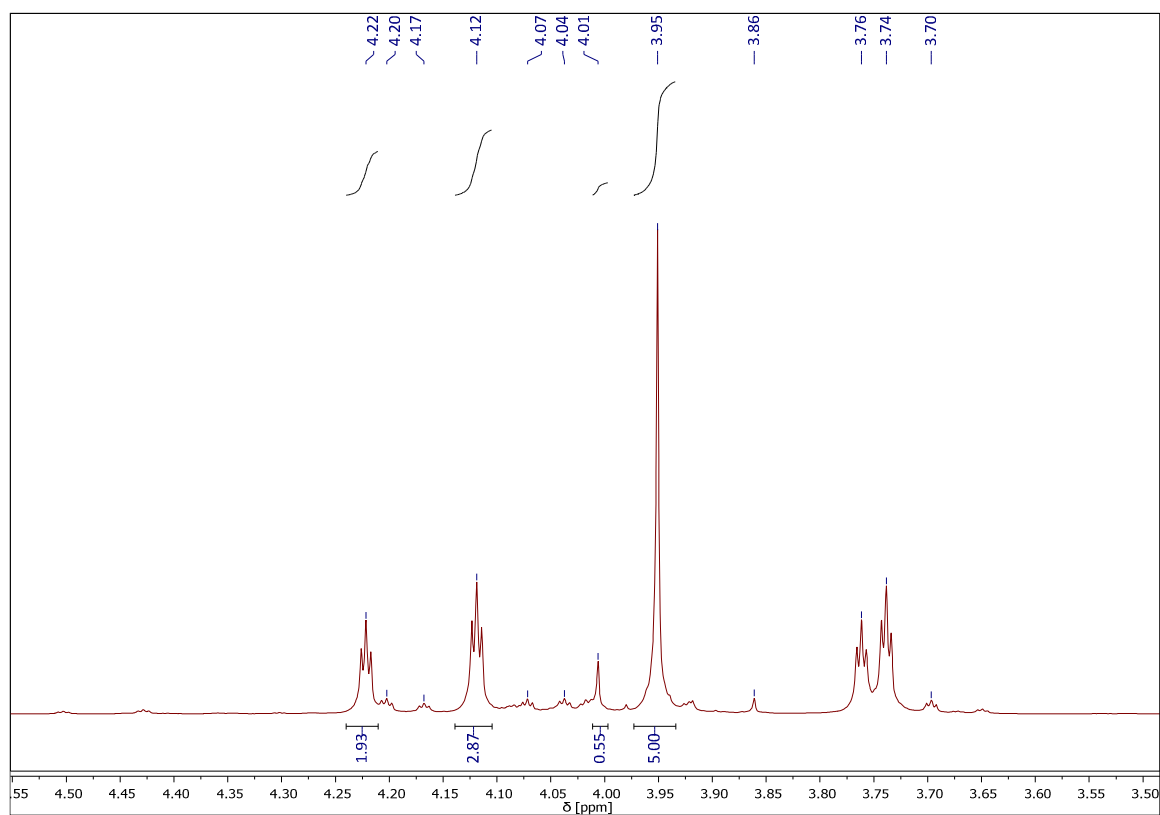


Abbildung 3.38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes von **14** in C_6D_6 .

Mittels Säulenchromatographie ließ sich Monoiodferrocen (**13**), wenn auch unter Ausbeuteverlust, rein darstellen. Diiodferrocen **14** hingegen wird bei dieser Chromatographie mit den letzten Fraktionen eluiert und konnte bei der Aufreinigung von Monoiodferrocen nicht in Abwesenheit von **13** gewonnen werden. Deshalb wurde auf diese Methode gänzlich verzichtet. Stattdessen erfolgte direkt die oxidative Aufreinigung mittels einer wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung (Abbildung 3.39).

3. Gang der Untersuchungen

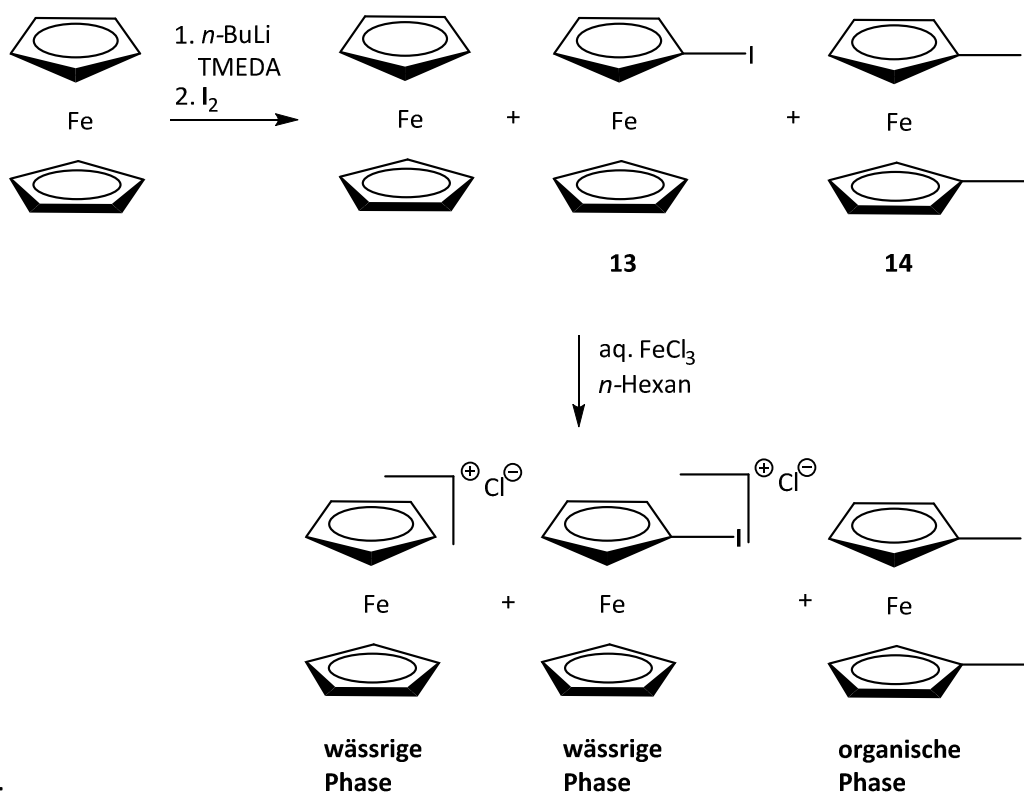


Abbildung 3.39: Synthese und oxidative Aufreinigung von Diiodferrocen **14** mittels einer Eisen(III)-Lösung.

Aufgrund des höheren Oxidationspotentials von **13** (Tabelle 3.5) muss bei der Aufreinigung von **14** eine höhere Konzentration der Eisen(III)-Lösung gewählt werden. Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan aufgenommen und mit einer wässrigen 0.5 M Eisen(III)-chlorid-Lösung extrahiert. Es wird in 60 mL Portionen ausgeschüttelt und das Ergebnis nach jeder Extraktion NMR-spektroskopisch analysiert. Bei der Extraktion färbt sich die wässrige Phase tief dunkelgrün-blau. Zunächst wird Ferrocen oxidiert. Bei der zweiten Extraktion fällt bereits auf, dass sich Unmengen an Feststoff bilden. Hier wird bereits Verbindung **13** oxidiert. Die Menge an Feststoff ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass vorwiegend **13** im Rohprodukt vorhanden ist. Der Feststoff wird in der wässrigen Phase gehalten, soweit es möglich ist, denn dieser erschwert zunehmend die Phasentrennung. Ferner zeigte eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Feststoffes jedoch eine bereits eingetretene Oxidation von **14**. Nach 5 maligen Extrahieren liegt das Verhältnis von **14** zu **13** erst bei 1.1 : 1. Das bedeutet einen prozentualen Anteil des Monoiodferrocens von 47.6 %. Nach 11 maligen Ausschütteln kann bereits ein Verhältnis von **14** zu **13** von 4.75 : 1 verzeichnet werden. Das sind 17 % Monoiodferrocen. Nach 14 maligen Ausschütteln und 800 mL

3. Gang der Untersuchungen

eingesetzter Eisen(III)-Lösung sind nur kleine Mengen an **13** zu erkennen, genauer gesagt besteht ein Verhältnis von **14** zu **13** von 30 : 1. Da zu diesem Zeitpunkt zunehmend das Produkt **14** oxidiert wird, wird an diesem Punkt die Extraktion abgebrochen, um weitere Ausbeuteverluste zu vermeiden. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und unter leichtem Vakuum über einen G4-Schutzgasfilter vom unlöslichen Rückstand getrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Es bleibt ein zähes, tief dunkelbraunes Öl an **14** zurück, dass frei von Ferrocen ist und circa 3.2 % Verbindung **13** enthält. Produkt **14** ist eine luftstabile Verbindung, welche laut NMR-spektroskopischen Auswertungen über Jahre ohne Bedenken gelagert werden kann.

Ein kleiner Anteil an 1,1'-Diiodferrocen kristallisiert bei Raumtemperatur erst nach einigen Monaten in sehr kleinen, feinen Nadeln aus. Vorhandene Verunreinigungen könnten die vollständige Kristallisation stören. Insofern könnte nachfolgend eine säulenchromatographische Aufreinigung von **14** in Erwägung gezogen werden. Die laut Literatur durchgeführte Säulenchromatographie brachte jedoch nur Ausbeuten von 19 % hervor. In Tabelle 3.7 sind die Verhältnisse der mono- und disubstituierten Ferroceniodide zueinander aufgeführt, unter Berücksichtigung der durchgeführten Extraktionen.

Tabelle 3.7: Extraktion des Rohproduktes 14 mit einer 0.5 M Eisen(III)-chlorid-Lösung (je 60 mL).

Extraktion-Anzahl	Verhältnis FcI_2 : FcI	Anteil an FcI und Fc (in %)
0	1 : 1.4	58; 5
5	1 : 0.91	47.6; 0
11	1 : 0.2	17; 0
14	1 : 0.03	3.2; 0

Die NMR-Spektren weisen die erwarteten Signale auf. Im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 (Abbildung 3.40) sind zwei Pseudotriplets zu erkennen. Die Resonanz bei 3.74 ppm ist den β -Protonen, die Resonanz bei 4.12 ppm den α -Protonen zuzuordnen. Im Ferrocen liegen die $^1J_{\text{H-C}}$ -Kopplungen bei 175 Hz. Somit liegen die $^1J_{\text{H-C}}$ -Kopplungen des Ferrocenylrestes der Verbindung **14** mit 182.4 Hz im erwarteten Bereich.

3. Gang der Untersuchungen

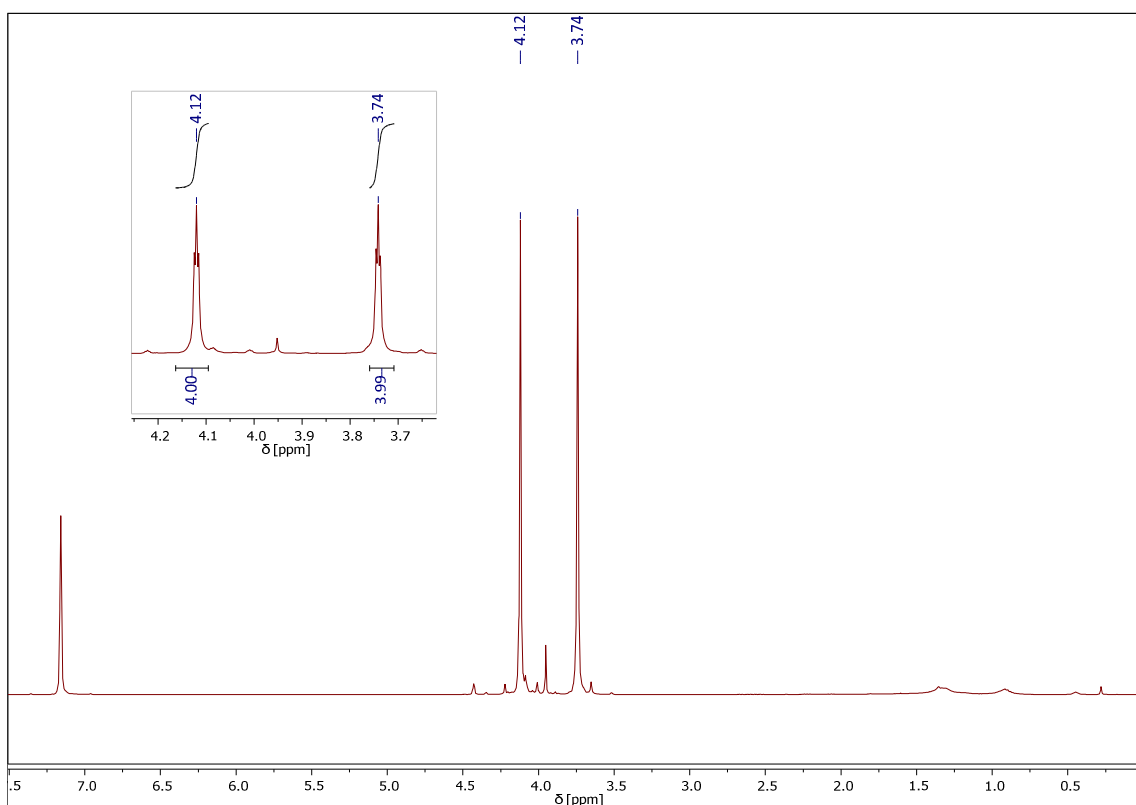


Abbildung 3.40: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6 .

Im ^{13}C -NMR ist die Resonanz des quartären C-Atoms bei 40.7 ppm zu erkennen. Das Signal der β -C-Atome ist bei 72.4 ppm und das Signal der α -C-Atome bei 77.9 ppm zu finden. Die Resonanzen gemessen in THF-d_8 liegen im Vergleich zu C_6D_6 zu tieferem Feld verschoben. Die genauen Werte der Resonanzen, gemessen in THF-d_8 , sind im Experimentellen Teil (**Kapitel 5**) aufgeführt. Die NMR-Spektren können dem **Anhang 6.1** entnommen werden.

3.3.3 Monolithiumferrocen (15)

In der Ferrocenchemie gehören monometallierte Ferrocene, so wie auch Ferrocenylhalogenide womöglich zu den am meisten nützlichen Synthons.^[71] Mono- und Dilithiumferrocene sind wertvolle Ausgangssubstanzen zur Darstellung von vielen weiteren mono- und disubstituierten Ferrocenderivaten. Heut zu Tage gibt es eine Vielzahl an Publikationen, die unterschiedlichste Routen zur Darstellung von Monolithiumferrocen (**15**)

3. Gang der Untersuchungen

vorstellen. Im Folgenden wird näher auf die Metallierung von unsubstituierten und substituierten Ferrocenen eingegangen.

Monolithiumferrocen wurde erstmals 1954 über die Umsetzung von Ferrocen mit Alkylolithium erhalten.^[75] Die Darstellung erfolgte meist in Diethylether oder THF über die Abstraktion eines Protons von Ferrocen mit *n*-BuLi als Alkylolithium-Verbindung. Die direkte Metallierung von Ferrocen mit *n*-BuLi brachte jedoch einen großen Nachteil mit sich. Die vollständige Metallierung umfasst eine gewisse Reaktionszeit, in der sich meist das bereits entstandene Produkt zersetzt. Neben Verbindung **15** ist daher meist ein großer Anteil an Ferrocen in der Probe enthalten. Zudem ist Dilithiumferrocen stets vorhanden. Bei einer Gesamtausbeute von 35 %, konnte der Anteil an monosubstituiertem Lithiumferrocen mit 70 % und der Anteil an disubstituiertem Lithiumferrocen mit 30 % verzeichnet werden. Erst nahezu 10 Jahre später konnte *Goldberg et al.*^[76] zeigen, dass **15** auch in Abwesenheit von Dilithiumferrocen zugänglich ist. Bei einer Reaktionszeit von 5-6 Stunden bei Raumtemperatur erzielte er allerdings nur geringe Ausbeuten an Monolithiumferrocen von 25-30 %. Zudem konnte er keine Isolierung des Produktes erreichen. So wurde Lithiumferrocen in der Lösung weiter zur Synthese gebracht, was die korrekte Stoffmengenberechnung für Folgereaktionen erschwerte.^[77] Die direkte Metallierung von Ferrocen war ineffizient und wurde in den Folgejahren zunehmend über indirekte Routen realisiert. Neben der direkten Methode war die Synthese von Monolithiumferrocen ausgehend von Quecksilberferrocenylhalogenid mit *n*-BuLi in Diethylether üblich. Ausbeuten an **15** erreichten um die 65 %. Neben den toxischen Alkylquecksilberverbindungen kam es jedoch auch zur Bildung von alkylierten Ferrocenen und Quecksilberderivaten des Ferrocens.^[67,78] Zudem reduzierten die vielen unerwünschten Nebenprodukte die Ausbeute signifikant. Aufgrund der Toxizität musste letztlich eine Alternative gefunden werden.

So kamen *Hedberg* und *Rosenberg*^[79] im Jahr 1969 dazu stöchiometrische Mengen an Ferrocenylhalogeniden (Halogen = I, Br) mit Alkylolithiumverbindungen umzusetzen, um in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion Monolithiumferrocen darzustellen. Sie verwendeten meist *n*-BuLi, da Isobuten als Nebenprodukt von *t*-BuLi auftreten kann. Ferrocenylchloride eignen sich nicht, da sie neben den üblichen Nebenprodukten zusätzlich *n*-Butylferrocen und Biferrocene als Produkte aufweisen.^[80] Die Synthese der donorfreien Verbindung **15** wurde in Diethylether bei tiefen Temperaturen von -70 °C durchgeführt. Die

3. Gang der Untersuchungen

höchsten Ausbeuten an Monolithiumferrocen konnten über die Umsetzung aus Ferrocenylbromid erreicht werden. (I = 84 %; Br = 89 %).^[77,79] Dilithiumferrocen trat dabei nicht als Nebenprodukt auf. Dennoch war Verbindung **15** nur in Anwesenheit von Nebenprodukten vorzufinden. Die Isolierung des Produktes wurde dadurch abermals beträchtlich erschwert. Umsetzungen in THF senkten die Ausbeuten enorm, da sich Monolithiumferrocen bei langen Reaktionszeiten in THF und Temperaturen oberhalb von -40 °C zum größten Teil zu Ferrocen zersetzte.^[68] Zudem mussten aufgrund der in situ Darstellung von **15** weitere Umsetzungen zeitig erfolgen. Ferner bedarf diese Syntheseroute einer vorherigen Synthese von Monoiodferrocen (**13**). Die unter **Kapitel 3.3.1** beschriebene Synthese erfordert überdies eine zeitaufwendige säulenchromatographische Aufreinigung und die Extraktion mit einer wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung.

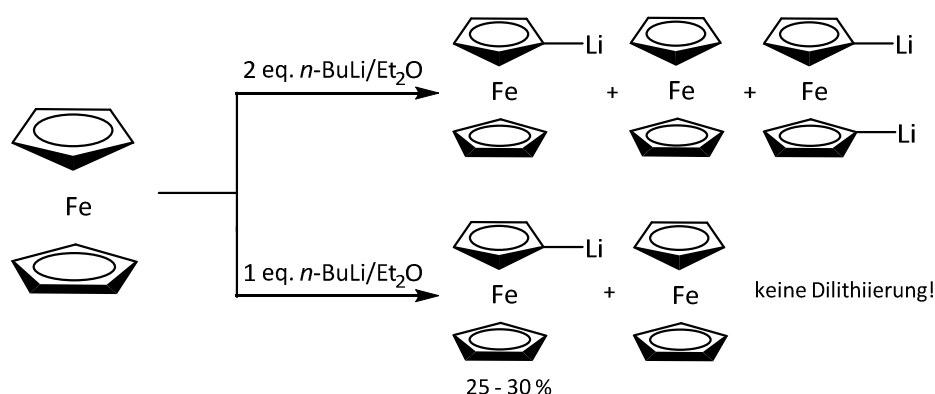
Um die Zersetzung von **15** zu minimieren, wurden ebenfalls Reaktionen mit TMEDA durchgeführt. TMEDA stabilisiert zwar das Produkt **15**, fördert jedoch die Bildung von Dilithiumferrocen. Des Weiteren koordiniert TMEDA sehr stark und könnte demnach in Folgereaktionen stören.^[77]

Umsetzungen von Ferrocen mit elementarem Lithium wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben. Eine Darstellung des Produktes **15** konnte dabei leider nicht realisiert werden.^[42,81] Reaktionsdurchführungen von elementarem Lithium mit Monoiodferrocen könnten in einer Wurtz-Reaktion vermehrt zum Nebenprodukt Biferrocen führen.

Die selektive Monofunktionalisierung von Ferrocen zur Darstellung der reinen Verbindung **15** in hohen Ausbeuten stellte viele Jahre eine große Hürde dar. Die nachfolgende Abbildung 3.41 zeigt eine kurze Zusammenfassung unterschiedlicher Methoden zur Darstellung von Monolithiumferrocen.

3. Gang der Untersuchungen

1) direkte Metallierung:



2) indirekte Metallierung:

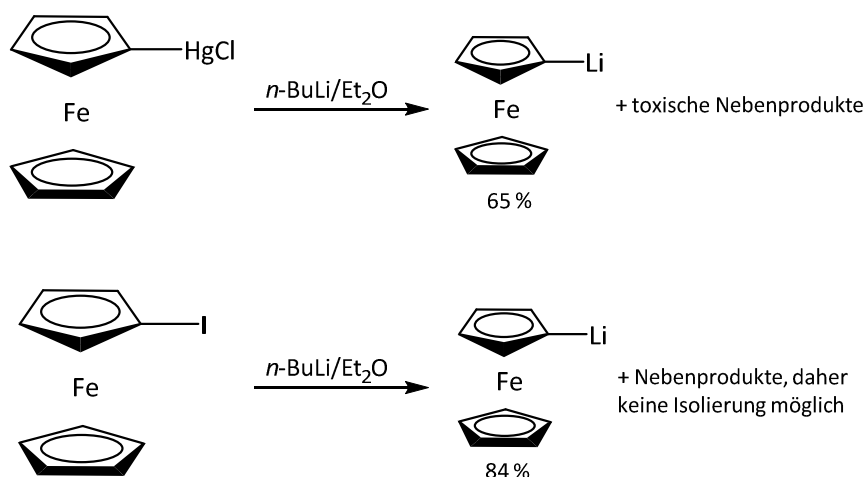


Abbildung 3.41: Mögliche Darstellungsmethoden von Monolithiumferrocen (**15**).

Im Jahr 1995 publizierten *Guillaneux* und *Kagan*^[68] eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von Monolithiumferrocen. Die direkte Lithiierung von Ferrocen mit Alkylolithium war bereits weit erforscht und wurde stets verfeinert. Dennoch konnte in den letzten Jahren keine Vorschrift zur Darstellung der reinen Verbindung **15** in hohen Ausbeuten gefunden werden. Die Synthese von *Guillaneux* und *Kagan* beinhaltete den Umweg über das toxische Tributylzinnferrocen (Abbildung 3.28). Dieses konnte in 70 %iger Ausbeute sublimiert werden. Die anschließende Umsetzung von Tributylzinnferrocen mit $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ oder Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte allerdings keine Reaktion. Die Durchführung der Reaktion in Diethylether bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte wiederum stark die Konkurrenz zwischen Bildung und Zersetzung des Produktes. Gebildetes Monolithiumferrocen zersetzte sich innerhalb der Reaktionszeit bereits wieder zum größten Teil. Durchführungen in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnten **15** lediglich als

3. Gang der Untersuchungen

Zwischenprodukt erzeugen. Die zügige Weiterverarbeitung zeigte, dass die Synthese zu **15** stattgefunden haben muss, da weiterführende Reaktionen zu Ferrocenderivaten in guten Ausbeuten erzielt wurden. Dennoch scheiterte es an der Isolierung von **15**.

1990 stellte *Kagan et al.*^[41] eine verbesserte Synthese von **15** vor, indem er Ferrocen mit *t*-BuLi in THF bei 0 °C zur Reaktion brachte. Mit dieser Route konnte er 70 % Ausbeute erreichen. *Heck et al.*^[82] synthetisierten **15** nach dieser Vorschrift und fällten dieses aus, indem sie *n*-Hexan zur Reaktionslösung hinzufügten. Gefälltes Monolithiumferrocen ließ sich relativ leicht von der Lösung über einen Glasfilter separieren und durch Waschen mit *n*-Hexan vergleichsweise leicht von Verunreinigungen befreien. 1996 modifizierte *Mueller-Westerhoff*^[69] diese Prozedur, indem er die Superbase *t*-BuLi/KO^tBu verwendete. Die Darstellung von Verbindung **15** erfolgte dementsprechend zuerst über die Lithiierung von Ferrocen mit der Superbase in THF (Abbildung 3.42). Die Reaktion wurde in Gegenwart von 0.1 Äquivalenten KO^tBu und knapp über einem Äquivalent an *t*-BuLi in THF bei Temperaturen von –10 °C bis 0 °C durchgeführt.

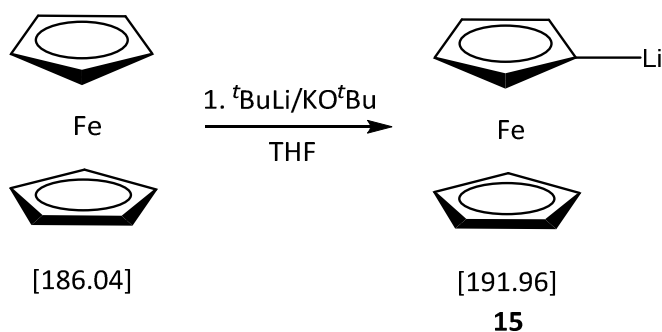


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Synthese von **15** aus Ferrocen.

Anschließend wurde *n*-Hexan zugefügt, wobei **15** in der Lösung ausgefallen ist. Der Feststoff wurde filtriert, durch Waschen mit *n*-Hexan von Ferrocen befreit und in THF von dem Filter gelöst. Nachdem das Eluat im Hochvakuum getrocknet wurde konnte **15** mit einer Verunreinigung von 25-30 % an Ferrocen isoliert werden. Die Gesamtausbeute an **15** betrug jedoch nur 40 %. Es wird angenommen, dass sich das Ferrocen bei dem Herunterwaschen mit THF bzw. beim Entfernen des Lösungsmittels gebildet haben muss. Lösungen von **15** in THF sollten nicht bei Temperaturen oberhalb von 0 °C gehandhabt werden und nicht allzu lange in der Lösung verweilen. Eine Alternative zu THF könnte hier THP (Tetrahydropuran)

3. Gang der Untersuchungen

darstellen. Denkbar ist auch die Hydrolyse von **15** durch Luftverwirbelungen oder durch nicht vollständig trockene Lösungsmittel. Die literaturbekannten Methoden lieferten die erwarteten Produkte, jedoch in mäßigen Ausbeuten.

Laut *Hedberg* und *Rosenberg*^[79] lässt sich die Verbindung **15** über die Halogen-Lithium Austauschreaktion von Monoiodferrocen (**13**) mit *n*-BuLi in guten Ausbeuten als Reaktionshauptprodukt gewinnen. Die Isolierung des Produktes und die Lagerung des Produktgemisches stellten damals eine größere Herausforderung dar. Die Triebkraft dieser Reaktion beruht auf der Bildung des stabileren Carbanions. Dabei greift der Butylrest nukleophil das Iodatome unter Bildung von 1-Iodbutan an. Die Reaktion sollte jedoch nicht bei allzu tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da es hingegen vorkommen kann, dass bei zu niedrigen Reaktionstemperaturen keine Metallierung stattfindet. Laut *Guillaneux* und *Kagan*^[68] besitzen Alkylolithiumverbindungen in Diethylether bei 0 °C eine Halbwertszeit von einer Stunde. Die Halbwertszeiten der Alkylolithiumverbindungen in THF hingegen, sind selbst bei tieferen Temperaturen geringer. Die geringe Stabilität der Verbindungen in THF führt dementsprechend schneller zu Zersetzungen, wie bspw. zu Etherspaltungen. Da **13** in Diethylether eine gute Löslichkeit besitzt und Diethylether im Vergleich zu THF eine verringerte Reaktivität aufweist, wurde die Reaktionsführung in Diethylether durchgeführt. Zudem zeigte die Fällung von **15** in *n*-Hexan nach der Methode von *Heck*, dass das Produkt relativ leicht von Verunreinigungen befreit werden kann. So wird im Folgenden die Fällung des Produktes in die bestehende Versuchsdurchführung von *Hedberg* und *Rosenberg* integriert. Der ausgefallene Feststoff wird anschließend über einen G4-Schutzgasfilter von der Lösung separiert und anschließend von Lösungsmittelresten befreit.

So wurde im ersten Reaktionsansatz *n*-BuLi bei –70 °C zum gelösten Monoiodferrocen (in Diethylether) zugegeben und 25 Minuten reagieren lassen. Nachdem *n*-Hexan hinzugefügt wurde, fiel Feststoff aus. Dieser wurde an einem G4-Schutzgasfilter filtriert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wurde der orange Feststoff im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Aus der Umsetzung äquimolarer Mengen von **13** und *n*-BuLi in Diethylether ließ sich ein feinpulvriger, oranger Feststoff an **15** darstellen (Abbildung 3.43). Die Verunreinigung an Ferrocen betrug jedoch leider nahezu 38%. Da reines **13** eingesetzt wurde, muss das Ferrocen aus der Zersetzung des Produktes **15** entstanden sein. Flüchtliges 1-Iodbutan ließ sich im dynamischen Hochvakuum leicht entfernen.

3. Gang der Untersuchungen

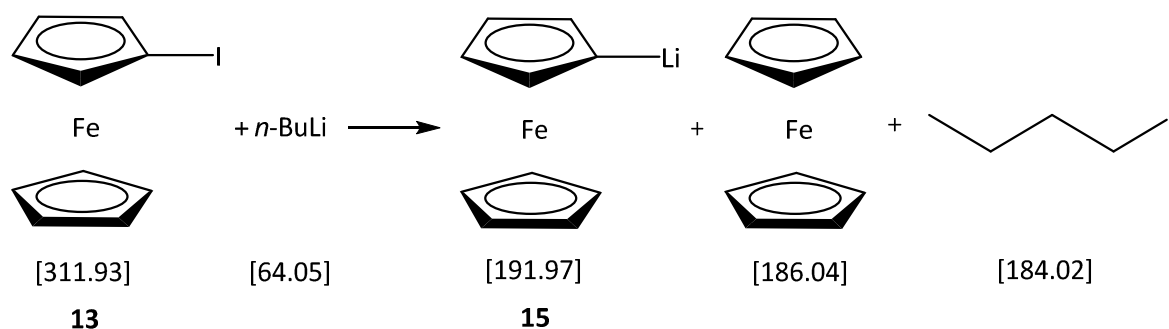


Abbildung 3.43: Schematische Darstellung der Synthese von **15** aus **13**.

Schließlich gelang es Förster^[83] das Produkt **15** im Jahr 2015 als THF-Addukt über einen alternativen Zugang das erste Mal zu isolieren. Nachfolgend ist die molekulare Struktur von **15** im Festkörper dargestellt (Abbildung 3.44).

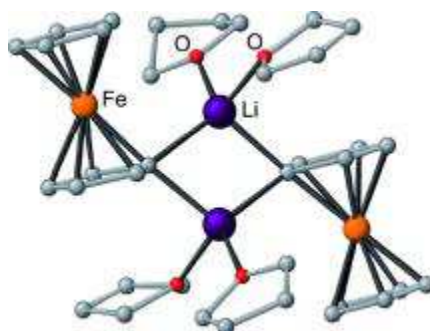


Abbildung 3.44: Kristallstruktur des THF-Adduktes von Monolithiumferrocen (**15**).

Bislang war nur die von Wagner^[84] entdeckte Kristallstruktur des THF-Adduktes des Dilithiumferrocens bekannt. Das TMEDA-Addukt des Dilithiumferrocens wurde bereits im Jahr 1985 veröffentlicht.^[85] Förster stellte Monoiodferrocen nach dem Syntheseweg von Mueller-Westerhoff^[69] und Bildstein^[71] dar und verwendete Petrolether (40-60 °C) als Lösungsmittel. **15** ist in der Lösung als Niederschlag ausgefallen und wurde über eine Filtration mit Petrolether von Nebenprodukten befreit. Anschließend wurde der orange Feststoff vollständig vom Lösungsmittel befreit. Die spektroskopische Messung wurde in THF- d_8 durchgeführt. Nach einigen Tagen kristallisierte das Produkt unter Kühlung in orangenen Kristallen aus.

Der zweite Reaktionsansatz wurde demnach in n -Pentan durchgeführt. Dabei ist **15** in unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich und fällt direkt als feiner Niederschlag aus. Ein kleiner Nachteil ist, dass sich **13** in n -Pentan in der Kälte etwas

3. Gang der Untersuchungen

schlechter lösen lässt bzw. wieder auskristallisiert. Eine leichte Kühlung ist jedoch aufgrund der Verwendung von *n*-BuLi notwendig. Reaktionen bei Raumtemperatur zeigten leicht höhere Konzentrationen an Ferrocen. Die Reaktion wurde infolgedessen bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der ausgefallene hellorange Feststoff konnte über einen G4-Schutzgasfilter filtriert werden und wurde so lange mit reichlich *n*-Pentan gewaschen, bis dieser nur noch hellgelb gefärbt war. Der Feststoff wurde vorsichtig vom restlichen Lösungsmittel befreit und in ein Schlenkrohr umgefüllt. Anschließend wurde die Waschlösung eingengt und kalt gestellt. Innerhalb von ein paar Tagen kristallisierten kleine orange Nadeln aus, die NMR-spektroskopisch in THF- d_8 untersucht wurden.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Waschlösung (Abbildung 3.45) zeigt ein Singulett bei 3.93 ppm und zwei Pseudotripletts bei jeweils 4.14 ppm und 4.39 ppm, die auf die Anwesenheit von Biferrocen (**XV**) (Abbildung 3.47), schließen lassen.

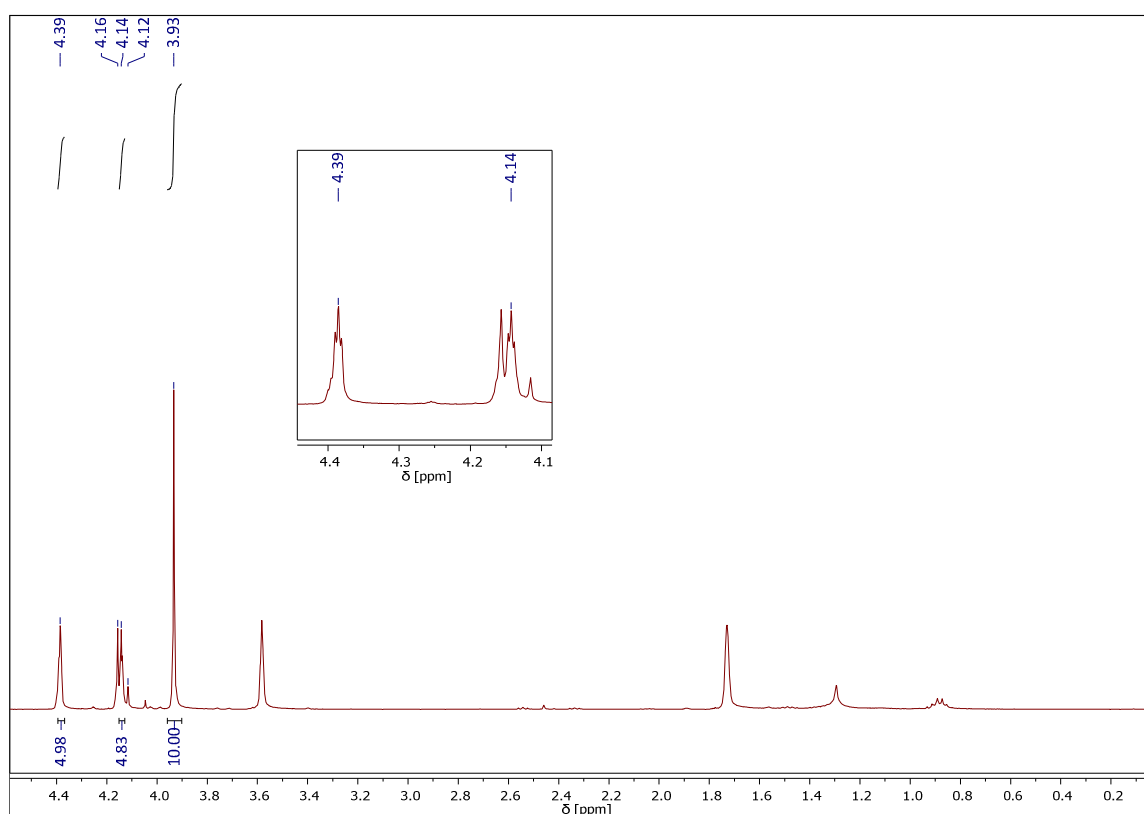


Abbildung 3.45: ^1H -NMR Spektrum von Biferrocen in THF- d_8 (Waschlösung).

Die Charakterisierung der Waschlösung zeigt zudem neben den zugehörigen Resonanzen des Biferrocens (**XV**) die Resonanzen von nicht umgesetzten Monoiodferrocen (**13**) an (^1H -NMR: 4.16 ppm und 4.40 ppm).

3. Gang der Untersuchungen

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.46) sind die zugehörigen Resonanzen der Verbindung **XV** ebenfalls zu erkennen. Die C-Atome der unsubstituierten Cp-Ringe zeigen ein Signal bei 71.8 ppm, die Kohlenstoffatome der substituierten Ringe zeigen zwei Signale bei 69.7 ppm und 75.4 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome sind nicht sichtbar.

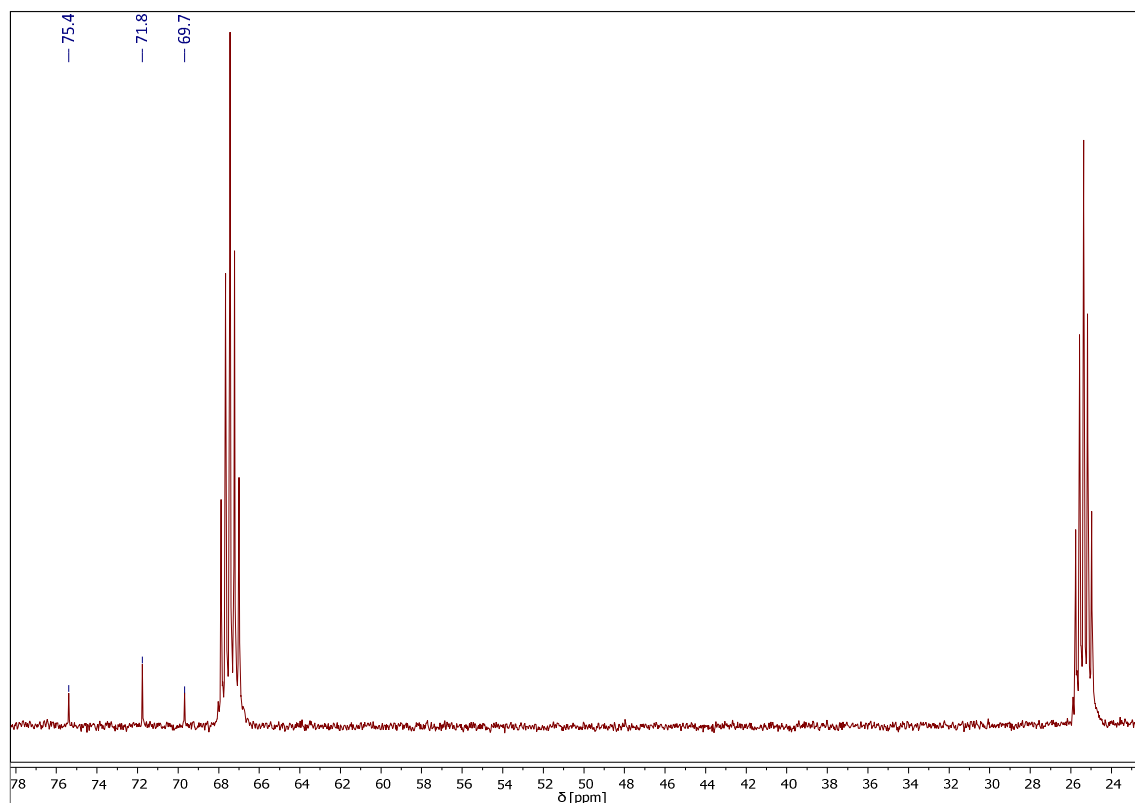


Abbildung 3.46: ^{13}C -NMR Spektrum von Biferrocen in THF-d_8 (Waschlösung).

Die Bildung von Biferrocen kann mit der Entstehung von Lithiumferrocen erklärt werden, welches im Folgenden noch nicht umgesetztes Monoiodferrocen nukleophil unter Bildung von Lithiumiodid angreift (Abbildung 3.47).

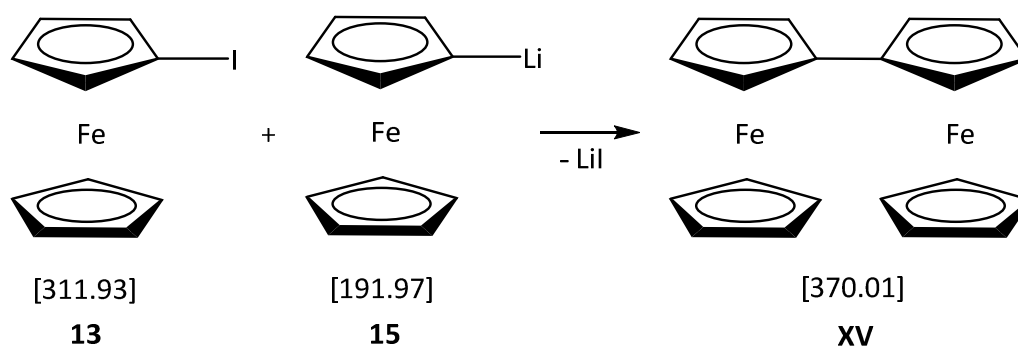


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung der Synthese von Biferrocen (**XV**).

3. Gang der Untersuchungen

So besteht sicherlich auch die Möglichkeit, dass Monolithiumferrocen in einer Wurtzschen-Reaktion mit dem Nebenprodukt 1-Iodbutan unter Bildung von Lithiumiodid zu *n*-Butylferrocen reagiert (Abbildung 3.48). Dieses Nebenprodukt konnte in den NMR-Spektren allerdings nicht beobachtet werden.

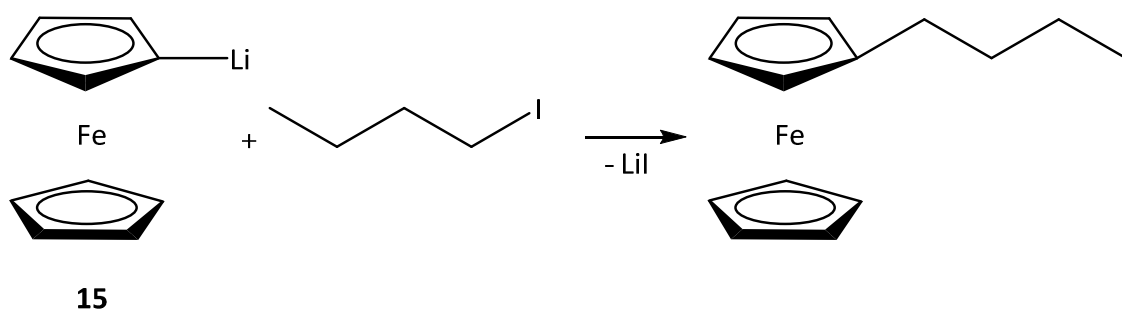


Abbildung 3.48: Schematische Darstellung der Synthese von *n*-Butylferrocen.

Als nächstes erfolgte die Untersuchung des getrockneten hellgelben Feststoffes. Die Charakterisierung des Feststoffes erfolgte in THF- d_8 , da es in Benzol nicht löslich ist. In C_6D_6 kann lediglich das Singulett von Ferrocen bei 4.01 ppm beobachtet werden. In THF- d_8 erfolgten die NMR-Messungen zunächst in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen. Hier konnte bereits rein optisch eine Zersetzung beobachtet werden. Es bildeten sich schwarze Schlieren, die aufgrund der Hitzeentwicklung beim Abschmelzen herrühren müssen. Die Wärme beschleunigt die Zersetzung des Lösungsmittels, welches wiederum in einer Etherspaltung das Produkt schneller angreift. Durch Kühlung der Lösung und das Anbringen eines leichten Vakuums beim Abschmelzen konnte der Zerfall des Produktes ebenfalls nicht unterbunden werden. Die Temperaturerhöhung am oberen NMR-Glasröhrchen reicht somit aus, um die Zersetzung in Gang zu bringen. Nachfolgend wurden daher die NMR-Röhrchen in der Glovebox präpariert, wo sie zusätzlich mit Parafilm abgedichtet wurden. Hier konnte optisch kein Zerfall des Produktes mehr beobachtet werden. Die Charakterisierung der NMR-Proben bestätigte, dass die oben zur Darstellung von Monolithiumferrocen beschriebene Methode in *n*-Pentan eine sehr gute Alternative zu den vorherigen Synthesevorschriften bietet. Verbindung **15** konnte in guten Ausbeuten von 88 % und einem geringen Anteil von 2.9 % bis 3.8 % an Ferrocen dargestellt werden.

3. Gang der Untersuchungen

Monolithiumferrocen zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Resonanzen (Abbildung 3.49). Ein Singulett der fünf äquivalenten Protonen des Cp-Ringes ist bei 3.77 ppm zu erkennen. Das Singulett für die beiden α -Protonen ist bei 3.99 ppm und das Singulett für die beiden β -Protonen bei 3.69 ppm gelegen. Das Singulett bei 4.12 ppm zeigt Ferrocen als Nebenprodukt zu 3.2 %. Die Resonanz bei 3.84 ppm konnte keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

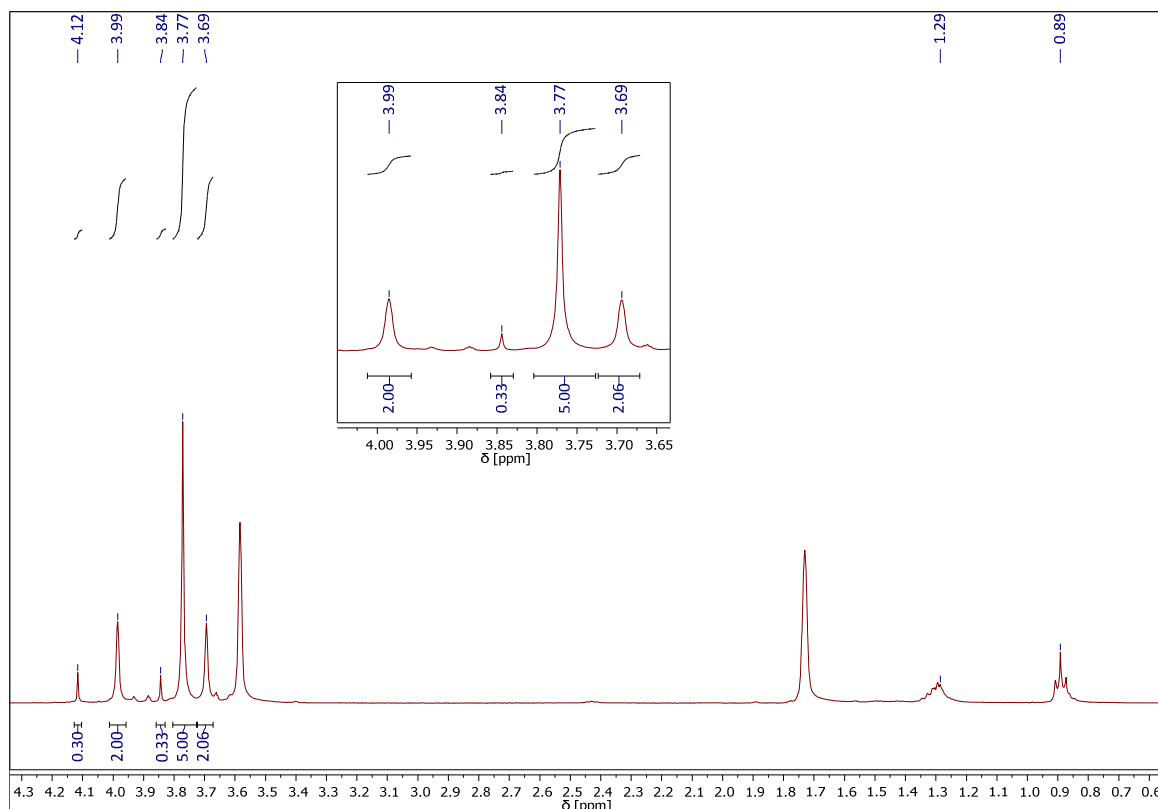


Abbildung 3.49: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **15** in THF-d_8 .

Leider gelang es nicht ein ^{13}C -NMR der Probe **15** zu vermessen. Die Analyse einer hoch konzentrierten Probe in THF-d_8 zeigte viele sehr breite Signale, die auf Radikale hinweisen und keineswegs zugeordnet werden konnten. Entsprechend konnte auch nicht die Zuordnung der Protonensignale des substituierten Cp-Ringes erfolgen. So wurden die ^{13}C - und ^7Li -NMR-Werte der Publikation von Förster entnommen.^[83] Für die eindeutige Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome hat Förster zusätzlich zweidimensionale Spektren, wie bspw. ein CH-HSQC und ein CH-HMBC, aufgenommen. Die ebenfalls in THF-d_8 gemessenen NMR-Spektren zeigen im ^{13}C -NMR ein Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Verbindung **15** bei etwa 95 ppm. Das quartäre C-Atom der Verbindung **13** hingegen zeigt

3. Gang der Untersuchungen

eine Resonanz bei 40 ppm. Dementsprechend besitzt das *ipso*-C-Atom des Monolithiumferrocens weniger Elektronendichte, da es tieffeldverschoben ist. Allgemein kann beobachtet werden, dass alle Resonanzen des Ferrocenylrestes des Lithiumferrocens weiter ins Tieffeld verschoben sind und dieser insgesamt weniger Elektronendichte besitzt. Der unsubstituierte Cyclopentadienylring von **15** zeigt eine Resonanz bei 66.6 ppm. Die α -C-Atome können dem Signal bei 69.9 ppm und die β -C-Atome dem Signal bei 80.5 ppm zugeordnet werden. Bei dieser Zuordnung fällt jedoch auf, dass die Signalreihenfolge bezüglich der chemischen Verschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vertauscht ist. Das α -C-Atom ist in Bezug auf das β -Kohlenstoffatom hochfeldverschoben, wohingegen das α -H-Atom gegenüber dem β -H-Atom tieffeldverschoben ist. Dies deutet auf eine umgekehrte Elektronendichteverteilung zwischen den H- und C-Atomen hin. Die Zuordnung der α - und β -Position im substituierten Cp-Ring ist hier somit nicht eindeutig möglich. Weitere NMR-Werte können dem Experimentellen Teil entnommen werden (**Kapitel 5**).

In einer dritten Reaktionsdurchführung wurde nach obiger Vorschrift verfahren. Dieses Mal wurde der ausgefallene hellorange Feststoff jedoch nicht sofort getrocknet, sondern mit THF von dem Filter gelöst. Das Lösen wurde mit kaltem THF durchgeführt, damit möglichst keine Zersetzung des Produktes vom Lösungsmittel herrührt. Bei Zugabe von THF färbte sich die Lösung dunkelorange bis rotbraun. Da **15** in THF stabile Solvate bildet und THF einen Siedepunkt von 65 °C aufweist, lässt sich das Lösungsmittel im Anschluss unter Kühlung nur schwer entfernen. Daher wurde leicht erwärmt. Dabei konnte eine Färbung ins Dunkelbraune und die Bildung von farblosem Feststoff beobachtet werden. NMR-spektroskopisch konnte festgehalten werden, dass beim Trocknungsvorgang bei Raumtemperatur die Menge an Ferrocen unter Zersetzung des Produktes kontinuierlich zunimmt. Kurz nach dem Lösen des Produktes von dem G4-Filter war ein Anteil von 17 % an Ferrocen in der Lösung enthalten. Nach 9 h Trocknung sind bereits 23 % an Ferrocen vorhanden. Nachdem die Probe weitere fünf Stunden getrocknet wurde, wurde der Feststoff mit Diethylether gewaschen, um Ferrocen zu entfernen. Nach Zugabe einer kleinen Menge an Diethylether, fiel sofort ein heller Niederschlag aus, der von der Lösung separiert werden konnte. Tatsächlich löste sich laut NMR-Analyse nur das Ferrocen in Diethylether. Der getrocknete Rückstand zeigte **15** allerdings in Gegenwart von fast 40 % Ferrocen.

3. Gang der Untersuchungen

Da die dritte Variante, das Lösen des Produktes von dem Filter in THF, kein zufriedenstellendes Ergebnis lieferte, wird letztlich die zweite Variante bevorzugt. **15** wird somit in dem G4-Schutzgasfilter im dynamischen Hochvakuum getrocknet bis ein gelber, feinpulvriger Feststoff zurückbleibt. Dieser Feststoff wird für weitere Versuchsdurchführungen in der Glovebox in mehreren Chargen in geeignete Gefäße abgefüllt, da mehrmaliges Präparieren an der Schlenkapparatur durch den ständigen Kontakt mit verunreinigtem Argon und Luftverwirbelungen zum Zerfall des Produktes führte. Der Feststoff färbte sich dabei zunehmend orange, was auf die Bildung von Ferrocen schließen lässt. Basenfreies Monolithiumferrocen (**15**) ist demnach ein extrem luft- und feuchtigkeitssensitiver Feststoff. Die im Hochvakuum getrocknete Verbindung **15** kann jedoch ohne Bedenken bei -30°C für einige Monate gelagert werden. Versuche, das Produkt in kristalliner Form aus THF zu erhalten, scheiterten dagegen bislang.

3.4 Darstellung von phenyl- bzw. ferrocenyl- und silylsubstituierten Monoiodstannanen

3.4.1 $\text{ISn}(\text{Hyp})_2\text{Ph}$ (**16**)

Im folgenden **Kapitel 3.4** wird die Synthese von vierfachsubstituierten Iodstannanen beschrieben, die aus den oben charakterisierten Vorstufen hergestellt werden können. Wie in der Zielsetzung bereits erwähnt wurde eignen sich die ferrocenylsubstituierten Iodstannane zur Darstellung von dreiwertigen Zinn(III)-radikalen. Die Erzeugung von Zinn(III)-radikalen kann dabei ausgehend von den Stannanen auf reduktivem Weg erfolgen oder über eine Synproportionierung realisiert werden. Letzterer Syntheseweg erfordert die Darstellung von Stannaniden, die in **Kapitel 3.7** ausführlich erläutert werden.

Die Darstellung des hypersilylierten Iodstannans **16** erfolgt aus der Umsetzung von Iodbenzol mit dem Stannylen **8** in einer oxidativen Addition (Abbildung 3.50).^[15,86] Beide Edukte werden in einem äquimolaren Verhältnis bei sehr tiefen Temperaturen ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) unter Lichtausschluss in wenig *n*-Pentan zusammen gegeben und langsam erwärmt. Insgesamt wird die Reaktionslösung 20 Stunden lang stark gerührt, um eine vollständige Umsetzung des Iodbenzols zu gewährleisten. Iodbenzol ist eine farblose, weitgehend unpolare Flüssigkeit, die in Alkoholen, Benzol und Ethern löslich ist.

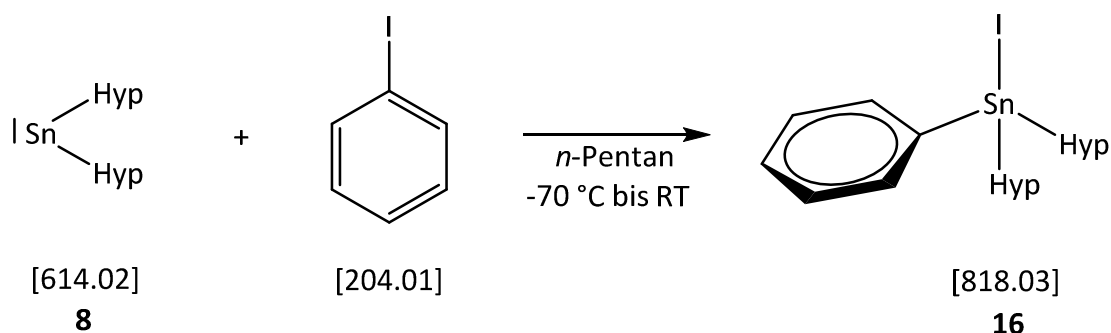


Abbildung 3.50: Schematische Darstellung der Synthese von **16**.

Nachdem das Reaktionsgemisch über einen längeren Zeitraum gerührt wurde, fällt ein farbloser Niederschlag in geringen Mengen aus, der anhand der Analyse von NMR-Spektren als Tetraphenylstannan identifiziert werden konnte. Die Resonanz des symmetrischen Stannans zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in Hexadeuterobenzol ein Multiplett bei 7.61 ppm. Das

3. Gang der Untersuchungen

Nebenprodukt konnte allerdings nur bedingt aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da es nicht vollständig in der Lösung ausfiel. Folglich wurde die Lösung abgehoben und auf 0.5 mL reduziert, wobei ein leicht gelber Niederschlag ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abermals abgehoben und der Niederschlag anschließend bis zur Trockne eingeeengt. Das Iodstannan **16** ist in *n*-Pentan löslich und wurde in C₆D₆ spektroskopisch analysiert. Die Charakterisierung des Feststoffes zeigte jedoch, dass trotz langer Reaktionszeit immer noch das Edukt Iodbenzol zugegen war. Daher wurde der Feststoff weitere 22 Stunden lang im dynamischen Hochvakuum bei leichter Wärmezufuhr von dem Edukt befreit und erneut untersucht (Abbildung 3.51).

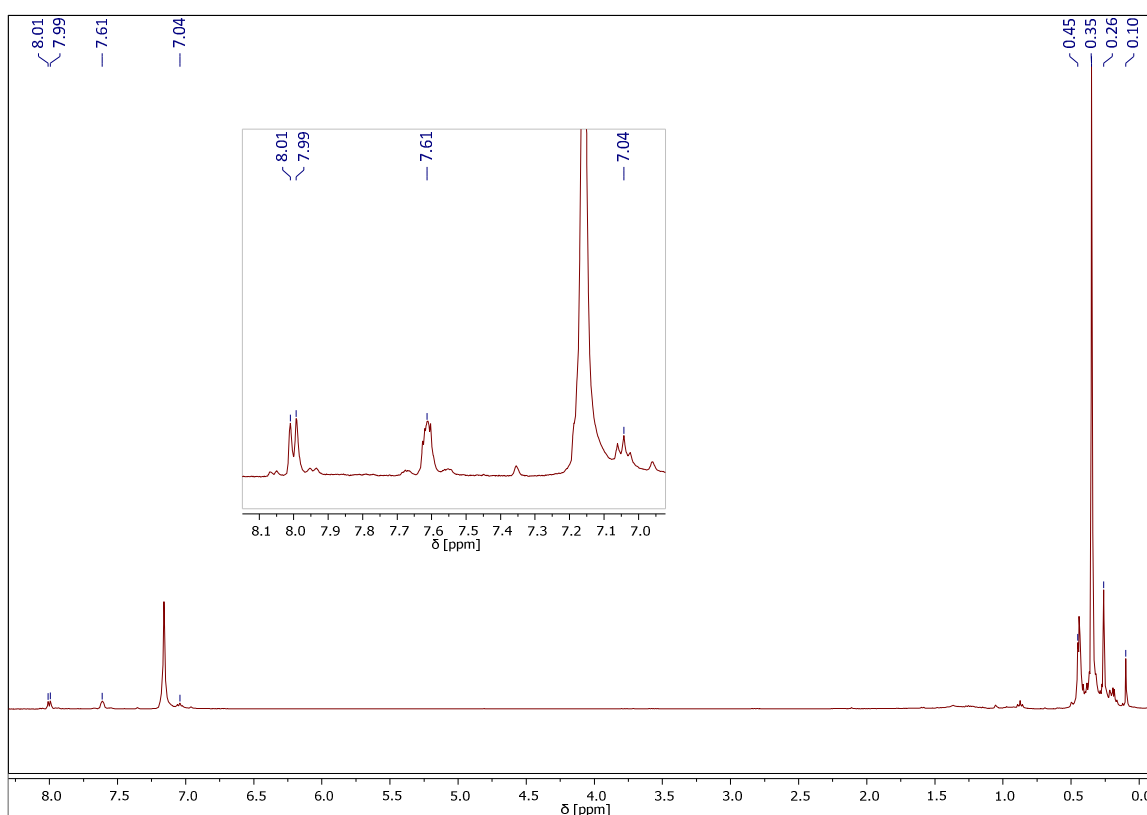


Abbildung 3.51: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **16** in C₆D₆.

Als weiteres Nebenprodukt konnte im ¹H-NMR-Spektrum neben einer Verbindung unbekannter Zusammensetzung (0.45 ppm) Hypersilyliodid (0.26 ppm) analysiert werden. Die Resonanz bei 0.10 ppm weist auf KHMDS hin, welches als Verunreinigung im eingesetzten Edukt **8** vorhanden sein musste. Die Hypersilylreste des Produktes **16** zeigen eine Resonanz bei 0.35 ppm. Der Phenylrest zeigt drei erwartete Signale im Tieffeld. Es kann ein Triplett bei 7.04 ppm für das Proton in *para*-position und ein Dublett bei 7.99 ppm für die

3. Gang der Untersuchungen

ortho-ständigen Protonen beobachtet werden. Das Triplett für beide Protonen in *meta*-Stellung ist bei 7.16 ppm mit dem Signal des deuterierten Benzols überlagert. Das Dublett zeigt dabei typische Kopplungskonstanten von 39.8 Hz zum ^{117}Sn - und 54.3 Hz zum ^{119}Sn -Atom. Die entsprechenden Resonanzen der ^{13}C - und ^{29}Si - und ^{119}Sn -Kerne können dem Experimentellen Teil entnommen werden (**Kapitel 5**).

Leider konnte keine Kristallstrukturbestimmung der Verbindung **16** erfolgen, da eine Kristallisation geeigneter Einkristalle ausblieb. Vermutlich war die Anwesenheit der vielen Nebenprodukte der ausschlaggebende Faktor. Nichts desto trotz konnte der hier vorgestellte Syntheseweg zum Additionsprodukt **16** umgesetzt werden und das Produkt in moderaten Ausbeuten von 43 % erhalten werden. Das vierfachsubstituierte Stannan ist relativ stabil in Gegenwart von Luftsauerstoff. Die Anwesenheit von Licht verursacht jedoch eine raschere Zersetzung des Produktes.

Hartrath konnte in seiner Arbeit beobachten, dass aufgrund der unterschiedlichen Halogen-Kohlenstoff-Bindungsenergien bei Einsatz von leichteren Halogenen gewisse Unterschiede bestehen. Bei der oxidativen Addition von Chlorbenzol an das Stannylene **8** konnte bei gleichen Reaktionsbedingungen aufgrund der höheren Cl-C-Bindungsenergie ein höherer Anteil an Organylhälogenuid im Reaktionsgemisch beobachtet werden. Folglich war weniger Tetraphenylstannan vorhanden. Die Ausbeute an Additionsprodukt **16** war jedoch gering. Höhere Starttemperaturen und längere Reaktionszeiten konnten die Produktbildung nicht steigern. Im Gegenteil konnten vermehrt weitere Zersetzungsprodukte der Edukte beobachtet werden. Wie bereits *Hartrath* beschrieb, konkurrieren Eduktzersetzung und Produktbildung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur sehr stark miteinander. Zudem konnte er zeigen, dass oxidative Additionsreaktionen mit sterisch anspruchsvolleren Resten, wie bspw. dem *Sit*-Rest statt dem *Hyp*-Rest, allgemein weniger Nebenprodukte aufweisen. So konnte bei Verwendung von Verbindungen mit sterisch größerer Hinderung bspw. kein Tetraphenylstannan beobachtet werden.

Aufgrund der bevorzugten Halogen-Kohlenstoff-Bindungsspaltung der schwereren Halogene, im Vergleich zu den leichten Halogenen bei tiefen Reaktionstemperaturen, wurde im Folgenden Monoiodferrocen (**13**) zur Darstellung des ferrocenylsubstituierten Stannans **17** verwendet. Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass Reaktionen mit sterisch

3. Gang der Untersuchungen

anspruchsvolleren Silylresten selektiver ablaufen, höhere Ausbeuten liefern und die Produkte eine höhere Stabilität aufweisen. Infolgedessen werden im weiteren Verlauf der Arbeit verschiedene silylsubstituierte Iodstannane vorgestellt und miteinander verglichen.

3.4.2 $\text{ISn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ (17)

Bereits im Jahr 2006 beschrieb *Banaszak Holl et al.*^[53] eine zinnvermittelte C-H-Aktivierung von Lösungsmitteln bei der oxidativen Addition von Halogenorganylen an aminosubstituierte Stannylene. Unter Verwendung von Alkanen und Ethern wurden alkylsubstituierte bzw. ethersubstituierte Tetrane beobachtet (Abbildung 3.52). Besonders hohe Konzentrationen an alkylsubstituierten bzw. ethersubstituierten Stannanen konnten in sehr stark verdünnten Lösungen bei Raumtemperatur beobachtet werden.

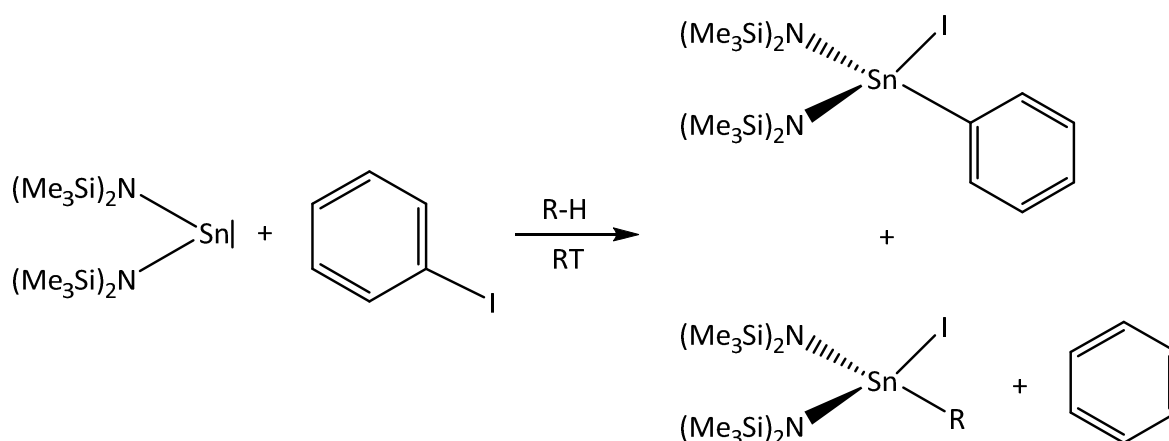


Abbildung 3.52: Schematische Darstellung der oxidativen Addition von Stannylenen an Halogenorganylene bei RT. (R = Alkyl- bzw. Alkoxyrest)

Nahezu vollständige C-H-Aktivierungen werden in den Lösungsmitteln Cyclopentan und Cyclohexan ermittelt. Die C-H-Aktivierungen in den Lösungsmitteln *n*-Pentan, THF und *tert*-Butylmethylether werden ebenfalls zu 89 %, 64 % und 68 % beobachtet. In THF findet die C-H-Aktivierung bevorzugt in der α -Position zum Sauerstoff statt. In *n*-Pentan werden die sekundären Pentylreste zu den primären Positionen bevorzugt an Zinn addiert und treten in einem Verhältnis von 6.2 : 1 auf (Abbildung 3.53).

3. Gang der Untersuchungen

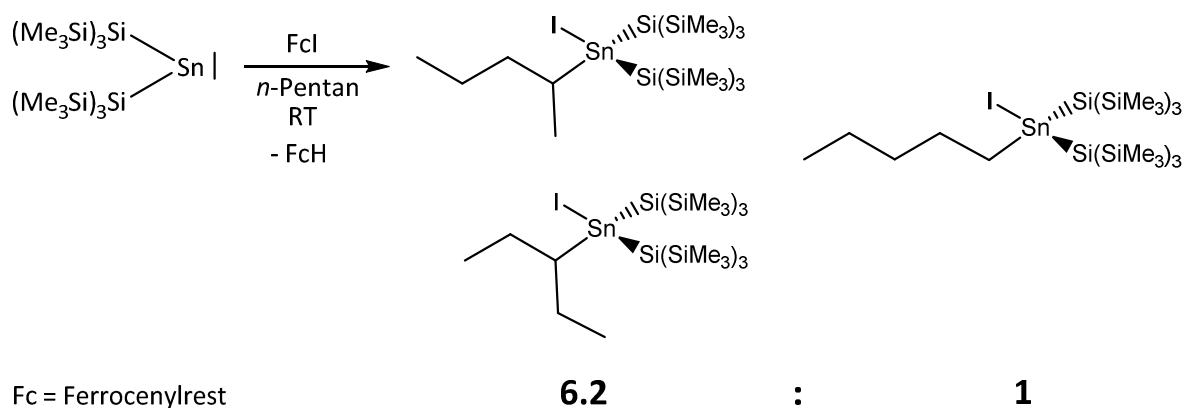


Abbildung 3.53: Mögliche Nebenprodukte durch C-H-Aktivierung des Lösungsmittels *n*-Pentan.

Hartrath^[15] führte einige Synthesen im Lösungsmittel Benzol und im aprotischen Lösungsmittel Hexafluorbenzol durch, die gegen die C-H-Aktivierung inert sein sollten. Er stellte jedoch fest, dass die oben beschriebenen Nebenreaktionen dennoch ablaufen. So liegt die Vermutung nahe, dass die Starttemperatur eine wesentliche Rolle bei der Additionsreaktion spielt, da Benzol aufgrund seines hohen Schmelzpunktes, im Vergleich zu *n*-Pentan, Starttemperaturen von etwa +4 °C erfordert. Da sich die Stannylen relativ rasch bei Temperaturen oberhalb von –30 °C zersetzen, wurde im Folgenden *n*-Pentan als Lösungsmittel der Wahl eingesetzt. *n*-Pentan ermöglicht aufgrund seines Schmelzpunktes von –130 °C wesentlich niedrigere Starttemperaturen. Folglich lässt sich *n*-Pentan mit einem Siedepunkt von 36 °C im weiteren Verlauf auch unter Kühlung relativ leicht entfernen. Die kürzere Verweilzeit des Produktes in Lösung kann die Zersetzung dessen minimieren und Nebenreaktionen unterdrücken.

Banaszak Holl et al. und Becker^[86] zeigten ebenfalls, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Halogenettrane mit den schwereren Halogenen, im Vergleich zu den leichten Halogenen, erhöht ist. Die oxidative Addition von Phenylbromid an ein Stannylene konnte nur mit 25 % verzeichnet werden; das Produkt der C-H-Aktivierung trat zu 15 % auf und die restlichen 60 % an Phenylbromid gingen keine Reaktion ein. Phenylchlorid zeigte nicht einmal eine Reaktion nachdem die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt wurde (Abbildung 3.54). Somit nimmt die Reaktivität mit steigender Dissoziationsenergie der Aromat-Halogen-Bindung ab. Dementsprechend sollte bei der Anwendung von reaktiveren Iodorganen eine niedrigere Starttemperatur gewählt werden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken.

3. Gang der Untersuchungen

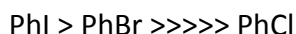


Abbildung 3.54: Relative Reaktivität von Phenylhalogeniden.

Da große Lösungsmittelmengen die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des Lösungsmittels mit den Reagenzien erhöhen, wurden diese stets so klein wie möglich gehalten. Dementsprechend wird die Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodstannans **17** in einer kleinen Menge *n*-Pentan bei einer Starttemperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluss durchgeführt (Abbildung 3.55).

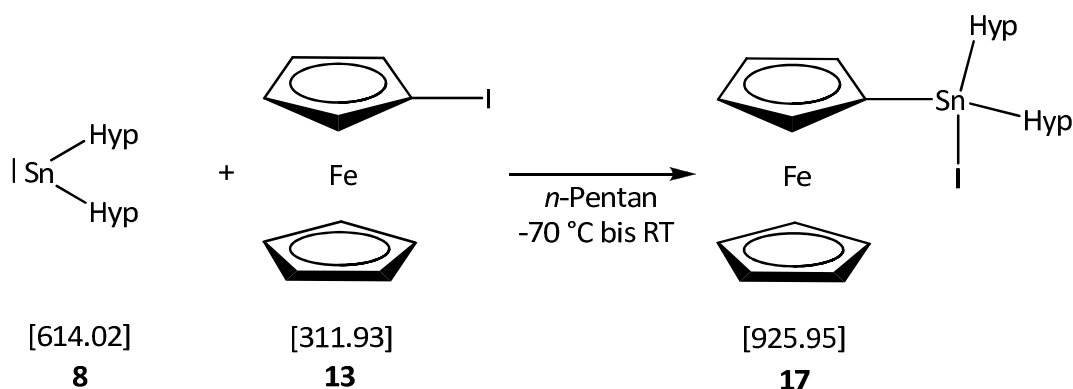


Abbildung 3.55: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodstannans **17**.

Ein Äquivalent Bis(hypersilyl)zinn (**8**) wurde in *n*-Pentan gelöst und auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Gleicherweise wurde ein Äquivalent Monoiodferrocen (**13**) in *n*-Pentan gelöst und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und zur Lösung von **8** gegeben. Bei einer stärkeren Kühlung von **13** fällt die Verbindung in *n*-Pentan wieder aus. Verbindung **13** wurde nach der säulenchromatographischen Aufreinigung mit einer Verunreinigung von circa 7 % an Ferrocen eingesetzt. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels wurde klein gehalten, um mögliche Nebenreaktionen des Lösungsmittels zu verhindern. Es erfolgte eine rasche Zugabe der Reagenzien. Anschließend wurde das dunkelbraun-violette Reaktionsgemisch über 22 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und färbte sich dabei leuchtend orange. Beim Einengen des Lösungsmittels kristallisierte ein hellgelbes schwerlösliches Nebenprodukt in einer sehr kleinen Menge aus. Die überstehende Lösung wurde abgehoben und der Feststoff im dynamischen Hochvakuum getrocknet.

3. Gang der Untersuchungen

Im Folgenden wird der Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 3.56). In C_6D_6 löst sich die Verbindung allerdings nur mäßig.

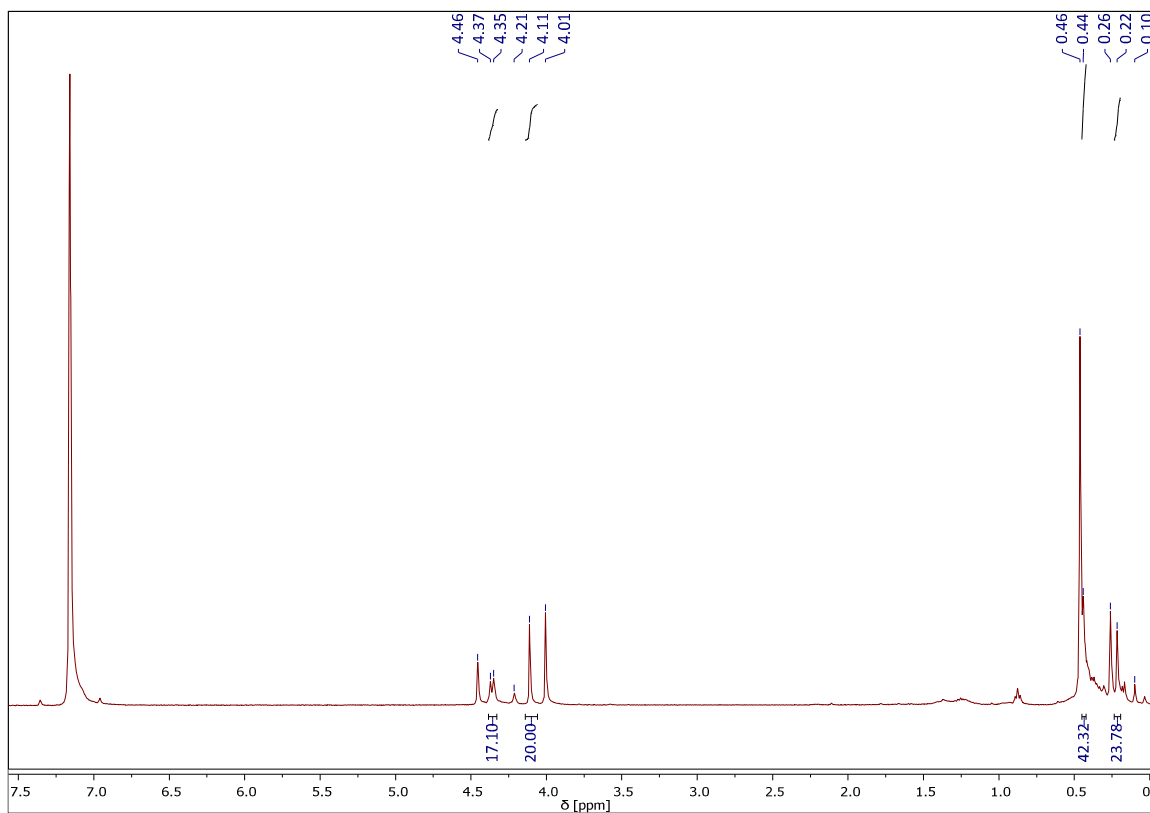


Abbildung 3.56: 1H -NMR Spektrum des schwerlöslichen Feststoffes von Reaktionsführung 17 in C_6D_6 .

Neben Ferrocen (4.01 ppm), Hypersilyliodid (0.26 ppm), KHMDS (0.10 ppm) und den Resonanzen des Produktes **17** kann eine Resonanz bei 0.44 ppm erkannt werden, die mit dem Signal bei 0.46 ppm überlagert ist. Eine Resonanz bei 0.45 ppm konnte bereits bei der Synthese von **16** beobachtet werden. Wird ein weiteres NMR-Spektrum (Abbildung 3.59) zur Charakterisierung hinzugenommen, kann dieses Signal abermals beobachtet werden. In Abbildung 3.59 fällt jedoch auf, dass keine weiteren Signale im Bereich des Ferrocenylrestes erscheinen. Somit wird bei 0.44 ppm eine ferrocenylfreie Verbindung vermutet. Wird in Erwägung gezogen, dass der Hypersilylrest der Verbindung **17** bei 0.46 ppm erscheint und die Resonanz der Hypersilylgruppe von **8** bei 0.43 ppm auftritt, wird angenommen, dass es sich hierbei ebenfalls um die Resonanz einer Hypersilylgruppe handelt. Somit kommt hier die Vermutung auf, dass es sich bei der unbekannten Verbindung um ein Stannan handeln könnte, dass drei Hypersilylgruppen und ein Iodatom trägt (Abbildung 3.57). Die Bildung des

3. Gang der Untersuchungen

tri(hypersilyl)substituierten Iodstannans **XVI** lässt sich ebenfalls mit den Beobachtungen der Synthese von **16** vereinbaren.

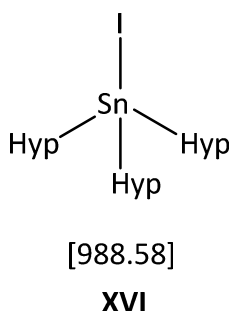


Abbildung 3.57: Tri(hypersilyl)iodstannan (XVI) als Nebenprodukt bei der Synthese von 17.

Bei weiteren Versuchsdurchführungen konnte schließlich beobachtet werden, dass sich die Konzentration des Signals bei 0.44 ppm erhöht, sobald ein Überschuss an Edukt **13** eingesetzt wird. Da bei Reaktionsansätzen mit nicht äquimolaren Mengen an Edukt vermehrt Ferrocen und Hypersilyliodid entsteht, kann das im Laufe der Reaktion gebildete Hypersilyliodid mit noch vorhandenem Stannylen **8** eine oxidative Addition eingehen und hypersilylsubstituiertes Iodstannan **XVI** gebildet werden. Diese These lässt sich auch mit den vorhandenen Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum vereinbaren (Abbildung 3.61). Zeigt das Stannan **17** eine Resonanz der peripheren Siliciumatome bei –5.9 ppm, ist das periphere Siliciumsignal der unbekannten Verbindung relativ nah bei –5.8 ppm zu beobachten. Das Signal des zentralen Siliciumatoms der Verbindung **17** ist bei –96.1 ppm zu erkennen, das der unbekannten Verbindung liegt bei –80.0 ppm. Somit hat der zentrale Siliciumkern im Stannan **17** eine höhere Elektronendichte, was den Erwartungen entspricht, da die Ferrocenylgruppe starke Donoreigenschaften besitzt.

Des Weiteren konnten im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzen bei 4.37 ppm, 4.35 ppm und 4.11 ppm in einem Verhältnis von 0.4 : 0.48 : 1 gefunden werden (Abbildung 3.56). Hierbei wird die Charakterisierung von Verbindung **16** herangezogen. Bei der Reaktionsführung von **16** konnte die Bildung eines schwerlöslichen Tetraphenylstannans beobachtet werden. Da eine schwerlösliche Verbindung in der untersuchten Probe von **17** vorhanden war, wird hier gleichermaßen die Bildung eines Stannans vermutet. Da im NMR-Spektrum das Verhältnis der Integrale keinen Hinweis auf einen am Zinnatom gebundenen Silylrest gibt, könnte diese unbekannte Verbindung das tetraferrocenylsubstituierte Stannan darstellen.

3. Gang der Untersuchungen

Die Resonanz bei 0.22 ppm konnte bislang keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Anhand der Analyse eines ^1H - ^{29}Si -HSQC (Abbildung 3.58) konnte das Signal bei 0.22 ppm im ^1H -NMR eindeutig dem Signal bei -16.6 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum zugeordnet werden und lässt somit auf eine einfache trimethylsilylierte Verbindung schließen. Abbildung 3.58 zeigt zudem die zugehörigen Signale des Hypersilyliodids und die zugehörigen Signale des vermeintlichen Iodstannans **XVI**.

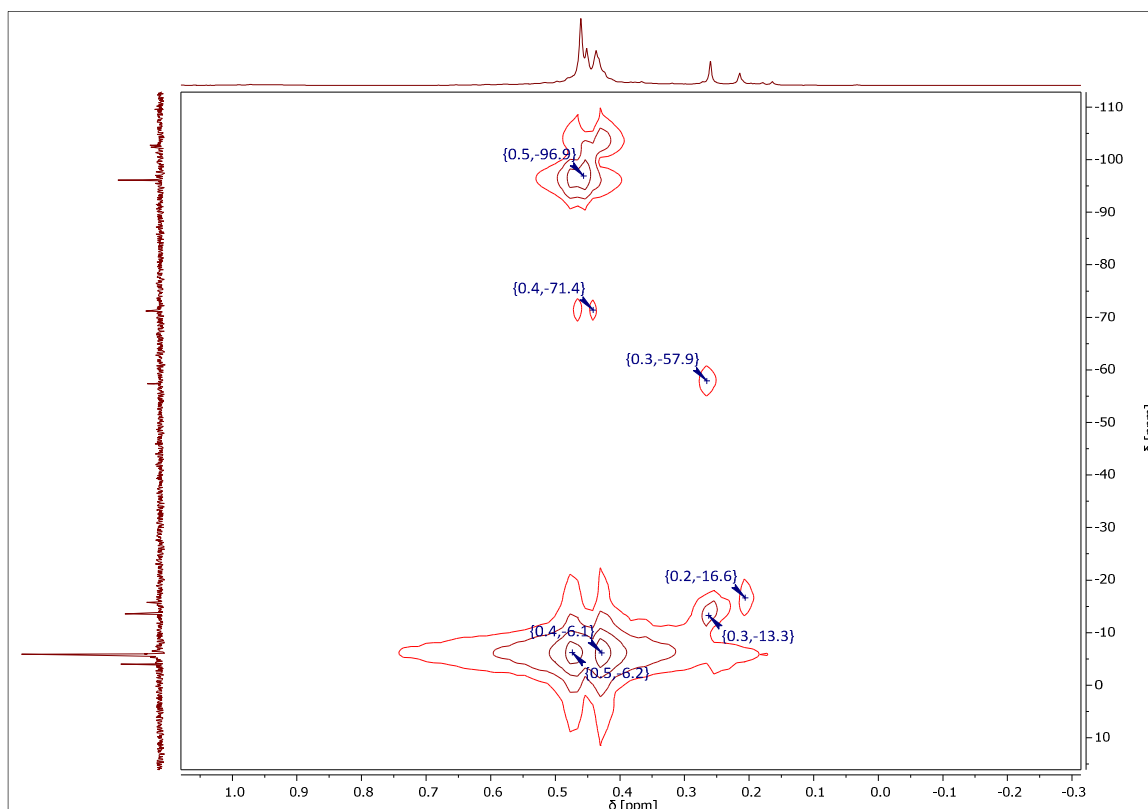


Abbildung 3.58: ^1H - ^{29}Si -HSQC einer Probe von Reaktionsführung **17** in C_6D_6 .

Nachdem der Feststoff von der Lösung abgetrennt wurde, wurde die überstehende Lösung im dynamischen Hochvakuum eingeengt bis ein zähes, oranges Öl zurückblieb. Dieses wird im Folgenden ebenfalls NMR-spektroskopisch charakterisiert und zeigt in Hexadeuteroenzol **17** als Hauptprodukt (Abbildung 3.59). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt typische Signallagen für den Ferrocenylrest der Verbindung **17**. Bei 4.21 ppm ist ein Signal für die beiden β -Protonen zu erkennen. Die Resonanz der β -Protonen ist im Vergleich zu den α -Protonen zu höherem Feld verschoben. Die Protonen des Cyclopentadienylrings und die zwei α -Protonen zeigen ein überlagertes Signal bei 4.45 ppm. Die Resonanz der Methylgruppen kann bei 0.46 ppm beobachtet werden. Leicht zu höherem Feld verschoben,

3. Gang der Untersuchungen

bei 0.44 ppm, ist ein weiteres Signal erkennbar, welches sich mit dem Signal des Produktes **17** überlagert. Hierbei wird von dem hypersilylsubstituierten Iodstannan **XVI** ausgegangen.

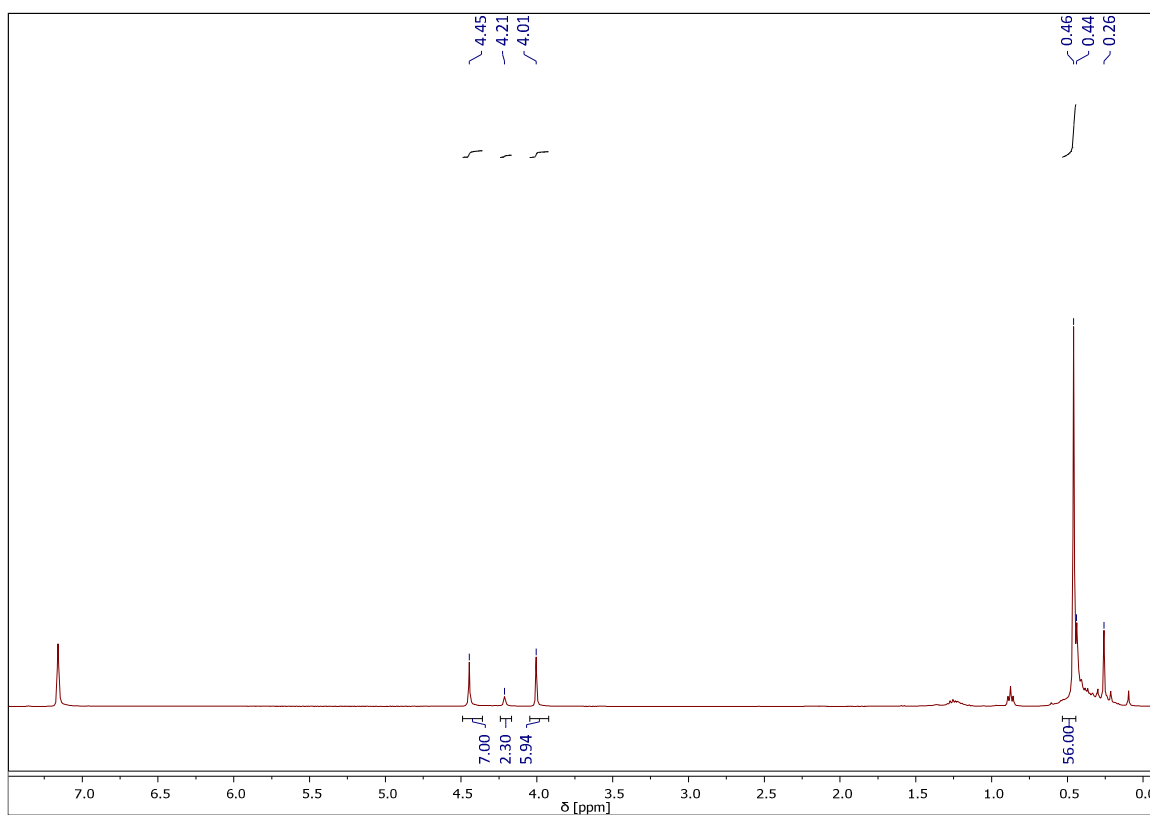


Abbildung 3.59: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in C_6D_6 .

Als weitere Nebenprodukte konnten hauptsächlich zum einen Ferrocen (4.01 ppm) und zum anderen Hypersilyliodid (0.26 ppm) analysiert werden. Die Resonanzen bei 0.88 ppm und 1.25 ppm zeigen Rückstände an dem Lösungsmittel *n*-Pentan. Somit konnte keine C-H-Aktivierung gemäß *Banaszak-Holl* festgestellt werden. Lediglich Versuchsdurchführungen, die längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt wurden, konnten vermehrt Resonanzen in dem Bereich von 0.88 ppm bis 1.70 ppm, die für C-H-Aktivierungen sprechen, aufzeigen. Neben den typischen Resonanzen der Pentylreste, konnte erwartungsgemäß eine vermehrte Bildung von Ferrocen beobachtet werden.

2009 publizierte *Walker et al.*^[87] einen Mechanismus einer solchen C-H-Aktivierung bei einer oxidativen Additionsreaktion in Toluol (Abbildung 3.60). *Walker* erprobte diesen Reaktionsweg vorwiegend an Phenylhalogeniden mit aminosubstituierten Tetrylenen, sowie $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -substituierten Tetrylenen. Dabei ging er bei der Reaktion von der Bildung eines

3. Gang der Untersuchungen

Aryl-Halogen-verbrückten Dimeres aus. Er vermutete einen Elektronentransfer vom freien Elektronenpaar des Zinnatoms, unter Bildung eines Radikalkations. Die anstehende Bindungsspaltung der Aryl-Halogen-Bindung wird indessen durch die Entstehung eines Aryl-Radikalanions erleichtert. Die einsetzende Bildung eines Radikals am *ipso*-C-Atom kann wiederum die Abstraktion eines H-Atoms, von einem in der Nähe befindlichen Lösungsmittelmolekül, fördern. Folglich bringt die C-H-Aktivierung einen fünfgliedrigen Übergangszustand hervor, indem eine Addition des Lösungsmittelmoleküls vorzufinden ist.

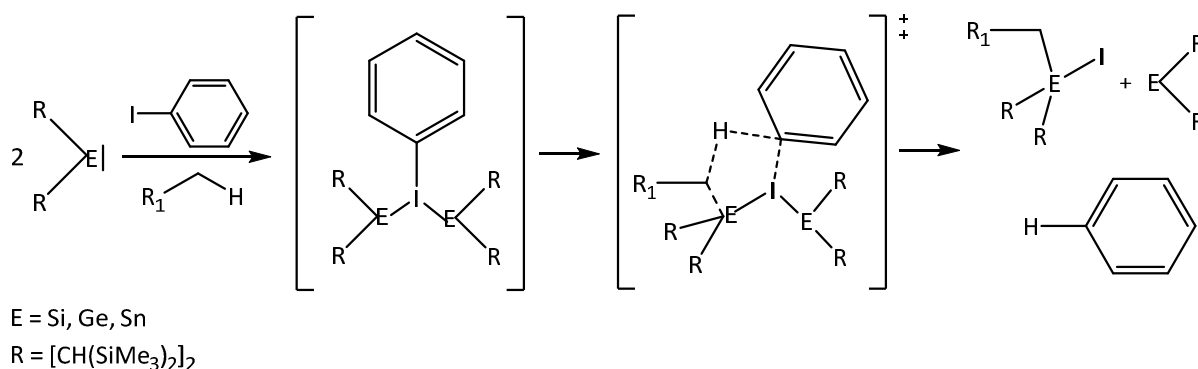


Abbildung 3.60: Vorgeschlagener Reaktionsweg für eine C-H-Aktivierung.^[87]

Bei Betrachtung des Übergangszustandes (Abbildung 3.60) geht hervor, dass die Reste eines Tetrylens näher zusammengerückt werden und der Phenylrest abknickt. Da bei der oxidativen Addition eines silylsubstituierten Stannylen **8** an Monoiodferrocen (**13**) nahezu keine C-H-Aktivierungen vorgefunden wurden, wird die Vermutung aufgestellt, dass dieser Reaktionsweg aufgrund der erhöhten sterischen Anforderung der Silylreste und des Ferrocenylrestes, im Vergleich zum Phenylrest, nicht bevorzugt eingeschlagen wird. So sollte im weiteren Verlauf ebenfalls keine C-H-Aktivierung bei Einsatz von Stannylen **9** und Diiodferrocen **14** vorzufinden sein.

Neben den bereits besprochenen Silicium-Signalen von Verbindung **17** und **XVI** können im ^{29}Si -NMR-Spektrum ebenfalls die Resonanzen des Hypersilyliodids vorgefunden werden (Abbildung 3.61). Die peripheren Siliciumkerne zeigen eine Resonanz bei -13.6 ppm, das zentrale Siliciumatom ist hingegen bei -57.4 ppm vorzufinden.

3. Gang der Untersuchungen

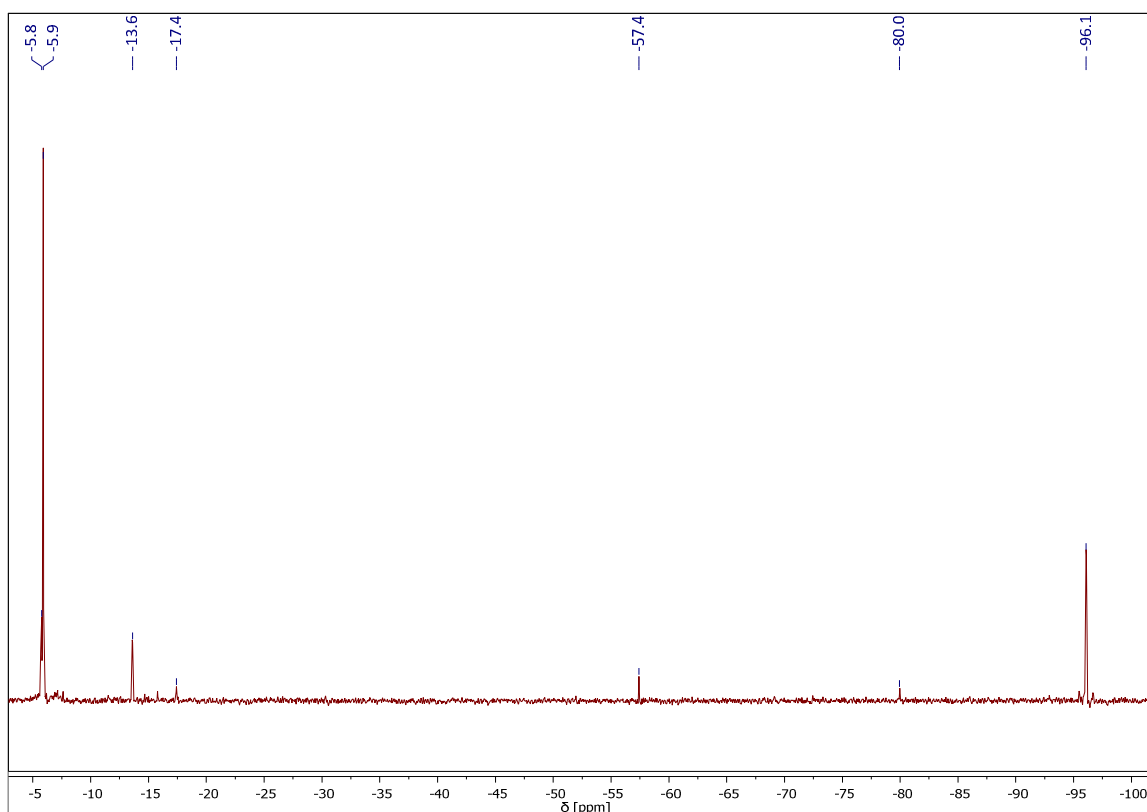


Abbildung 3.61: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in C_6D_6 .

Ferrocen macht bei dieser Versuchsdurchführung eine Verunreinigung der Gesamtprobe von etwa 32 % bis 38 % aus. Die etwas höhere Konzentration an Ferrocen kann teils durch den Einsatz der verunreinigten Verbindung **13** begründet werden. Ferrocen hat als Nebenprodukt sehr ähnliche Eigenschaften zum Produkt **17** und lässt sich daher nur schwer vom Produkt abtrennen. So waren die Versuche, Ferrocen über eine Umkristallisation zu entfernen, leider erfolglos. Des Weiteren ließ sich Ferrocen weder vollständig aus der Lösung auskristallisieren, noch aus dem Reaktionsgemisch sublimieren. Meist kristallisierte nur ein kleiner Anteil an Ferrocen aus, der sich schwer von der Lösung abtrennen ließ. Eine Sublimation verringerte den Anteil an Ferrocen nicht ausschlaggebend. Dabei kann Ferrocen als Nebenprodukt sehr störend sein, da es sehr leicht zur Ferrocenium-Komponente (Abbildung 3.32) oxidiert werden und letztlich als Oxidationsmittel fungieren kann.

Wird die NMR-Probe der Verbindung **17** bei Raumtemperatur und Licht stehen gelassen, steigt zunächst der Anteil des Ferrocens (45 %) und des Hypersilyliodid (ca. 22 %) weiter an. Dabei kann optisch eine Braunfärbung der Probe und die Bildung eines grauen Niederschlages beobachtet werden. Die Zersetzung der Verbindung **17** findet in einer

3. Gang der Untersuchungen

reduktiven Eliminierung statt und bringt als Nebenprodukte elementares Zinn, Ferrocen, und Hypersilyliodid hervor. Zudem entstehen durch die partielle Reduktion vermehrt unterschiedliche silylhaltige Verbindungen, die anhand der vereinzelt Signale im Bereich von 0.16 ppm bis 0.40 ppm in den ^1H -NMR-Spektren sichtbar gemacht werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Entstehung von weiteren Nebenprodukten über Radikalmechanismen erklärt werden kann.

Die hohe Verunreinigung der Verbindung **17** an Ferrocen ist zum einen auf das eingesetzte Monoiodferrocen zurückzuführen, welches mit einer Verunreinigung von 7% Ferrocen verwendet wurde. Zum anderen ist es der Zersetzung des Stannans zuzuschreiben. Da der große Anteil an Ferrocen weder über Variationen in den Reaktionsbedingungen, noch über konventionelle Aufarbeitungsmethoden gesenkt werden konnte, wurde das Produkt **17** unter Inertgasbedingungen über eine Größenausschlusschromatographie an Bio-Beads in Toluol aufgereinigt. Die Trennung der beiden Komponenten konnte dabei aufgrund des großen Molmassenunterschiedes zwischen dem ferrocenylsubstituierten Stannan **17** ($M = 925.95 \text{ g/mol}$) und dem Ferrocen ($M = 186.04 \text{ g/mol}$) erreicht werden.

Die Bio-Beads verfügen über eine hohe chemische Resistenz und können in unterschiedlichen Vernetzungsgraden aus dem Handel bezogen werden. So konnte bereits eine große Bandbreite an Substanzen, wie bspw. trimethylsilylierte Kieselsäure, mit dieser Methode aufgereinigt werden. Für die Aufreinigung von Verbindung **17** wurden die Bio-Beads S-X12 als stationäre Phase verwendet (Tabelle 3.8). Mit einer Quervernetzung des Divinylbenzols von 12 % können so nur Moleküle mit einer Molmasse kleiner als 400 g/mol die poröse Schicht der Polymerkügelchen durchqueren. Über den Vernetzungsgrad wurde somit festgelegt, dass Verbindung **17** nur die Zwischenräume des Säulenmaterials passiert und als erstes von der Säule eluiert, wobei Ferrocen die poröse Schicht der Polymerkügelchen durchquert und eine verlängerte Retentionszeit aufweist. Als mobile Phase wurde Toluol verwendet.

Tabelle 3.8: Verwendetes Säulenmaterial für die Aufreinigung von 17 – BioBeads S-X12.

Bio-Beads	Mesh size	M.W. exclusion limit	M.W operating range	Swollen bed Vol. mL/g Benzene
S-X12	200-400	400	bis zu 400	2.5

3. Gang der Untersuchungen

Als erstes musste das Säulenmaterial in einem Überschuss an Lösungsmittel über Nacht gequollen werden. Anschließend konnte die Glassäule (30 x 3.5 cm; ca. 80 g Säulenmaterial) gepackt werden. Bei dieser Säulengröße können etwa 500-1000 mg an Rohprodukt gesäult werden. Am unteren Ausgang der Säule wurde ein speziell angefertigtes Y-Stück mit Olive und Hahn befestigt, um im Zuge der Chromatographie die Vorlagenkolben wechseln zu können. Vor dem Erstgebrauch wurde die stationäre Phase mit 300 mL Toluol durchgespült, um Verunreinigungen an Polystyrolen mit kleinem Molekulargewicht, die in den Poren eingeschlossen sind, und Schifffett zu beseitigen. Anschließend wurde das Produkt **17** in wenig Toluol gelöst (0.5 g Produkt in 1.5 mL Toluol) und unter Inertgasbedingungen auf das Säulenmaterial aufgetragen. In der Folge wurde mit Toluol gesäult. Es wurde ohne externen Druck gesäult und es wurde auch kein Vakuum am unteren Ausgang angelegt, da die Bio-Beads dabei austrocknen könnten. Innerhalb kürzester Zeit konnten zwei farbige Banden erkannt werden. Die untere orange Bande weist dabei Produkt **17** auf. Demnach wurde das **17** als erste Komponente von der Säule nach bereits 70 mL Toluol eluiert. In der oberen, gelben Bande ist Ferrocen enthalten, welches als zweite Komponente eluiert wurde. Da das Säulenmaterial keine Wechselwirkungen mit den Substanzen eingeht, gibt es nahezu keinen Ausbeuteverlust. Zudem können die voneinander getrennten Substanzen wiederverwendet werden, was Ressourcen spart. Folglich kann das Ferrocen wieder für weitere Reaktionen eingesetzt werden, nachdem es komplett vom Lösungsmittel befreit wurde. Zugleich ist die Regeneration des Säulenmaterials simpel. Diese erfolgt, indem die Bio-Beads mit Methylenchlorid, Toluol oder THF gequollen werden.

Nachdem das Eluat vom Lösungsmittel befreit wurde, blieb ein leuchtend oranges, zähes Öl an Verbindung **17** zurück. Das Toluol ließ sich aufgrund seines hohen Siedepunktes von 111 °C jedoch nur sehr schwer entfernen. Blieben allerdings Rückstände an Toluol in der Verbindung konnte eine schnellere Zersetzung des Produktes, vor allem bei RT, beobachtet werden. Daher wurde das Öl **17** so weit wie möglich eingeeengt und im Anschluss ein wenig *n*-Pentan hinzugefügt, um durch Anlegen eines Hochvakuums Reste an Toluol schneller entfernen zu können. Leider konnten anschließend neue vereinzelte Signale bei der Analyse der NMR-Spektren beobachtet werden, die für silylhaltige Verbindungen sprechen. So wurde bei den nachfolgenden Versuchsdurchführungen das Eluat der Verbindung **17** nach der säulenchromatographischen Aufreinigung im dynamischen Hochvakuum eingeeengt bis ein

3. Gang der Untersuchungen

zähes Öl zurück blieb und danach unter leichter Wärmezufuhr so lange getrocknet bis alles an Toluol entfernt wurde.

In der nachfolgenden Abbildung 3.62 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums in C_6D_6 vor und nach der Größenausschlusschromatographie von Verbindung **17** zu sehen. Es ist der Bereich hervorgehoben, der charakteristisch für die Ferrocenylgruppe ist. Das Singulett bei 4.45 ppm zeigt zwei überlagerte Signale mit sieben Protonen. Die Resonanz bei 4.22 ppm zeigt zwei Protonen. Das Singulett bei 4.01 ppm zeigt die Protonen des Nebenproduktes Ferrocen. In der Abbildung 3.62 a) können nach Integration der Flächen 5.82 Protonen dem Ferrocen zugeordnet werden, was eine Verunreinigung von 40 % ausmacht. Nach der Aufreinigung und Separation mittels Größenausschlusschromatographie (Abbildung 3.62 b)) können nur noch 0.13 Protonen dem Ferrocen zugeordnet werden, was einen Anteil von 1.3 % an dem Nebenprodukt ausmacht. So lässt sich festhalten, dass mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie der Ferrocengehalt des Reaktionsgemisches von etwa 40% auf einen Prozentanteil von 1.3 % minimiert werden konnte.

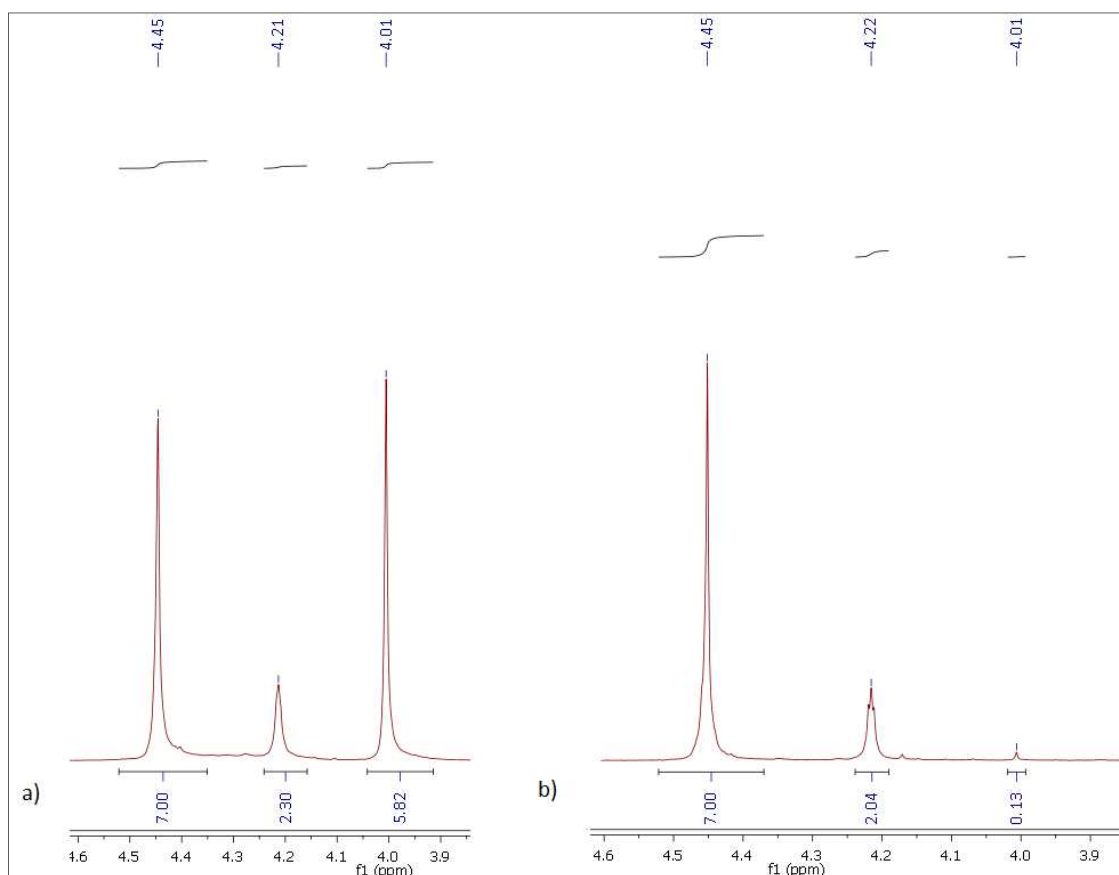


Abbildung 3.62: ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 a) vor und b) nach der Größenausschlusschromatographie von **17**.

3. Gang der Untersuchungen

Das vollständige ^1H -NMR-Spektrum ist in der nachfolgenden Abbildung 3.63 dargestellt. Im Bereich von 0.96 ppm und 1.36 ppm ist Schliff fett zu sehen. Bei 0.26 ppm ist Hypersilyliodid zu erkennen. Anhand der Bestimmung der Integrale kann man in nachfolgender Abbildung erkennen, dass abermals das Signal bei 0.46 ppm mit dem Signal bei 0.44 ppm überlagert ist. Die zuvor geäußerte Vermutung, dass es sich bei diesem Signal um das hypersilylsubstituierte Stannan **XVI** handelt, kann wiederum bestätigt werden. Da das Stannan **XVI**, bedingt durch seine höhere Molmasse, nicht die poröse Schicht der Polymerkügelchen durchqueren kann, weist die Verbindung eine ähnliche Retentionszeit wie Verbindung **17** auf. Somit lässt sich diese Verbindung nicht mit dieser Methode entfernen und erscheint stets in den NMR-Spektren.

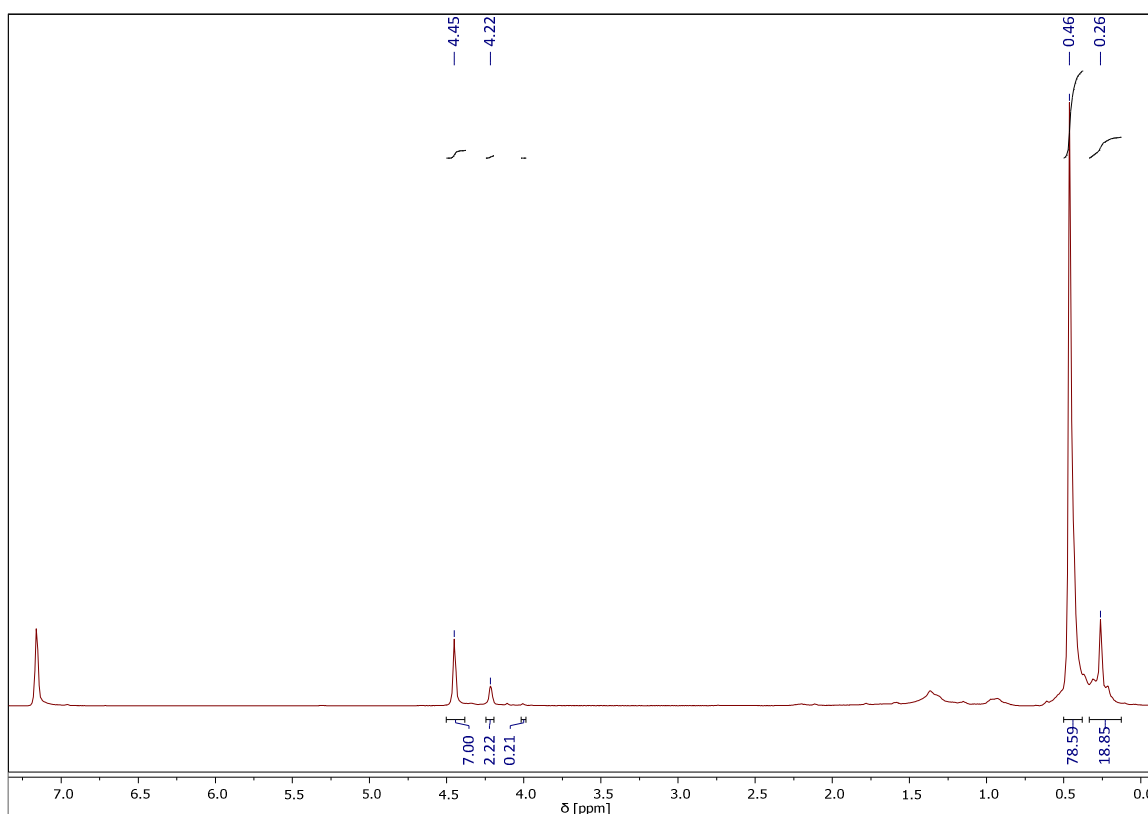


Abbildung 3.63: ^1H -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung einer weiteren Probe konnte jedoch die Abtrennung von Hypersilyliodid (0.26 ppm) gezeigt werden (Abbildung 3.64). Hypersilyliodid besitzt eine molare Masse von 374.55 g/mol und kann somit die poröse Schicht des Säulenmaterials durchdringen. Die Folge ist eine längere Retentionszeit.

3. Gang der Untersuchungen

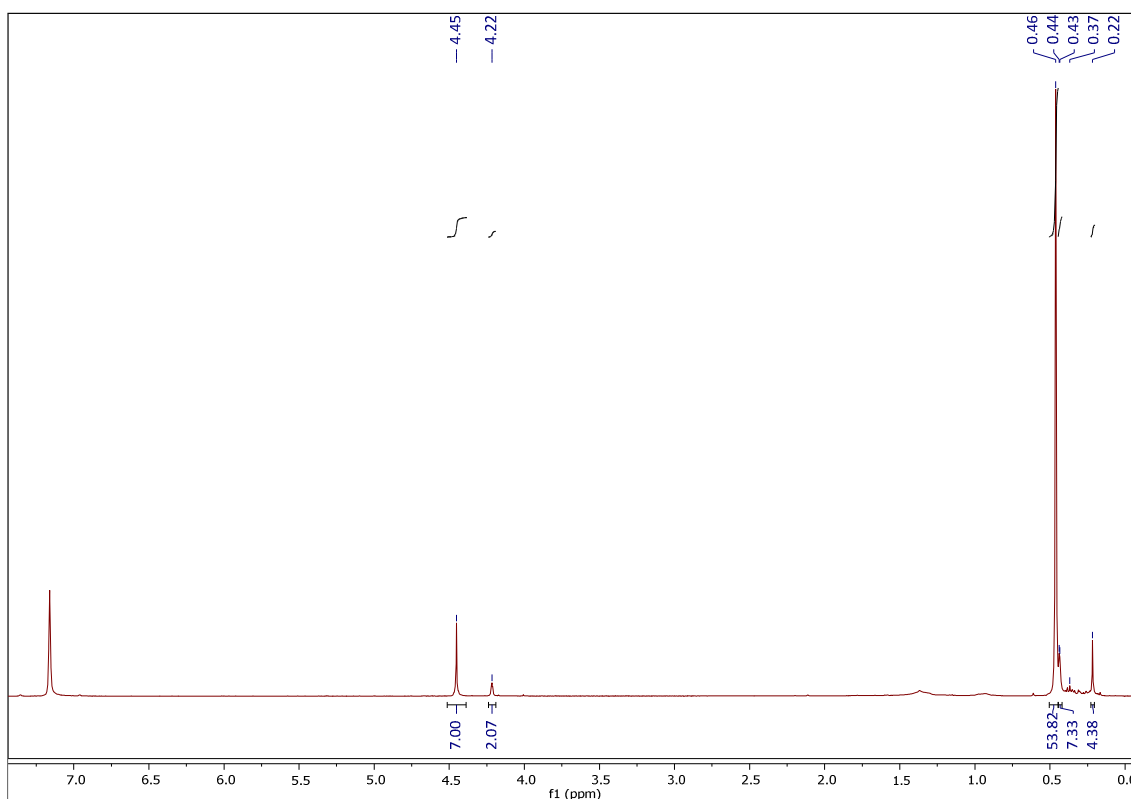


Abbildung 3.64: ^1H -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

In Abbildung 3.64 ist allerdings das Signal bei 0.22 ppm zu beobachten. Anhand des NMR-Spektrums kann abermals bestätigt werden, dass diese unbekannte Verbindung eine ferrocenylfreie Substanz sein muss.

In Abbildung 3.65 ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **17** nach der säulenchromatographischen Aufbereitung dargestellt. Der zinngebundene Siliciumkern von **17** ist bei -96.1 ppm wiederzufinden. Die peripheren Siliciumatome zeigen eine Resonanz bei -5.9 ppm. Die peripheren Siliciumkerne des Hypersilyliodids treten bei einer Resonanz von -13.6 ppm auf, das zinngebundene Siliciumatom bei -57.4 ppm. Das Signal bei -5.7 ppm zeigt das periphere Siliciumatom der Verbindung **XVI**, der zentrale Siliciumkern kann aufgrund der niedrigen Konzentration nicht beobachtet werden. Die Resonanz der unbekannten Verbindung bei -16.2 ppm kann dem Signal bei 0.22 ppm im ^1H -NMR zugeschrieben werden. Die Resonanz bei -11.2 ppm kann derzeit keiner Verbindung zugeordnet werden.

3. Gang der Untersuchungen

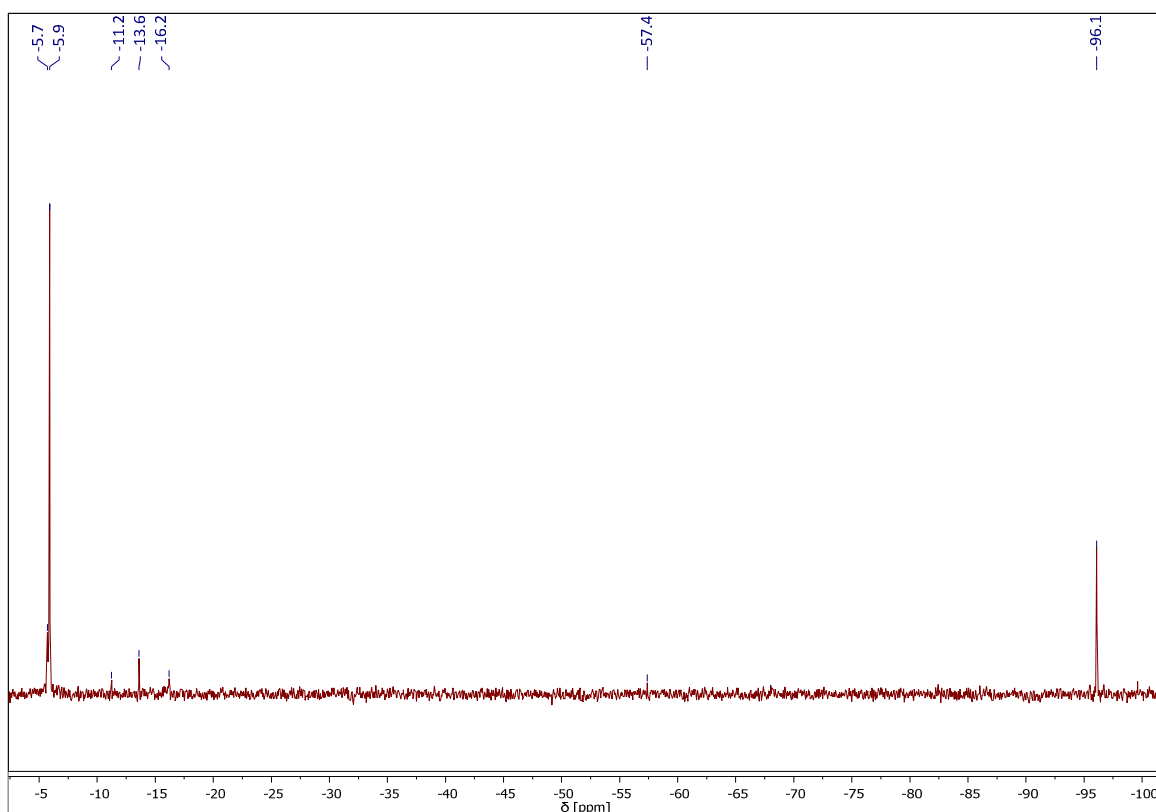


Abbildung 3.65: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.66) sind drei Resonanzen für den Ferrocenylrest zu erkennen und ein Signal bei 4.5 ppm für die Methylgruppen. Die α -C-Atome zeigen ein Signal bei 78.2 ppm, die β -C-Atome ein Signal bei 69.7 ppm und der unsubstituierte Cp-Ring ein Signal bei 69.8 ppm. Eine typische Resonanz für Ferrocen bei 68.3 ppm kann nicht vorgefunden werden. Des Weiteren kann eine Resonanz der Methylgruppen für Hypersilyliodid im Bereich von 0.12 ppm bis 0.14 ppm beobachtet werden, je nach Reinheit der Probe und vorhandenen Lösungsmittelanteilen.

Zur eindeutigen Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome der Verbindung **17** wurde zusätzlich ein zweidimensionales ^1H - ^{13}C -HSQC aufgenommen (Abbildung 3.67).

Bei Messungen von ^1H -NMR-Spektren in THF-d_8 fällt auf, dass sich die Signale der α - und β -Protonen des substituierten Cp-Ringes überlagern. Des Weiteren ist das Singulett des unsubstituierten Cp-Ringes und der Methylgruppen in THF-d_8 weiter hochfeldverschoben aufzufinden. Die ermittelten Werte der Resonanzen und die NMR-Spektren, gemessen in THF-d_8 , sind im Anhang aufgeführt (**Kapitel 5 und 6.1**).

3. Gang der Untersuchungen

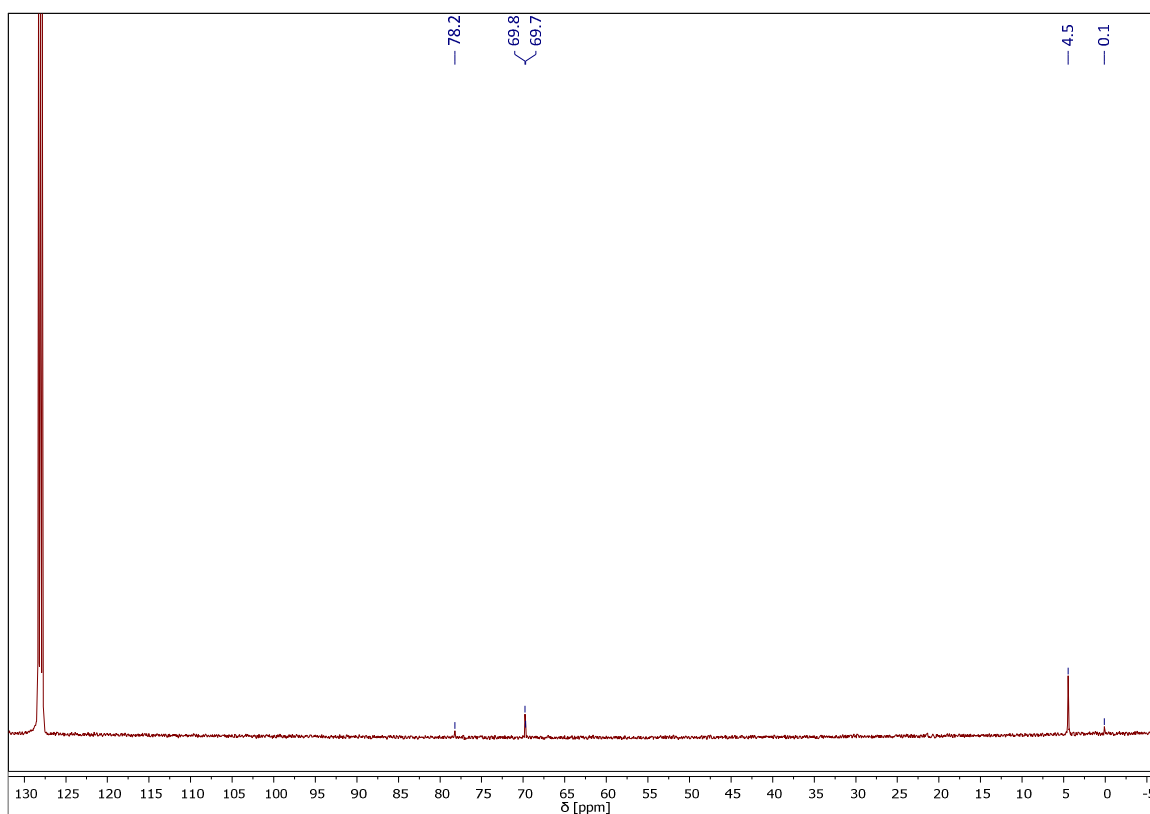


Abbildung 3.66: ^{13}C -NMR-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

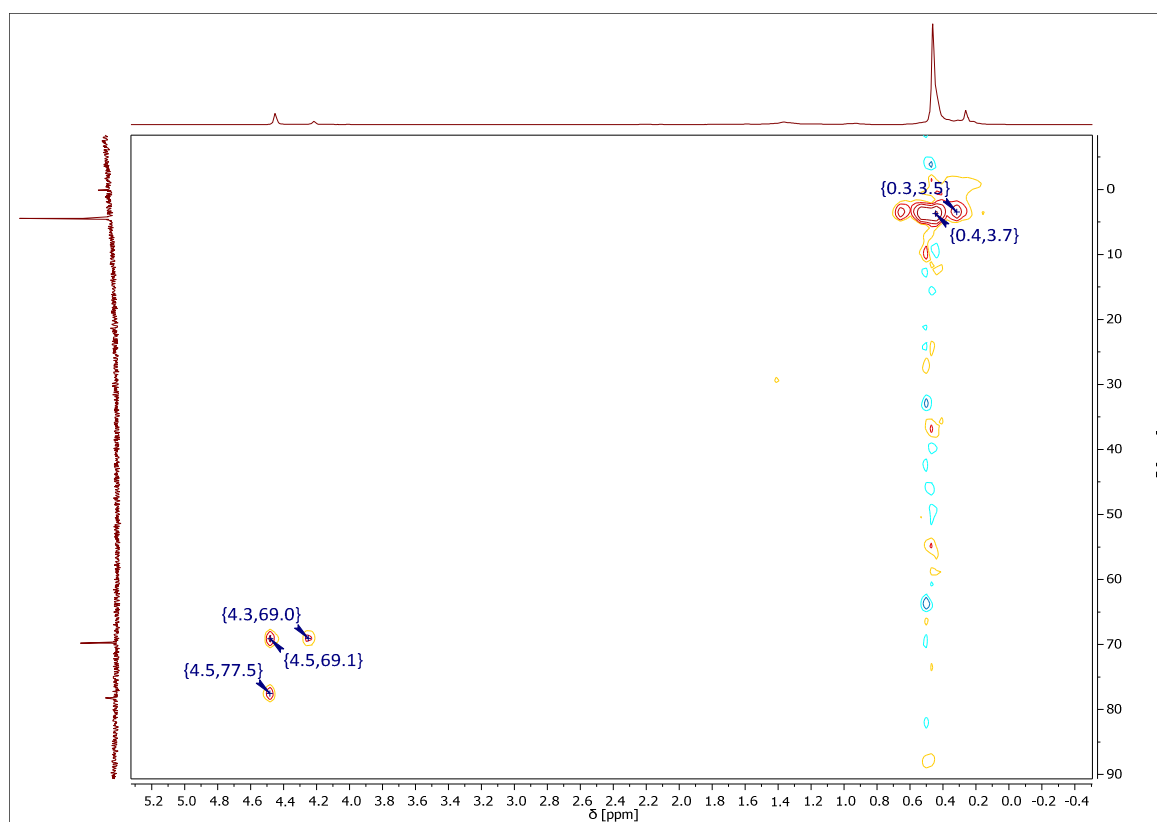


Abbildung 3.67: ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

3. Gang der Untersuchungen

Ferner ist es gelungen eine Resonanz im ^{119}Sn -NMR bei -53.7 ppm für **17** zu beobachten (**Kapitel 6.1**).

Zusammenfassend lässt sich Verbindung **17** erwartungsgemäß als relativ stabile Verbindung kennzeichnen, was auch *Hartrath* bei seinen Additionsprodukten beobachten konnte.^[15] In Abwesenheit von Lösungsmittelresten lässt sich Verbindung **17** demnach unter Kühlung bei -30°C und Lichtausschluss problemlos für unbegrenzte Zeit aufbewahren.

Des Weiteren ist es gelungen das Produkt **17** aus *n*-Pentan bei -60°C zu kristallisieren und röntgenkristallographisch zu charakterisieren. **17** kristallisiert in Form von langen gelben Nadeln aus und kann in Ausbeuten um die 43 % erhalten werden. Die anhand der Spektren postulierte Struktur konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3.68).

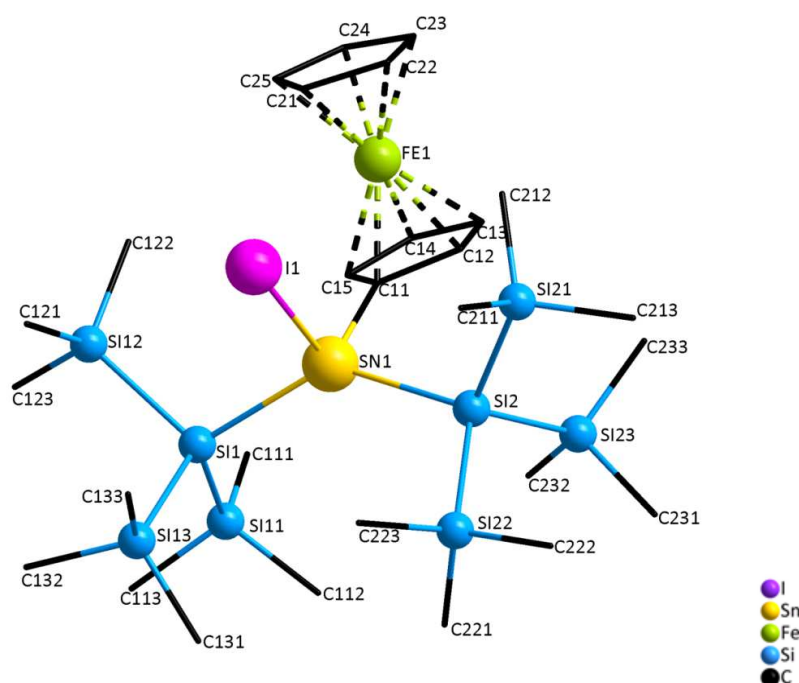


Abbildung 3.68: Molekülstruktur von Verbindung **17**.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Verbindung **17** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und einem Solvensmolekül *n*-Pentan in der Elementarzelle kristallisiert. Dabei weist das kokristallisierte Lösungsmittelmolekül *n*-Pentan eine Lagefehlordnung von 50% auf. Im Folgenden werden bei weiteren auftretenden Lagefehlordnungen nur noch die höchstbesetzten Lagen abgebildet. Zur besseren

3. Gang der Untersuchungen

Übersichtlichkeit wurde in der obigen Abbildung auf die Darstellung der Lösungsmittelmoleküle und der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung **17** sind Tabelle 3.9, Tabelle 3.10 und Tabelle 3.11 angegeben. Die vollständigen Strukturen und Strukturparameter können dem Anhang (**Kapitel 6.5**) entnommen werden.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von **17** mit 0.5 kokristallisierten *n*-Pentan.

Summenformel	C _{30.50} H ₆₉ FeSi ₈ Sn
Molekulargewicht	962.02 g/mol
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Metrik	$a = 9.7174(5) \text{ \AA}; \quad \alpha = 75.587(3)^\circ$ $b = 13.5438(7) \text{ \AA}; \quad \beta = 82.854(3)^\circ$ $c = 19.7670(10) \text{ \AA}; \quad \gamma = 70.051(3)^\circ$
Formeleinheiten	2
Daten / Parameter	11368 / 416
GOF	0.977
R1	0.0400 / 0.0632
wR2	0.0859 / 0.0914

Für eine Einordnung der Bindungsparameter von Verbindung **17** erfolgt im Folgenden der Vergleich mit Triphenylzinn(IV)-iodid (**A**), Triphenylstannylferrocen (**B**) und Bis(trimethylstannyl)ferrocen (**C**) (Abbildung 3.69).^[88,89] Des Weiteren werden zum Vergleich der Parameter für Verbindung **17** die synthetisierten und kristallisierten Verbindungen von *Hartrath* herangezogen.^[15]

3. Gang der Untersuchungen

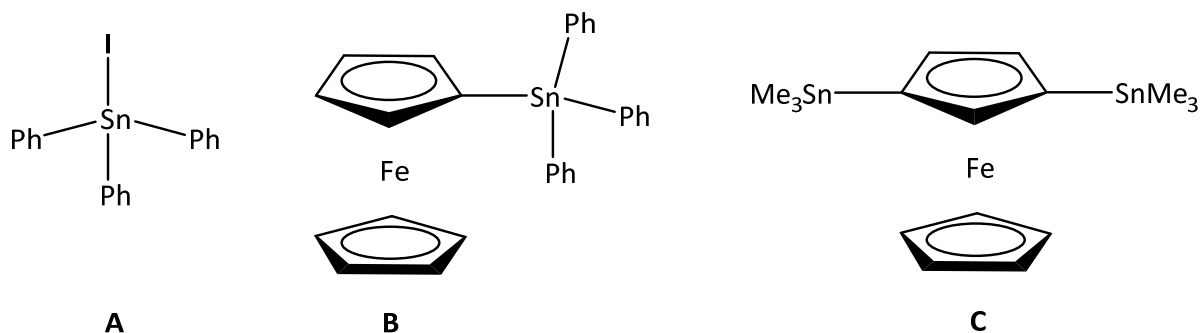


Abbildung 3.69: Triphenylzinn(IV)-iodid (A), Triphenylstannylferrocen (B) und Bis(trimethylstannyl)ferrocen (C).

Die geometrische Struktur am Zinnatom der Verbindung **17** ist verzerrt tetraedrisch. An das zentrale Zinnatom sind zwei Hypersilylgruppen, ein Ferrocenylrest und ein Iodatom gebunden. Dabei weisen die Bindungslängen von dem Zinnatom zu den zentralen Siliciumatomen mit 2.631 Å (Sn1-Si2) und 2.632 Å (Sn1-Si1) keine Unregelmäßigkeiten auf. Der mittlere Si-Si-Abstand zeigt mit 2.37 Å ebenfalls keine Abweichungen. So liegen auch die C-Si-Bindungsabstände mit 1.86 Å – 1.89 Å im erwarteten Bereich.

Der C11-Sn1-Si1-Winkel beträgt 108.5°, der C11-Sn1-Si2-Winkel beträgt 101.3°. Somit weichen die Winkel etwas von dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Der C11-Sn-I-Winkel beträgt 108.8° und entspricht den Erwartungen. Aufgrund des kleineren räumlichen Anspruchs der Hypersilylgruppen in **17** ist dieser Winkel um 4.7° mehr aufgeweitet als bei Verbindung **1e** von *Hartrath*. Die Si-Sn-I-Winkel liegen im Bereich von Verbindung **1e**. Der Si1-Sn1-Si2-Winkel kann mit 134.9° beobachtet werden. Verglichen mit den Monostannanen von *Hartrath* ist dies ein kleiner Wert für den Si-Sn-Si-Winkel. Der kleinste Wert für den Si-Sn-Si-Winkel hat *Hartrath* mit 134.4° für ein Chlor-substituiertes Monostannan **1a** ermittelt. Für sein Iod-substituiertes Monostannan **1e** wurde ein Winkel von 143° beobachtet. Die zusammengerückten Hypersilylgruppen in **17** sprechen für den räumlichen Anspruch des Ferrocenylrestes im Vergleich zum Phenylrest. Das Kalottenmodell in Abbildung 3.70 zeigt die räumlichen Verhältnisse der Verbindung auf.

3. Gang der Untersuchungen

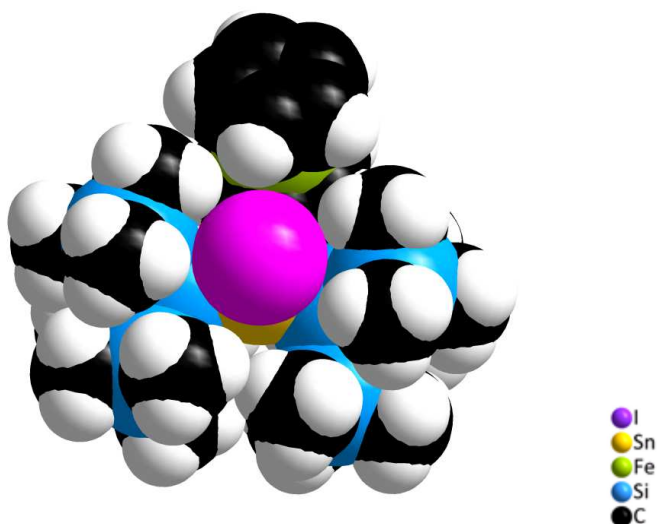


Abbildung 3.70: Kalottenmodell der Verbindung 17.

Da das Iodatomen einen großen Ionenradius hat, beträgt die gemessene Distanz zwischen Zinn- und Iodatomen 2.772 Å. Der Abstand zwischen beiden Atomen entspricht jedoch den Erwartungen und ist nahezu identisch zu Verbindung **1g** von *Hartrath*. Wird Triphenylzinn(IV)-iodid (**A**) zum Vergleich herangezogen, wird ein etwas kleinerer Bindungsabstand von 2.708 Å ermittelt. Ist der Zinn-Halogen-Bindungsabstand länger, bspw. aufgrund des Ionenradius, vergrößern sich dadurch auch die Si-Si-Sn-Bindungswinkel. Hier fällt jedoch eine Abweichung von 7° zwischen den Si-Si-Sn-Winkeln beider Hyp-Reste auf mit Werten von 107.565° bis 114.522°. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Hyp-Resten und dem Halogenatom sowie dem Ferrocenylrest lässt sich eine Verzerrung im Molekül wahrnehmen. Diese kleine Verzerrung innerhalb des Moleküls lässt sich ebenfalls an den Si-Si-Si-Winkeln beobachten. Die Streuung der Winkel beträgt auch hier 7° (104.043° bis 110.98°). Die C-Si-C-Winkel streuen mit 105.5° bis 110.1° im ähnlichen Bereich. Die Werte können dem **Anhang 6.5** entnommen werden. Die Bindungswinkel ähneln den hypersilylierten Monostannanen **1b** und **1a** von *Hartrath*. Mit einem Torsionswinkel von 17.2° (Si13-Si1-Si2-Si22) liegen die Hypersilylgruppen nahezu ekliptisch zueinander vor.

3. Gang der Untersuchungen

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 17.

I(1)-Sn(1)	2.7723(4)	Sn(1)-C(11)	2.151(4)
Sn(1)-Si(2)	2.6309(9)	Sn(1)-Si(1)	2.6318(10)
Fe(1)-C(11-15)	2.034(4)-2.065(4)	Si(1)-Si(11-13)	2.365(1)-2.378(1)
Fe(1)-C(21-25)	2.041(4)-2.071(4)	Si(2)-Si(21-23)	2.352(1)-2.375(1)
Si(13)-C(131-133)	1.877(5)- 1.879(5)	Si(11)-C(111-113)	1.870(5)- 1.881(5)
Si(23)-C(231-233)	1.857(4)- 1.889(4)	Si(12)-C(122-123)	1.858(4)- 1.878(5)
Si(22)-C(221-223)	1.872(5)- 1.885(4)	Si(21)-C(212-213)	1.874(4)- 1.881(4)
C(11)-C(12)	1.424(5)	C(11)-C(15)	1.433(5)
C(12)-C(13)	1.423(5)	C(14)-C(13)	1.412(6)
C(15)-C(14)	1.423(6)	C(25)-C(24)	1.411(6)
C(22)-C(23)	1.428(6)	C(25)-C(21)	1.444(6)
C(24)-C(23)	1.419(6)	C(21)-C(22)	1.409(6)
Fe(1)-Cg1	1.657(3)	Fe(1)-Cg2	1.660(7)

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 17.

C(11)-Sn(1)-Si(2)	101.31(10)	C(11)-Sn(1)-Si(1)	108.56(10)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	134.90(3)	C(11)-Sn(1)-I(1)	108.84(10)
Si(2)-Sn(1)-I(1)	101.65(2)	Si(1)-Sn(1)-I(1)	99.73(2)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106.31(5)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	110.99(6)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	104.04(5)	Si(11)-Si(1)-Sn(1)	113.07(4)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	114.52(5)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	106.58(6)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	107.57(4)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	109.51(5)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108.27(5)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	110.30(4)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	112.30(5)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	109.79(4)
C(12)-C(11)-Sn(1)	122.9(3)	C(15)-C(11)-Sn(1)	128.1(3)
Cp-Torsionswinkel (α)	2.72	Cp1-Sn1 (γ)	161.41
Cp-Neigung (β)	4.156		

Der Bindungsabstand von dem Zinnatom (Sn1) zum *ipso*-C-Atom des Ferrocens (C11) beträgt 2.15 Å und entspricht einer Sn-C-Einfachbindung ($\text{Sn-C(sp}^3\text{)} = 2.14 \text{ Å}$).^[90] Dieser Bindungsabstand kann mit dem Abstand Sn-C1 von Verbindung **C** und dem Sn-C22 Abstand von Verbindung **B** verglichen werden und entspricht gegenüber 2.13 Å und 2.12 Å den Erwartungen. Der Zinn-Kohlenstoff-Bindungsabstand (Sn-C_{Ph}) von Verbindung **1e** von Hartrath liegt mit 2.17 Å ebenfalls auf dem gleichen Niveau.

3. Gang der Untersuchungen

Im Folgenden wird die Sterik des Ferrocenylrestes von Verbindung **17** näher betrachtet. Der ermittelte Torsionswinkel α mit 2.72° zeigt die Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe zueinander (Abbildung 3.71, a)). Die beiden Cp-Ringe befinden sich demnach in einer nahezu ekliptischen Konformation.

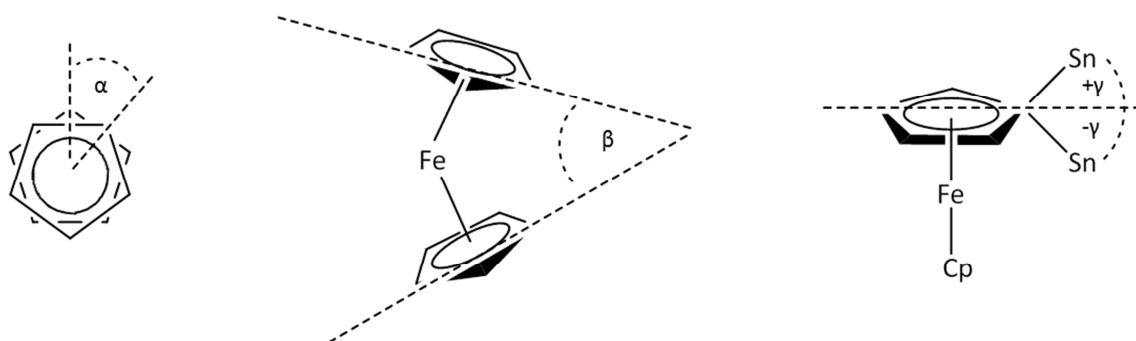


Abbildung 3.71: a) Torsionswinkel α ; b) Neigung der Cp-Ringe zueinander und c) der Winkel γ .

Die Verkipfung der Cp-Ringe zueinander kann mit dem Winkel β beschrieben werden (Abbildung 3.71, b)). Die Neigung der Cp-Ringe zueinander beträgt 4.156° . Bei Monoiodferrocen (**13**) beträgt der Winkel β ca. 1° , bei Triphenylstannylderrocen (**B**) sind es nur 1.7° .^[72] Verbindung **17** zeigt einen größeren Winkel β aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Iodatoms. Innerhalb eines Cp-Ringes betragen die C-C-Bindungsabstände zwischen $1.41 \text{ \AA}$ und $1.44 \text{ \AA}$. Diese Abstände liegen im Vergleich zu **13** und Ferrocen im gleichen Bereich. Der Abstand vom Flächenmittelpunkt des substituierten Cp-Ringes zum Eisenatom (Fe(1)-Cg1) beträgt $1.657 \text{ \AA}$, der des unsubstituierten Cp-Ringes zum Eisenatom (Fe(1)-Cg2) $1.661 \text{ \AA}$. Der etwas kleinere Abstand vom Eisenatom zum substituierten Cp-Ring wird aufgrund des Substituenten vorgefunden. Die beiden Cyclopentadienylringe zeigen einen Abstand von $3.317 \text{ \AA}$, was dem Van-der-Waals-Kontakt zweier π -Systeme entspricht. Die C-Fe-Bindungsabstände betragen zwischen $2.03 \text{ \AA}$ und $2.07 \text{ \AA}$ und sind am substituierten Cp-Ring ebenfalls etwas kürzer. Dieser Trend konnte bei vielen weiteren monosubstituierten Ferrocenen beobachtet werden. Die Bindungsabstände sind mit den Abständen in Verbindung **13** und in Ferrocen mit $2.041 \text{ \AA}$ vergleichbar und liegen dabei im erwarteten Bereich.^[72,91] Der etwas längere C-Fe-Bindungsabstand von $2.07 \text{ \AA}$ kann abermals mit dem sterischen Anspruch der Substituenten erklärt werden.^[89]

3. Gang der Untersuchungen

Anschließend kann in Verbindung **17** der Torsionswinkel γ bestimmt werden (Abbildung 3.71, c)). In Triphenylstannylferrocen (**B**) steht das Zinnatom mit einem Torsionswinkel von 176° fast koplanar zum bindenden Cyclopentadienylring. **17** zeigt einen Torsionswinkel von 161.41° (Sn1-C11-C12-C13). Der etwas kleinere Winkel zeigt wiederum das Bestreben sterische Effekte zu minimieren. In der nachstehenden Abbildung 3.72 sind die Molekülstrukturen der Verbindung **17** zur Verdeutlichung der ermittelten Werte dargestellt.

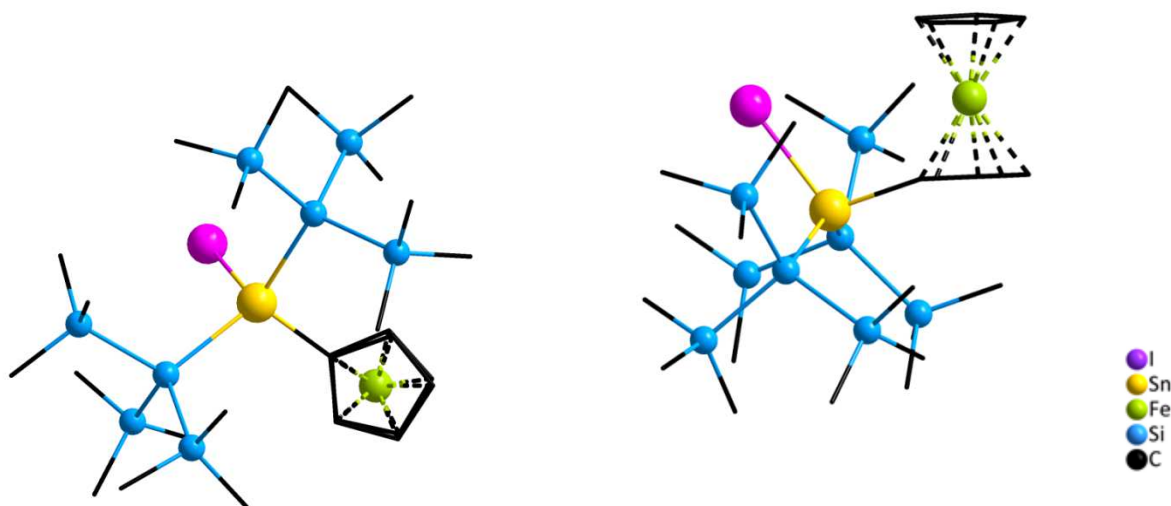


Abbildung 3.72: Molekülstruktur von **17** aus unterschiedlichen Blickwinkeln.

In der folgenden Abbildung 3.73 lässt sich die Anordnung der Moleküle **17** in der Elementarzelle erkennen. **17** bildet eine Reihe aus, in der die Anordnung der Moleküle gleich ist. In einer zweiten Reihe ordnen sich die Moleküle um 180° gedreht an. So zeigen die großen Iodmoleküle voneinander weg. Auf Lücke stehen die Ferrocenylreste.

3. Gang der Untersuchungen

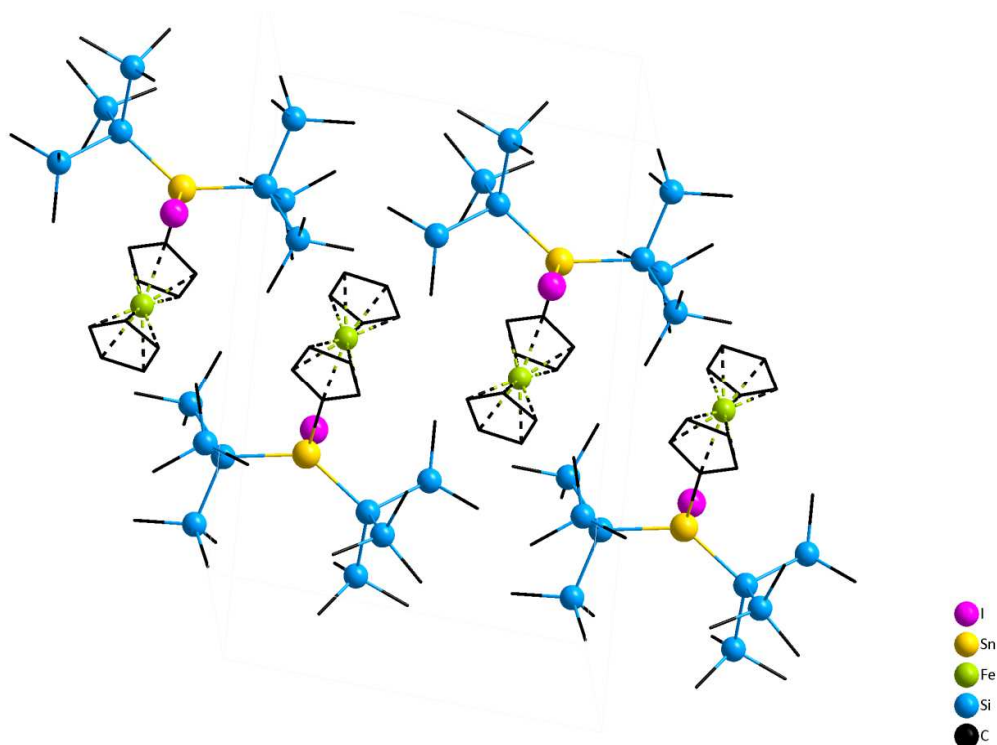


Abbildung 3.73: Anordnung der Verbindung **17** in der Elementarzelle.

Anschließend wurde das Redoxverhalten der Verbindung **17** mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Es galt das Reduktionspotential von **17** zu bestimmen, um ein geeignetes Reduktionsmittel für die Umsetzung zum Zinn(III)-radikal auszuwählen. Aufgrund der gegenüber Luftsauerstoff empfindlichen Verbindung wurden die elektrochemischen Untersuchungen in einer mit Argon gefüllten Glovebox durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet. THF erlaubte dabei Messungen in einem breiten Potentialbereich von 0.5 V bis –3.5 V. Die Messungen erfolgten mit 0.001 M der Probensubstanz und 0.1 M $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PF}_6)]$ als Leitsalz. Eine Platinelektrode diente als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine 0.01 M Ag/AgCl-Elektrode diente als Referenzelektrode. Die cyclovoltammetrischen Experimente wurden bei Scangeschwindigkeiten von 100 - 400 mV/s ausgeführt. Die Durchführung der square-wave-voltammetrischen Experimente erfolgte bei 100 mV/s. Ferrocen bzw. Decamethylferrocen wurden als Referenz zur Probe zugegeben. Einige Versuchsdurchführungen erfolgten durch Hinzufügen beider Referenzproben.

Das nachstehende Cyclovoltammogramm (Abbildung 3.74) zeigt Verbindung **17** in Anwesenheit von Decamethylferrocen (Fc^*) als Referenz. Die Messung erfolgte bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s. Bei –0.59 V ist die reversible Oxidation des

3. Gang der Untersuchungen

Decamethylferrocen zum Decamethylferrocenium-Kation zu sehen. Die reversible Oxidation des Ferrocens zum Ferrocenium-Kation ist bei 0 V zu beobachten. Die Reversibilität der Redoxprozesse im CV-Experiment zeigt zudem die Stabilität der Referenzproben.

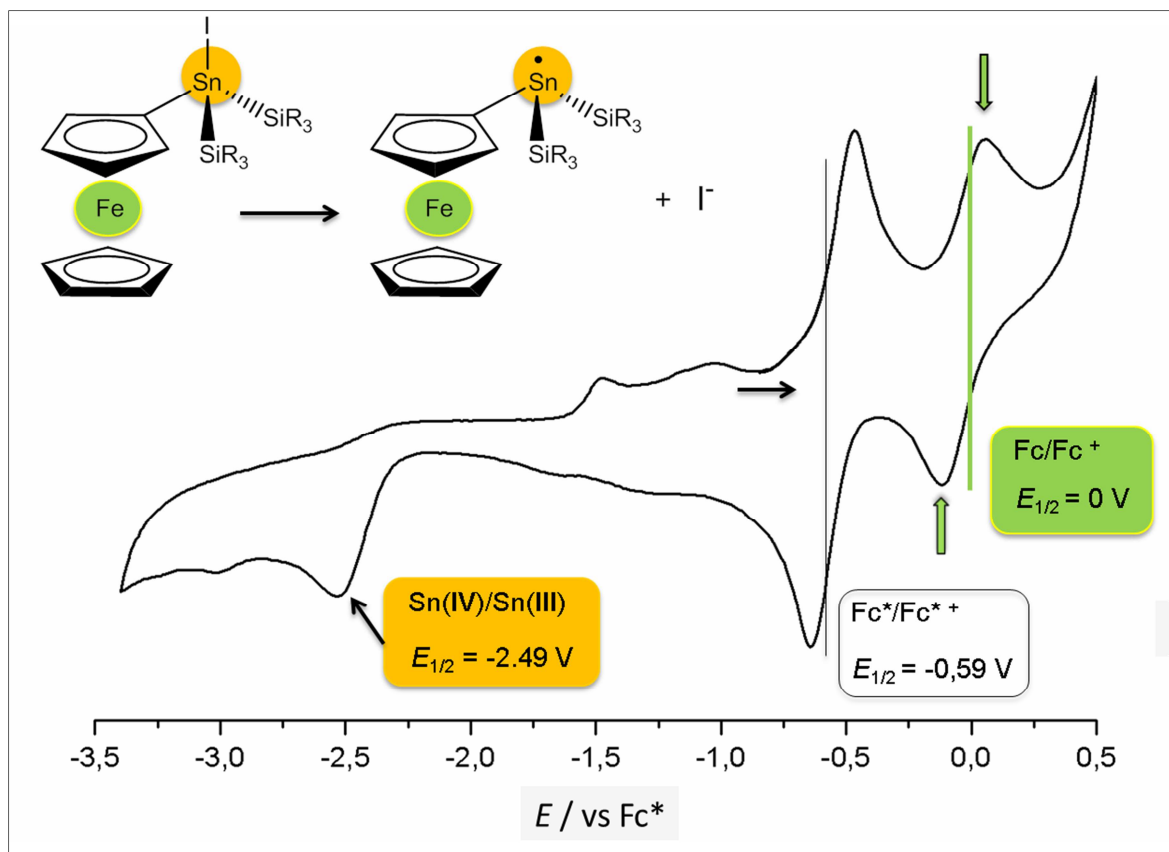


Abbildung 3.74: Cyclovoltammogramm der Verbindung **17** in THF.

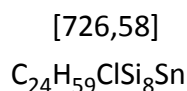
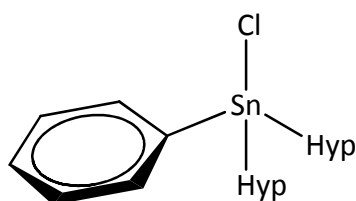
Die reversible Ein-Elektronen-Reaktion des Ferrocenylrestes des Monoiodstannans **17** kann bei 0 V beobachtet werden und zeigt somit das gleiche Potential wie Ferrocen. Aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung ergibt sich für Verbindung **17** ein Reduktionspotential von $E_{1/2} = -2.49$ V. Bei diesem sehr niedrigen Reduktionspotential wird folglich das Zinn(IV) der Verbindung **17** zum Zinn(III) reduziert, wobei Iodid-Ionen entstehen. Somit werden sehr starke Reduktionsmittel benötigt, um vierfachsubstituierte Stannane zu dreifachsubstituierten Zinn(III)-radikalen zu reduzieren. Es ist jedoch eine irreversible Reduktion zu beobachten und lässt Folgereaktionen des Radikals vermuten. Des Weiteren sind im Bereich von -1.5 V bis -0.75 V vereinzelte Oxidationen als Ursache von Folgereaktionen zu beobachten. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass diese Folgereaktionen durch die Oxidation des Lösungsmittels hervorgerufen werden. Denn

3. Gang der Untersuchungen

bei einem Potential von etwa 0.4 V und –3.4 V laufen Redoxprozesse am Lösungsmittel THF ab. Werden Untersuchungen in einem kleineren Potentialbereich durchgeführt, ohne dass das Lösungsmittel Redoxprozesse durchläuft, werden diese Oxidationen nicht mehr beobachtet. Zudem kann das gebildete Iodid ebenfalls Reaktionen als Nukleophil eingehen.

Aus den Untersuchungen geht schließlich hervor, dass **17** ein stärkeres Reduktionspotential als Decamethylcobaltocen besitzt. Decamethylcobaltocen weist ein Reduktionspotential von $E_{1/2} = -1.94$ V auf. Im Vergleich dazu hat Cobaltocen mit $E_{1/2} = -1.33$ V ein ca. 600 mV geringeres Reduktionspotential.^[43] Demnach müssten stärkere Reduktionsmittel für die Reduktion zum Zinn(III)-radikal zur Anwendung kommen.

Aus den Beobachtungen und ESR-spektroskopischen Untersuchungen von *Hartrath*^[15] wurden bei der Umsetzung eines phenyl- und silylsubstituierten Chlor-Stannans mit Decamethylcobaltocen Signale beobachtet, die eine Zinn(III)-Radikalbildung vermuten lassen. Ferner wurden die elektrochemischen Eigenschaften des folgenden Chlor-Stannans **1a** gleichermaßen mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 3.75).



Als Referenz wurde Ferrocen zugegeben. So werden die Potentiale nun relativ zum Ferrocen/Ferrocenium-Paar (Fc/Fc^+) angegeben. Die Charakterisierung des Stannans ergab ein Reduktionspotential von $E_{1/2} = -2.76$ V. Oxidationen aufgrund von Folgereaktionen sind auch hier zwischen –1.3 V und 0.3 V zu beobachten.

Da es *Hartrath* gelungen ist das Decamethylcobaltocenium-Salz zu isolieren und charakteristische Signale eines Zinn(III)-radikals im ESR-Spektrum ausfindig zu machen, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Umsetzung des Monoiodstannans **17** mit $CoCp_2^*$ besprochen und charakterisiert. Sollte das Reduktionpotential nicht ausreichend sein, können Alkalimetalle (Li(Hg), Li, Na) als alternative Reduktionsmittel mit

3. Gang der Untersuchungen

Reduktionspotentialen von -2.60 V bis -3.04 V eingesetzt werden.^[43] Des Weiteren könnten andere Lösungsmittel in Betracht gezogen werden.

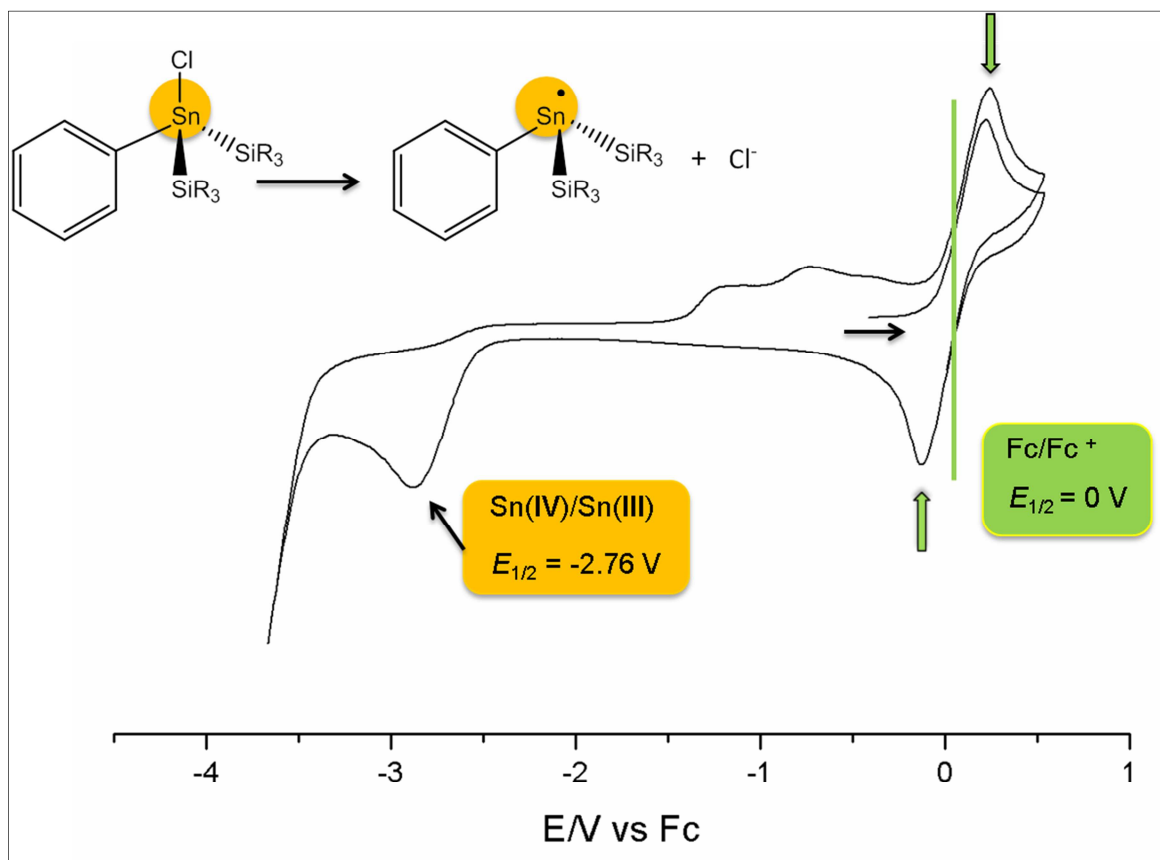


Abbildung 3.75: Cyclovoltammogramm des phenylsubstituierten Chlorstannans 1a in THF.

3.4.3 $\text{ISn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (**18**)

Die Reaktionsführung von **Kapitel 3.4.2** wurde ebenfalls für die Synthese von Stannan **18** angewandt. Die Umsetzung von Stannylen **9** mit einer äquimolaren Menge an Monoiodferrocen (**13**) brachte das folgende Additionsprodukt **18** in einer Ausbeute von 83 % hervor (Abbildung 3.76).

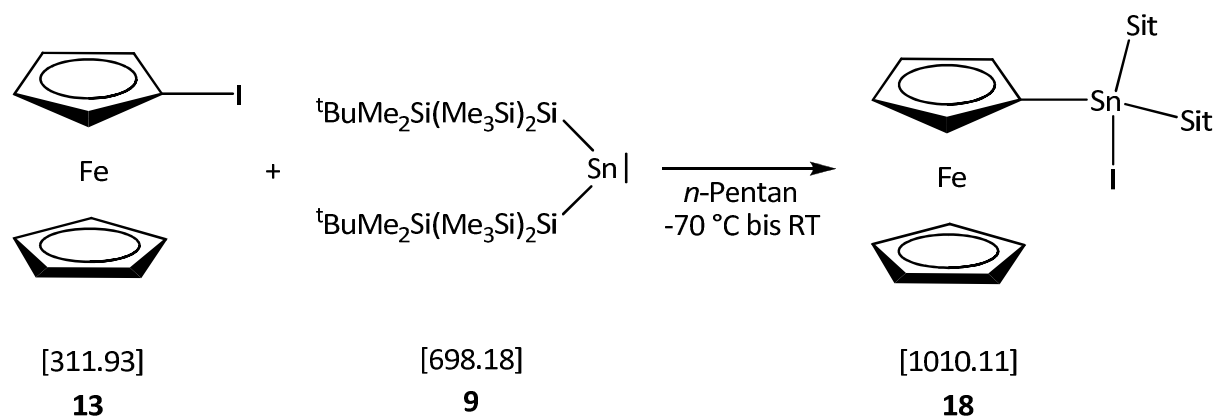


Abbildung 3.76: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodstannans **18**.

Die beiden Edukte wurden in *n*-Pentan gelöst, bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zusammengegeben und über 18 Stunden langsam aufwärmen gelassen. Gleichzeitig färbte sich die anfangs dunkelbraun-schwarze Lösung zunehmend orangebraun. Nach beendeter Reaktion wurde die rotorange Lösung auf 3 mL eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kalt gestellt. Leider ist das Produkt in sehr kleinen amorphen Kristallen gewachsen, die nicht für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das leuchtend rotorange Produkt **18** wurde demnach im dynamischen Hochvakuum komplett vom Lösungsmittel befreit. 50 mg des sehr zähflüssigen Öls **18** wurden entnommen und in einem Milliliter MTBE gelöst. Anschließend wurde dieser Ansatz bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ kalt gestellt, wobei ein sehr feiner heller Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde wieder gelöst und über ein Ethanolbad langsam heruntergekühlt. Leider kristallisierte die Verbindung auch nach mehreren Kristallisationsversuchen nicht in geeigneten Einkristallen aus.

Es sei darauf hingewiesen, dass die oxidative Addition von **13** mit **9** glatter verläuft als die Darstellung von Verbindung **17**. In den NMR-Spektren sind allgemein weniger Nebenprodukte vorhanden. Zudem liegt Ferrocen als Nebenprodukt nur zu einem Anteil von 11 % vor. Die Begründung könnte in der herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit liegen, die infolge der räumlichen Anforderung des Sit-Restes gegeben ist. *Hartrath* konnte bei

3. Gang der Untersuchungen

seinen Synthesen der Monostannane, bei Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Resten, ebenfalls eine höhere Selektivität zum Produkt vorfinden. Zudem bleibt Produkt **18** im Lösungsmittel C_6D_6 bei Raumtemperatur und Lichteinfluss über mehrere Wochen stabil. Im Gegensatz zu Verbindung **17** zeigt **18** keine reduktive Eliminierung. Diese erhöhte Stabilität im Vergleich zu Verbindung **17** könnte von dem sterisch anspruchsvolleren Sit-Rest herrühren. Unter Kühlung von $-30^\circ C$ und Abwesenheit von Lösungsmittelresten können beide Produkte **18**, wie auch **17** nahezu unbegrenzt lange aufbewahrt werden. Der Anteil an Ferrocen könnte jedoch der Grund für die ausgebliebene Kristallisation des Produktes **18** sein. Zudem könnte Ferrocen abermals bei weiterführenden Reaktionen stören, indem es zu Ferrocenium oxidiert wird (Abbildung 3.32). Eine Aufreinigung des Produktes **18** über eine Größenausschlusschromatographie steht jedoch noch aus.

Im 1H -NMR-Spektrum sind jeweils zwei Sätze von benachbarten Signalen für die jeweiligen Substituenten zu beobachten. Diese Besonderheit wurde bereits im Jahre 1976 bei oxidativen Additionen für Organozinnverbindungen der allgemeinen Summenformel SnR_2AB beobachtet und analysiert.^[5,6] Aufgrund des prochiralen tetraedrischen Zinnzentrums sind die Silylsubstituenten diastereotop (Abbildung 3.77). Es wurde ebenfalls die Hypothese aufgestellt, dass die Erscheinung der zwei Signale aufgrund einer eingeschränkten Sn-C-Rotation hervorgerufen sein könnte. Da Verbindungen, in denen größere sterische Hinderungen angenommen wurden, jedoch nur ein Signal zeigten, wurde diese Hypothese widerrufen.^[6]

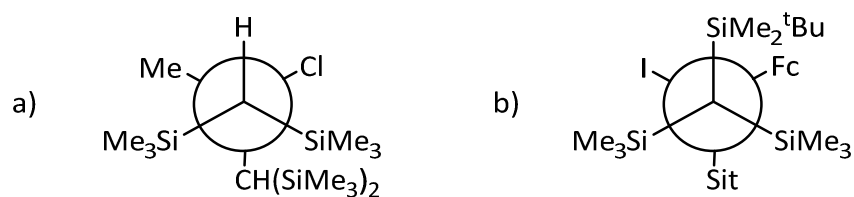


Abbildung 3.77: Veranschaulichung der Diastereotopie an Verbindung a) $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2MeCl$ ^[6] und b) $IFcSnSit_2$ anhand der Newman-Projektionen.

So sind im 1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 (Abbildung 3.78) zwei magnetisch ungleiche Signalpaare für die Bis(trimethylsilyl)gruppen (Singulets bei 0.67 ppm und 0.53 ppm) und die Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppen (Singulets bei 0.39 ppm und 0.37 ppm) vorhanden. Die Resonanz der *tert*-Butylgruppen liegt als Singulett bei 0.94 ppm. Die Signale des

3. Gang der Untersuchungen

Ferrocenylrestes liegen im Verhältnis 2 : 5 : 2 bei 4.49 ppm, 4.47 ppm und 4.22 ppm. Die Protonen des Ferrocens zeigen ein Singulett bei 4.01 ppm.

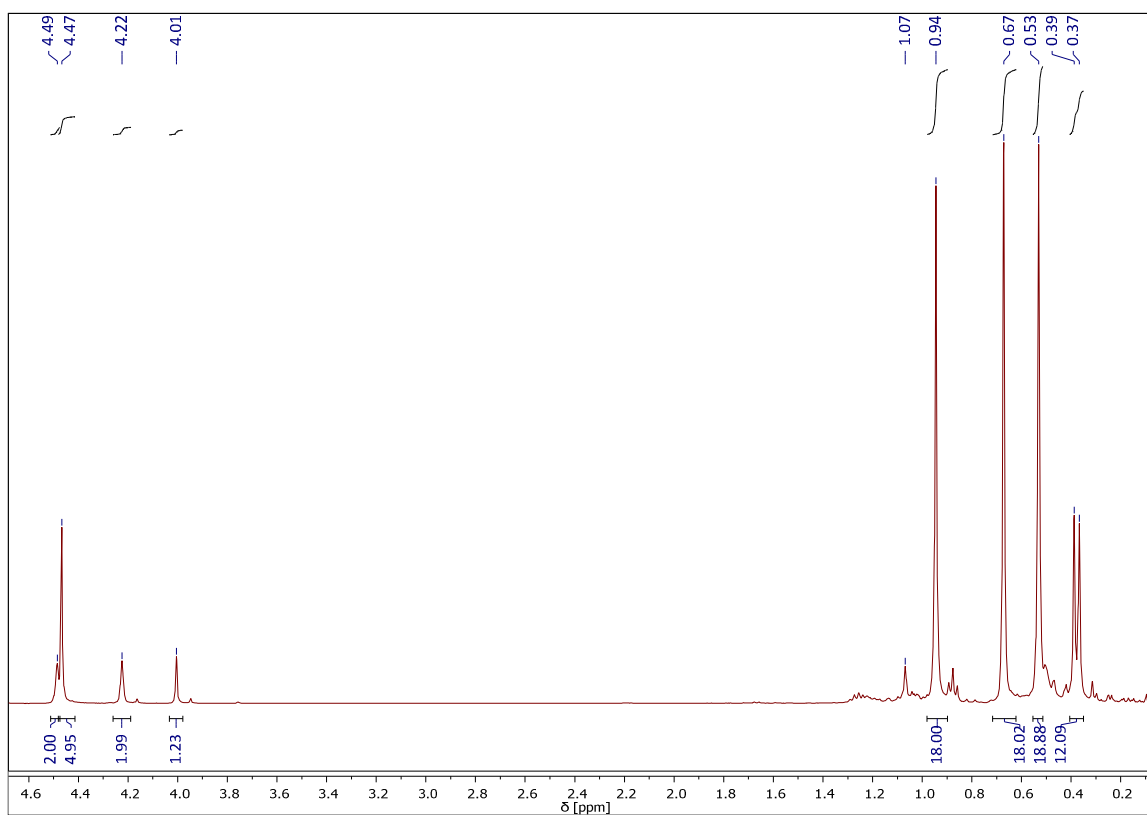


Abbildung 3.78: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **18** in C_6D_6 .

In Abbildung 3.78 sind ebenfalls Reste des Lösungsmittels *n*-Pentan bei 0.88 ppm und 1.25 ppm zu erkennen, welches jedoch nachfolgend im dynamischen Hochvakuum entfernt wurde. Das Singulett bei 1.07 ppm konnte nicht eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden. Es besteht jedoch die Vermutung, dass es sich bei diesem Signal um den *tert*-Butylrest des Silans H-Sit handelt, da weitere kleine Resonanzen im Hochfeld sichtbar sind, die für Silylreste sprechen.

In der folgenden Abbildung 3.79 ist die Molekülstruktur des Produktes **18** mit der Kennzeichnung der C-Atome im Cp-Ring für die Auswertung der ^{13}C -NMR-Daten dargestellt. Wie im ^1H -NMR sind auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.80) jeweils zwei Signalaare für die Bis(trimethylsilyl)gruppen (5.6 ppm und 5.8 ppm) und die Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppen (1.4 ppm und 1.6 ppm) zu beobachten. Das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe zeigt eine Resonanz bei 19.7 ppm und die peripheren C-Atome der *tert*-Butylgruppe liegen bei 28.9 ppm. Der Ferrocenylrest zeigt drei Resonanzen. Der nicht

3. Gang der Untersuchungen

substituierte Cyclopentadienylring kann bei 69.9 ppm beobachtet werden. Die zwei Kohlenstoffatome C², in der Nähe des Zinnatoms, zeigen eine Resonanz bei 79.1 ppm. Die Signale bei 69.3 ppm sind den zwei Kohlenstoffatomen C³ zugehörig. Verglichen mit den chemischen Verschiebungen von Verbindung **17** treten die Resonanzen der C-Atome bei sehr ähnlichen Werten auf. Die Resonanzen bei 14.3 ppm, 22.8 ppm und 34.5 ppm sind dem Lösungsmittel *n*-Pentan zuzuordnen. Die Resonanz bei 68.30 ist dem Nebenprodukt Ferrocen zuzuschreiben.

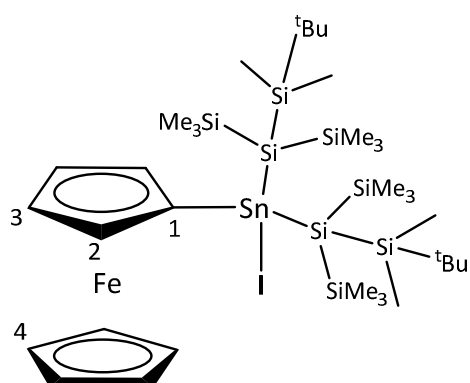


Abbildung 3.79: Molekülstruktur der Verbindung **18**.

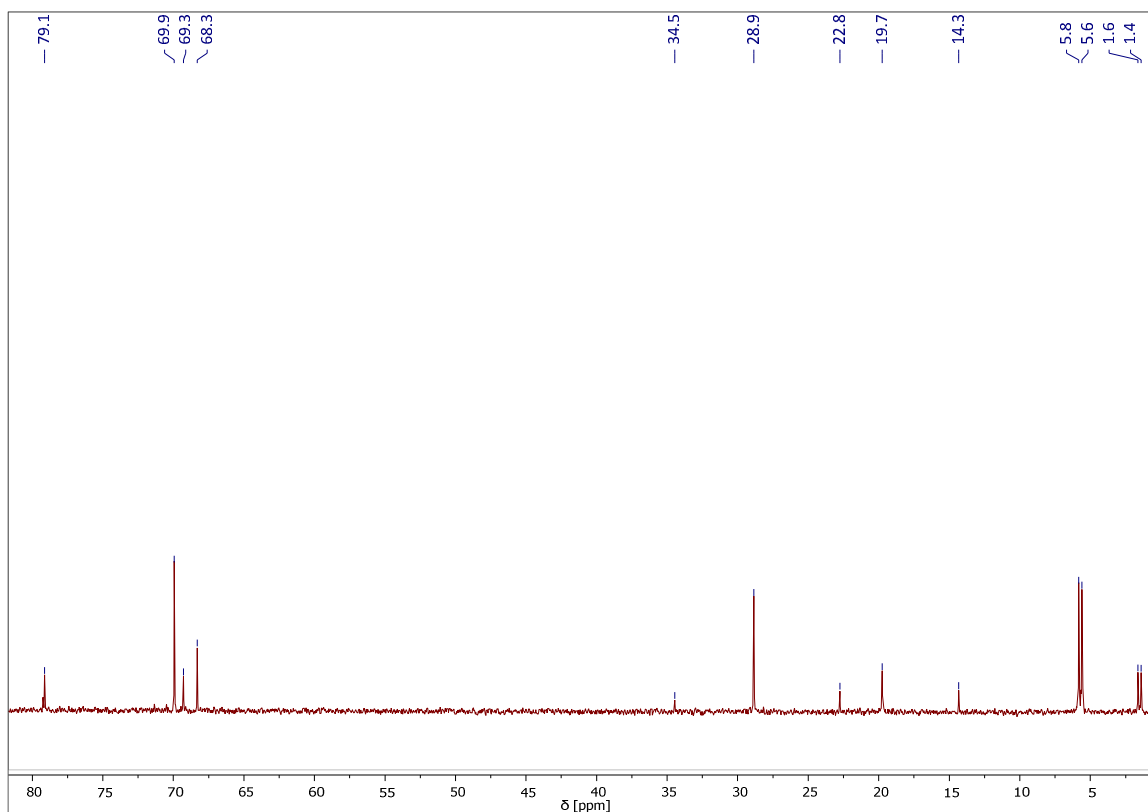


Abbildung 3.80: Ausschnitt des ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **18** in C₆D₆.

3. Gang der Untersuchungen

In Abbildung 3.81 ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **18** aufgeführt. Das zinngebundene Silicium erscheint bei -89.7 ppm und ist zudem vergrößert dargestellt, um die Sn-Si-Kopplungen genauer betrachten zu können. Dabei zeigt die ^{119}Sn -Si-Kopplung einen Wert von 66.2 Hz und die ^{117}Sn -Si-Kopplung einen Wert von 63.6 Hz. Die peripheren Siliciumkerne der Trimethylsilylgruppe zeigen eine Resonanz bei -6.2 ppm und -4.3 ppm. Die Siliciumatome der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe können dem Signal bei 8.5 ppm zugeordnet werden. Aufgrund des größeren +I-Effektes des Sit-Restes müsste eine höhere Elektronendichte des zentralen Siliciumkerns zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanz führen. Es kann allerdings eine Verschiebung der Resonanzen ins Tieffeld beobachtet werden. Diese Feststellung stimmt mit den Beobachtungen von *Hartrath* überein.^[15]

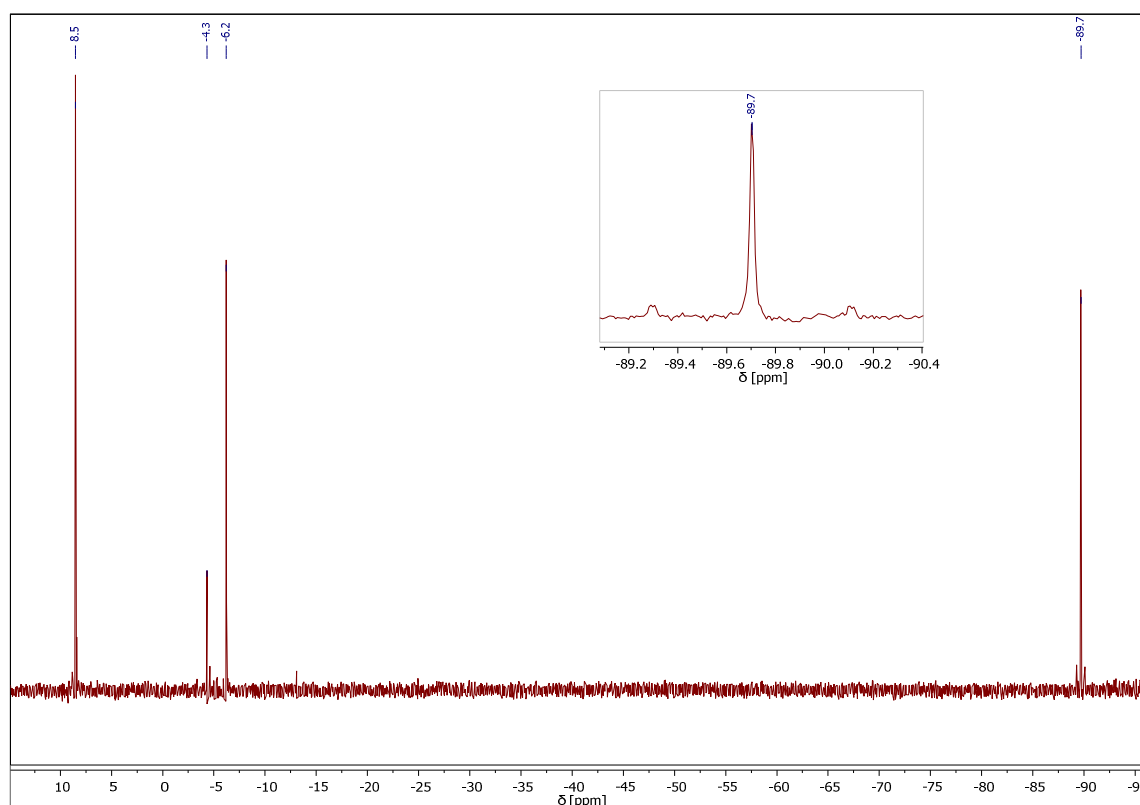


Abbildung 3.81: ^{29}Si -NMR Spektrum der Verbindung **18** in C_6D_6 .

Für eine genaue Zuordnung der Resonanzen wurde zusätzlich ein ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektrum gemessen. Dieses ist in Abbildung 3.82 aufgezeigt. Anhand des zweidimensionalen Spektrums kann beobachtet werden, dass die beiden Signalpaare der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppen bei 0.37 und 0.39 ppm und die beiden Signale der Bis(trimethylsilyl)gruppen (Singulets bei 0.67 ppm und 0.53 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum mit dem zentralen

3. Gang der Untersuchungen

Siliciumatom koppeln. Des Weiteren erfolgt eine Kopplung des *tert*-Butylrestes mit dem peripheren Siliciumkern der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe.

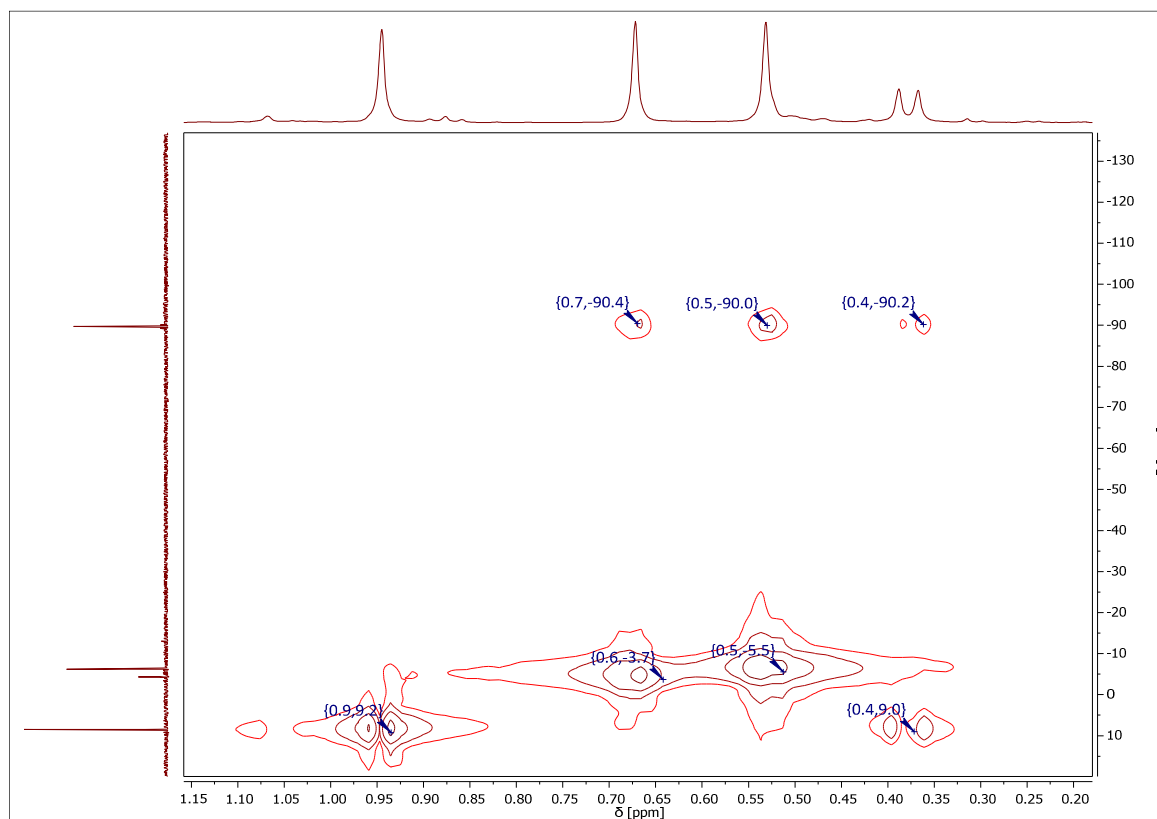


Abbildung 3.82: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR Spektrum der Verbindung **18** in C_6D_6 .

Das ^{119}Sn -Signal der Verbindung **18** ist bei einer Verschiebung von -41.8 ppm wieder zu finden. Das zugehörige NMR-Spektrum ist im Anhang (**Kapitel 6.1**) aufgeführt. Da die Resonanz des Zinnatoms der Verbindung **17** bei -53.7 ppm zu beobachten ist, findet demnach bei Verbindung **18** eine Verschiebung des Zinnsignals zu tieferem Feld von circa 12 ppm statt.

3.5 Darstellung von ferrocenylsubstituierten Monoiodplumbanen

3.5.1 IPb(Hyp)₂Fc (23)

Hinsichtlich der erfolgreichen Synthese der Monoiodstanne **17** und **18** wurde der Versuch unternommen ein entsprechendes ferrocenylsubstituiertes Monoiodplumban **23** darzustellen (Abbildung 3.83). Dabei wird der Syntheseweg der Iodstannane übernommen und Plumbilen **11** mit Ferrocenyljodid **13** im äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Die Umsetzung zum Plumban erfolgte in *n*-Pentan bei –60 °C

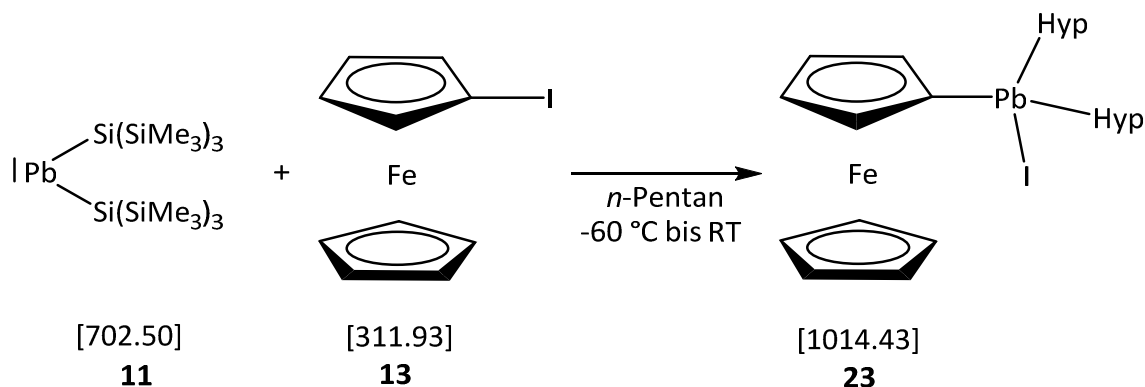


Abbildung 3.83: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodplumbans **23**.

Unter starkem Rühren und sukzessiver Erwärmung bis auf –30 °C färbte sich die dunkelblauschwarze Lösung dunkelgrün und teilweise bräunlich und es setzte sich ein blauer Niederschlag am Boden ab. Das Reaktionsgemisch wurde bei –60 °C über Nacht gelagert und die Lösung anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung (Abbildung 3.84) lässt die Bildung eines Plumbylens vermuten. Die Singulets bei 4.76 ppm und 4.36 ppm stellen jeweils zwei Protonen des Ferrocenylrestes dar. Das Singulett bei 4.08 ppm zeigt mit fünf Protonen den unsubstituierten Cp-Ring des Ferrocenylrestes. Das Signal bei 0.53 ppm zeigt 27 Protonen und liegt im gleichen Bereich, wie der Hypersilylrest des Plumbylens **11**. Somit wird bei dieser Resonanz ebenfalls eine Hypersilylgruppe vermutet. Neben der Bildung von Ferrocen (4.00 ppm) ist bei 0.26 ppm die Bildung von Hypersilyliodid zu erkennen.

3. Gang der Untersuchungen

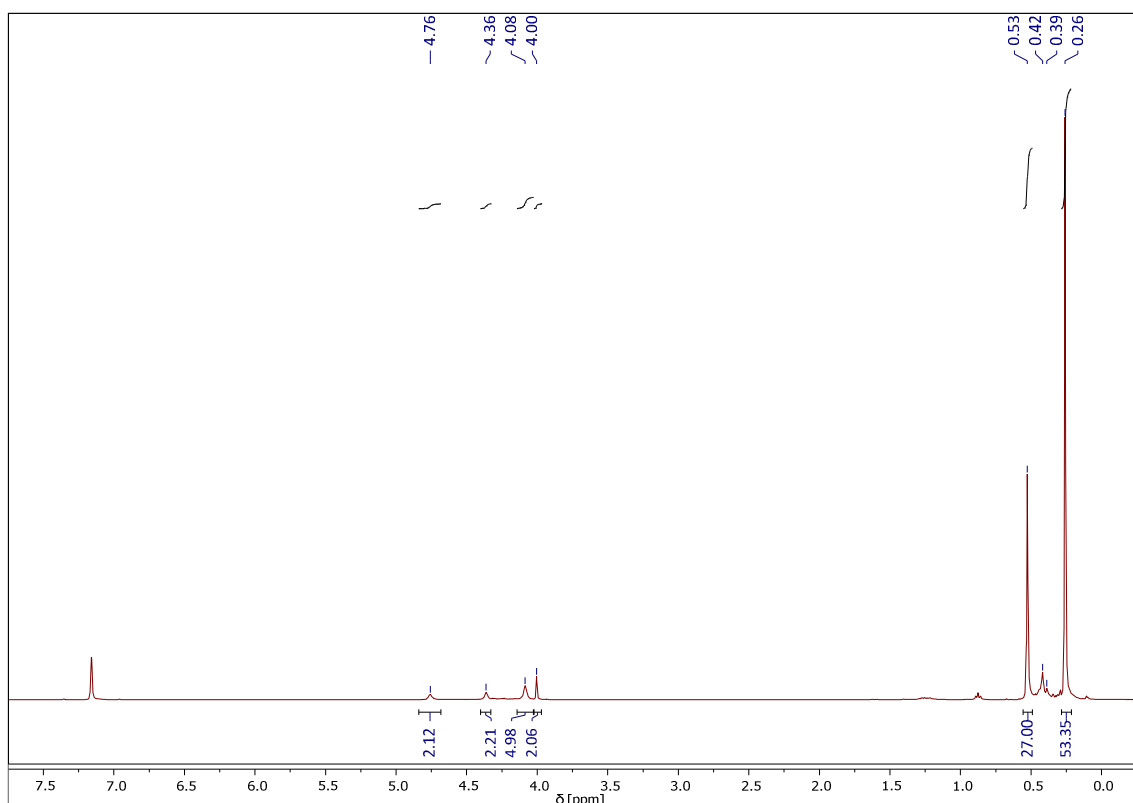


Abbildung 3.84: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **23** in C_6D_6 .

Nach der Integration der Signale liegt die Vermutung nahe, dass eine Zersetzung des vermeintlich gebildeten Produktes **23** zum Plumbylen **25** unter Bildung von Hypersilyliodid stattgefunden hat (Abbildung 3.85). Die große Menge an Hypersilyliodid im Vergleich zur Reaktionsdurchführung von Verbindung **17** ist eine Folge der schwächeren Pb-Si-Bindung im Vergleich zur Sn-Si-Bindung. Entstandenes Hypersilan ist im dynamischen Hochvakuum entfernt worden und demnach nicht im NMR-Spektrum sichtbar.

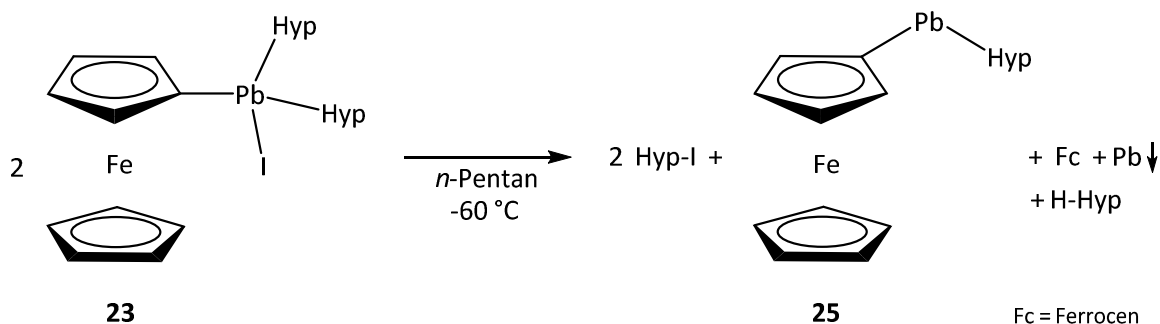


Abbildung 3.85: Schematische Darstellung der Zersetzung vom Plumban **23** zum Plumbylen.

3. Gang der Untersuchungen

Wird die NMR-Probe kurze Zeit an Raumtemperatur und Licht stehen gelassen zersetzt sich das Plumbylen **25** unter anderem zu elementarem Blei und hypersilylsubstituiertem Ferrocen (**XVII**, FcHyp, Abbildung 3.86).

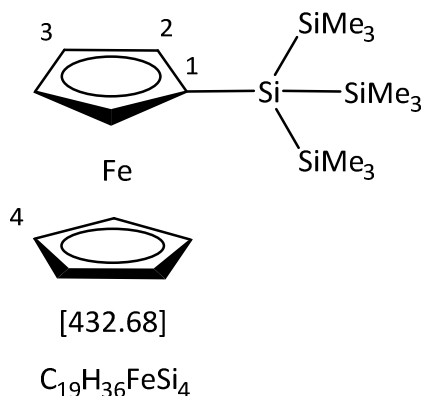


Abbildung 3.86: Molekülstruktur von Tris(trimethylsilyl)silylferrocen (**XVII**).

Die Entstehung von Verbindung **XVII** kann vermutlich mit der Bildung von Hypersilylradikalen erklärt werden. Die NMR-Daten des FcHyp können von *Gringer* entnommen werden. Da die Messung in deuteriertem Benzol unternommen wurde, weichen die Werte im 1H -NMR-Spektrum dementsprechend etwas von den in THF- d_8 gemessenen Werten von *Gringer* ab. Die Charakterisierung der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren zeigt allerdings sehr ähnliche Verschiebungen.^[92]

Das 1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.87) zeigt folgende Resonanzen von **XVII**. Ein Singulett des Hypersilylrestes ist bei 0.29 ppm zu beobachten. Ein weiteres Singulett bei 4.09 ppm zeigt den unsubstituierten Cp-Ring und jeweils zwei Pseudotripletts bei 3.93 ppm und 4.16 ppm zeigen je zwei α - und zwei β -Protonen des Cp-Ringes. Des Weiteren zeigt das 1H -NMR-Spektrum einen Anstieg an Hypersilyliodid (0.26 ppm). Wird etwas stärker in das Spektrum hineingezoomt, kann bei 2.54 ppm ein kleines Signal beobachtet werden, welches die Bildung von Hypersilan **VI** darstellt. Dies bedeutet zugleich, dass sich bei 0.26 ppm ebenfalls die Protonen des Hypersilylrestes von **VI** befinden müssen. Es fallen zudem neue Signale auf. Diese Resonanzen sind bei 4.43 ppm, 4.25 ppm, 4.23 ppm und stehen mit einem Verhältnis der Integrale von 2 : 5 : 2 Protonen für einen substituierten Ferrocenylrest. Ferner zeigt sich ein Signal bei 4.57 ppm. Die Resonanz bei 0.46 ppm kann, wie auch bei Verbindung **17**, für einen Hypersilylrest stehen.

3. Gang der Untersuchungen

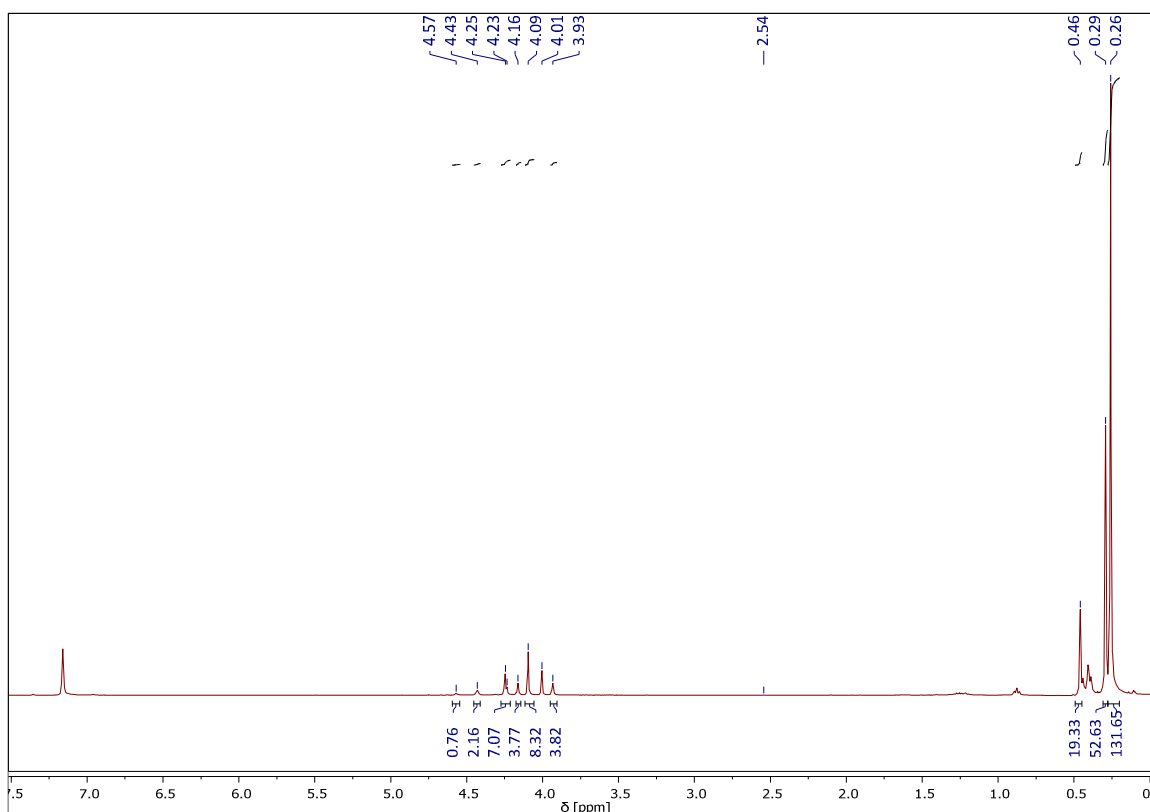


Abbildung 3.87: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 .

Aufgrund der Beobachtungen von *Becker*^[86] und *Hartrath*^[15] bei Umsetzungen von Bis(hypersilyl)plumbylenen mit Organylhalogeniden könnte sich möglicherweise ein Diplumben $(\text{FcPbHyp})_2$ gebildet haben, welches über eine Addition von Biferrocen ein Tetraferrocenyldihypersilyldiplumban darstellt. Bislang konnte diese Vermutung aufgrund einer ausbleibenden Kristallisation der Verbindung jedoch nicht bestätigt werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.88) zeigt die Resonanz bei 68.3 ppm das Nebenprodukt Ferrocen. Hypersilyliodid ist bei 0.1 ppm wiederzufinden. Leicht zu tieferem Feld verschoben, bei 68.8 ppm, befindet sich der unsubstituierte Cp-Ring des FcHyp (**xvii**). Die zugehörigen Resonanzen der C^2 und C^3 -Atome sind bei 70.7 ppm und 74.9 ppm zu sehen. Die Resonanz bei 1.6 ppm zeigt den Hypersilylrest des Tris(trimethylsilyl)silylferrocens. Zudem sind zwei Resonanzen sichtbar (5.2 ppm und 69.3 ppm), die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

3. Gang der Untersuchungen

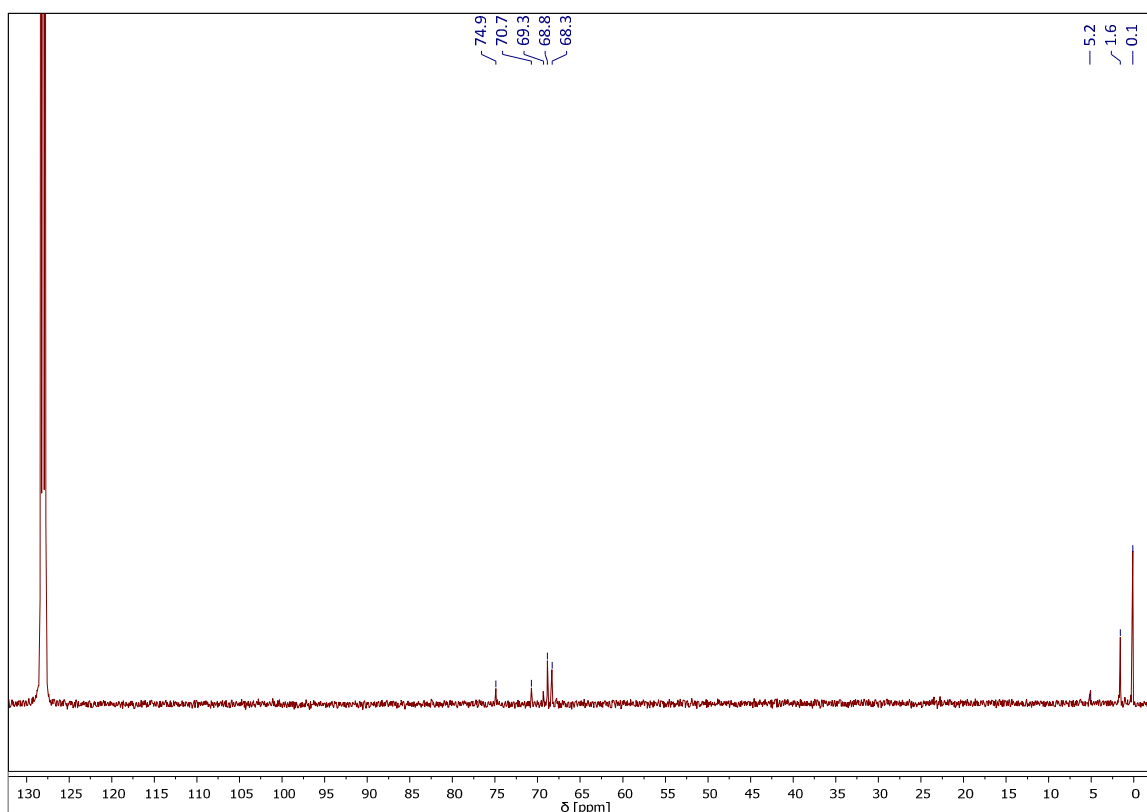


Abbildung 3.88: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **23** nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 .

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.89) kann das zentrale Siliciumatom des Tris(trimethylsilyl)silylferrocens bei -82.2 ppm und das periphere Siliciumatom bei -13.1 ppm beobachtet werden. Hypersilyliodid zeigt eine chemische Verschiebung des zentralen Siliciumatoms bei -57.4 ppm und bei -13.6 ppm eine Resonanz der peripheren Siliciumatome. Zudem sind zwei weitere Resonanzen zu erkennen, die einmal ein zentrales Siliciumatom bei -81.4 ppm und periphere Siliciumkerne bei -5.7 ppm zeigen. Diese Resonanzen können anhand des ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrums (Abbildung 3.90) folgenden Protonen zugeordnet werden. Das zweidimensionale NMR-Spektrum zeigt die Kopplung des Signals bei 0.46 ppm im ^1H -NMR zum Signal der peripheren Siliciumatome bei -5.7 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Des Weiteren findet eine Kopplung des Signals bei 0.46 ppm zum zentralen Siliciumatom bei -81.4 ppm statt. Dies bestätigt die Annahme die Resonanz eines Hypersilylrestes bei 0.46 ppm vorzufinden.

3. Gang der Untersuchungen

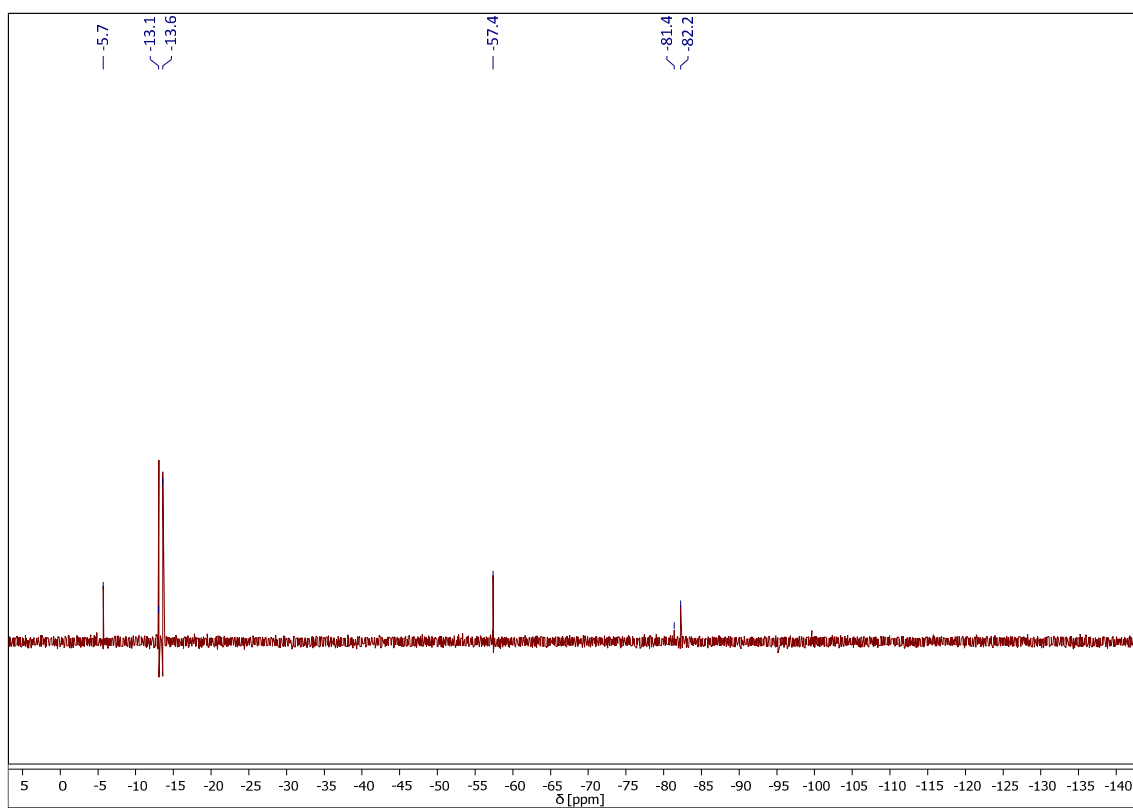


Abbildung 3.89: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 .

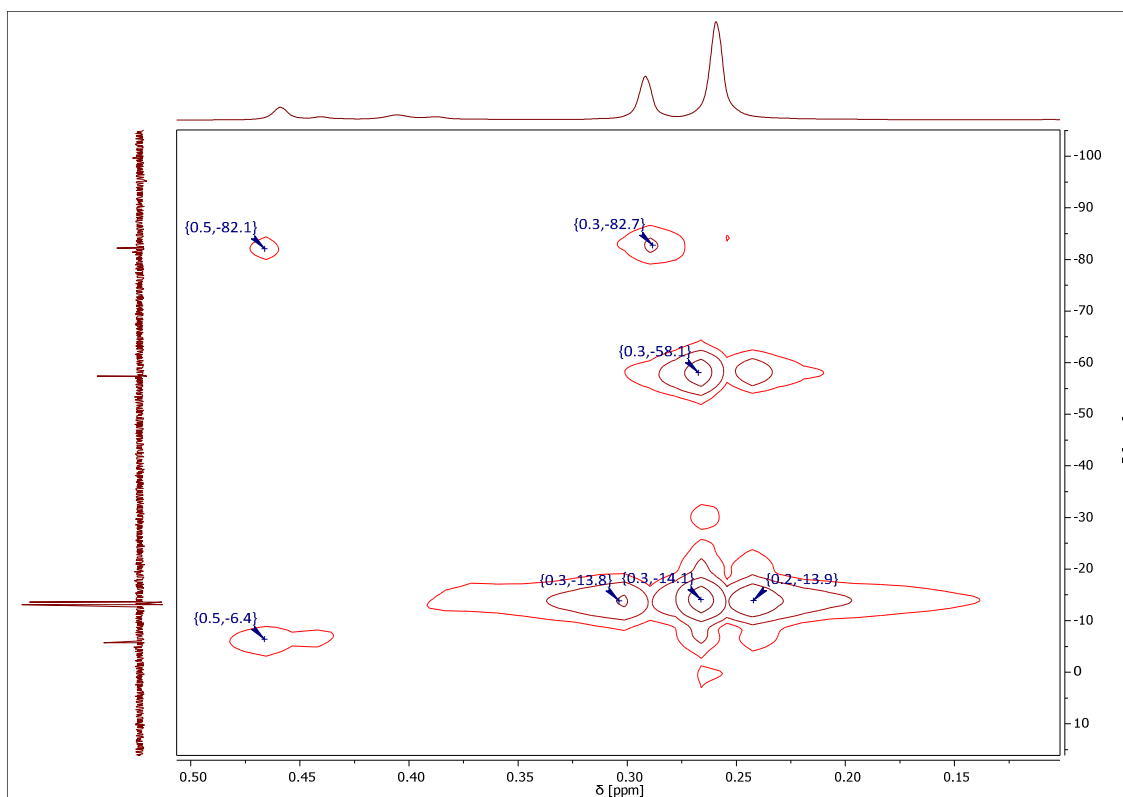


Abbildung 3.90: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 .

3.6 Darstellung von 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocenen

3.6.1 $[\text{ISn}(\text{Hyp})_2]_2\text{Fc}$ (**19**)

Die Methode zur Darstellung von Monoiodstannanen erwies sich als vielversprechend und wurde auf die Synthese der Bisstannane übertragen. Bisstannane dienen im weiteren Verlauf zur Synthese von zweikernigen Zinn(III)-radikalen. Wie bereits unter **Kapitel 3.4.2** beschrieben, erfolgte die Synthese zum vierfachsubstituierten Monoiodstannan **17** ausgehend von Monoiodferrocen (**13**) und Bis(hypersilyl)zinn (**8**) in einer einfachen α -Addition. Bei der Darstellung des Bisstannans **19** werden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zwei Äquivalente **8** mit Diiodferrocen **14** in einer zweifachen oxidativen Addition umgesetzt (Abbildung 3.91). Dabei kann eine Ausbeute von 62 % an Produkt **19** erzielt werden.

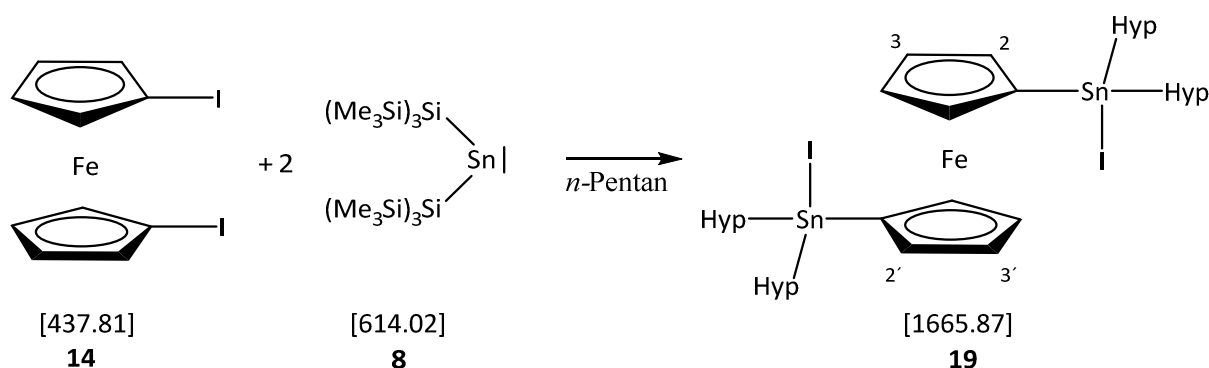


Abbildung 3.91: Schematische Darstellung der Synthese des 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocens (**19**).

Verbindung **14** stellt bei Raumtemperatur ein dunkelbraunes Öl dar und kann an Luft gehandhabt werden. Die gewünschte Menge an **14** wurde demnach in einen Kolben überführt und der Kolben mehrmals sekuriert, um möglicherweise eingeschlossene Luft zu entfernen. Da die Reaktionsführung in Benzol nicht bei sehr tiefen Temperaturen stattfinden kann, wurde die Synthese in *n*-Pentan durchgeführt. Das Stannylen **8** benötigt tiefe Starttemperaturen, da es in Lösung sonst rasch unter radikalischen Mechanismen zersetzt wird. Die Löslichkeit der Edukte ist bei solch tiefen Temperaturen jedoch erniedrigt. **14** bildet in der Kälte eine sehr zähe, ölige Substanz, die nur sehr schlecht in *n*-Pentan in Lösung geht. **8** färbt das Lösungsmittel tiefviolett und geht ebenfalls nicht vollständig in Lösung. Da **14**

3. Gang der Untersuchungen

schlechter löslich ist als **13** wurde die Starttemperatur um 10 °C (auf –60 °C) erhöht und die Edukte mit Hilfe des Ultraschallbades in Lösung gebracht. Unter sukzessiver Erwärmung wurde die Reaktionslösung drei Stunden lang stark gerührt. Während der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung zunehmend orange und es fiel nach und nach ein feiner oranger Niederschlag aus. Dieser orange Feststoff wurde in C₆D₆ gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen (Abbildung 3.92). Im ¹H-NMR-Spektrum sind zwei erwartete Resonanzen sichtbar, die jeweils vier Protonen des Cp-Ringes darstellen. Das Singulett bei 5.23 ppm zeigt die α-Protonen Cp-H² und Cp-H^{2'}. Das Singulett bei 4.65 ppm zeigt die β-Protonen Cp-H³ und Cp-H^{3'}. Die Signale der Protonen am Cyclopentadienyling sind dabei im Vergleich zum einfach substituierten Monoiodstannan **17** ins Tieffeld verschoben. Erwartungsgemäß liegen die C-H Kopplungen um die 175 Hz. Die Protonen der Trimethylsilylgruppen zeigen ein Singulett bei 0.48 ppm mit einer C-H Kopplung von etwa 120 Hz. Die Synthese des Produktes **19** ist glatt im Sinne einer zweifachen oxidativen Addition verlaufen. Die Analyse der NMR-Spektren zeigt neben dem Produkt keine Nebenprodukte.

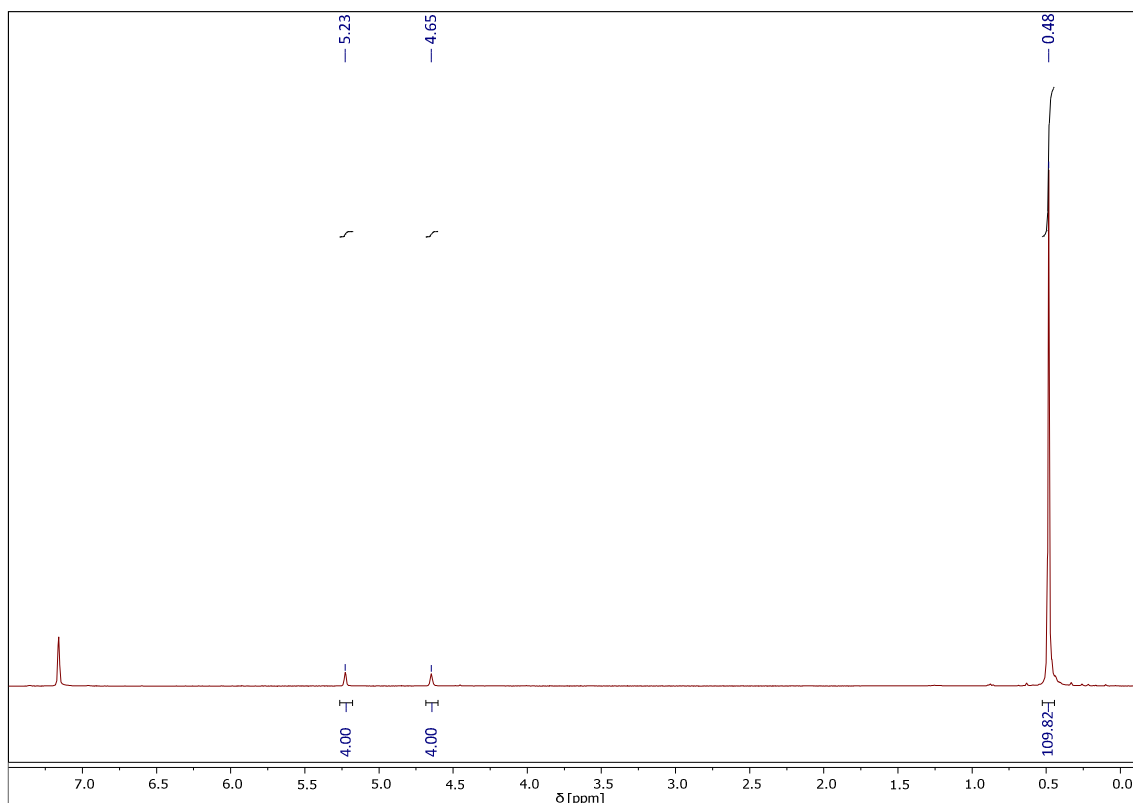


Abbildung 3.92: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **19** in C₆D₆.

3. Gang der Untersuchungen

Die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen zeigen im ^{13}C -NMR (Abbildung 3.93) eine Resonanz bei 4.5 ppm. Die Resonanz bei 73.0 ppm kann den beiden Kohlenstoffatomen C^3 und $\text{C}^{3'}$ zugeordnet werden. Das ins Tieffeld verschobene Signal bei 78.7 ppm wird den C-Atomen C^2 und $\text{C}^{2'}$ zugeschrieben. Die beobachteten Verschiebungen der Resonanzen sind mit denen der Verbindung **17** vergleichbar. Die zinngebundenen *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe zeigen keine Resonanz. Das Signal bei etwa 100 ppm ist ein, über die Einstrahlung verursachtes, Artefakt.

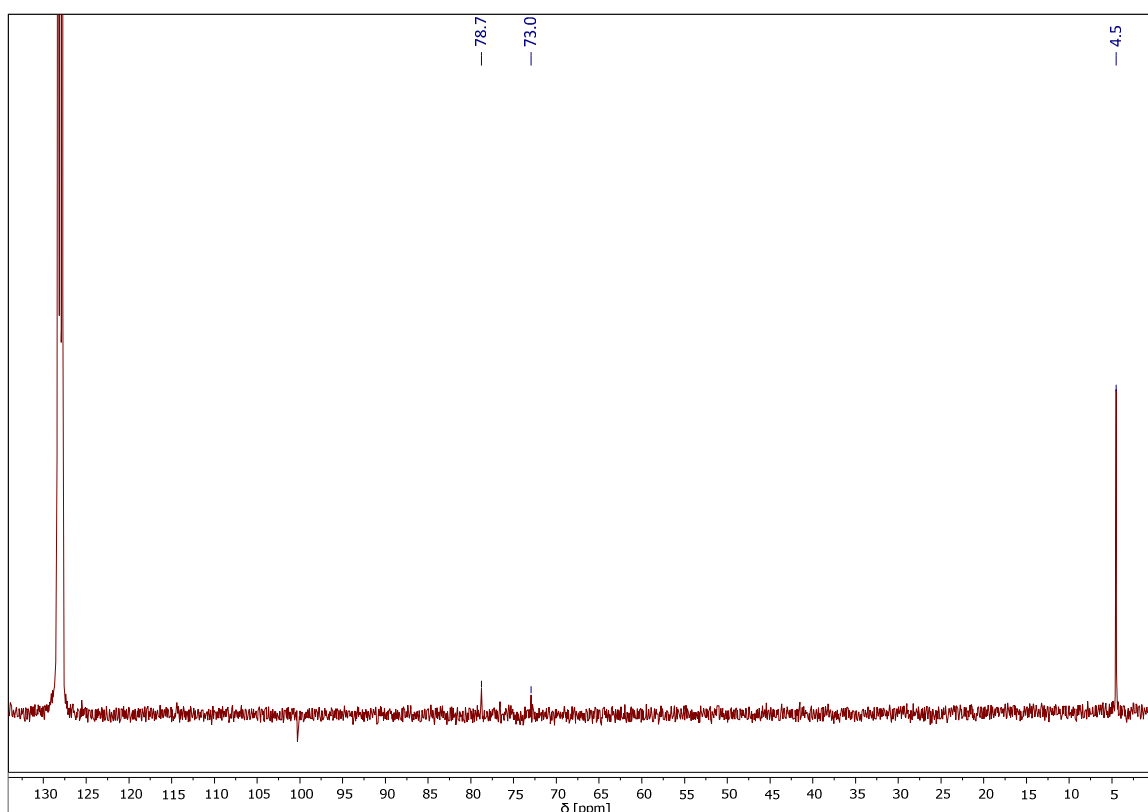


Abbildung 3.93: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **19** in C_6D_6 .

Der Abbildung 3.94 sind die Resonanzen der Siliciumkerne der Verbindung **19** zu entnehmen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann die Resonanz bei -95.8 ppm dem zentralen Siliciumatom und die Resonanz bei -5.8 ppm den peripheren Siliciumatomen zugeordnet werden. Auch hier sind die Resonanzen im erwarteten Bereich vorzufinden und nahezu identisch zu Verbindung **17**.

3. Gang der Untersuchungen

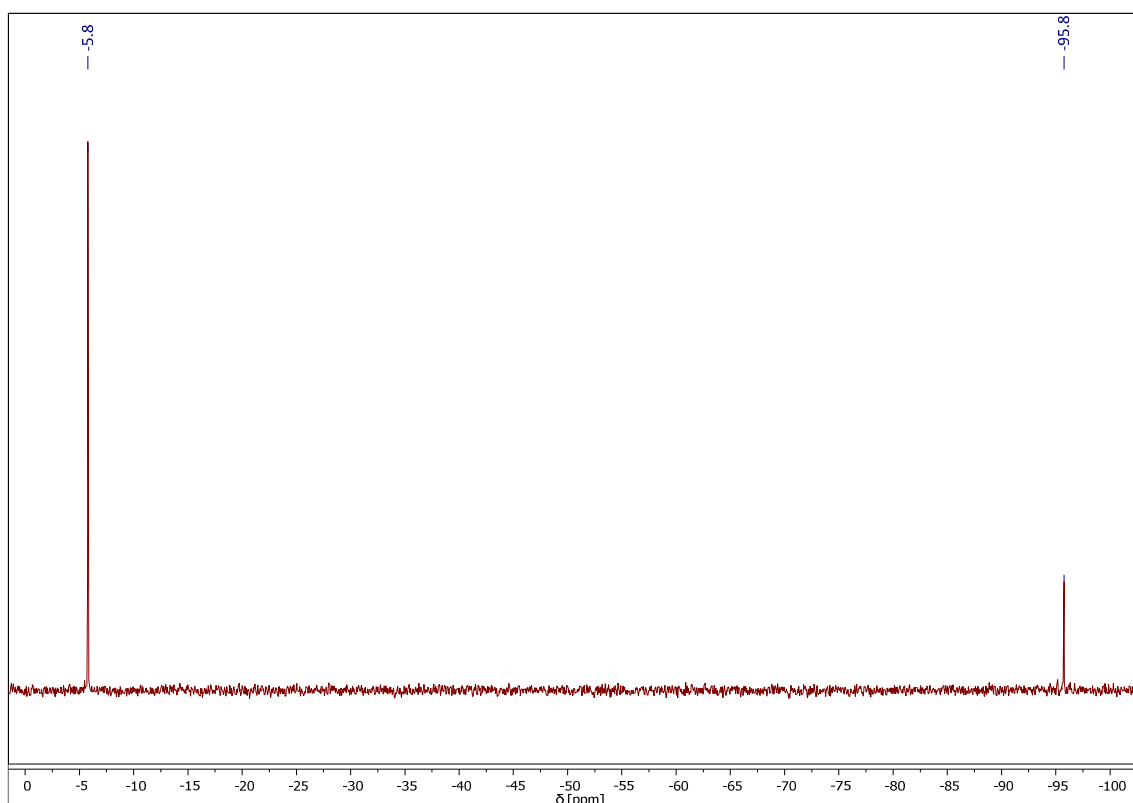


Abbildung 3.94: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **19** in C_6D_6 .

Des Weiteren ist die Resonanz des Zinnatoms im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -51.7 ppm zu erkennen und ist ebenfalls nahezu identisch mit der Resonanz von **17** (Kapitel 6.1).

Die NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten ausschließlich im Lösungsmittel C_6D_6 , da in THF-d_8 eine rasche Zersetzung des Produktes **19** beobachtet werden konnte.

Eine ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionslösung zeigte, dass bei dieser Reaktionsführung ebenfalls Monoiodstannan **17** gebildet wird (Abbildung 3.95). Dieses verbleibt jedoch in Lösung, da es in *n*-Pentan leicht löslich ist. Zudem fällt auf, dass keine Überlagerung der Signale im Ferrocenylbereich stattfindet. Beide α -Protonen sind bei 4.48 ppm, die beiden β -Protonen bei 4.21 ppm zu beobachten. Der unsubstituierte Cp-Ring ist bei 4.45 ppm zu erkennen.

3. Gang der Untersuchungen

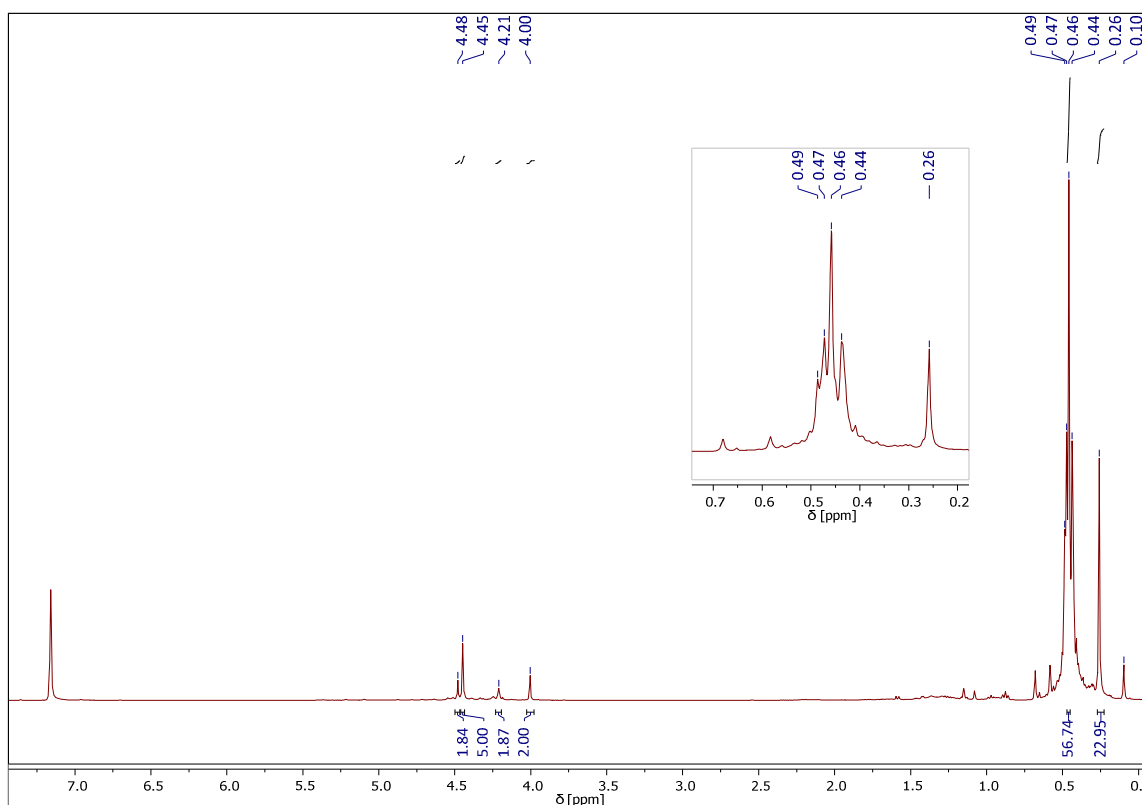


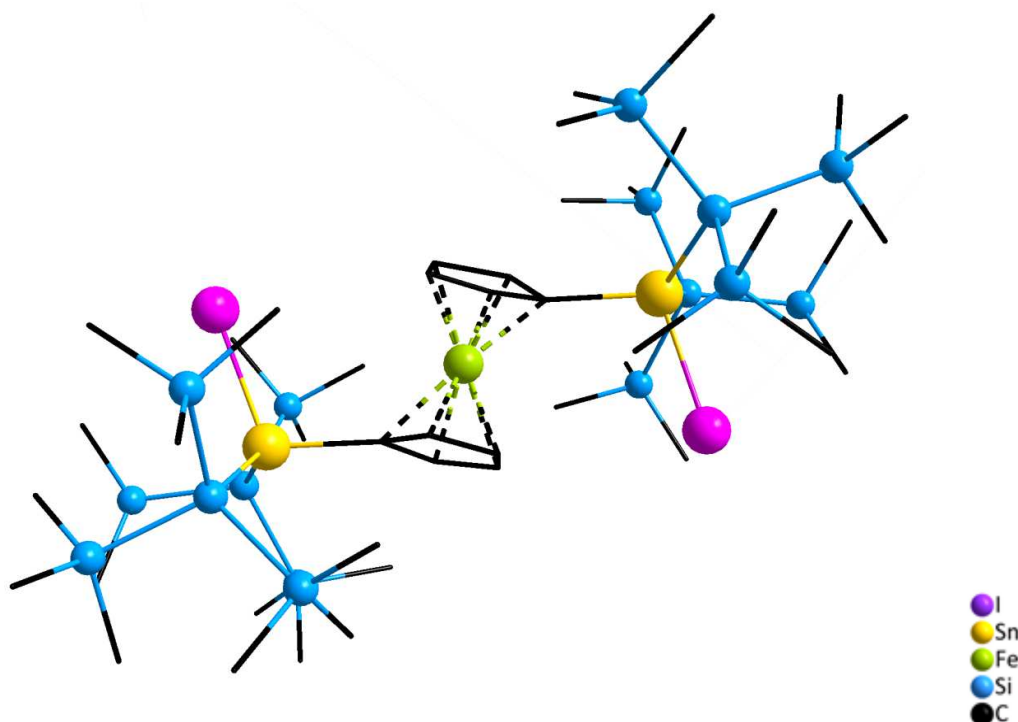
Abbildung 3.95: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung **19** in C_6D_6 .

Da reines Diiodferrocen **14** eingesetzt wurde, muss die Bildung von **17** aus der Zersetzung von **14** bzw. **19** herrühren. Wird das NMR-Spektrum der Reaktionslösung genauer betrachtet, wird ersichtlich, dass kein Diiod- bzw. Monoiodferrocen in Lösung vorhanden ist. Diiodferrocen ist demnach vollständig einer Reaktion eingegangen. Da kein Monoiodferrocen nachgewiesen werden kann, kommt die Vermutung auf, dass die Addition des Stannylens **8** an den Positionen 1 und 1' in Verbindung **14** stattgefunden und sich 1,1'-Bis(iodstannyl)ferrocen (**19**) gebildet haben muss. Anschließend hat sich dieses unter Bildung von Hypersilyliodid (0.26 ppm), Tri(hypersilyl)iodstannan (**XVI**) und weiteren silylhaltigen Verbindungen, sichtbar im Bereich von 0.30 ppm bis 0.68 ppm, zersetzt. Zudem erfolgte teilweise eine weitere Zersetzung zu Ferrocen (4.01 ppm). Die aufgenommenen Silicium- und Kohlenstoff-NMR-Spektren bestätigen ebenfalls die Anwesenheit weiterer Silylverbindungen.

Die Zersetzung von **17** konnte ebenfalls unter Bildung von Hypersilyliodid, Ferrocen, Tri(hypersilyl)iodstannan, weiteren silylhaltigen Verbindungen und elementarem Zinn beobachtet werden.

3. Gang der Untersuchungen

Eine Kristallisation des Produktes **19** konnte im Lösungsmittel C_6D_6 in einem NMR-Röhrchen erreicht werden. Das Produkt kristallisierte in Form von sehr kleinen orangenen Plättchen, an denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchführbar war. Leider waren die kleinen Kristalle verwachsen und ließen sich nur bedingt kristallographisch vermessen. So zeigte die Kristallstrukturanalyse der Verbindung leider keine befriedigenden Ergebnisse. Für einen weiteren Kristallisationsversuch wurde das Produkt **19** vollständig vom Lösungsmittel *n*-Pentan befreit, in wenig deuterierten Benzol aufgenommen und unter leichter Wärmebehandlung (40 °C bis 45 °C) in Lösung gebracht. Die leuchtend orange Lösung wurde anschließend langsam auf etwa 0 °C bis +4 °C herunter gekühlt. Die erneute Kristallisation des Produktes **19** zeigte abermals keine höhere Qualität der Einkristalle. Weitere Kristallisationsversuche in *n*-Pentan führten leider ebenfalls zu keinem Erfolg. Die geringe Löslichkeit des Bisstannans **19** führte in *n*-Pentan direkt zu einem Niederschlag des Produktes. Dennoch konnte mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse eindeutig die Anwesenheit des Produktes **19** bestätigt werden (Abbildung 3.96).



Einige Strukturparameter können Tabelle 3.12 entnommen werden. Aufgrund der schlechten Qualität der Messung sind jedoch keine Aussagen über Bindungslängen und Winkel möglich, so dass im Anhang keine weiteren Daten zu Kristallstrukturanalyse aufgeführt werden.

3. Gang der Untersuchungen

Tabelle 3.12: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 19.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{116}\text{FeI}_2\text{Si}_{16}\text{Sn}_2$
Molekulargewicht	1665.87 g/mol
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $I2/a$
Metrik	$a = 17.245(2) \text{ \AA}; \quad \alpha = 90$ $b = 19.444(2) \text{ \AA}; \quad \beta = 97.26(1)^\circ$ $c = 50.287(2) \text{ \AA}; \quad \gamma = 90$

Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I 2/a$ 1. Die Zinnatome werden tetraedrisch von zwei Hypersilylgruppen, einem Iodatome und einem in 1,1'-Position gebundenen Ferrocen koordiniert. Die an Ferrocen gebundenen Substituenten weisen dabei eine *trans*-Konfiguration auf. Die Anordnung der Substituenten zueinander ist zudem um 180° gedreht, so dass die Iodatome in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Cyclopentadienylringe des Ferrocens sind in einer gestaffelten Konformation angeordnet.

3.6.2 $[\text{ISn}(\text{Sit})_2]_2\text{Fc}$ (**20**)

Die Synthese des Bisstannans **20** verläuft analog zu der Synthese von Bisstannan **19**. Zwei Äquivalente des sterisch anspruchsvolleren Stannylens **9** werden mit Diiodferrocen **14** in *n*-Pentan bei tiefen Starttemperaturen ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) vermengt (Abbildung 3.97) und $3\frac{1}{2}$ Stunden zur Reaktion gebracht. Dabei wird die Reaktionstemperatur sukzessiv erwärmt. Das sperrigere Bisstannan **20** lässt sich dabei in etwas geringeren Ausbeuten (49 %) als **19** erhalten.

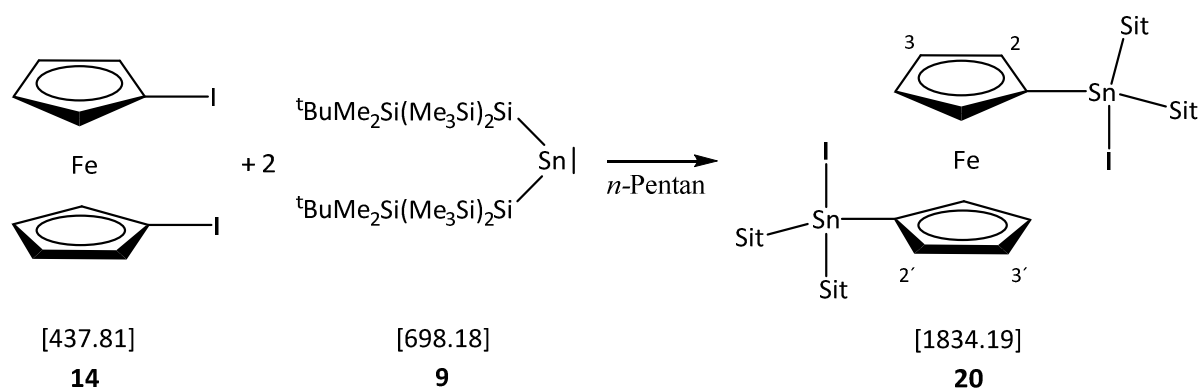


Abbildung 3.97: Schematische Darstellung der Synthese des Ferrocenylbis(silyl)-Iodstannans (**20**).

Das Stannylene **9** zeigt wie Stannylene **8** eine geringe Löslichkeit in kaltem *n*-Pentan, lässt sich ebenfalls mit Hilfe eines Ultraschallbades lösen und färbte die Lösung dunkelgrün-schwarz. **14** bildete in kaltem *n*-Pentan abermals eine sehr zähe Substanz, die erst nach längerer Zeit bei starkem Rühren in *n*-Pentan in Lösung ging. Während der Reaktion trat eine Farbänderung der Lösung zu orangebraun auf und es fiel ein beigebrauner Feststoff. Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufes wurde die Reaktionslösung sowie der ausgefallene Feststoff NMR-spektroskopisch vermessen. Hierfür wurde die Reaktionslösung vom Feststoff abgehoben und der Feststoff im dynamischen Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Da sich der sehr feinpulvrige Feststoff nicht vollständig am Boden absetzte, ließ sich die Lösung nur schwer abheben, was eine Ausbeuteminderung zur Folge hatte.

Der schwerlösliche Feststoff zeigt im ^1H -NMR in C_6D_6 (Abbildung 3.98) die erwarteten Resonanzen des Produktes **20**. Es sei zunächst festzuhalten, dass das Bisstannan **20** viel schwerer löslich ist als das Bisstannan **19**. Lässt sich **19** noch ohne weiteres in deuteriertem Benzol zur Lösung bringen, geht **20** nur zu einem geringen Teil in Lösung, wobei sich die

3. Gang der Untersuchungen

Lösung hellorange bis leicht bräunlich färbt. Das Singulett bei 4.68 ppm ist jeweils den beiden β -Protonen H^3 und $H^{3'}$ des Cp-Ringes zuzuordnen. Das Singulett bei 5.29 ppm ist jeweils den beiden α -Protonen H^2 und $H^{2'}$ zugehörig. Die Resonanzen des Ferrocenylrestes sind nahezu identisch mit denen des Bisstannans **19**. Gegenüber dem monosubstituierten Iodstannan **18** sind die Resonanzen der Verbindung **20** hingegen weiter ins Tieffeld verschoben. Dieser Effekt konnte bereits beim Vergleich von **17** zu **19** beobachtet werden und tritt aufgrund des zweiten Substituenten am Cp-Ring auf. Aufgrund der Diastereotopie der Silylsubstituenten in Verbindung **20** ist, wie bereits in **Kapitel 3.4.3** für Verbindung **18** beschrieben, jeweils ein Signalpaar für die Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppen bei 0.39 ppm und 0.41 ppm und ein Signalpaar bei 0.55 ppm und 0.73 ppm für die Bis(trimethylsilyl)gruppen zu beobachten. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe zeigen ein erwartetes Singulett bei 0.97 ppm. Reste an dem Lösungsmittel *n*-Pentan sind ebenfalls noch bei 0.88 ppm und 1.25 ppm vorzufinden. Das Lösungsmittel ließ sich, auch bei Raumtemperatur, nur erschwert abziehen.

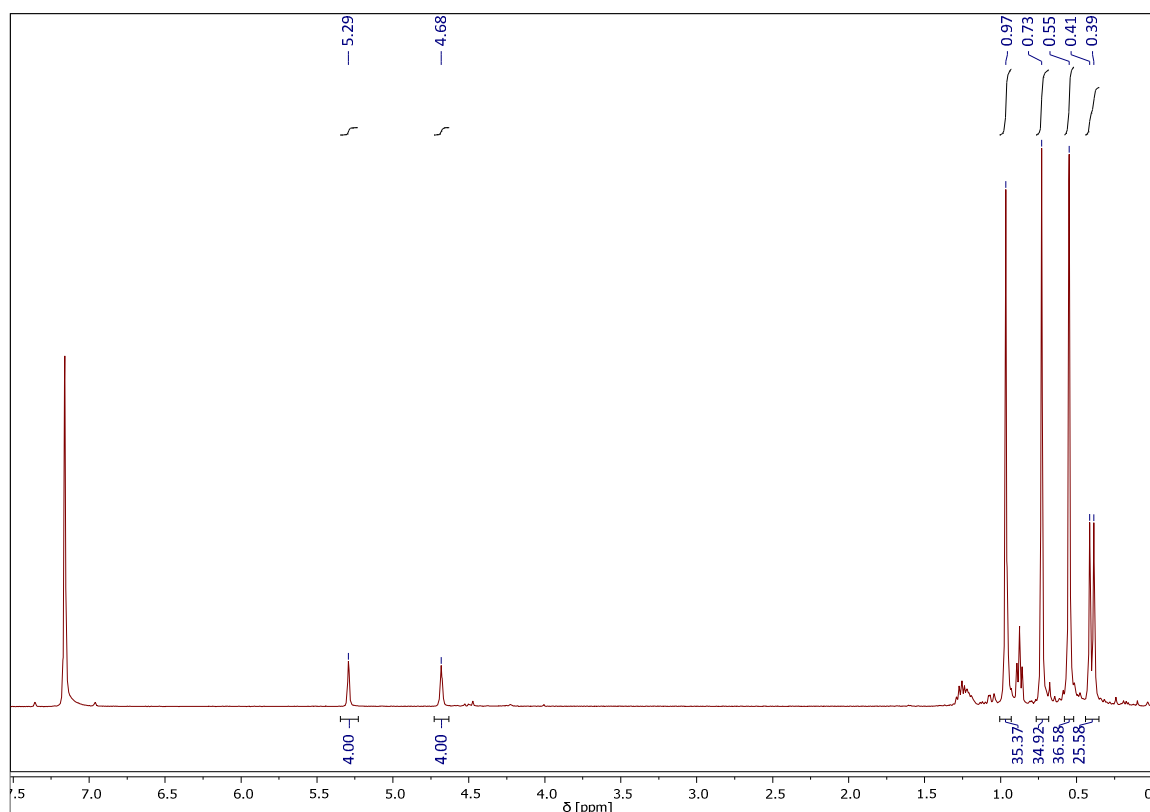


Abbildung 3.98: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **20** in C_6D_6 .

3. Gang der Untersuchungen

Wird das Spektrum etwas genauer betrachtet, können bei 4.49 ppm, 4.47 ppm, 4.22 ppm und 4.01 ppm sehr kleine Resonanzen beobachtet werden, die Verbindung **18** und Ferrocen darstellen. Da der Feststoff sehr feinpulvrig war und das Lösungsmittel nicht vollständig, ohne weitere Ausbeuteverluste, abgehoben werden konnte, sind die Nebenprodukte sehr wahrscheinlich auf die Lösungsmittelreste zurückzuführen. Gleichzeitig deutet diese Tatsache auf die Zersetzung von **20** zu monosubstituierten Iodstannan **18** hin. Bei der Synthesevorschrift von **19** konnte ebenfalls die Zersetzung zu monosubstituierten Iodstannan **17** beobachtet werden. Da die monosubstituierten Iodstannane leichter löslich sind, verbleiben diese in Lösung. Eine NMR-spektroskopische Messung der Lösung in C₆D₆ bestätigte die Anwesenheit von **18**, Ferrocen und vielen weiteren unbekannten Silylverbindungen.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abbildung 3.99) weist das zentrale Siliciumatom der Verbindung **20** eine Resonanz bei -89.0 ppm auf und erscheint im gleichen Bereich wie bei Monoiodstannan **18**. Gegenüber **19** ist die Resonanz um etwa 7 ppm tieffeldverschoben. Das Signal der peripheren Siliciumatome der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe ist bei 8.7 ppm zu beobachten. Aufgrund der Diastereotopie der Sit-Reste sind abermals zwei Signale der peripheren Siliciumkerne der Trimethylsilylgruppen bei -4.1 ppm und -6.1 ppm zu erkennen. Die peripheren Siliciumkerne treten somit bei annähernd gleichen chemischen Verschiebungen wie bei Verbindung **18** auf. Die Zuordnung der Siliciumsignale erfolgte ebenfalls mit Hilfe eines ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrums.

Infolge der geringen Löslichkeit von Verbindung **20** konnte keine hohe Konzentration für die ¹³C-NMR spektroskopische Untersuchung erreicht werden (Abbildung 3.100). Das Hauptprodukt lässt sich dennoch nachweisen. Es sind abermals jeweils zwei Sätze von benachbarten Signalen für die jeweiligen Substituenten zu beobachten. Die Signale der Kohlenstoffatome der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe sind bei 1.4 ppm und 1.6 ppm vorzufinden; die der Trimethylsilylgruppe bei 5.6 ppm und 5.9 ppm. Die Resonanz bei 19.8 ppm kann dem quartären Kohlenstoffatom und die Resonanz bei 28.9 ppm den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe zugeschrieben werden. Die β-C-Atome der C³ und C^{3'} zeigen eine Resonanz bei 73.07 ppm und die α-C-Atome C² und C^{2'} eine Resonanz bei 79.7 ppm. Die weiteren kleinen Signale im Hochfeldbereich zeigen Rückstände des Lösungsmittels *n*-Pentan.

3. Gang der Untersuchungen

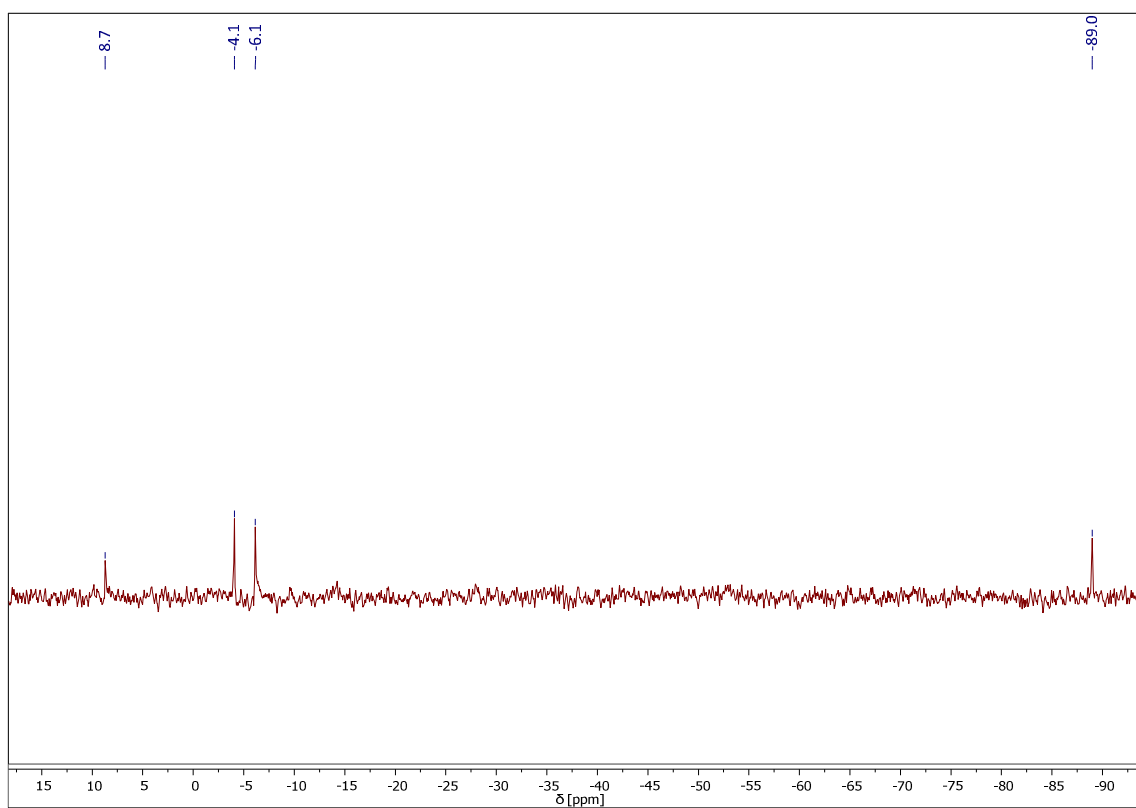


Abbildung 3.99: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6 .

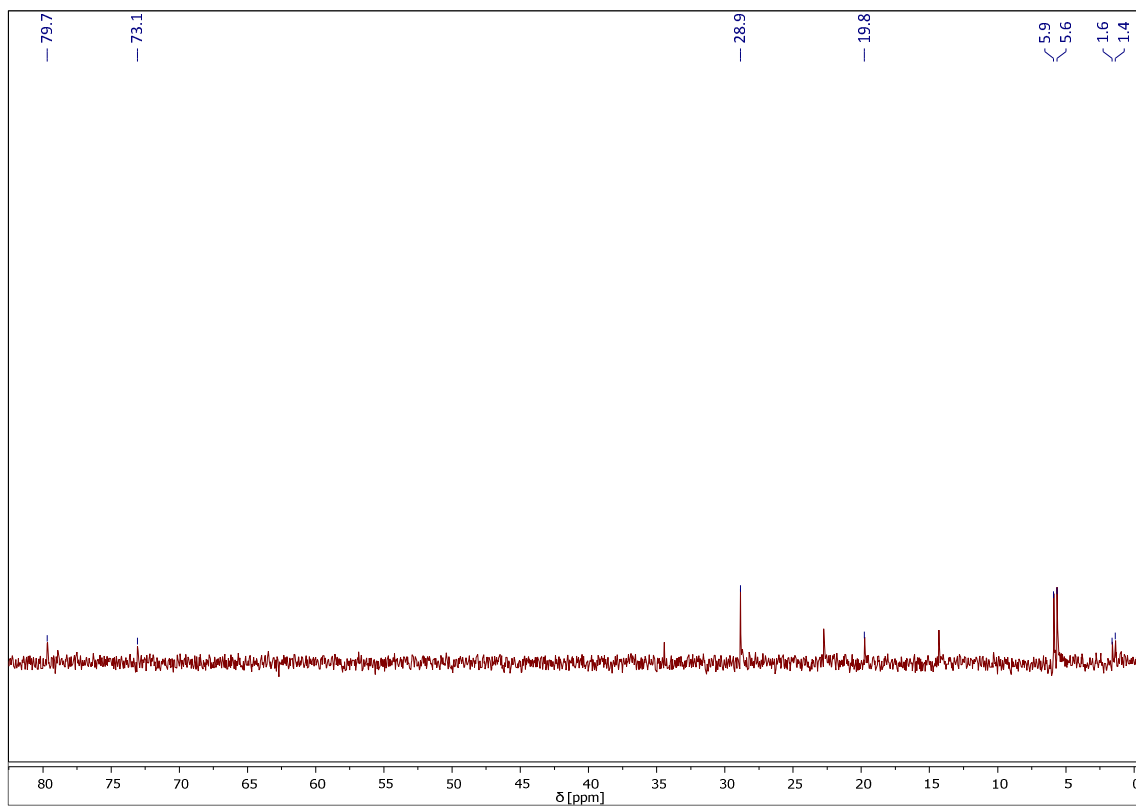


Abbildung 3.100: Vergrößerter Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6 .

3. Gang der Untersuchungen

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum (**Kapitel 6.1**) der Verbindung **20** zeigt das Signal des Zinnatoms bei -38.63 ppm. Es besteht eine Niedrigfeldverschiebung des Zinnatoms der Verbindung **20** gegenüber dem Zinnatom von Verbindung **19** von circa 13 ppm. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzen konnte ebenfalls bei Verbindung **18**, im Vergleich zu Verbindung **17**, beobachtet werden.

Wird die NMR-Probe in C_6D_6 drei Tage lang bei Raumtemperatur und Licht stehen gelassen, geht der Feststoff unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung vollständig in Lösung. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.102) wird ersichtlich, dass sich die Verbindung hauptsächlich zu einer Komponente zersetzt, die Signale bei 0.30 ppm, 0.32 ppm und 0.96 ppm zeigt. Diese Resonanzen können dem (*tert*-Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyliodid (Abbildung 3.101) zugeschrieben werden. Dieser Reaktionsweg konnte schon bei der Darstellung von **17** beobachtet werden, indem Hypersilyliodid abgespalten wurde. Neben Ferrocen sind viele weitere ferrocenylhaltige und silylhaltige Verbindungen entstanden. Zudem ist die Bildung von elementarem Zinn denkbar.

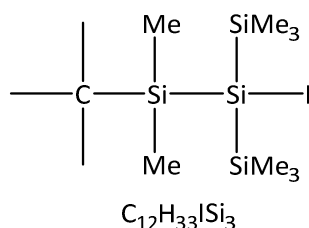


Abbildung 3.101: Molekülstruktur von (*tert*-Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyliodid (Sit-I).

Die chemische Verschiebung des *tert*-Butylrestes bei 0.96 ppm zeigt keine Veränderung. Da jedoch kein prochirales tetraedrisches Zinnzentrum mehr vorhanden ist, fällt die Diastereotopie der Silylgruppen weg und es wird jeweils nur noch ein Signal für die Dimethyl- (0.30 ppm) und die Trimethylsilylgruppen (0.32 ppm) erwartet. Diese Resonanzen zeigen zudem eine Hochfeldverschiebung gegenüber der Silylreste von Verbindung **20**, was den Erwartungen entspricht.

3. Gang der Untersuchungen

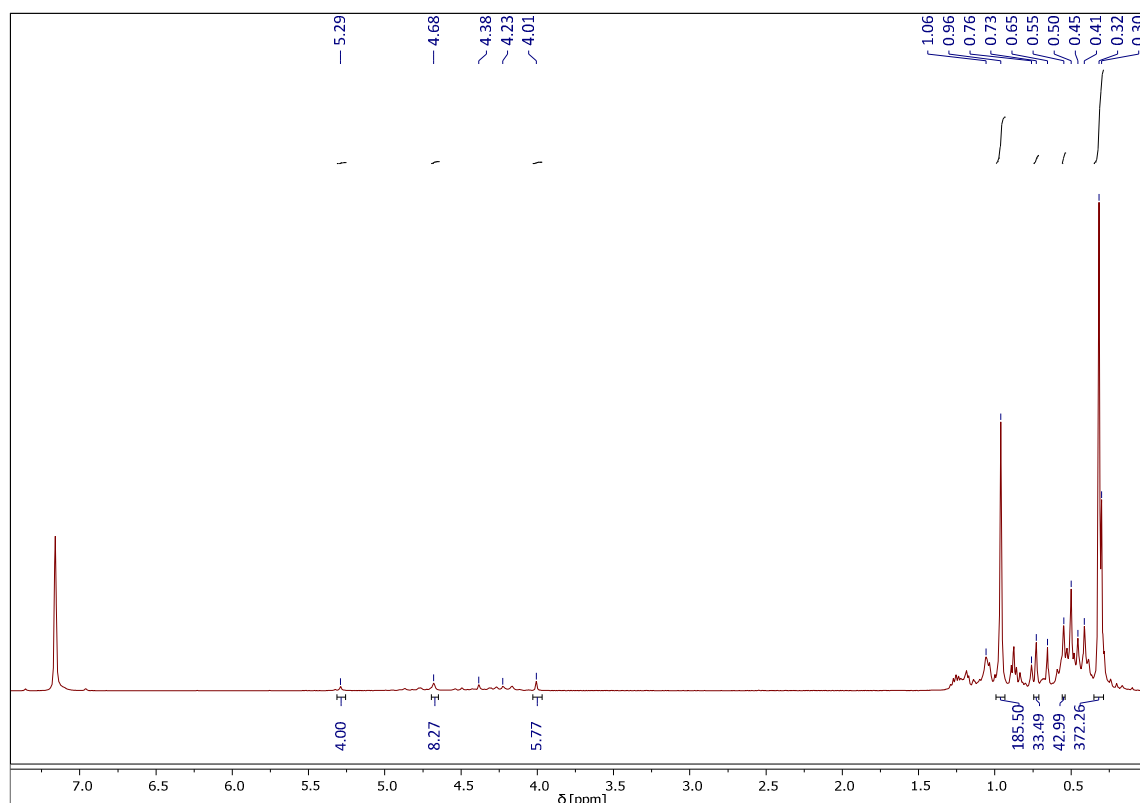


Abbildung 3.102: ^1H -NMR-Spektrum von **20** in C_6D_6 nachdem die Probe bei RT und Licht stand.

Die Zuordnung der Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.103) bestätigt die Bildung des Silyliodids (Sit-I). Die Resonanz des zentralen Siliciumatoms erscheint bei -50.8 ppm. Die chemische Verschiebung um die -50 ppm ist typisch für ein zentrales Siliciumatom eines abgespaltenen Silyliodids. Die chemische Verschiebung des zentralen Siliciumkernes von Hypersilyliodid liegt ebenfalls in diesem Bereich, bei -57.8 ppm. Das Signal des peripheren Siliciumatoms der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe ist bei 6.3 ppm zu beobachten. Hochfeldverschoben, bei -9.2 ppm, erscheinen die peripheren Siliciumkerne der Bis(trimethylsilyl)gruppe. Eine ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung der Probe zeigt erwartungsgemäß kein Zinnsignal.

Hinsichtlich der schweren Löslichkeit des Bisstannans **20** in C_6D_6 wurde ein NMR in THF-d_8 gemessen (Abbildung 3.104). Die Charakterisierung der Probe in THF-d_8 zeigte eine schnellere Zersetzung des Produktes. Neben den Signalen des Produktes **20** ist eine Zersetzung zu (*tert*-Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyliodid (1.03 ppm, 0.33 ppm und 0.29 ppm) von nahezu 50 % ersichtlich. Die dem Bisstannan zugehörigen Signale können dem Experimentellen Teil entnommen werden (**Kapitel 5**).

3. Gang der Untersuchungen

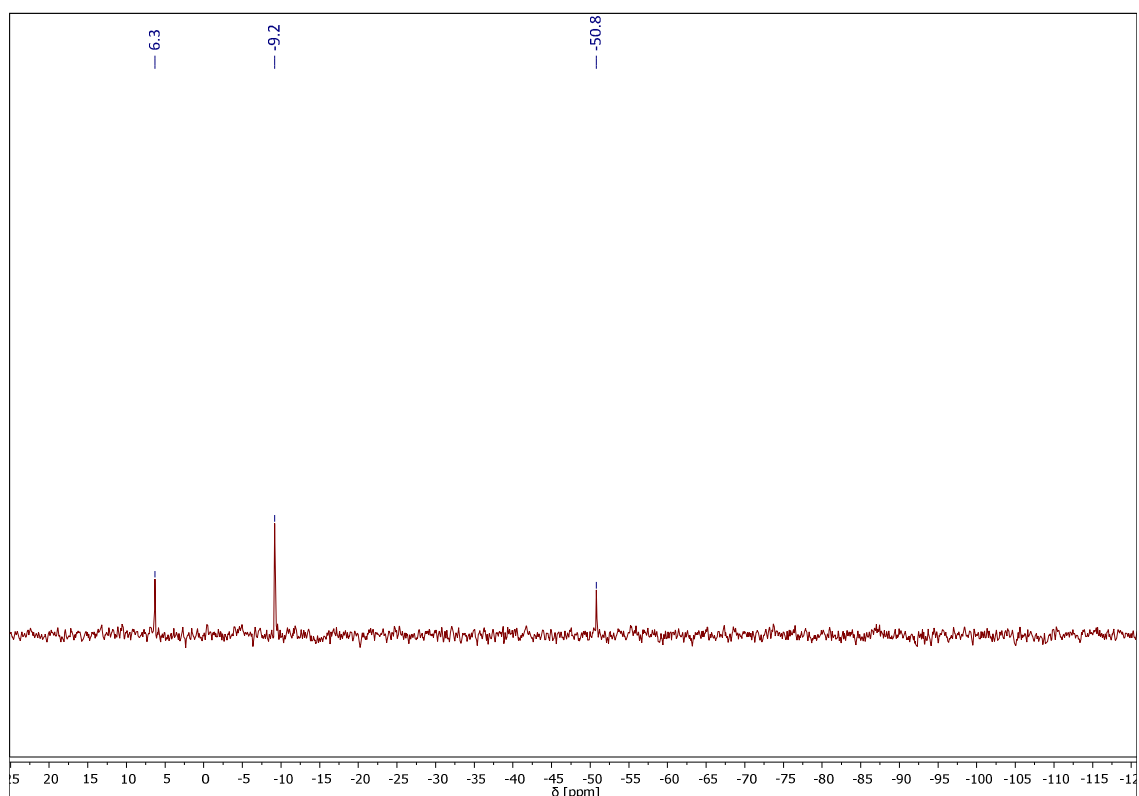


Abbildung 3.103: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 20 in C_6D_6 nachdem die Probe bei RT und Licht stand.

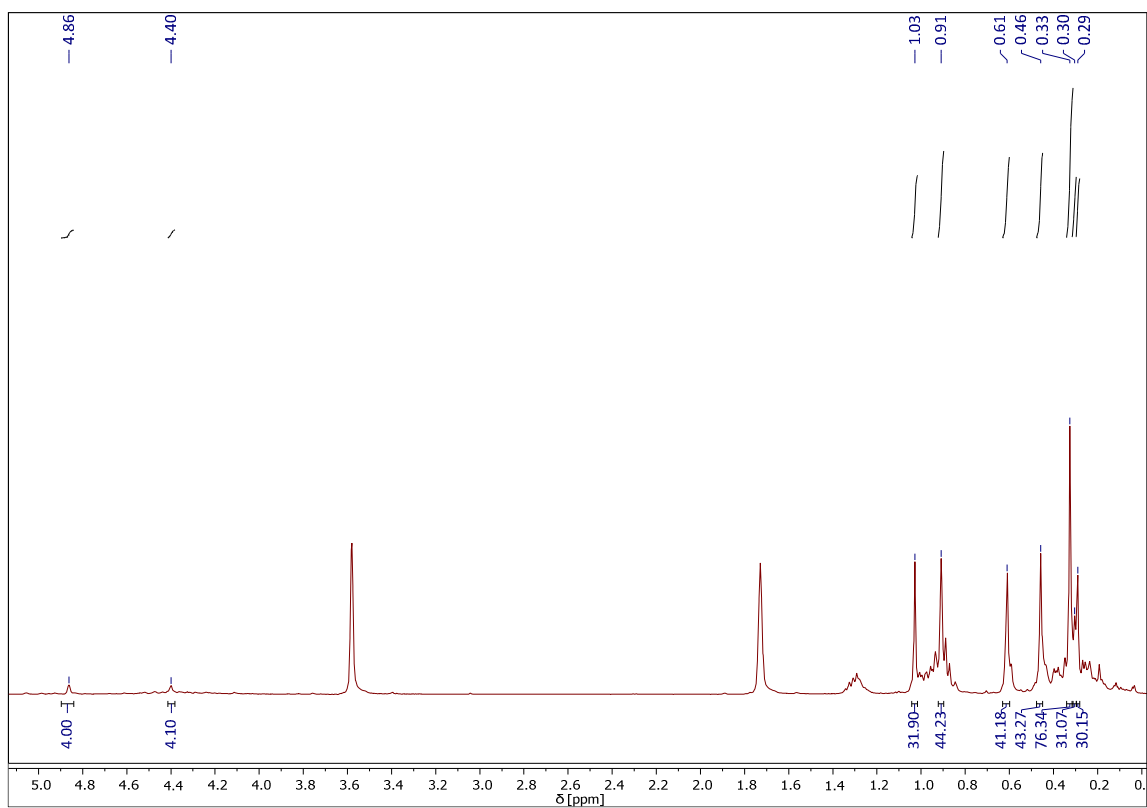


Abbildung 3.104: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Es sei kurz erwähnt, dass die Charakterisierung in THF- d_8 eine Verschiebung aller Resonanzen zum Hochfeld zeigt. Die entsprechende Beobachtung konnte ebenfalls bei Verbindung **17** in THF- d_8 gemacht werden.

Es lässt sich festhalten, dass Verbindung **20** nahezu unlöslich in unpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmitteln ist. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung **20** konnte bislang keine Kristallisation des Produktes erreicht werden. Der Kristallisationsversuch in *n*-Pentan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab einen sehr feinen Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde über einen G4-Glasfilter filtriert, das Filtrat auf 1.5 mL eingengt und bei $+4^{\circ}\text{C}$ kalt gestellt. Es fiel erneut feiner Feststoff aus, der dem Bisstannan **20** zugeordnet werden kann. Beide Verbindungen, **19** und **20**, fallen während der Synthese aus der Reaktionslösung in *n*-Pentan aus. Das Bisstannan **19** zeigt eine weitaus bessere Löslichkeit hinsichtlich der etwas kleineren sterischen Hinderung der Hypersilylreste und lässt sich in Form von orangen Plättchen aus Benzol kristallisieren. Verbindung **20** zeigt ebenfalls eine dunkelrot-orange Reaktionslösung. Der aus der Lösung ausgefallene Feststoff ist jedoch dunkelbeige und sehr stark viskos.

3.7 Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Lithiumstannaniden

3.7.1 $\text{LiSn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ (**21**)

Nachfolgend wird die Darstellung von silylhaltigen, ferrocenylsubstituierten Lithiumstannaniden umschrieben. Anionen der Elemente der 14. Hauptgruppe mit Alkalimetallen als deren Gegenionen wurden bereits in einigen Studien erforscht. Die Darstellung dieser erfolgte meist über die Reduktion einer Di-Element-Verbindung (E_2R_6) oder über die Reduktion eines Element-Halogenides (R_3EX) mit Alkalimetallen.^[93] Nach der erfolgreichen Darstellung von ferrocenylsubstituierten Iodstannanen, aus der Umsetzung von homoleptischen Stannylene mit Monoiodferrocen, soll im weiteren Verlauf die Synthese von Lithiumstannaniden aus der Umsetzung von homoleptischen Stannylene mit Lithiumferrocen erläutert werden. Lithiumorganyle eignen sich als Nukleophile hervorragend zur Knüpfung von Element-Kohlenstoff-Bindungen, da sie eine stark polare Kohlenstoff-Metallbindung enthalten. Die starke Nukleophilie und Basizität der Verbindung rührt von der hohen negativen Partialladung am Kohlenstoffatom her und bringt eine hohe Reaktionsfreudigkeit mit Elektrophilen mit sich.

Ausgehend von Lithiumstannaniden kann der oxidative Reaktionsweg zur Darstellung von Zinn(III)-radikalen bestritten werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Erzeugung von Zinn(III)-radikalen über eine Komproportionierung von Lithiumstannaniden mit Iodstannanen zu erreichen.

Die Darstellung von Lithiumstannanid **21** erfolgte auf unterschiedlichen Reaktionswegen, die im weiteren Fortgang allesamt geschildert werden. Im Folgenden werden Lösungsmittelunterschiede diskutiert und die Zugabe von Kronenether ([12]Krone-4) besprochen.

Verbindung **21** kann nach folgendem Reaktionsschema dargestellt werden (Abbildung 3.105).

3. Gang der Untersuchungen

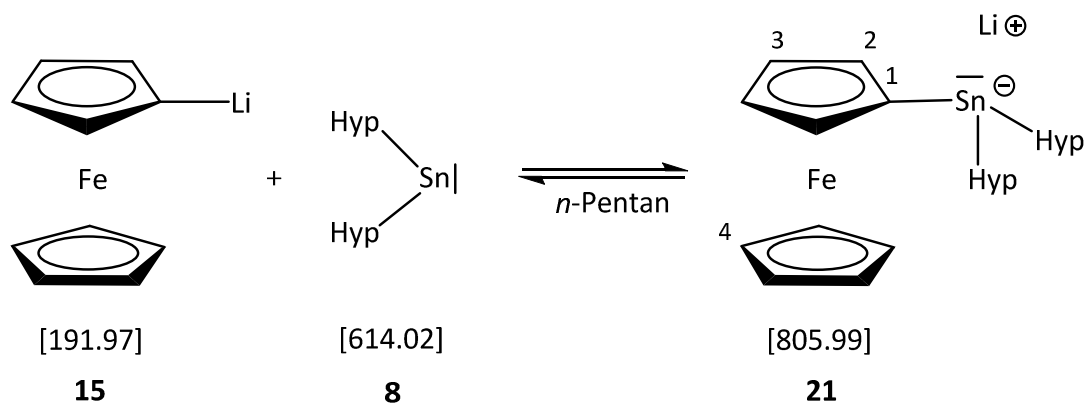


Abbildung 3.105: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung **21**.

Die äquimolare Umsetzung von Monolithiumferrocen (**15**) mit Bis(hypersilyl)zinn (**8**) erfolgte unter Lichtausschluss in der Kälte bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Pentan. Da Lithiumstannanide in unpolaren Lösungsmitteln eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen, wurde *n*-Pentan als Lösungsmittel der Wahl verwendet, um das Produkt während der Reaktion auszufällen. Anschließend sollte das Produkt besser von der Lösung und seinen Nebenprodukten separiert werden können. Da beide Edukte mittels Ultraschallbad nur mäßig in Lösung gingen, wurde eine größere Lösungsmittelmenge gewählt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung unter starkem Rühren sukzessiv erwärmt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung zunehmend heller und es fiel orangefarbener Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde abgehoben und der Feststoff NMR-spektroskopisch in THF- d_8 untersucht. Die Charakterisierung bestätigte die Synthese des Produktes **21**. Es lag jedoch ein Molekül Produkt neben 2.3 Molekülen Ferrocen vor. Stark koordinierende Lösungsmittel, wie Diethylether oder THF verlagern das Reaktionsgleichgewicht zu Seiten der Produkte. Bei einer Versuchsdurchführung mit nicht bzw. schwach koordinierenden Lösungsmitteln, wie bspw. *n*-Pentan ist die Reaktion jedoch reversibel. Das Reaktionsgleichgewicht hängt jedoch nicht nur von der Polarität des Lösungsmittels ab, sondern auch von dem Gegenion, der Konzentration und der Temperatur. So konnte das Produkt zwar in *n*-Pentan dargestellt werden, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Zudem zeigte das Produkt in Anwesenheit von *n*-Pentan eine rasche Zersetzung. Die Lösung färbte sich zunehmend dunkler und es fiel ein grauer Niederschlag aus. Demnach sollte in einer weiteren Versuchsdurchführung eine ausreichende Polarisierung der Substanzen und auf diese Weise eine Verlagerung des Gleichgewichtes zu den Produkten gewährleistet werden.

3. Gang der Untersuchungen

Die darauffolgende Reaktionsdurchführung erfolgte daher in THF. Da THF als polares Lösungsmittel das Lithiumkation koordiniert, sollte der Reaktionsweg zu Seiten der Produkte verschoben werden, das Produkt stabilisiert werden und eine höhere Ausbeute an **21** liefern. Beide Edukte wurden mit wenig kaltem THF versetzt. **15** wurde anschließend zu **8** pipettiert. Das Reaktionsgemisch wurde darauf unter starkem Rühren bis auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein braunoranger, klebriger Feststoff zurück. Die ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung des Feststoffes in THF-d_8 (Abbildung 3.106) zeigt die erwarteten Signale des Produktes **21**. Der unsubstituierte Cp-Ring zeigt ein Signal bei 3.88 ppm und ist mit den zwei α -Protonen überlagert. Die zwei β -Protonen sind bei einer Resonanz von 4.18 ppm zu erkennen. Die Hypersilylgruppen sind bei 0.22 ppm zu beobachten. Das Lösungsmittel ließ sich aufgrund der starken Koordination allerdings nur schwer entfernen und ist zu einem größeren Anteil zu sehen. Neben Ferrocen und silylhaltigen Nebenprodukten sind zudem weitere unbekannte Verbindungen bei 3.72 ppm, 3.92 ppm, 4.06 ppm und 4.23 ppm zu erkennen.

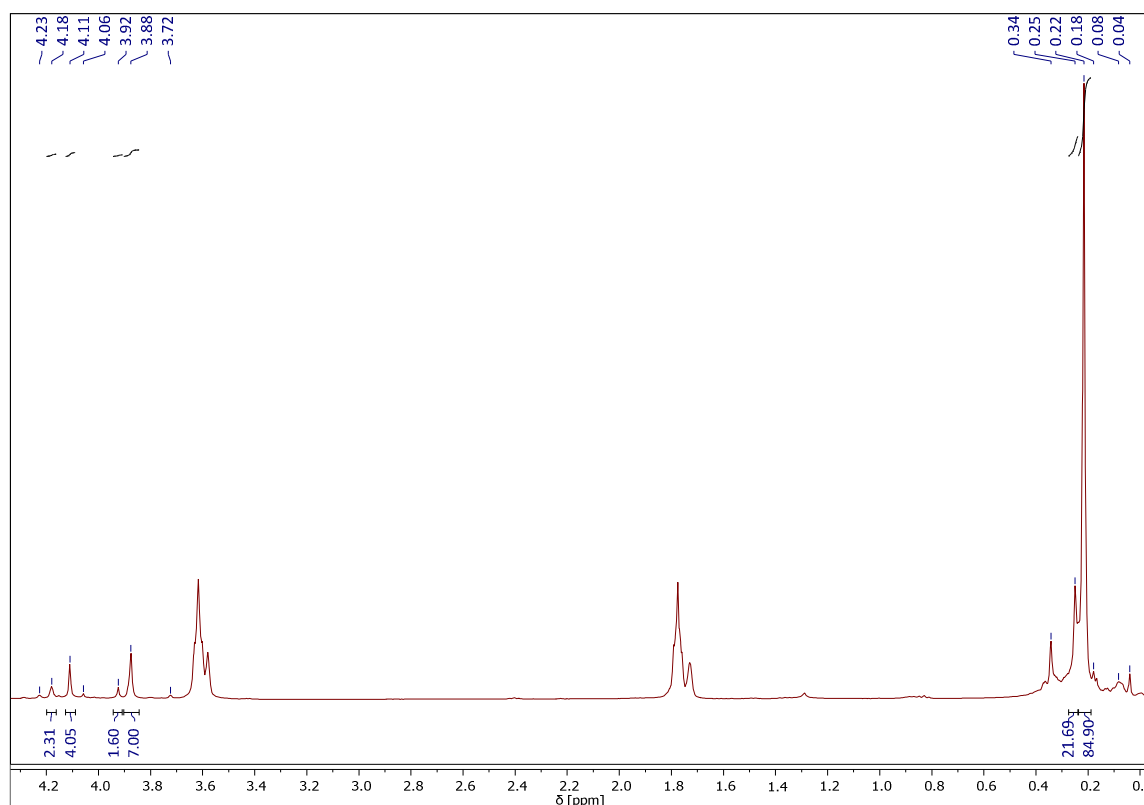


Abbildung 3.106: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsführung zu **21** in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Um das Produkt **21** von Verunreinigungen zu befreien wurde es im darauffolgenden Schritt mit *n*-Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde in *n*-Pentan suspendiert, das leicht orangefarbene *n*-Pentan abdekantiert und anschließend der Feststoff im dynamischen Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Tatsächlich wurde bereits nach einmaligem Waschen eine Minderung des Ferrocenanteils sichtbar. Des Weiteren konnte ein Teil des THFs entfernt werden. Während die Resonanz bei 3.93 ppm kleiner wurde, konnte jedoch ein prozentualer Anstieg des Signals bei 4.06 ppm beobachtet werden. Wird ein zweites Mal in *n*-Pentan gewaschen, lässt sich Ferrocen und THF zunehmend minimieren, die restlichen Signale erhöhen sich jedoch unter Braunfärbung der Lösung und beginnender Zersetzung des Produktes.

In einer weiteren Reaktionsführung wurde die Starttemperatur erhöht, um die Löslichkeit der Edukte zu erhöhen. Dies resultierte jedoch in einem höheren prozentualen Anteil an Ferrocen, da THF bei wärmeren Temperaturen die Zersetzung des Produktes aufgrund von Etherspaltungen fördert. Die Zugabe der Edukte muss dementsprechend bei Temperaturen kälter als -40°C erfolgen.

So lässt sich gemäß der NMR-spektroskopischen Untersuchungen festhalten, dass der in THF durchgeführte Reaktionsweg deutlich bessere Ergebnisse zeigt als bei der Durchführung in *n*-Pentan. Zudem ist die Stabilität des Produktes in Anwesenheit von THF wesentlich höher. Diese Tatsache zeigt, dass polare Lösungsmittel für diesen Reaktionsweg erforderlich sind. Versuche, das Lösungsmittel THF durch Waschvorgänge mit *n*-Pentan zu entfernen, äußerten sich in einer Zersetzung des Produktes, da die notwendige Koordination des Lithiumkations fehlte. Die Waschvorgänge wurden daher nicht mehr ausgeführt.

Der vierte Reaktionsansatz wurde in Diethylether durchgeführt, da sich das Lösungsmittel nach Beendigung der Reaktion besser im Hochvakuum entfernen lassen sollte. Lithiumferrocen ist in Diethylether allerdings schlechter löslich als in THF und musste mehrmals pipettiert werden. Die Reaktionsführung erfolgte sonst wie bereits oben beschrieben und führte ebenfalls zur Bildung von **21** in Anwesenheit von Ferrocen. Leider konnte erneut keine Kristallisation des Lithiumstannanids **21** erreicht werden.

3. Gang der Untersuchungen

Schließlich wurde eine Versuchsdurchführung in Diethylether mit Zusatz eines Kronenethers durchgeführt. Dabei eignet sich [12]Krone-4 zur Koordination des Lithiumkations am besten (Abbildung 3.107).

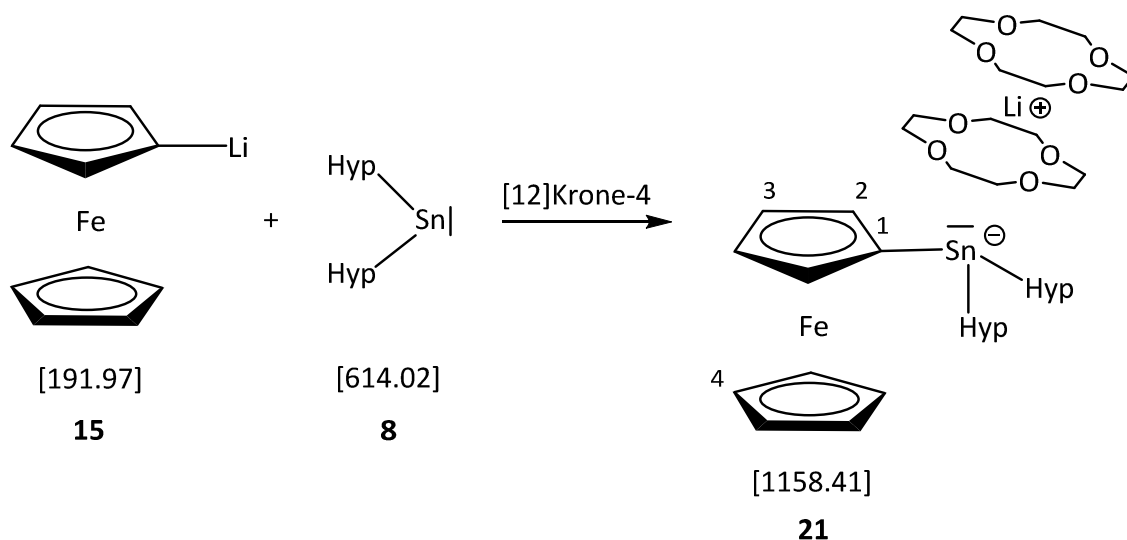


Abbildung 3.107: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung **21** mit [12]Krone-4.

Äquimolare Mengen an **15** und **8** wurden in der Kälte mit Diethylether versetzt. Anschließend wurde [12]Krone-4 zur Lithiumferrocen-Suspension getropft, wobei vermehrt Niederschlag ausfiel. Die beiden Suspensionen wurden miteinander vermengt und das Gemisch unter starkem Rühren innerhalb von zwei Stunden bis auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch kalt gestellt. Die Zugabe des Kronenethers erhöhte die Kristallisationsbereitschaft der Verbindung **21**, so dass **21** in kristalliner Form erhalten werden konnte. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde die überstehende Lösung abgehoben und die Kristalle im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Da Diethylether in der Kristallstruktur eingeschlossen ist, lässt sich dieser allerdings nicht vollständig im dynamischen Hochvakuum entfernen. Verbindung **21** lässt sich unter Kühlung und Lichtausschluss für längere Zeit aufbewahren.

In Abbildung 3.108 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **21** in THF-d_8 aufgeführt. Die Resonanz des unsubstituierten Cp-Ringes der Verbindung **21** ist mit den α -Protonen überlagert bei 3.88 ppm zu erkennen. Die Resonanz der β -Protonen ist bei 4.18 ppm sichtbar. Das Signal bei 0.22 ppm zeigt die Hypersilylgruppen. Das Triplett bei 1.17 ppm und das Multiplett bei 3.38 ppm zeigen den im Kristall eingeschlossenen Diethylether. Die Resonanz bei 3.67 ppm

3. Gang der Untersuchungen

zeigt die Protonen des Kronenethers [12]Krone-4. Ferrocen ist bei einer Resonanz von 4.12 ppm sichtbar.

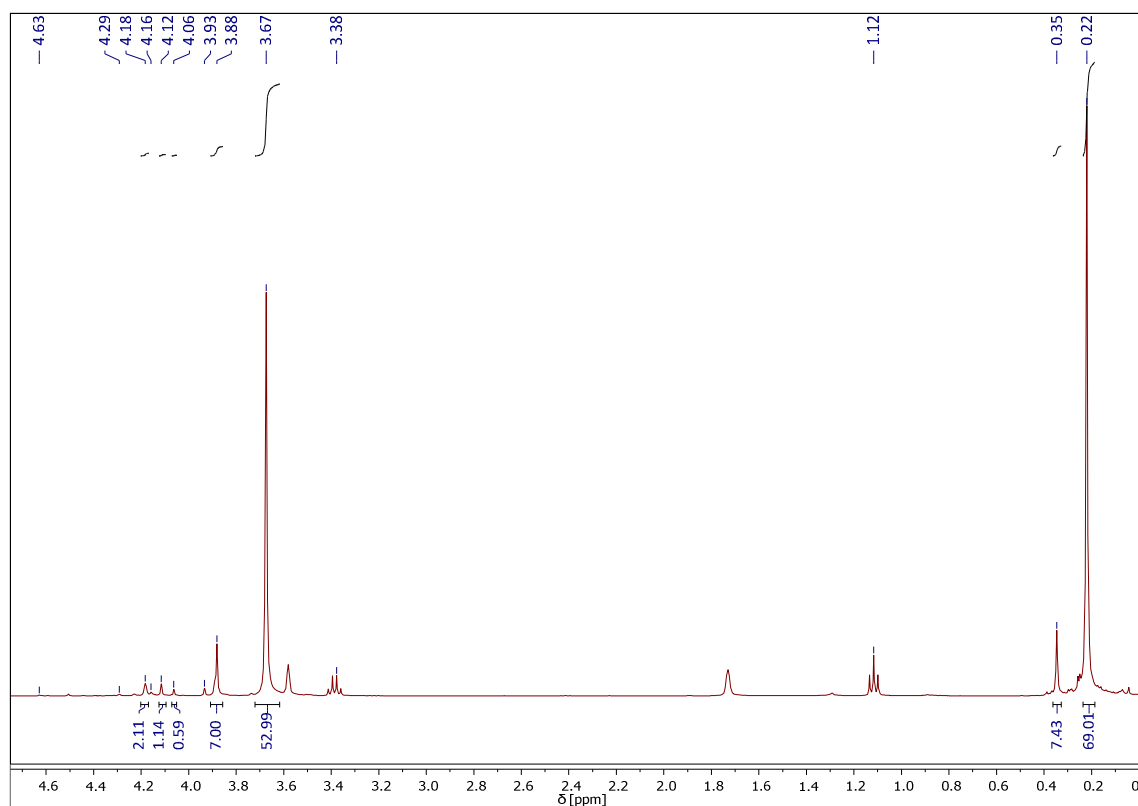


Abbildung 3.108: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF-d_8 .

Die Resonanzen bei 0.35 ppm, 4.06 ppm, 4.16 ppm, 4.29 ppm und 4.63 ppm konnten zunächst keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. In weiterführenden Syntheseversuchen ließ sich über die Auswertung weiterer NMR-Spektren allerdings die Bildung des ferrocenyl- und hypersilylsubstituierten Stannans **27** bestätigen. Die Erläuterung der entsprechenden Resonanzen kann dem **Kapitel 3.8.1** entnommen werden.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.109) zeigt ein Signal bei -144.7 ppm für das zentrale Siliciumatom. Die Resonanz ist im Vergleich zum Iodstannan **17** hochfeldverschoben. Die höhere Elektronendichte am Zinnatom ist mit der Struktur vereinbar. Diese führt zu einer höheren Abschirmung des Siliciumkerns, womit eine Hochfeldverschiebung verbunden ist. Der Einfluss wird zur Peripherie zunehmend schwächer. Somit erfährt das periphere Siliciumatom keine Verschiebung und ist bei -7.6 ppm sichtbar. Das zentrale Siliciumatom des Stannans **27** ist nicht zu erkennen. Die Resonanz bei -7.4 ppm zeigt allerdings die peripheren Siliciumkerne der Verbindung **27**. Das Signal bei -99.6 ppm zeigt ein zentrales

3. Gang der Untersuchungen

Siliciumatom einer unbekannten Verbindung. Das bei -6.4 ppm zeigt die zugehörigen peripheren Siliciumatome.

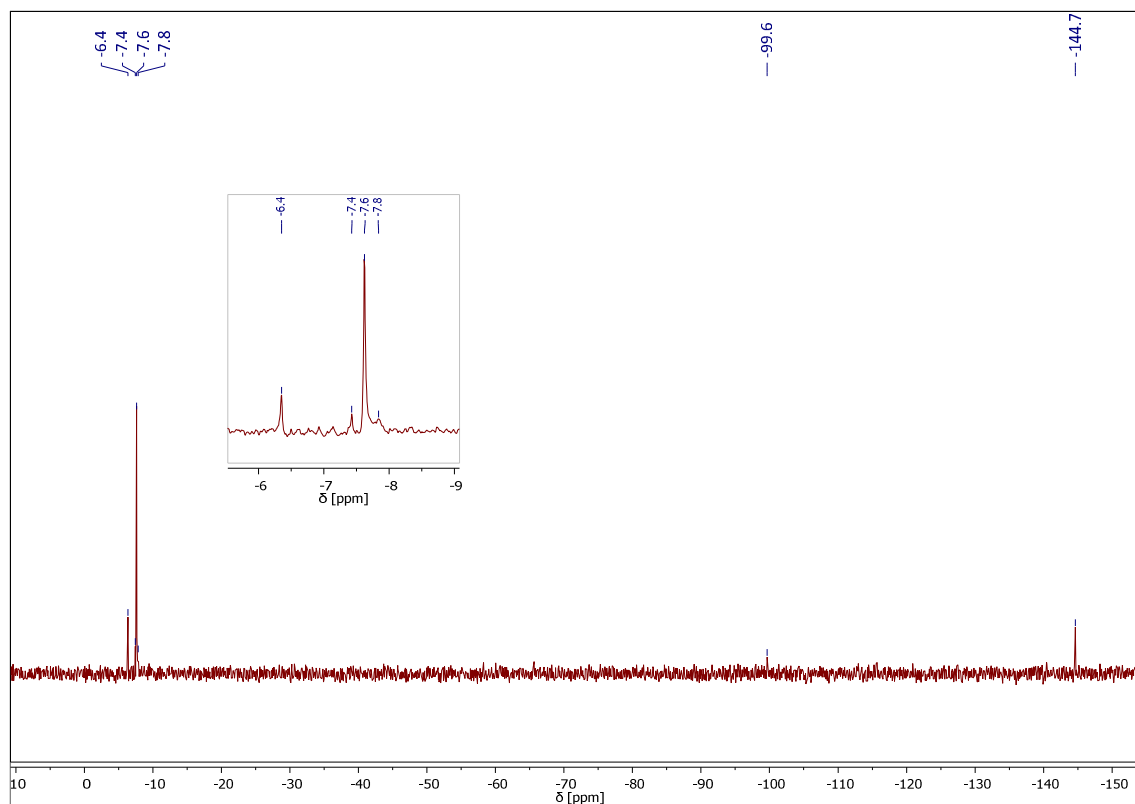


Abbildung 3.109: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **21** in THF-d_8 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum in THF-d_8 sind die erwarteten Resonanzen des Produktes **21** ebenfalls sichtbar (Abbildung 3.110). Die Resonanz bei 69.1 ppm zeigt die fünf C-Atome des unsubstituierten Cp-Ringes. Die Resonanz bei 81.1 ppm zeigt die beiden β -C-Atome. Die Resonanz bei 70.2 ppm zeigt die beiden α -C-Atome und ist mit den Methylenatomen des [12]Krone-4 überlagert. Das Signal bei 82.2 ppm kann dem *ispo*-C-Atom zugeschrieben werden. Die C-Atome der Hypersilylgruppen können bei einer Resonanz von 5.8 ppm beobachtet werden. Die Resonanz des Ferrocens ist bei 68.6 ppm erkennbar. Der eingeschlossene Diethylether zeigt Resonanzen bei 66.4 ppm und 15.7 ppm. Die Resonanz bei 4.4 ppm kann den Methylgruppen der Verbindung **27** zugeordnet werden. Darüber hinaus ist eine weitere Resonanz zum tieferen Feld verschoben bei 5.4 ppm sichtbar, die keiner Verbindung zugeordnet werden kann. In Abbildung 3.111 ist das zugehörige ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum dargestellt.

3. Gang der Untersuchungen

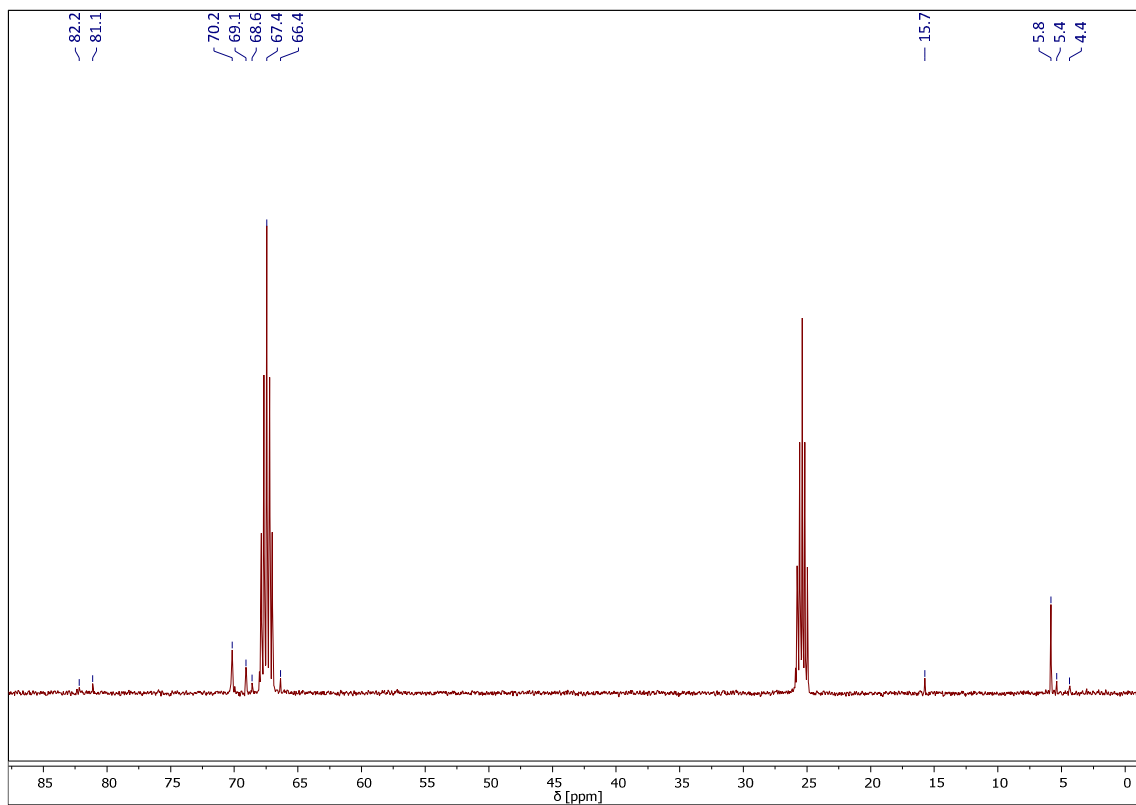


Abbildung 3.110: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF-d_8 .

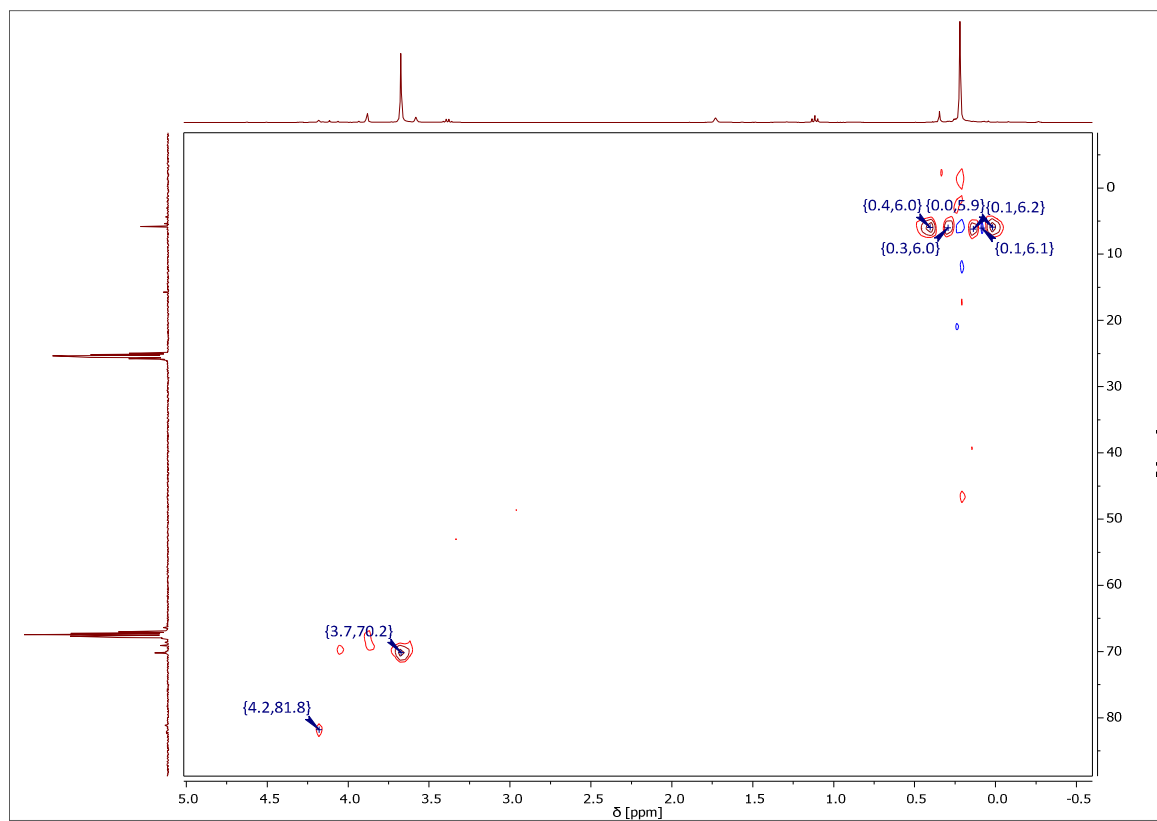


Abbildung 3.111: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann abermals der Einfluss des Lithiumkations beobachtet werden. Aufgrund der negativen Ladung am Zinnatom und der dadurch vorhandenen höheren Abschirmung liegt eine deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanz im Vergleich zum Iodstannan **17** vor. Das Signal des Zinnatoms kann im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -216.5 ppm beobachtet werden (**Kapitel 6.1**).

Die Kristallstrukturanalyse bestätigte die anhand der NMR-Daten gefolgerte Struktur. Dabei konnte die Kristallisation des Produktes **21** nur in Gegenwart von [12]Krone-4 erreicht werden. Die röntgenkristallographische Untersuchung der Verbindung **21** wurde an einem rotorangen, quaderförmigen Einkristall durchgeführt. Abbildung 3.112 zeigt die Molekülstruktur zweier kristallographisch voneinander unabhängigen Moleküle **21**.

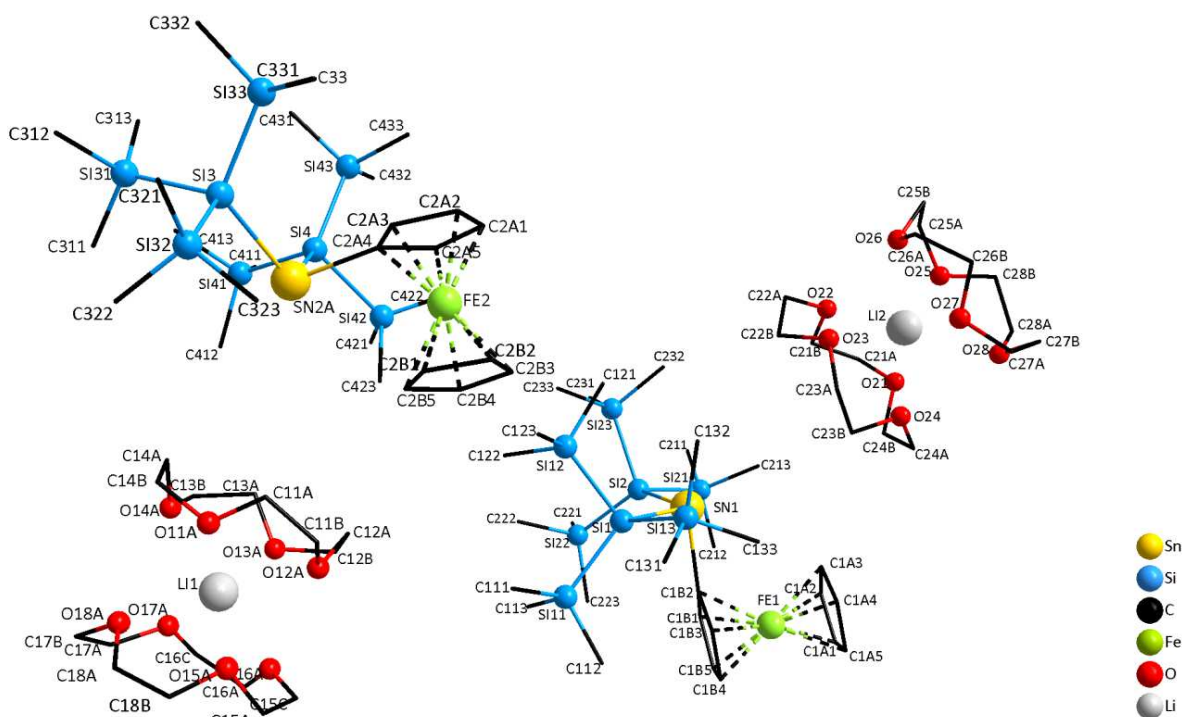


Abbildung 3.112: Molekülstruktur von Verbindung **21** aus Diethylether mit [12]Krone-4 kristallisiert.

Wichtige Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse werden in Tabelle 3.13 dargestellt. Die Verbindung **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bei -60 °C aus Diethylether aus. In einer Elementarzelle befinden sich acht Moleküle der Verbindung **21** und acht Solvensmoleküle Diethylether. Darunter können zwei symmetrieunabhängige Moleküle **21** beobachtet werden. Davon tritt ein Molekül **21** mit zwei fehlgeordneten [12]Krone-4

3. Gang der Untersuchungen

Molekülen auf, die eine Lagefehlordnung von 50 % aufweisen. Zudem tritt ebenfalls ein Molekül Diethylether mit einer Lagefehlordnung von 50 % auf. Der fehlgeordnete Kronenether, sowie das kokristallisierte Lösungsmolekül sind in der obigen Abbildung nicht dargestellt.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von 21 mit 1.0 kokristallisierten Diethylether.

Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₅ FeLiO ₉ Si ₈ Sn
Molekulargewicht	1232.53 g/mol
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Metrik	$a = 16.313(5) \text{ \AA}; \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 38.710(10) \text{ \AA}; \quad \beta = 100.620(9)^\circ$ $c = 21.816(5) \text{ \AA}; \quad \gamma = 90^\circ$
Formeleinheiten	8
Daten / Parameter	32279 / 1432
GOF	0.757
R1	0.0512 / 0.1860
wR2	0.0815 / 0.1039

Da sich beide Produktmoleküle kaum voneinander unterscheiden wird die Charakterisierung im Folgenden nur an einem Molekül durchgeführt.

Verbindung **21** besitzt einen ionischen Aufbau. Das Zinnatom trägt als Stannanid das freie Elektronenpaar, zwei Hypersilylgruppen und einen Ferrocenylrest und besitzt eine trigonal pyramidale Struktur. Das Lithiumkation wird sandwichartig von acht Sauerstoffatomen zweier Kronenethermoleküle [12]Krone-4 koordiniert. Die Li-O-Bindungen sind aufgrund der ungewöhnlichen hohen Koordinationszahl des Lithiumkations relativ schwach und zeigen relativ große Li-O-Abstände (Tabelle 3.14). Die Li-O-Abstände zum einen Kronenethermolekül betragen im Mittel 236 pm, der Abstand zum zweiten Kronenethermolekül 261 pm. Dagegen zeigen Lithium-Komplexe mit jeweils einem Kronenethermolekül, bspw. [Li([12]Krone-4)]Cl, deutlich kürzere Li-O-Bindungsabstände von 212.8 pm.^[94] Aufgrund der Koordination des Lithiumkations über zwei Kronenethermoleküle beträgt der Kontakt von Sn(1) zu Li(2) 7.15 Å.

3. Gang der Untersuchungen

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 21.

Li(2)-O(21-24)	2.308(10) - 2.433(10)	Sn(1)-Si(1)	2.699(2)
Li(2)-O(25-28)	2.299 (9) - 2.474(10)	Sn(1)-Si(2)	2.708(2)
Fe(1)-C(1A1-1A5)	2.009(5)-2.032(6)	Sn(1)-C(1B2)	2.229(5)
Fe(1)-C(1B1-1B5)	2.018(6)-2.093(5)	Si(1)-Si(12-13)	2.331(2) – 2.363(2)
C(1A1)-C(1A2)	1.363(8)	Si(2)-Si(21-23)	2.339(2) – 2.357(2)
C(1A1)-C(1A5)	1.367(8)	C(1B1)-C(1B2)	1.414(7)
C(1A2)-C(1A3)	1.396(7)	C(1B1)-C(1B5)	1.421(7)
C(1A3)-C(1A4)	1.400(7)	C(1B2)-C(1B3)	1.428(7)
C(1A4)-C(1A5)	1.438(8)	C(1B3)-C(1B4)	1.432(7)
Fe(1)-Cg1	1.6491(4)	C(1B4)-C(1B5)	1.397(8)
Fe(1)-Cg2	1.6355(4)		

Die Zinn-Silicium-Bindungslängen sind mit 2.699 Å (Sn1-Si1) und 2.708 Å (Sn1-Si2) etwas länger als Sn-Si-Einfachbindungen (Kovalenzradius: 2.56 Å). Der längere Abstand entspricht den Erwartungen einer trigonal pyramidalen Anordnung der Reste und verdeutlicht den sterischen Anspruch des freien Elektronenpaares. Die Si-Si-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von 2.33 Å bis 2.36 Å und sind etwas kürzer als in **17**. Die mittleren C-Si-Bindungsabstände liegen mit 1.86 Å ebenfalls im erwarteten Bereich (**Kapitel 6.5**). Der C1B2-Sn1-Si1-Bindungswinkel beträgt 93.205°, der C1B2-Sn1-Si2-Bindungswinkel 97.311°. Der Si1-Sn-Si2-Winkel beträgt 113.67° (Tabelle 3.15). Die Summe der Winkel beträgt 304.2° und bestätigt die trigonal pyramidale Struktur der Verbindung und die Lokalisierung der negativen Ladung am Zinnatom. Der große sterische Anspruch der Hypersilylgruppen führt zu einem stark aufgeweiteten Bindungswinkel, da Stannanide mit kleinen Substituenten in der Regel einen R-Sn-R-Winkel von 90° zeigen. Zudem lässt sich eine größere Abweichung der Si-Si-Sn-Winkel zueinander beobachten. Die Winkelspanne beträgt in einer Hypersilylgruppe 25.61° (100.21°-125.82°), in der zweiten Hypersilylgruppe 23.14° (103.69° - 126.83°). Die Verzerrung innerhalb des Moleküls spiegelt sich ebenfalls in den Si-Si-Si-Bindungswinkeln der Hypersilylgruppen wider, fällt mit 4.13° und 5.62° jedoch deutlich geringer aus. Die Streuung der C-Si-C-Winkel beträgt 8.8° (103.2° - 112.0°) und 8.5° (101.6° - 110.1°). Diese Winkel streuen in einem ähnlichen Bereich wie Verbindung **17**.

3. Gang der Untersuchungen

Die exakten Werte können dem **Kapitel 6.5** entnommen werden. Die Hypersilylgruppen liegen zueinander in einer leicht gestaffelten Konformation vor. Der Torsionswinkel (Si11-Si1-Si2-Si22) zeigt dabei einen Winkel von 14.38°.

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 21.

C(1B2)-Sn(1)-Si(1)	93.21(13)	Si(1)-Sn(1)-Si(2)	113.67(5)
C(1B2)-Sn(1)-Si(2)	97.30(14)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	104.57(8)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	104.77(8)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	103.37(9)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	105.33(8)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	107.50(9)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	99.71(8)	Si(12)-Si(1)-Sn(1)	113.07(7)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	126.83(7)	Si(11)-Si(1)-Sn(1)	125.82(7)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	112.97(7)	Si(13)-Si(1)-Sn(1)	100.21(7)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	103.69(7)	C(1B3)-C(1B2)-Sn(1)	125.6(4)
Cp-Torsionswinkel (α)	2.36	C(1B1)-C(1B2)-Sn(1)	128.9(4)
Cp-Neigung (β)	0.984(9)	Cp1-Sn1 (γ)	173.87

Der Bindungsabstand vom Zinnatom (Sn1) zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Ferrocenylrestes (C1B2) beträgt 2.23 Å und ist etwas länger als in Verbindung **17** mit 2.15 Å. Die Bindungslängen von Sn(1)-C und Sn(1)-Si sind in Verbindung **21** im Schnitt 0.07 Å länger bezogen auf Verbindung **17** und hängen mit dem sterischen Anspruch des freien Elektronenpaares zusammen. Bei Betrachtung der C-C-Bindungslängen der Cp-Ringe fallen mit 1.39 Å bis 1.42 Å keine Unregelmäßigkeiten auf. Die Fe(1)-C(1B)-Abstände sind mit 2.044 Å im substituierten Ring im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Ring mit 2.024 Å für Fe(1)-C(1A) etwas länger, zeigen jedoch keine Abweichungen zu den Abständen in einigen monohalogenierten Ferrocenen mit 2.041 Å.^[72] Der Abstand vom Flächenmittelpunkt des substituierten Cp-Ringes zum Eisenatom (Fe(1)-Cg1) beträgt 1.649 Å, der Abstand von Fe(1) zum unsubstituierten Cp-Ringes (Cg2) beträgt 1.636 Å. Die beiden Cyclopentadienylringe zeigen zueinander einen Abstand von 3.286 Å. Dieser Abstand ist etwas geringer als in **17**. Die Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe kann mit dem Torsionswinkel α (Abbildung 3.71, a) bestimmt werden und zeigt mit 2.36° eine nahezu ekliptische Konformation. Die Neigung der beiden Cp-Ringe zueinander beträgt 0.984° (Winkel β , Abbildung 3.71, b) und zeigt im Vergleich zu **13** mit ca. 1° keine Abweichungen.^[91] Abschließend zeigt der Torsionswinkel γ (Abbildung 3.71, c) mit 173.9° eine nahezu koplanare Bindung des Zinnatoms zum Cp-Ring. Die nachstehende Abbildung 3.113 zeigt die Molekülstrukturen der

3. Gang der Untersuchungen

Verbindung **21** zur Verdeutlichung der ermittelten Werte. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle erfolgt ebenfalls in Ketten einheitlich ausgerichteter Moleküle und zeigt in einer zweiten Reihe entgegengesetzt ausgerichtete Moleküle.

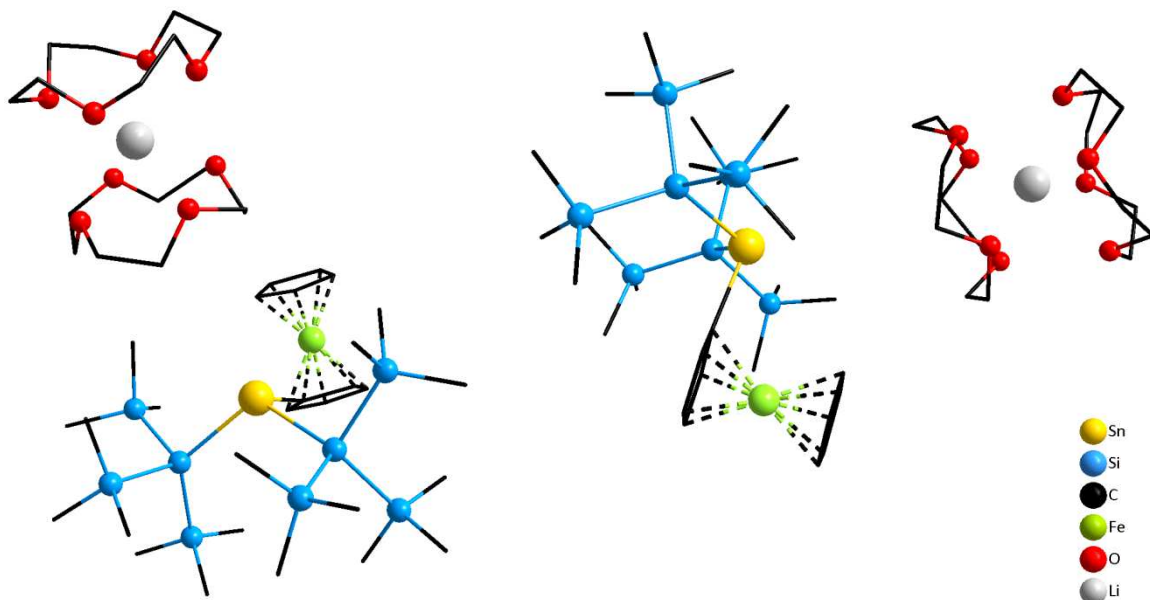


Abbildung 3.113: Molekülstruktur der Verbindung **21** aus unterschiedlichen Perspektiven.

Zusammengefasst kristallisierte die Verbindung **21** nur in Anwesenheit von [12]Krone-4. Syntheseveruche ohne die Zugabe von Kronenether, sowohl in Diethylether als auch in THF, zeigten ebenfalls die Bildung des Produktes **21**. Dieses konnte jedoch nicht kristallisiert werden. Waschvorgänge mit *n*-Pentan oder Toluol, zur Entfernung von Verunreinigungen, zeigten eine Zersetzung des Produktes. Die Zugabe des Kronenethers führte zu einer thermischen Stabilisierung der Verbindung. Zudem erfolgte über den Kronenether eine Separierung des Lithiumkations vom Stannanid-Anion. Demnach sollte das freie Stannanid-Anion nachfolgend besser zur Radikalreaktion gebracht werden.

3.7.2 $\text{LiSn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (**22**)

Die Reaktion zum sterisch gehinderten Lithiumstannanid **22** (Abbildung 3.114) wurde analog zur Synthesevorschrift von Verbindung **21** durchgeführt. Aufgrund der erhöhten

3. Gang der Untersuchungen

Kristallisationsbereitschaft bei Anwesenheit von Kronenethern wurde die Versuchsdurchführung mit Zugabe von [12]Krone-4 realisiert. Stannylen **9** und Monolithiumferrocen (**15**) wurden mit wenig kaltem Diethylether versetzt. Anschließend wurde der Kronenether zur Lithiumferrocen-Suspension getropft, wobei vermehrt Niederschlag ausfiel. Die Edukte wurden in der Kälte miteinander vermengt und unter starkem Rühren sukzessiv erwärmt. Dabei fielen leuchtend orange Kristalle aus der Lösung aus. In Abbildung 3.114 ist die schematische Darstellung der Synthese des Lithiumstannanids **22** widergegeben.

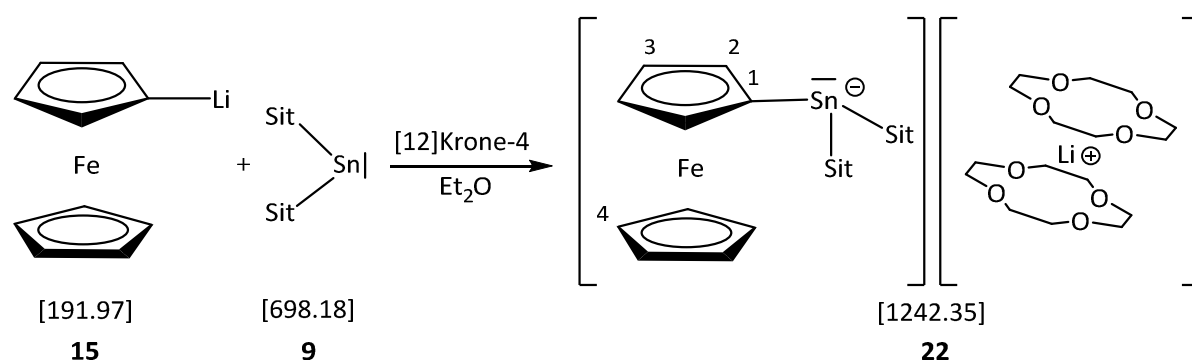


Abbildung 3.114: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung **22** mit [12]Krone-4.

Die orangen Kristalle wurden im dynamischen Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit und NMR-spektroskopisch in THF- d_8 untersucht. Die NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen der Verbindung **22**. Wie bei den zuvor synthetisierten Verbindungen, die einen Sit-Rest enthalten, zeigt auch diese Verbindung aufgrund der in der Verbindung vorhandenen Diastereotopie jeweils zwei Signalpaare für die Dimethylsilyl-*tert*-butyl- und Bis(trimethylsilyl)gruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.115) findet sich das Signalpaar der Dimethylsilylgruppen bei 0.17 ppm und 0.19 ppm. Das zugehörige Signalpaar der Trimethylsilylgruppen zeigt jeweils ein Singulett bei 0.22 ppm und 0.37 ppm. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe sind mit einem Singulett bei 0.91 ppm zu beobachten. Die Resonanz des unsubstituierten Cp-Ringes ist mit den α -Protonen bei 3.89 ppm überlagert. Die beiden β -Protonen zeigen ein Singulett bei 4.24 ppm. Die Resonanzen des Ferrocenylrestes zeigen ähnliche chemische Verschiebungen zu Verbindung **21**. Das dem Kronenether zugehörige Signal ist bei 3.68 ppm zu erkennen. Das Triplett und Quartett ist auf das Solvens

3. Gang der Untersuchungen

Diethylether zurückzuführen, welches im Kristall eingeschlossen ist und nur erschwert im dynamischen Hochvakuum entfernt werden kann. Die Resonanzen bei 0.34 ppm und 0.96 ppm können dem Nebenprodukt H-Sit zugeschrieben werden, da bei 2.29 ppm ebenfalls ein kleines Protonensignal sichtbar ist. Die Signale bei 0.50 ppm und 4.06 ppm können derzeit nicht eindeutig zugeordnet werden.

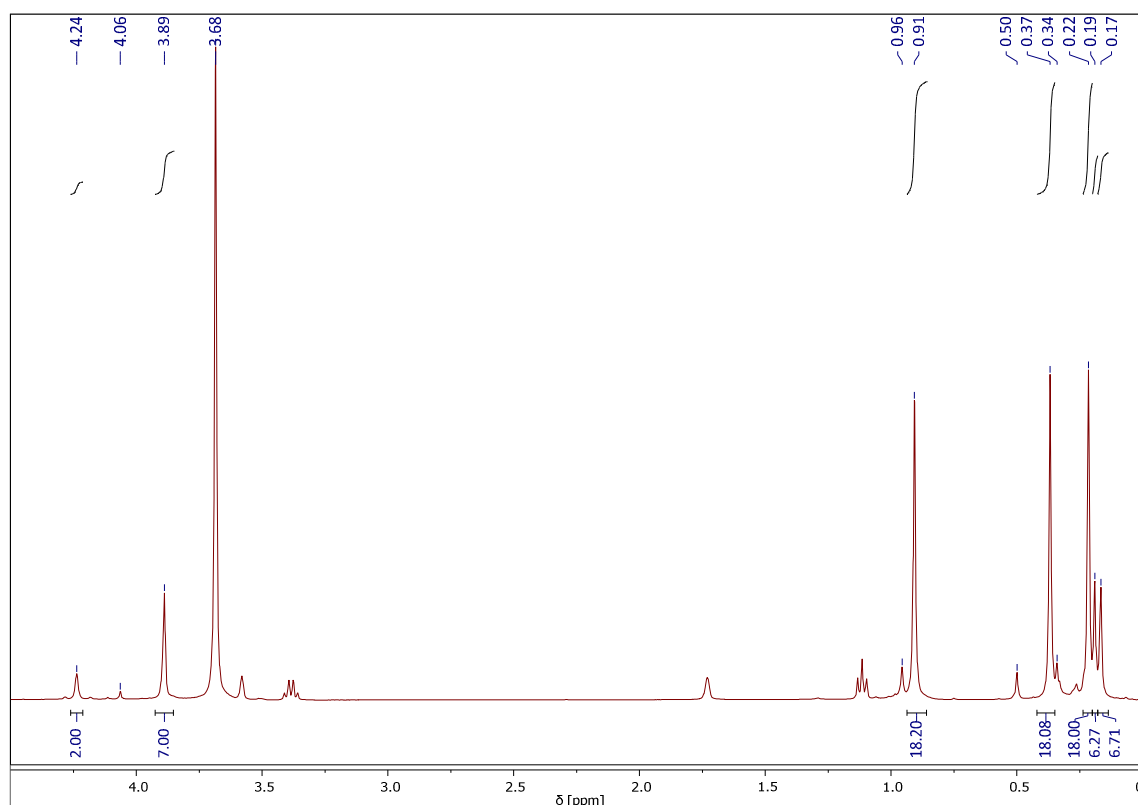


Abbildung 3.115: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **22** in THF-d_8 .

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt in Abbildung 3.116 das zentrale Siliciumatom der Verbindung **22** stark hochfeldverschoben. Wie bereits in **Kapitel 3.7.1** diskutiert, liegt das an der erhöhten Abschirmung und der dadurch höheren Elektronendichte des Siliciumatoms. Der zentrale Siliciumkern von **22** ist gegenüber dem von Verbindung **21** leicht zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebung dieser Resonanz ist vereinbar mit der erhöhten sterischen Anforderung des Sit-Restes im Vergleich zum Hyp-Rest. Aufgrund der Diastereotopie von **22** sind abermals zwei zugehörige Signale für die peripheren Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen wiederzufinden (–9.4 ppm und –9.3 ppm). Die Signale liegen hier so nah beieinander, dass diese zu einem Teil überlagern. Das Signal für die peripheren Siliciumatome der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppen liegt bei 3.4 ppm. Die kleine Resonanz bei

3. Gang der Untersuchungen

–8.9 ppm könnte den peripheren Siliciumkernen der Bis(trimethylsilyl)gruppe des Nebenproduktes H-Sit zugeordnet werden.

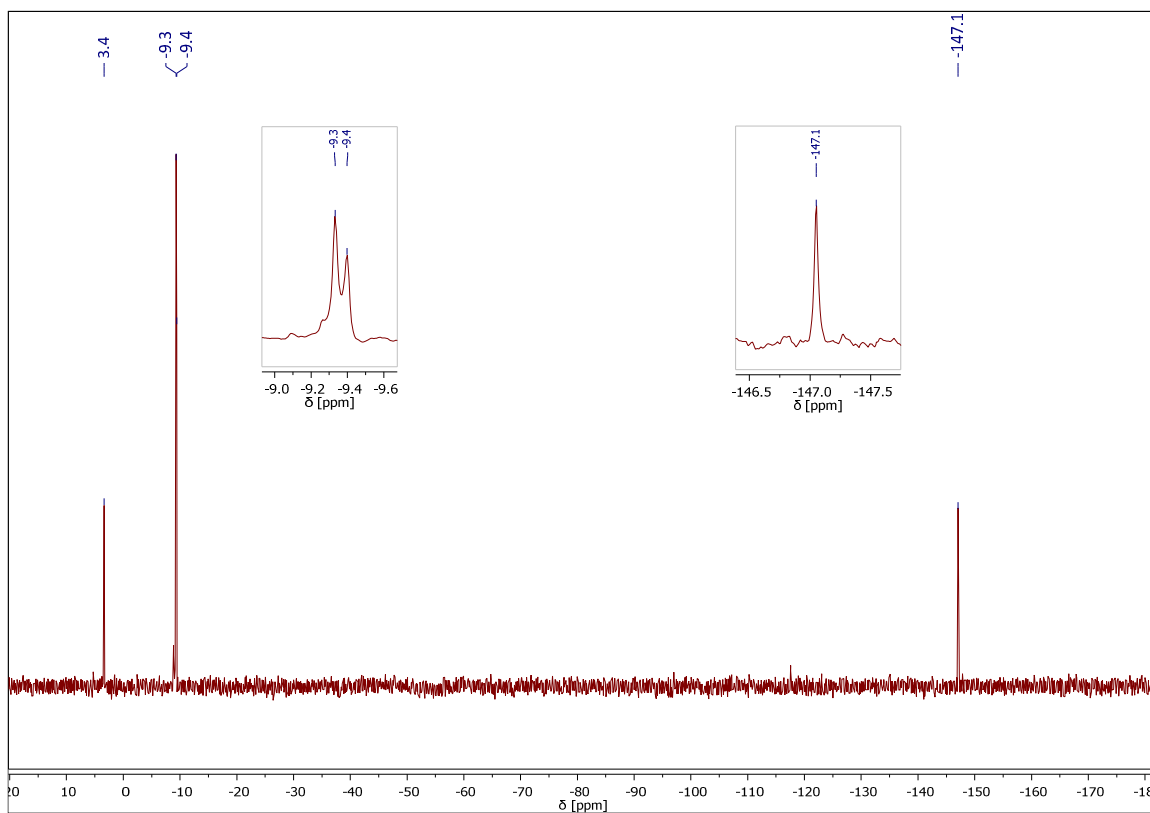


Abbildung 3.116: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF-d_8 .

In der Abbildung 3.117 ist ein zweidimensionales ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR aufgeführt, um die Zuordnung der peripheren Siliciumatome zu verdeutlichen. Dabei ist die Kopplung der Bis(trimethylsilyl)gruppen zu den peripheren und dem zentralen Siliciumatom zu erkennen. Des Weiteren ist die Kopplung der *tert*-Butylgruppe zum peripheren Siliciumatom der Dimethylsilylgruppen zu beobachten.

3. Gang der Untersuchungen

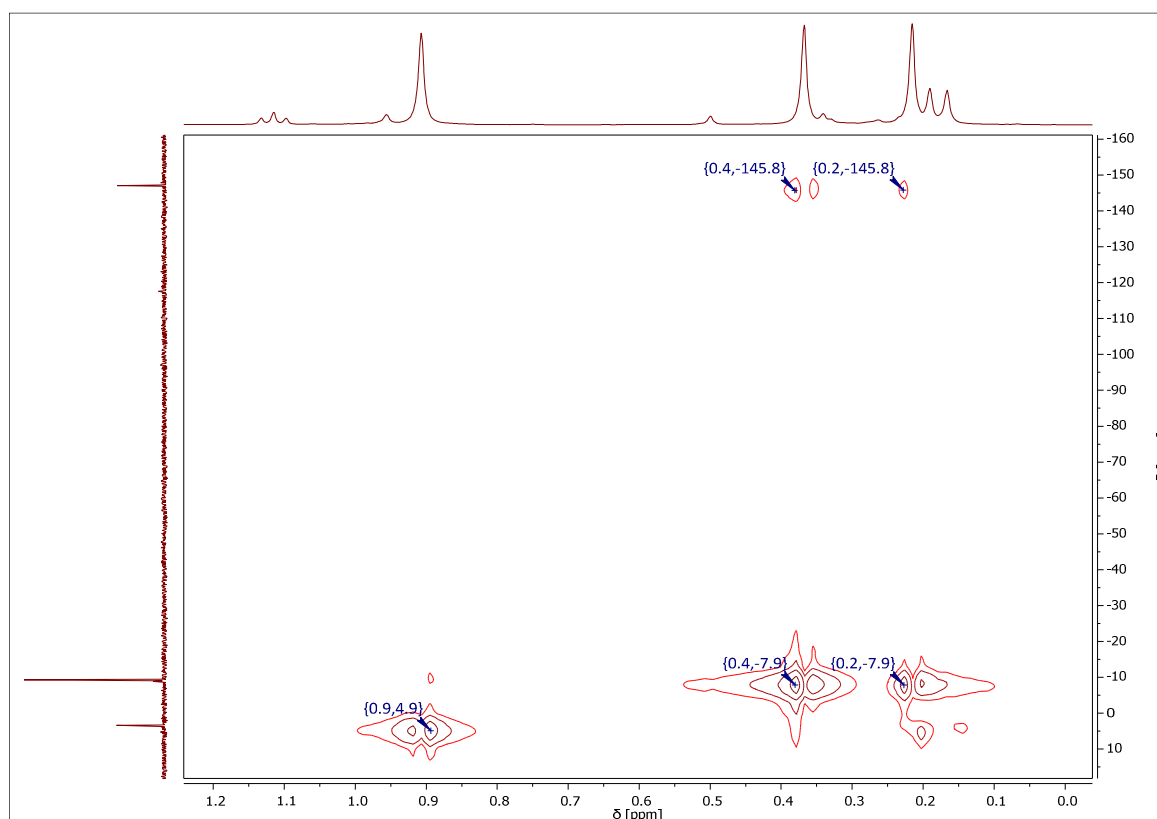


Abbildung 3.117: ^1H - ^{29}Si -HSQC von Verbindung **22** in THF-d_8 .

Abbildung 3.118 zeigt das zugehörige ^{13}C -NMR-Spektrum des Lithiumstannanids **22**. Es treten abermals zwei Signalaare auf. Die Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe zeigt zwei Signale bei 1.9 ppm und 2.0 ppm. Den Trimethylsilylgruppen können die Signale bei 6.5 ppm und 6.9 ppm zugeordnet werden. Die *tert*-Butylgruppe zeigt für das quartäre C-Atome eine Resonanz bei 20.1 ppm und eine Resonanz bei 29.9 ppm für die Methylgruppen. Der unsubstituierte Cp-Ring liegt bei 69.0 ppm. Das Signal des Kronenethers ist mit den α -C-Atomen des Cp-Ringes bei 69.8 ppm überlagert. Die β -C-Atome sind bei 81.7 ppm zu erkennen. Das *ipso*-C-Atom kann der Resonanz bei 85.5 ppm zugeordnet werden. Die Resonanzen treten in ähnlichen Bereichen auf, wie in Verbindung **21**. Des Weiteren sind zwei Resonanzen des Diethylethers sichtbar.

In Abbildung 3.119 ist das zugehörige ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum aufgeführt.

3. Gang der Untersuchungen

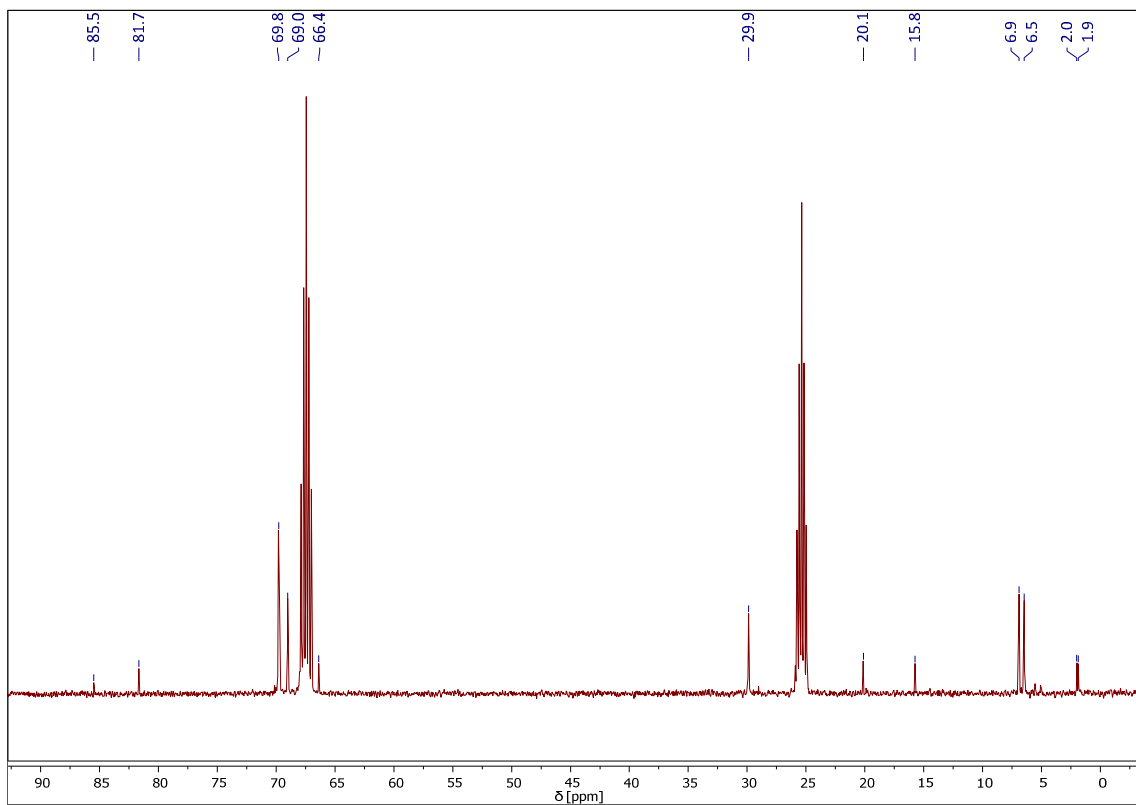


Abbildung 3.118: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF-d_8 .

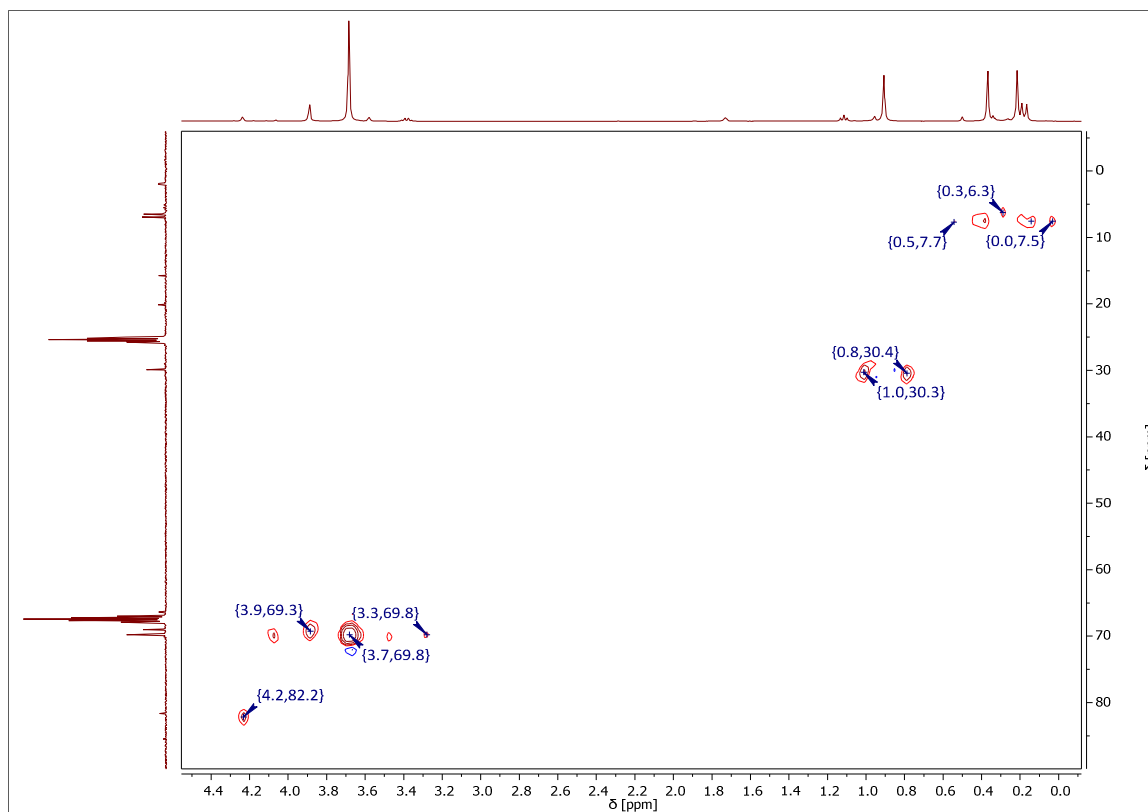


Abbildung 3.119: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung **22** zeigt eine Resonanz bei -83.4 ppm (**Kapitel 6.1**). Gegenüber Verbindung **21** (-216.5 ppm) liegt demnach eine starke Tieffeld-Verschiebung der Resonanz vor. Am Zinnatom ist dementsprechend weniger Elektronendichte lokalisiert. Der größere positive Induktiveffekt des Sit-Restes, im Vergleich zum Hyp-Rest, müsste jedoch eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen veranlassen. Diese Tatsache kann zum jetzigen Zeitpunkt leider nicht aufgeklärt werden.

Da die Einkristalle der Verbindung **22** aus Diethylether bereits beim Konzentrieren des Lösungsmittels auskristallisierten und daher recht klein waren, wurde ein weiterer Kristallisationsansatz in Diethylether und des Weiteren in MTBE durchgeführt. Hierfür wurden die bereits ausgefallenen Kristalle entnommen und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in 12 mL MTBE gelöst und bei $+4$ °C kalt gestellt. Bereits nach wenigen Tagen sind sehr große rotorange Quader gewachsen. Nach der Röntgenkristallographischen Untersuchung stellte sich jedoch heraus, dass die Kristalle stark fehlgeordnet waren. Aufgrund der starken Fehlordnung der Kristalle wird hier nicht genauer auf die Kristallstruktur und deren Strukturparameter eingegangen.

Um Zersetzungsprodukte der Verbindung **22** ermitteln zu können, wurden die Kristalle aus MTBE anschließend mit Luft in Kontakt gebracht und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe wurde in C_6D_6 vermessen. Insgesamt zeigen die Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.120) nahezu identische chemische Verschiebungen zu Iodstannan **18**.

Die Dimethylsilylgruppen zeigen zwei Signale bei 0.36 ppm und 0.40 ppm, die Trimethylsilylgruppen hingegen sind leicht ins Hochfeld verschoben (0.44 ppm und 0.58 ppm). Die *tert*-Butylgruppe zeigt ein Singulett bei 1.02 ppm und ist gegenüber **18** leicht ins Tieffeld verschoben. Die Resonanzen bei 4.21 ppm, 4.25 ppm und 4.35 ppm sind in einem Verhältnis von circa $2 : 2 : 5$ zu erkennen. So ist ein substituierter und ein unsubstituierter Cp-Ring zu erwarten. Das Singulett bei 4.00 ppm zeigt entstandenes Ferrocen. Zudem ist bei 2.55 ppm ein kleines Signal zu erkennen, welches für das Protonensignal von H-Sit spricht. Die Resonanz bei 1.05 ppm zeigt die Protonen der *tert*-Butylgruppe. Im Bereich von 0 ppm bis 0.3 ppm sind vereinzelt kleine Signale sichtbar, die Resonanzen des H-Sit enthalten (Bis(trimethylsilyl)- und Dimethylsilylgruppe) und weitere unbekannte Silylverbindungen zeigen. MTBE zeigt Resonanzen bei 1.07 ppm und 3.04 ppm. Der Kronenether zeigt ein Singulett bei 3.48 ppm.

3. Gang der Untersuchungen

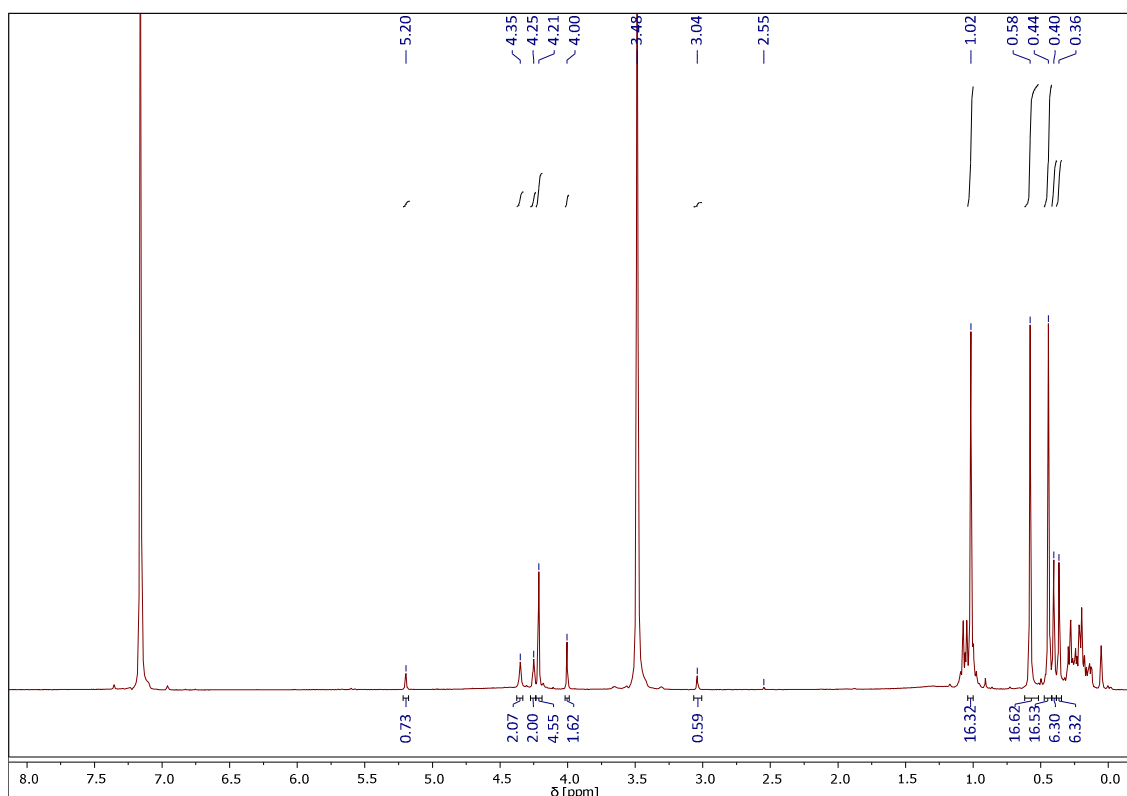


Abbildung 3.120: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 24 unter Normalbedingungen in C_6D_6 .

Des Weiteren erscheint eine neue Resonanz bei 5.20 ppm. Wird stärker in das Spektrum gezoomt (Abbildung 3.121), können im Tieffeld, bei 6.76 ppm und 6.83 ppm, zwei kleine Satelliten erkannt werden, die für eine Kopplung zum ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Atom stehen. Die Satelliten im Hochfeldbereich sind teilweise durch andere Signale überlagert und nicht sichtbar. Ein Satellit kann dagegen bei 3.56 ppm erkannt werden. Die ^1H - ^{119}Sn - und ^{117}Sn -Kopplungen ließen sich anhand der Verhältnisse der gyromagnetischen Faktoren der Zinnisotope voneinander unterscheiden. Die 1J -Kopplungskonstante der ^{119}Sn -H-Kopplung zeigt 1305.4 Hz, die der ^{117}Sn -H-Kopplung 1248.1 Hz.

3. Gang der Untersuchungen

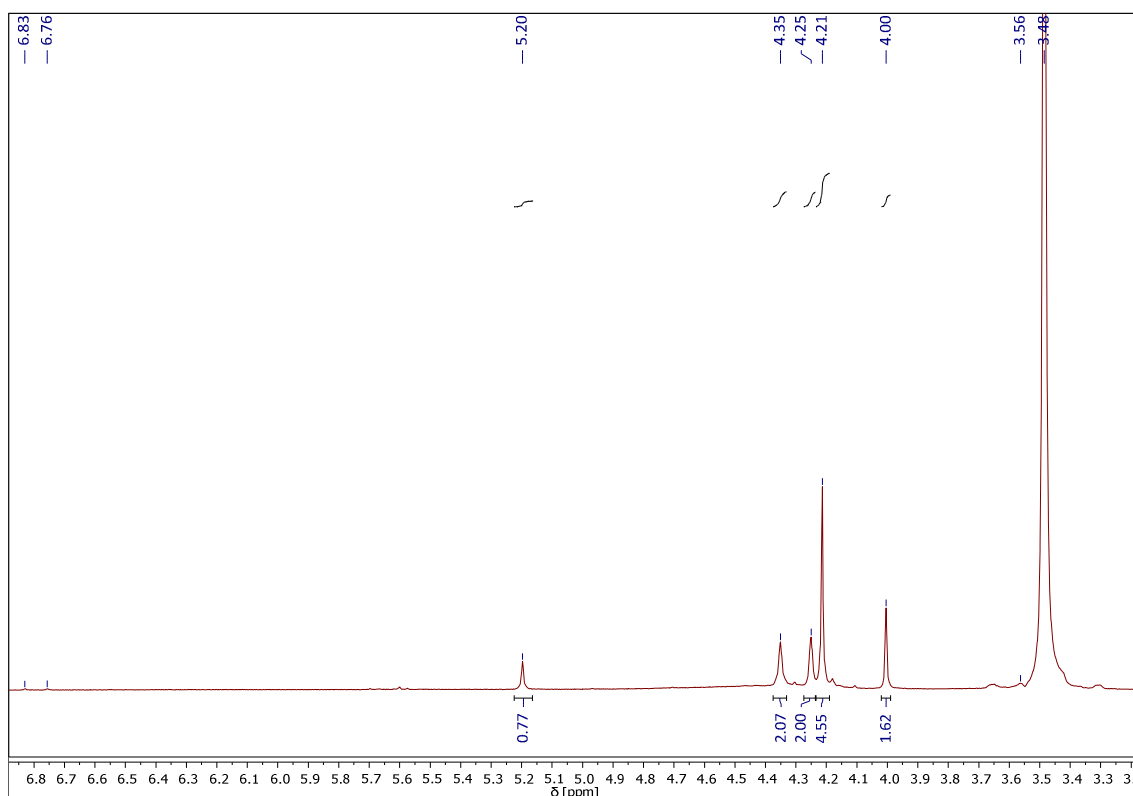


Abbildung 3.121: Vergrößerter Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **24** unter Normalbedingungen in C_6D_6 .

So konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie die Bildung einer weiteren Verbindung aufgezeigt werden. Bei Luftkontakt entsteht demnach das Stannan **24** (Abbildung 3.122).

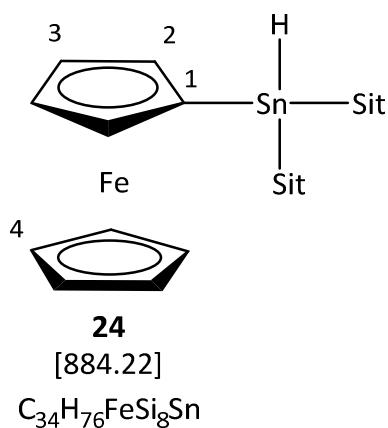


Abbildung 3.122: Molekülstruktur der Verbindung **24**.

Die nachfolgende Abbildung 3.123 stellt das ^{29}Si -NMR-Spektrum der an Luft in Kontakt gekommenen Kristalle **22** dar und bekräftigt die zuvor angenommene Vermutung. Denn das

3. Gang der Untersuchungen

stark hochfeldverschobene Signal des zentralen Siliciumatoms des Lithiumstannanids **22** ist nun nicht mehr sichtbar. Stattdessen ist ein Signal bei -115.6 ppm zu erkennen. Im Vergleich zu Iodstannan **18** besitzt das zentrale Siliciumatom von **24** folglich eine höhere Elektronendichte. Die Resonanz des zentralen Siliciumatoms ist somit im Vergleich zu Verbindung **22** um 32 ppm tieffeldverschoben. Somit besitzt das zentrale Siliciumatom nun weniger Elektronendichte. Aufgrund des vorhandenen prochiralen tetraedrischen Zinnzentrums ist weiterhin eine Diastereotopie der Silylsubstituenten vorhanden, die abermals zwei Resonanzen für die Bis(trimethylsilyl)gruppe verursacht. Die Signale dieser peripheren Siliciumatome sind zum einen bei -7.0 ppm und zum anderen bei -7.4 ppm zu beobachten. Die Resonanzen der peripheren Siliciumatome der Dimethylsilyl-*tert*-butylgruppe sind bei 7.3 ppm zu erkennen. Alle Resonanzen der peripheren Siliciumkerne sind dabei um mehr als 2 ppm ins Tieffeld verschoben. Das ^{29}Si -NMR bestätigt in allen Bereichen die Bildung der Verbindung **24**.

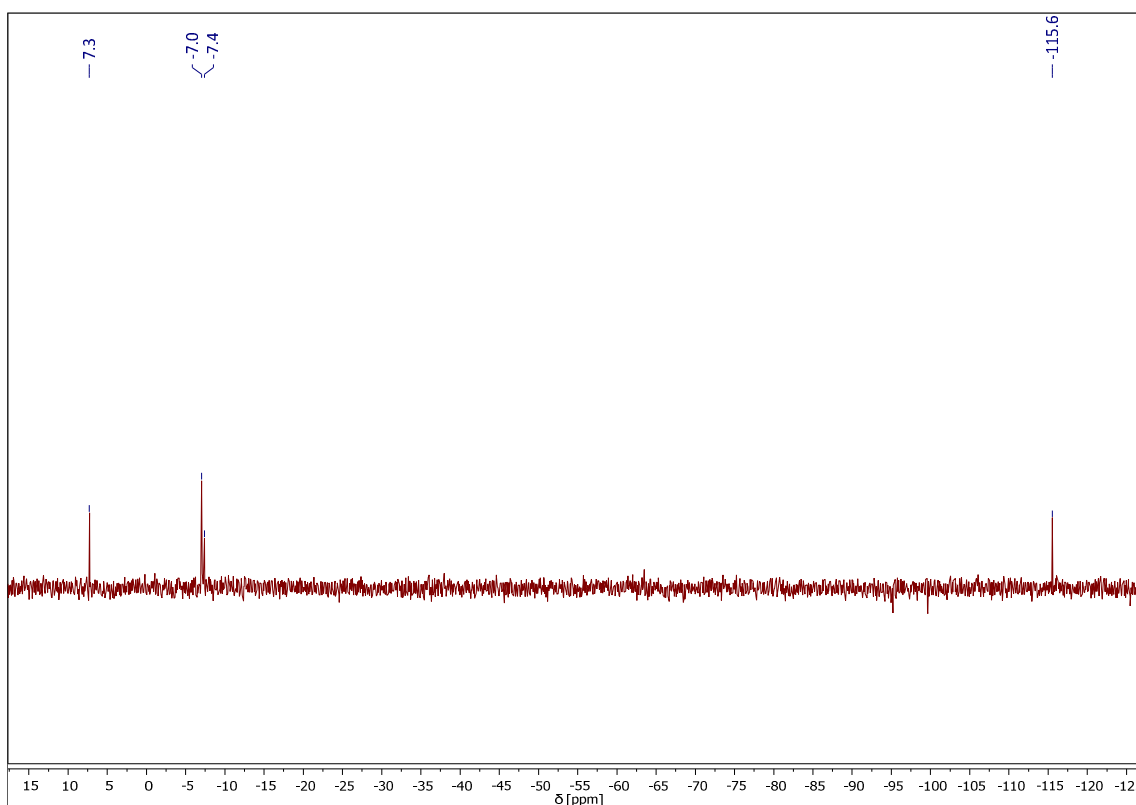


Abbildung 3.123: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **24** unter Normalbedingungen in C_6D_6 .

3. Gang der Untersuchungen

Das aufgenommene zweidimensionale ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektrum (Abbildung 3.124) zeigt die Kopplungen der Protonen mit den zentralen und peripheren Siliciumatomen. So konnte eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen erfolgen.

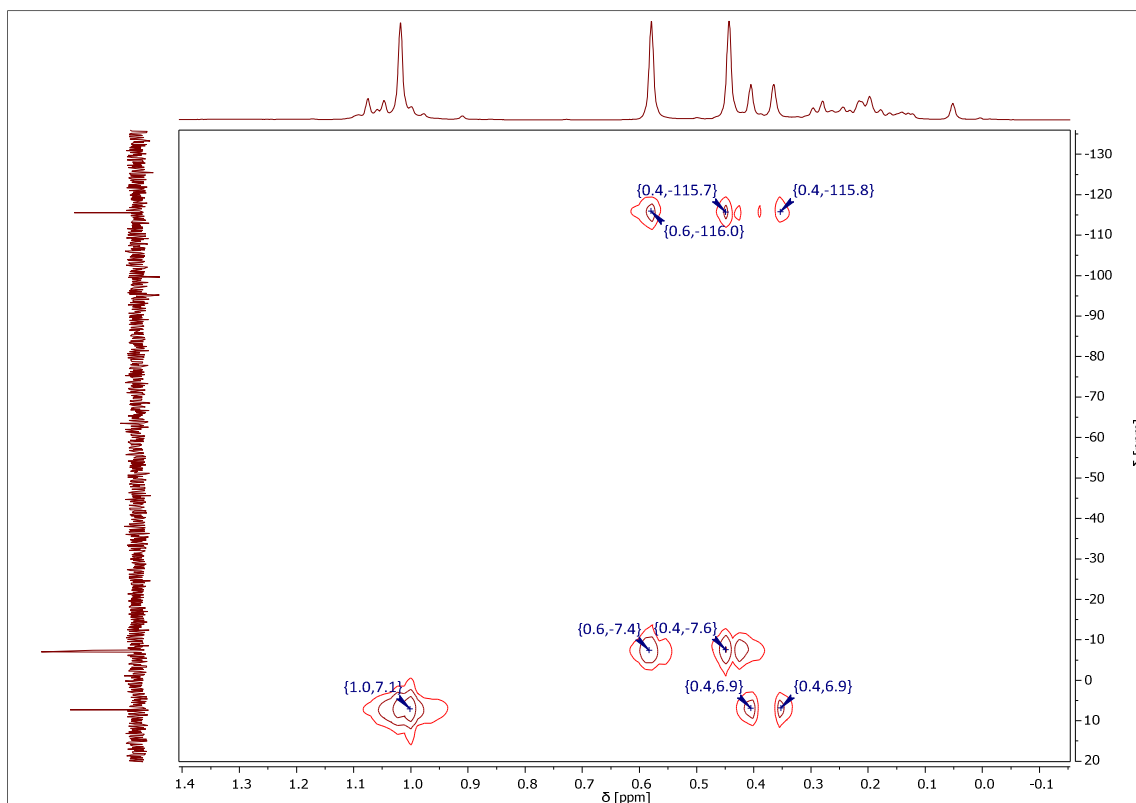


Abbildung 3.124: ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektrum von Verbindung **24** in C_6D_6 .

Zur Klärung der Konstitution wurden Kristallstrukturmessungen der Kristalle aus Diethylether und MTBE durchgeführt. Der aus MTBE ausgefallene kristalline Feststoff war jedoch zu stark fehlgeordnet, um diese Struktur hier genauer charakterisieren zu können. Daher werden nur die aus Diethylether kristallisierten Strukturen beschrieben. Dabei konnte die röntgenkristallographische Charakterisierung die anhand der NMR-Daten vermutete Struktur bestätigen und das Produkt eindeutig identifiziert werden.

Die Molekülstruktur von Verbindung **22** wird in nachstehender Abbildung 3.125 dargestellt. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Verbindung **22** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. In der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle **22** mit 2.5 Solvensmolekülen Diethylether. Der Kronenether weist dabei eine Lagefehlordnung auf. Die erste Lage ist mit 65.7 % besetzt, die zweite Lage mit 34.3 %. Im Folgenden wird nur die höchstbesetzte Lage abgebildet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde ebenfalls auf die Darstellung der

3. Gang der Untersuchungen

Lösungsmittelmoleküle und der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome verzichtet. Eine Übersicht ausgewählter Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung **22** sind in Tabelle 3.16, Tabelle 3.17, Tabelle 3.18 angegeben. Die vollständigen Strukturen und Strukturparameter können dem Anhang (**Kapitel 6.5**) entnommen werden.

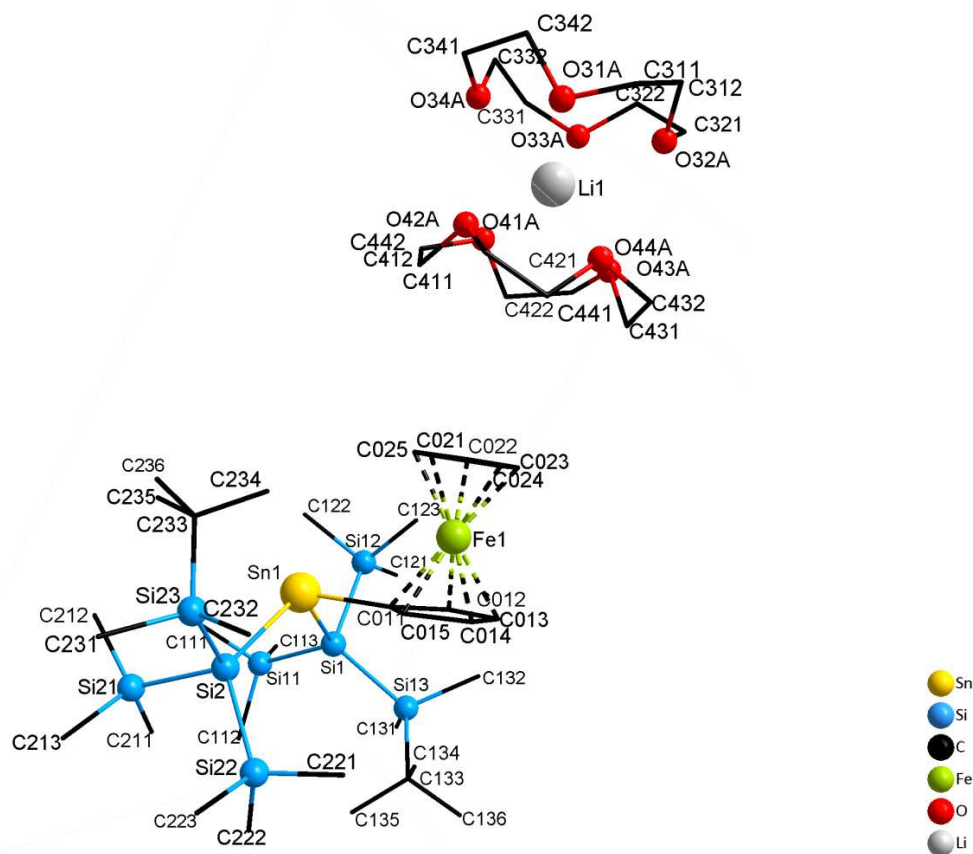


Abbildung 3.125: Molekülstruktur der Verbindung 22.

Verbindung **22** besitzt, wie Verbindung **21**, einen ionischen Aufbau. Das Zinnatom trägt abermals das freie Elektronenpaar, zwei Sit-gruppen und einen Ferrocenylrest und besitzt dementsprechend eine trigonal pyramidale Struktur. Das Lithiumkation wird erneut sandwichartig von acht Sauerstoffatomen zweier Kronenethermoleküle [12]Krone-4 koordiniert. So zeigen auch hier die Li-O-Bindungen relativ große Abstände. Der mittlere Li-O-Bindungsabstand zu einem Kronenethermolekül zeigt 236 pm, zum zweiten Kronenethermolekül 234 pm. Im Gegensatz zu **21** sind beide [12]Krone-4 Moleküle gleich weit vom Lithiumkation entfernt. Zudem ist die Distanz des Gegenkations zum Zinnatom Sn(1)-Li(1) mit 10.42 Å wesentlich länger als in **21**.

3. Gang der Untersuchungen

Tabelle 3.16: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung **22** mit 2.5 kokristallisierten Diethylethermolekülen.

Summenformel	C ₆₀ H ₁₃₂ FeLiO _{10.5} Si ₈ Sn
Molekulargewicht	1427.86 g/mol
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Metrik	$a = 18.377(3) \text{ \AA}; \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 21.631(4) \text{ \AA}; \quad \beta = 100.799(4)^\circ$ $c = 20.937(3) \text{ \AA}; \quad \gamma = 90^\circ$
Formeleinheiten	4
Daten / Parameter	19627 / 832
GOF	0.916
R1	0.0553 / 0.1359
wR2	0.1095/ 0.1333

Die Sn(1)-Si-Bindungslängen sind mit 2.756 Å (Si2) und 2.751 Å nahezu identisch und zudem länger als in **21**. Die längeren Bindungsabstände rühren in **22** von dem Sit-Rest her, der einen größeren sterisch Anspruch fordert als der Hyp-Rest. Die mittleren Si(1)-Si-Bindungslängen befinden sich bei 2.369 Å, die mittleren Si(2)-Si-Bindungslängen liegen bei 2.362 Å und liegen im erwarteten Bereich. Wie bereits bei diesen Bindungslängen beobachtet werden konnte, liegt nahezu keine Verzerrung vor. Die mittleren C-Si-Bindungsabstände entsprechen mit 1.88 Å ebenfalls den Erwartungen. Der C01-Sn1-Si1-Bindungswinkel beträgt 96.97°, der C01-Sn1-Si2-Bindungswinkel 96.06°. Der Si1-Sn-Si2-Winkel beträgt 114.76°. Die Werte entsprechen annähernd den Werten von Verbindung **21**. Aufgrund der größeren Distanz zum Kation üben beide C01-Sn-(1)-Si-Winkel nahezu den gleichen Winkel aus. Verbindung **21** zeigte infolge der kürzeren Distanz zum Gegenkation eine Verzerrung der beiden C-Sn-Si-Winkel. Die Winkelspanne zwischen Sn(1)-Si(2)-Si beträgt 15.26°, die Winkelspanne zwischen Sn(1)-Si(1)-Si beträgt 33.76°. Die große Abweichung zwischen den beiden Silylresten kommt durch die an gebundenen *tert*-Butylgruppen zustande. Die beiden *tert*-Butylreste sind entgegengesetzt ausgerichtet. Der Torsionswinkel (Si13-Si1-Si2-Si21) zeigt dabei einen Winkel von 116.82°. In dieser *trans*-Konformation kann der an Si(23) gebundene *t*-Butylrest aufgrund des Ferrocenylrestes keine kleineren Winkel einnehmen. Der Winkel ist mit

3. Gang der Untersuchungen

110.11° etwas größer als die gegenüber liegende Trimethylsilylgruppe, die einen Winkel von 97.04° ausmacht. Die zweite *tert*-Butylgruppe an Si(13) ragt zum Molekülinnern und kann aufgrund des großen sterischen Anspruchs keine kleineren Winkel ausbilden. So zeigt sich eine große Verzerrung innerhalb des Moleküls, die ebenso in den Si-Si-Si-Bindungswinkeln und den C-Si-C-Bindungswinkeln zu beobachten ist. Die Streuung der Winkel am Si(2) beträgt 3.47° und die am Si(1) 9.72°. Die Winkelspanne in den C-Si-C-Winkeln beträgt 6.3° und 2.8°. Alle exakten Werte sind im **Kapitel 6.5** aufgeführt.

Der Sn(1)-C(011)-Bindungsabstand (*ipso*-C des Ferrocenylrestes) beträgt 2.238 Å und entspricht den Erwartungen. Die C-C-Bindungslängen der Cyclopentadienylringe zeigen mit 1.4 Å und 1.42 Å und keine Abweichung. Die mittleren Fe(1)-C-Abstände des substituierten Cp-Ringes sind mit 2.049 Å abermals etwas länger als die mittleren Fe(1)-C-Abstände zum unsubstituierten Cp-Ring mit 2.034 Å. Die beiden Cyclopentadienylringe zeigen einen Abstand von 3.30 Å. Der Abstand vom Flächenmittelpunkt des substituierten Cp-Ringes zum Eisenatom (Fe(1)-Cg1) ist mit 1.655 Å etwas größer als der Fe(1)-Abstand zum unsubstituierten Cp-Ring mit 1.649 Å (Fe(1)-Cg2). Alle ermittelten Werte zeigen soweit keine Unregelmäßigkeiten. Die Cp-Ringe stehen mit 4.71° (Torsionswinkel α (Abbildung 3.71, a)) nahezu in einer ekliptischen Konformation zueinander und weisen eine Neigung von 3.032° auf (Winkel β , Abbildung 3.71, b). Der Winkel β ist demnach etwas größer als in **21**. Der Torsionswinkel γ (Abbildung 3.71, c) beträgt 179.34° und zeigt so eine koplanare Sn(1)-Cp-Bindung. Die Cyclopentadienylringe richten sich in einem Winkel von 8.22° zum Kronenethermolekül aus und zeigen einen mittleren Abstand von 4.22 Å zum [12]Krone-4-Molekül.

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 22.

Li(1)-O(31A-34A)	2.2951 - 2.417	Sn(1)-Si(1)	2.7506(12)
Li(1)-O(41A-44A)	2.267 - 2.402	Sn(1)-Si(2)	2.7563(12)
Fe(1)-C(011-015)	2.018(5)-2.117(4)	Sn(1)-C(011)	2.238(4)
Fe(1)-C(021-025)	2.026(4)-2.044(5)	Si(1)-Si(12-13)	2.363(2) – 2.373(2)
Fe(1)-Cg1	1.6551(4)	Si(2)-Si(21-23)	2.354(2) – 2.374(2)
Fe(1)-Cg2	1.6490(4)		

3. Gang der Untersuchungen

Tabelle 3.18: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 22.

C(011)-Sn(1)-Si(1)	96.97(11)	Si(1)-Sn(1)-Si(2)	114.76(4)
C(011)-Sn(1)-Si(2)	96.06(11)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	96.86(6)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	102.09(7)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	102.44(6)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	102.83(7)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	106.58(6)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	105.56(8)	Si(12)-Si(1)-Sn(1)	97.04(5)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	124.90(6)	Si(11)-Si(1)-Sn(1)	115.39(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	110.11(6)	Si(13)-Si(1)-Sn(1)	130.80(6)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	109.64(6)	C(015)-C(011)-Sn(1)	128.8(3)
Cp-Torsionswinkel (α)	4.705	C(012)-C(011)-Sn(1)	126.8(3)
Cp-Neigung (β)	3.023	Cp1-Sn1 (γ)	179.34

Folgende Abbildung 3.126 zeigt die Molekülstruktur von **22** aus verschiedenen Perspektiven zur Veranschaulichung der diskutierten Werte.

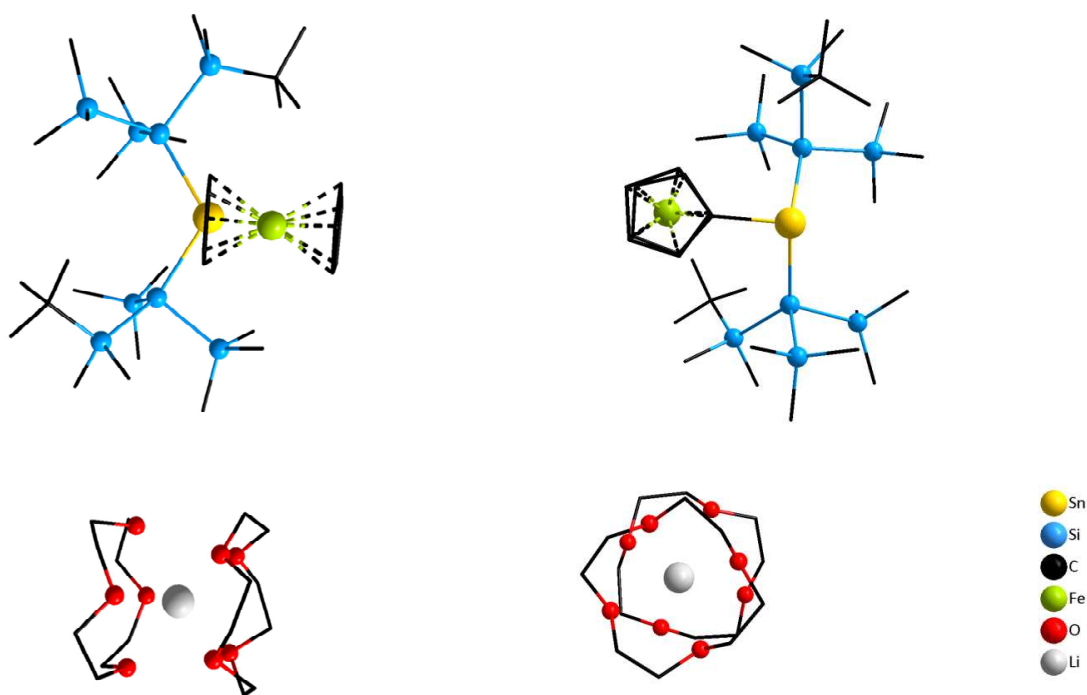


Abbildung 3.126: Molekülstruktur von Verbindung 22 aus unterschiedlichen Perspektiven.

In der Elementarzelle ordnen sich die Moleküle der Verbindung **22** in Ketten an, die aus alternierenden Kationen und Anionen bestehen. Die Anordnung des Stannanids ist in einer Reihe stets gleich. In der zweiten Reihe sind die Moleküle um 180° gedreht und stehen versetzt, so dass das Zinnatom zum gegenüberliegenden Lithiumkation eine Sn(1)-Li(1)-Distanz von 11.27 Å ausübt (Abbildung 3.127).

3. Gang der Untersuchungen

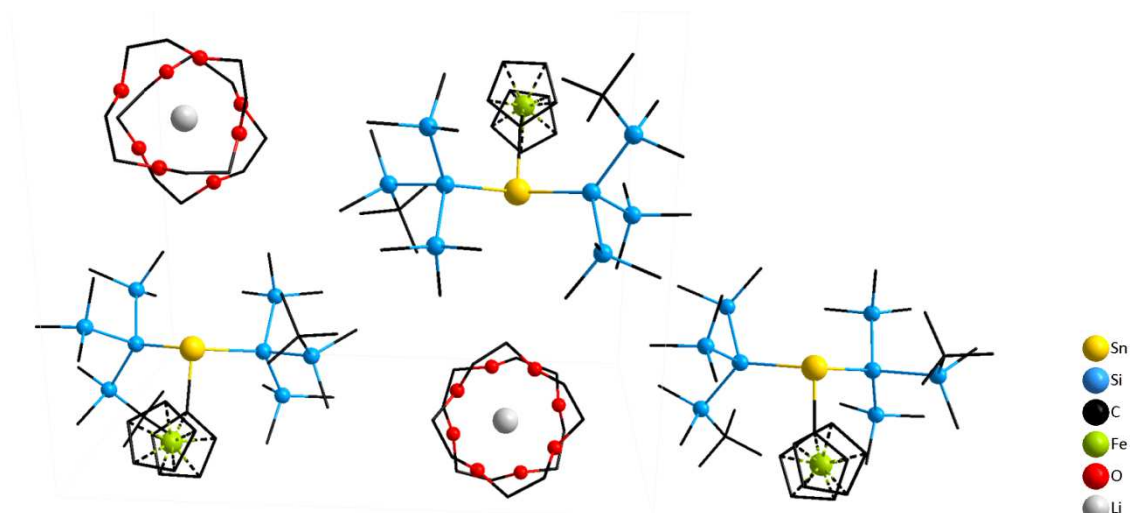


Abbildung 3.127: Anordnung von 22 in der Elementarzelle.

Es ist gelungen Verbindung **22** erneut in Diethylether auszukristallisieren (Abbildung 3.128). In einer nachfolgenden röntgenkristallographischen Charakterisierung der Verbindung **22** konnte eine weitere Anordnung der *tert*-Butylreste und der Moleküle in der Elementarzelle festgestellt werden, die hier kurz erläutert wird ohne genauer auf Bindungslängen und Winkel einzugehen.

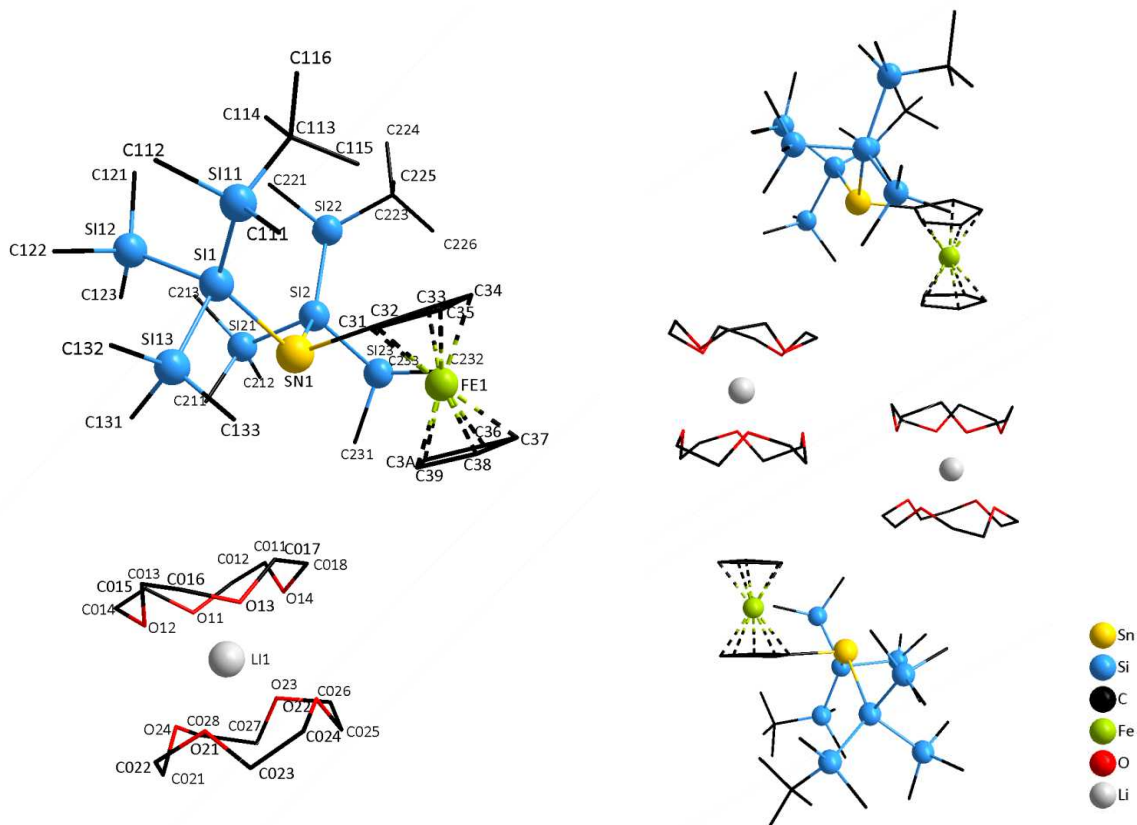


Abbildung 3.128: Molekülstruktur der Verbindung 22 einer weiteren Kristallstrukturanalyse und die Anordnung der Moleküle zueinander.

3. Gang der Untersuchungen

Verbindung **22** kristallisiert in der in der monoklinen Raumgruppe $P1\ 21/c1$ aus Diethylether aus. Dabei nehmen die *tert*-Butylgruppen eine *cis*-Konformation ein. Aufgrund der *cis*-Ausrichtung der Silylreste, nimmt der Kronenether mit 7.723 Å erneut eine kürzere Distanz zum Zinnanion an. Die Cyclopentadienylringe richten sich nun in einem Winkel von 6.43° zum gegenüberliegenden Kronenethermolekül aus und zeigen einen Abstand von 3.46 Å. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle erfolgt ebenfalls in Ketten und ähnelt Verbindung **21**.

3.8 Darstellung von Zinn(III)-radikalen

3.8.1 Umsetzung von $\text{ISn(Hyp)}_2\text{Fc}$ mit $\text{LiSn(Hyp)}_2\text{Fc}$

In diesem Kapitel werden drei unterschiedliche Methoden zur Darstellung von Zinn(III)-radikalen beschrieben. Als erstes sollte die Synthese von Zinn(III)-radikalen über die Umsetzung von Iodstannanen mit Lithiumstannaniden in einer Komproportionierung realisiert werden (Abbildung 3.129).

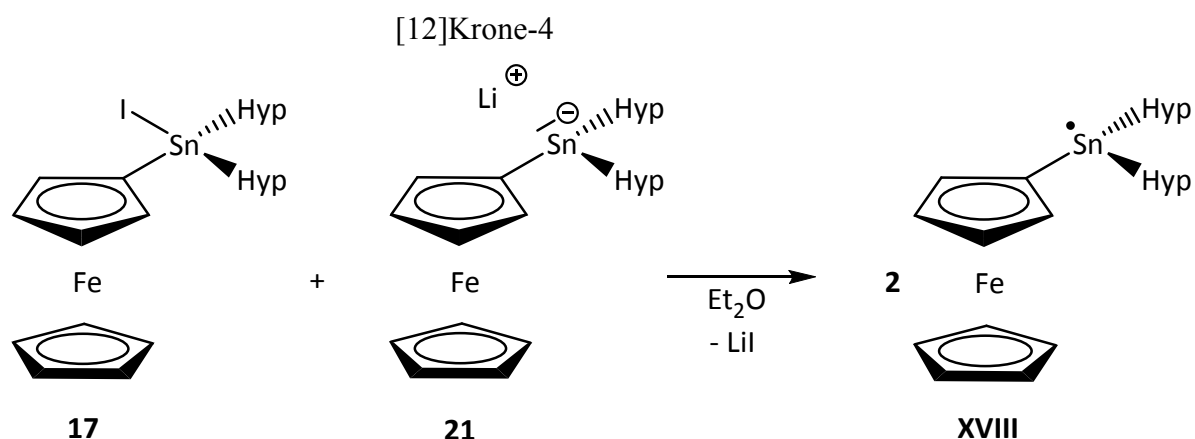


Abbildung 3.129: Schematische Darstellung der Komproportionierung von **17** mit **21**.

Für die Radikalsynthese wurde das Lithiumstannanid **21** verwendet. Dieses besitzt wie bereits besprochen ein Lithiumkation, welches über zwei [12]Krone-4-Moleküle koordiniert ist. Aufgrund dieser Koordination besteht eine größere Distanz vom Zinnanion zum Lithiumkation. Das Stannanid ist somit vom Kation separiert, besitzt eine nukleophile Seite und ist besser zugänglich für eine entsprechende Reaktion zum Radikal. Wird das Lithiumstannanid **21** äquimolar mit Iodstannan **17** in wenig kaltem Diethylether ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mL) zur Reaktion gebracht sollten unter Bildung von Lithiumiodid zwei Äquivalente Zinn(III)-radikal **XVIII** gebildet werden. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion ist in der Bildung von Lithiumiodid ($\Delta H = -270.08\text{ kJ/mol}$)^[95] begründet. Der Vorteil dieser Umsetzung ist, dass neben Lithiumiodid keine weiteren Nebenprodukte entstehen sollten. Aufgrund der Sperrigkeit der Substituenten sollte zudem auch keine Dimerisierung zum Distannan erfolgen können. Nach Zusammenfügen der Edukte fiel sofort ein feiner beiger Niederschlag aus, die Lösung war hellorange gefärbt. Eine Probe der Lösung wurde

3. Gang der Untersuchungen

entnommen und für eine ESR-spektroskopische Charakterisierung vorbereitet. Nachdem sich der Detektor nicht einstellen ließ, vermutlich aufgrund des immer wieder ausfallenden Feststoffes, wurde eine weitere Probe einer niedrigeren Konzentration vorbereitet, die keinen Niederschlag enthält. Diese Probe ließ sich jedoch ebenfalls nicht vermessen. Der Kolben wurde demnach über Nacht bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen. Am darauffolgenden Tag wurde die Lösung vom Feststoff abgehoben, eingengt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es fiel erneut sehr feiner Niederschlag aus. Eine Kristallisation blieb leider aus. So fiel beim Abheben und Einengen der Lösung immer wieder feiner Niederschlag aus, der vermutlich Lithiumiodid darstellt.

Die Reaktionslösung wurde daraufhin entnommen, vollständig vom Lösungsmittel befreit und anschließend NMR-spektroskopisch in THF- d_8 analysiert (Abbildung 3.130). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei 4.32 ppm und 4.35 ppm, die dem Stannan **17** zugehörig sind. So ist auch das Singulett bei 0.40 ppm, welches die Protonen des Hypersilylrestes zeigt, der Verbindung **17** zuzuordnen. Das Singulett bei 4.11 zeigt Ferrocen, das bei 3.64 ppm zeigt den Kronenether. Es sind keine Resonanzen des Lithiumstannanids **21** zu beobachten. Im Bereich von 4.0 ppm bis 4.65 ppm sind jedoch vermehrt Signale zu erkennen.

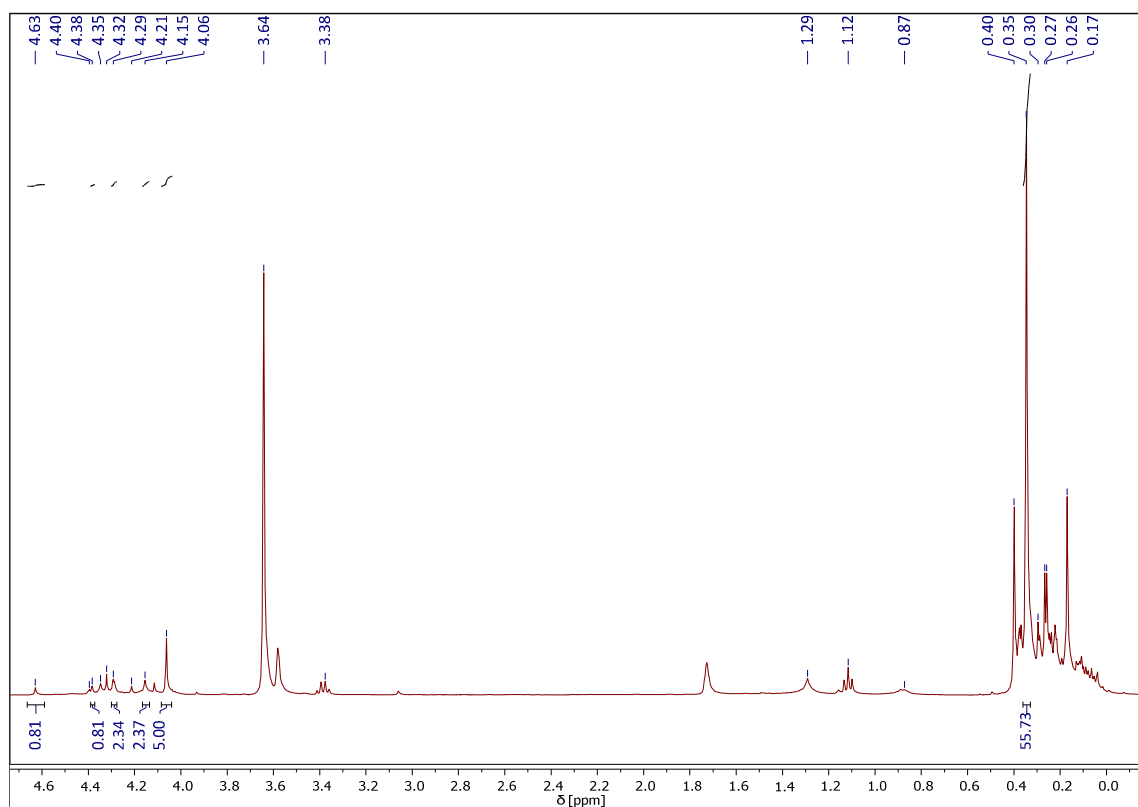


Abbildung 3.130: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **17** mit **21** in THF- d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Zur vollständigen Charakterisierung wird im Folgenden ein vergrößerter Bereich des Spektrums gezeigt (Abbildung 3.131). Es tritt ein Singulett bei 4.06 ppm und 4.63 ppm auf. Zudem sind zwei Pseudotriplets bei 4.15 ppm und 4.29 ppm zu erkennen. Das Verhältnis der Integrale zueinander wird mit 5 : 1 : 2 : 2 Protonen beschrieben. Des Weiteren sind Zinnsatelliten bei 2.97 ppm, 3.04 ppm, 6.21 ppm und 6.29 ppm zu beobachten, die ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kopplungskonstanten von 1267.3 Hz und 1325.5 Hz zeigen. Das Singulett bei 0.35 ppm steht für die Protonen zweier Hypersilylreste.

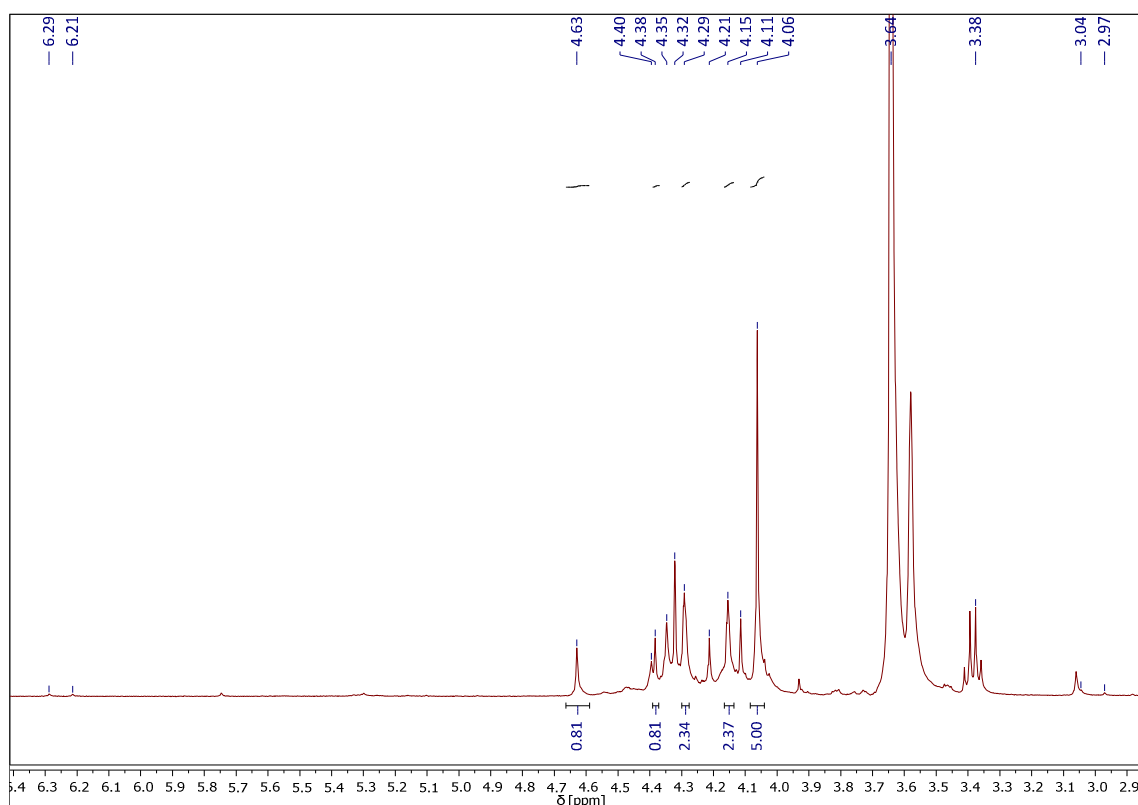


Abbildung 3.131: Vergrößerter Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .

Im Übrigen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum Lösungsmittelreste an Diethylether (Triplet bei 1.12 ppm und Multiplett bei 3.38 ppm) und etwas Schliffett bei 0.89 ppm und 1.29 ppm. Im Bereich von 0 ppm bis 0.30 ppm treten weitere Resonanzen auf, die teilweise Hexakis(trimethylsilyl)disilan (0.27 ppm), Hypersilyliodid (0.30 ppm) oder Hypersilan (0.22 ppm und 2.31 ppm) darstellen. Unbekannte Silylverbindungen treten bei 0.17 ppm und 0.26 ppm auf. Im Ferrocenylbereich sind zudem weitere Signale vorhanden (4.40 ppm, 4.38 ppm und 4.21 ppm), die vorerst keiner Verbindung zugeordnet werden können.

3. Gang der Untersuchungen

Aufgrund der ähnlichen $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten und der vergleichbaren chemischen Verschiebungen zu **24** (Kapitel 3.7.2) wird die Vermutung aufgestellt, dass es sich hierbei um folgendes Stannan handelt:

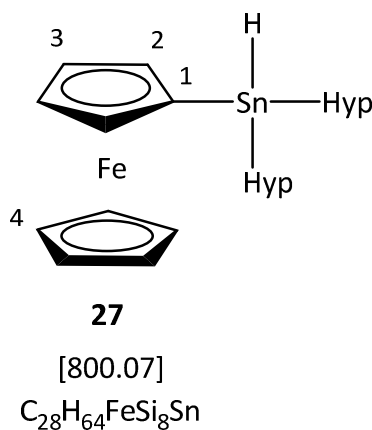


Abbildung 3.132: Molekülstruktur des Stannans **27**.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.133) bestätigt die Vermutung der Bildung des Stannans **27**. Die chemische Verschiebung des zentralen Siliciumkernes (-119.5 ppm) liegt gegenüber dem Iodstannan **17** zu höherem Feld verschoben, gegenüber dem Lithiumstannanid **21** zu niedrigerem Feld verschoben. Die Resonanz liegt im gleichen Bereich, wie bei Stannan **24** und entspricht den Erwartungen. Die peripheren Siliciumkerne der Verbindung **27** zeigen eine Resonanz bei -7.4 ppm und unterliegen nahezu keiner Beeinflussung. Die zweite Resonanz bei -7.4 ppm zeigt Reste an Verbindung **17**. Die Resonanzen bei -5.0 ppm und -16.1 ppm können zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig zugeordnet werden. Letztere Resonanz kann jedoch nach der Analyse von zweidimensionalen Spektren dem Signal bei 0.17 ppm im ^1H -NMR zugeordnet werden und lässt auf Trimethylsilyliodid schließen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.134) zeigt im Ferrocenylbereich bei 70.1 ppm den unsubstituierten Cp-Ring der Verbindung **27**. Die C-Atome des substituierten Cp-Ringes sind leider nicht zu erkennen. Die Resonanz bei 70.1 ppm zeigt die C-Atome des [12]Krone-4 und bei 4.4 ppm sind die C-Atome des Hypersilylrestes der Verbindung **27** zu beobachten. Die Resonanz bei 5.1 ppm zeigt das Edukt **17**. Analysen mittels ^{13}C -dept-NMR-Spektrum bestätigten die Zuordnung der Resonanzen. Die Resonanz bei -0.1 ppm könnte Trimethylsilyliodid zugeordnet werden, diejenige bei 1.4 ppm lässt sich derzeit jedoch nicht zuordnen.

3. Gang der Untersuchungen

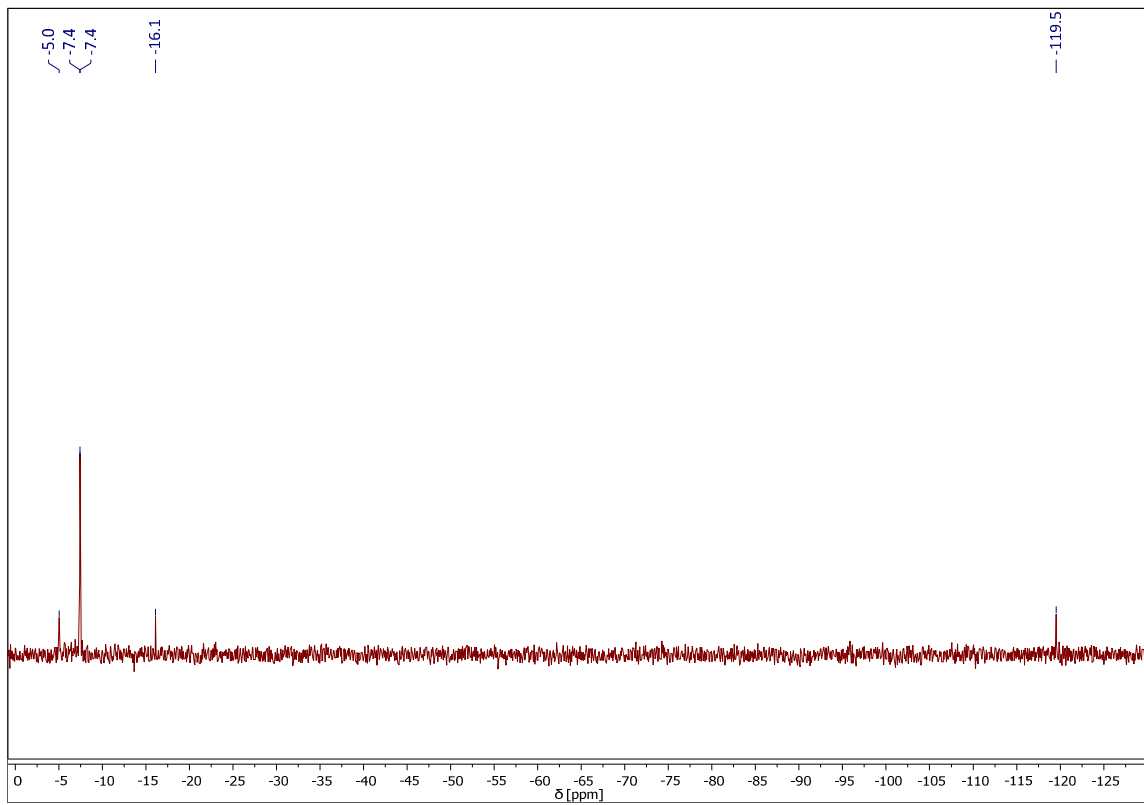


Abbildung 3.133: ^{29}Si -NMR- Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .

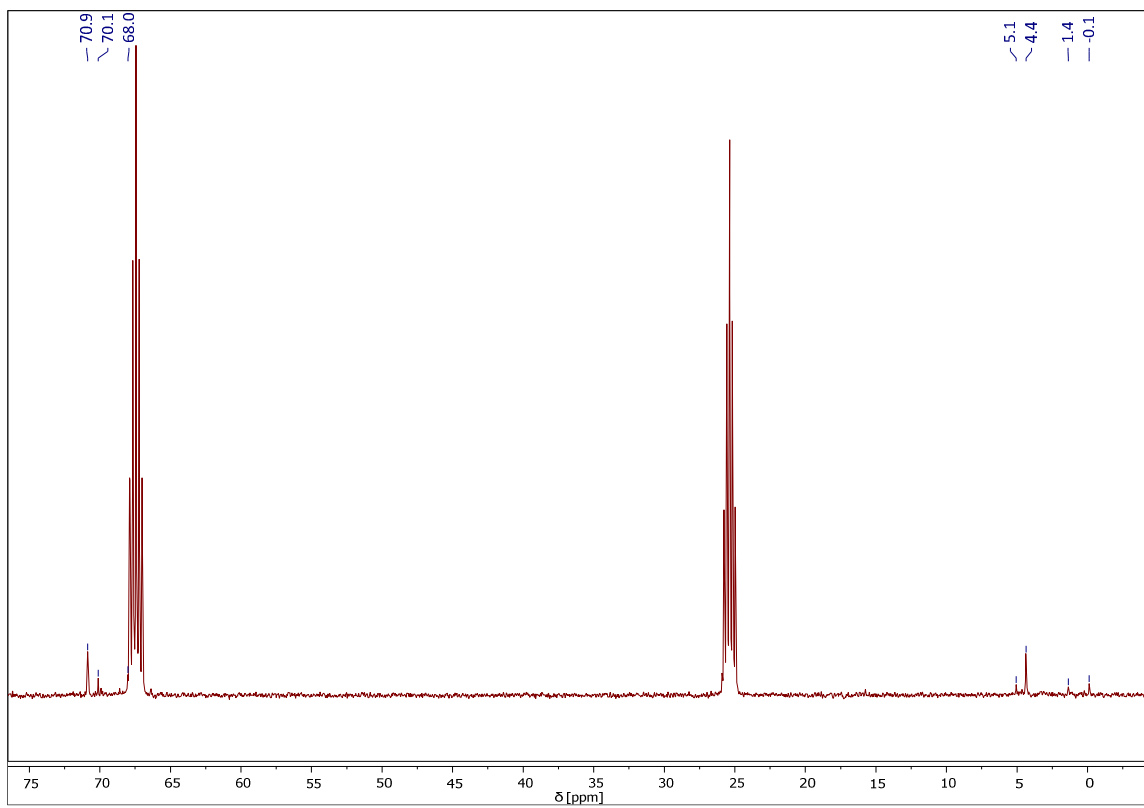


Abbildung 3.134: ^{13}C -NMR- Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

In Abbildung 3.135 des ^{119}Sn -NMR-Spektrums liegt die Resonanz des Zinnatoms von Verbindung **27** bei -297.6 ppm und ist gegenüber Verbindung **17** mit -53.8 ppm und Verbindung **21** (-216.3 ppm) hochfeldverschoben. Die ermittelten Werte des Stannans **27** sind in **Kapitel 6.3** zusammengefasst.

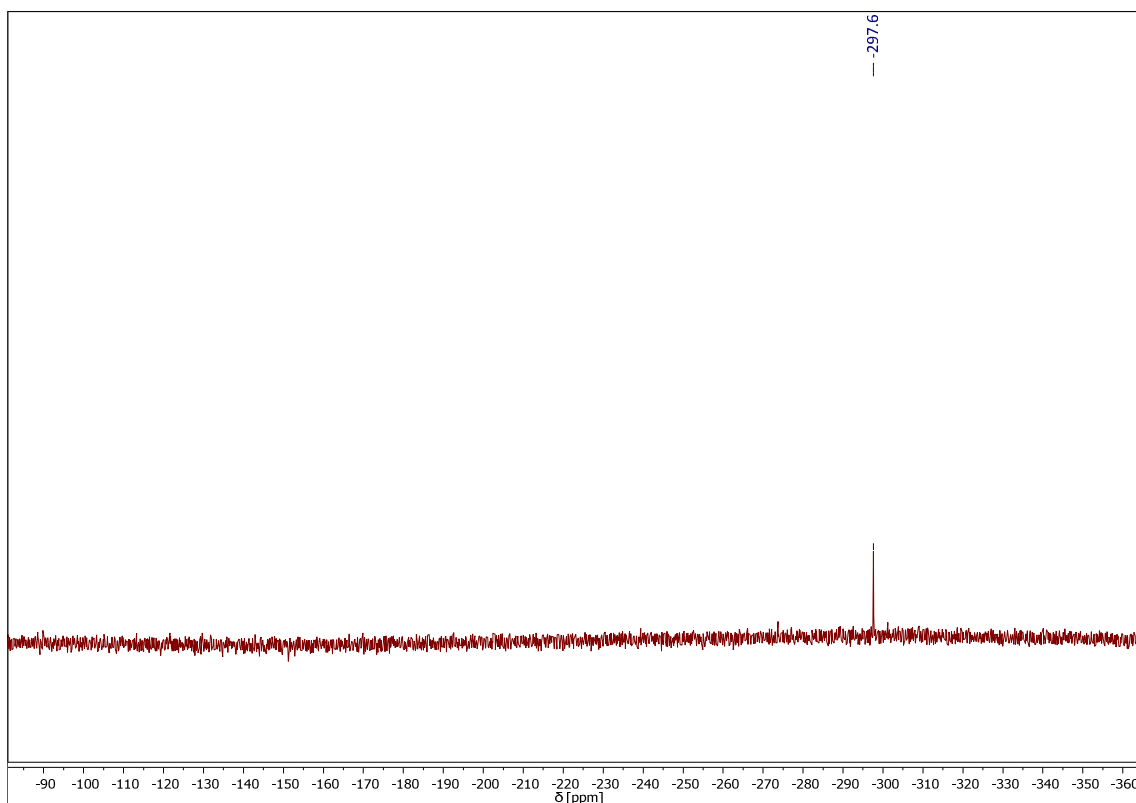


Abbildung 3.135: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .

Nachdem die Reaktionslösung bei Raumtemperatur vollständig im dynamischen Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit wurde, wurde das orange Öl zur Kristallisation mit 9 mL kaltem *n*-Pentan versetzt. Erst bei Erwärmen auf Raumtemperatur löste sich ein geringer Anteil des Öls, wobei sich die Lösung hellorange färbte. Die Lösung wurde abgehoben und auf 3 mL konzentriert. Das Öl wurde erneut von Lösungsmittelresten befreit und in THF-d_8 vermessen. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Öls zeigte neben vielen Verunreinigungen wenig Stannan **27**. Demnach muss **27** in *n*-Pentan in Lösung gegangen sein. So wurde im Anschluss eine NMR-spektroskopische Messung von der Lösung in C_6D_6 durchgeführt (Abbildung 3.136). Neben Edukt **17** ist das Stannan **27**, wenig Hypersilyliodid (0.26 ppm), Hexakis(trimethylsilyl)disilan (0.34 ppm), [12]Krone-4 (3.49 ppm) und Ferrocen bei 4.01 ppm zu erkennen. Das Iodstannan **17** zeigt Resonanzen bei 4.45 ppm

3. Gang der Untersuchungen

(7H), 4.21 ppm (2H) und 0.46 ppm (54H). Das Stannan **27** zeigt zwei Pseudotripletts bei 4.31 ppm und 4.24 ppm der Protonen für den substituierten Cp-Ring und ein Singulett bei 4.20 ppm für den unsubstituierten Cp-Ring. Des Weiteren ist das zinngebundene Proton bei 4.88 ppm wiederzufinden. Dieses Signal zeigt eine $^1J_{\text{H-117Sn}}$ -Kopplung von 1269.2 Hz und eine $^1J_{\text{H-119Sn}}$ -Kopplung von 1328.5 Hz (bei 6.47 ppm und 6.54 ppm und 3.22 ppm und 3.29 ppm). Die Hypersilylgruppen der Verbindung **27** liegen bei 0.42 ppm. Die Resonanz bei 0.22 ppm kann derzeit keiner bekannten Verbindung zugewiesen werden.

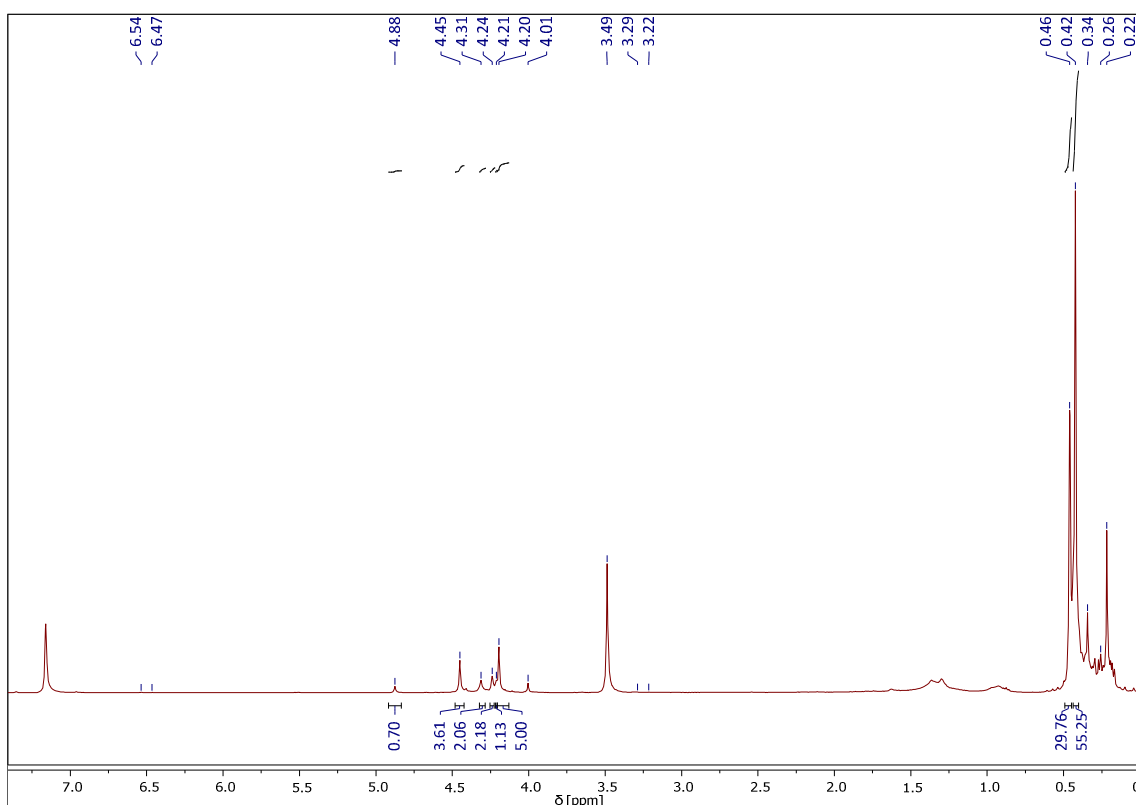


Abbildung 3.136: ^1H -NMR-Spektrum der Waschlösung von **17** mit **21** in *n*-Pentan in C_6D_6 .

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.137) zeigt die zugehörigen Signale des Iodstannans **17** bei -96.3 ppm und -5.9 ppm. Das zentrale Siliciumatom des Stannans **27** zeigt eine Resonanz bei -119.5 ppm und eine Resonanz bei -7.5 ppm der peripheren Siliciumkerne. Die Resonanz bei -15.8 ppm ist dem Singulett bei 0.22 ppm im ^1H -NMR und im ^{13}C -NMR dem Signal bei -0.38 ppm zugehörig. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Trimethylsilyliodid handelt.

3. Gang der Untersuchungen

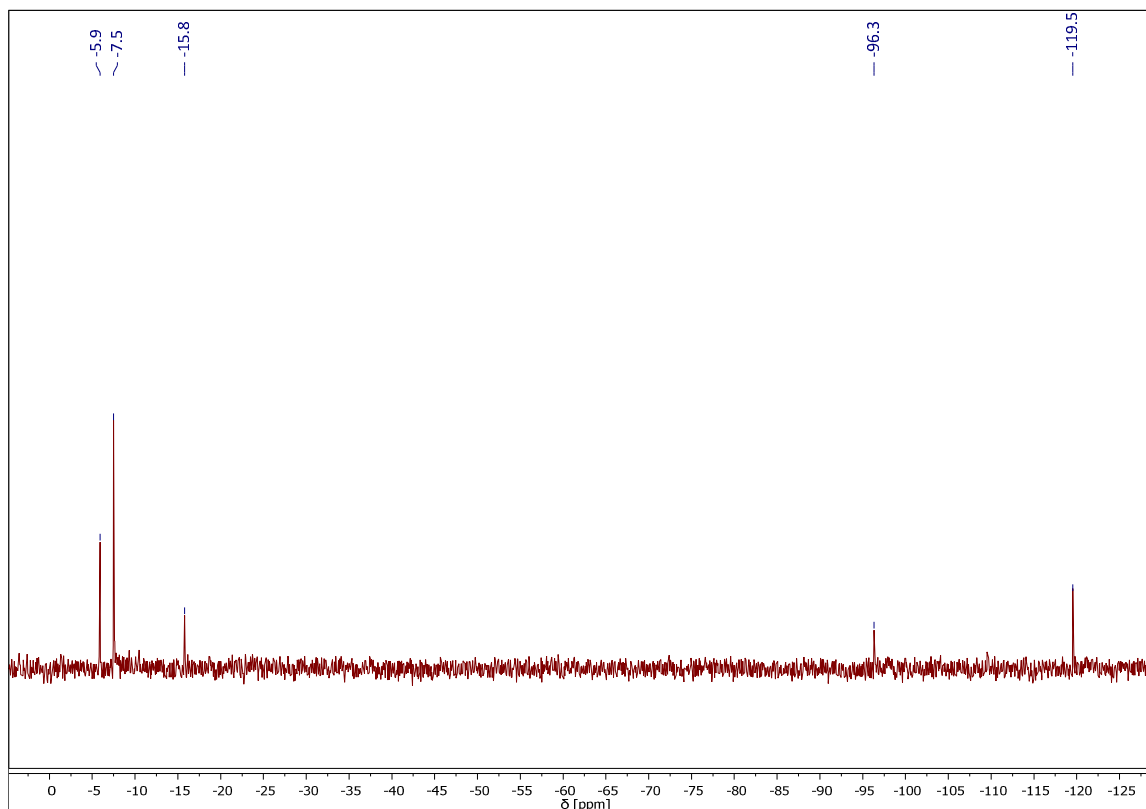


Abbildung 3.137: ^{29}Si -NMR-Spektrum der *n*-Pentan-Lösung in C_6D_6 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.138) kann das Signal bei 4.2 ppm den Hypersilylgruppen von **27** zugeordnet werden. Die Resonanz bei 69.9 ppm kann dem unsubstituierten Cp-Ring des Stannans **27** zugewiesen werden. Ferrocen zeigt eine Resonanz bei 68.3 ppm und der Kronenether zeigt eine Resonanz bei 71.2 ppm. Iodstannan **17** ist bei 69.8 ppm mit seinem unsubstituierten Cp-Ring zu erkennen. Aufgrund der geringen Konzentration der Probe sind die C-Atome des substituierten Ringes beider Verbindungen **17** und **27** leider nicht zu erkennen. Die Resonanz bei 1.2 ppm kann derzeit keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

In Abbildung 3.139 zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -295.2 ppm für Verbindung **27** und ist im Vergleich zur Messung in THF-d_8 um 2.4 ppm tieffeldverschoben.

Die ermittelten Werte des Stannans **27**, gemessen in C_6D_6 , sind zusammengefasst in **Kapitel 6.3** aufgeführt. Die in *n*-Pentan gelöste Verbindung **27** kristallisierte leider nicht aus, wahrscheinlich aufgrund der hohen Konzentration an **17**.

3. Gang der Untersuchungen

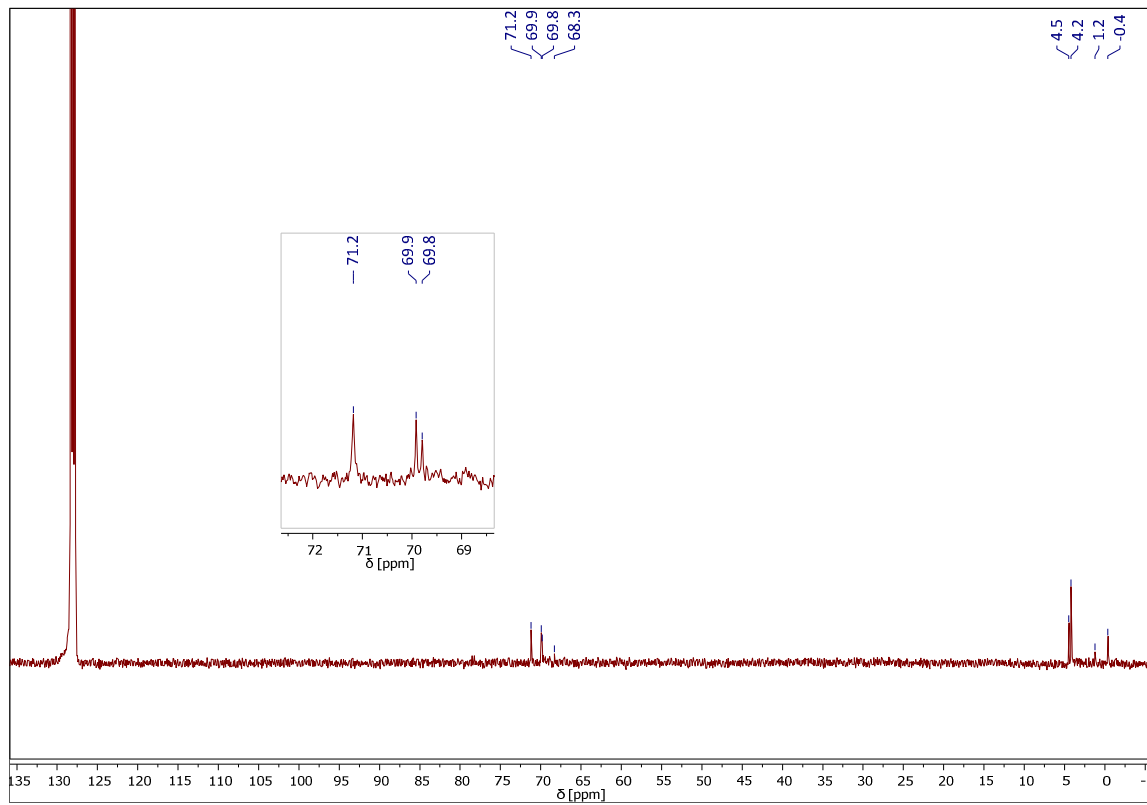


Abbildung 3.138: ^{13}C -NMR-Spektrum der *n*-Pentan-Lösung in C_6D_6 .

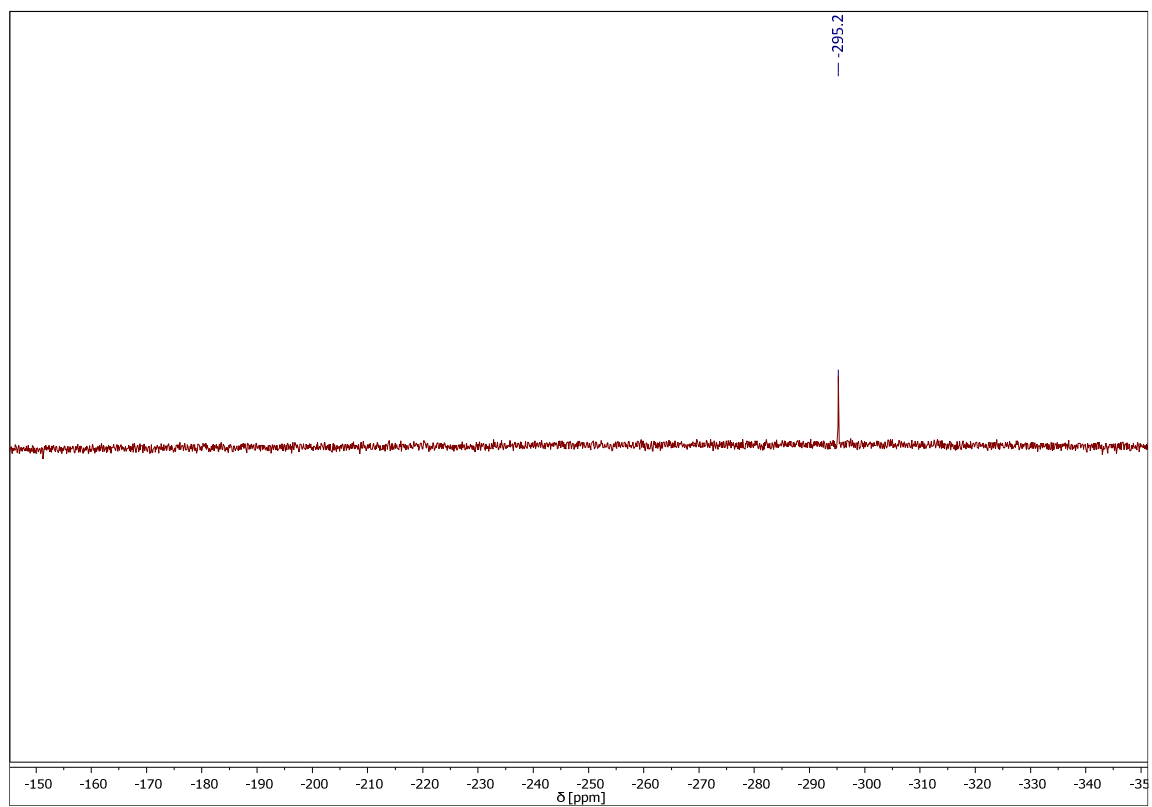


Abbildung 3.139: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der *n*-Pentan-Lösung in C_6D_6 .

3. Gang der Untersuchungen

Letztlich führte die Komproportionierung von **17** mit **21** nicht zu den gewünschten Zinn(III)-radikalen. Der Mechanismus der Bildung von **27** ist nicht geklärt, jedoch wird vermutet, dass ein Proton aus dem Lösungsmittel an das Lithiumstannanid **21** addiert wird. So könnte in Zukunft eine weitere Reaktionsführung in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Des Weiteren sollte die Komproportionierung des sperrigeren Iodstannans **18** mit Lithiumstannanid **22** erfolgen. Zwar konnte die Bildung des Stannans **24** aus Lithiumstannanid **22** an Luft beobachtet werden, aufgrund der sterischen Anforderung der Reste könnte jedoch eine erhöhte Stabilität der Verbindungen in Lösung auftreten und zu den gewünschten Radikalen führen.

3.8.2 Umsetzung von $\text{LiSn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

Die Erzeugung von Zinn(III)-radikalen sollte ebenfalls mit Oxidationsmitteln, wie Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) (Abbildung 3.140) bzw. dem noch stärkeren Oxidationsmittel Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**10**) erfolgen.

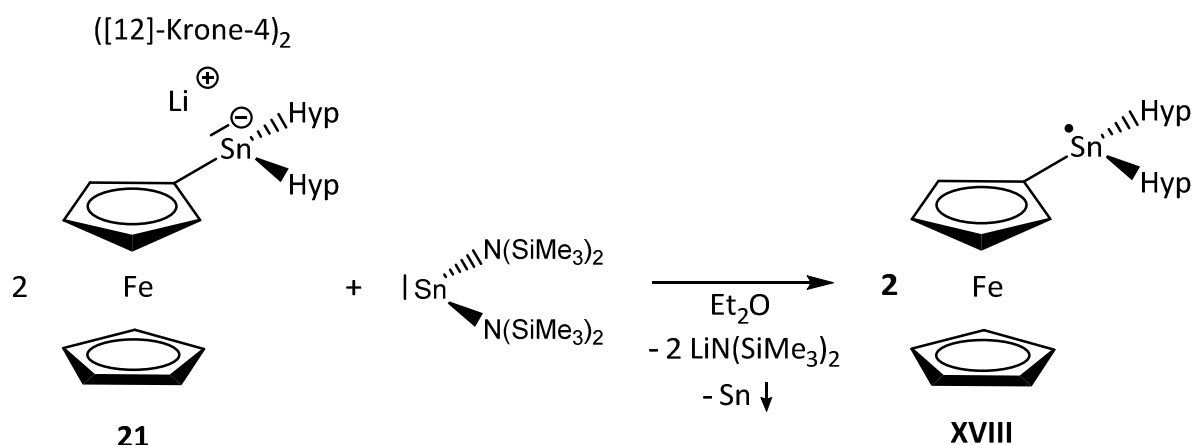


Abbildung 3.140: Schematische Darstellung der Oxidation von **21** mit **7**.

Zur Darstellung von Zinn(III)-radikalen werden typischerweise zwei Äquivalente **21** mit einem Äquivalent **7** umgesetzt, wobei Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) und elementares

3. Gang der Untersuchungen

Zinn gebildet werden. In der ersten Versuchsdurchführung wurde Lithiumstannanid **21** hingegen mit einer äquimolaren Menge an Stannylen **7** mit wenig kaltem Diethylether ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter Lichtausschluss in einem NMR-Röhrchen umgesetzt. So konnte die Reaktionslösung direkt ESR-spektroskopisch vermessen werden. Die Probe war orange gefärbt, enthielt keinen Niederschlag und wurde wenige Minuten nach Reaktionsbeginn mit Stickstoff gekühlt. Es folgten Tieftemperaturmessungen. Der Detektor ließ sich jedoch nicht einstellen. Weitere Messungen an Raumtemperatur zeigten ebenfalls keine erfolgreiche Detektoreinstellung. Ein weiterer Syntheseversuch im Lösungsmittel THF zeigte gleichermaßen keine Einstellung des Detektors.

Daraufhin wurde die Lösung im dynamischen Hochvakuum entfernt und der orange Rückstand in THF- d_8 NMR-spektroskopisch vermessen.

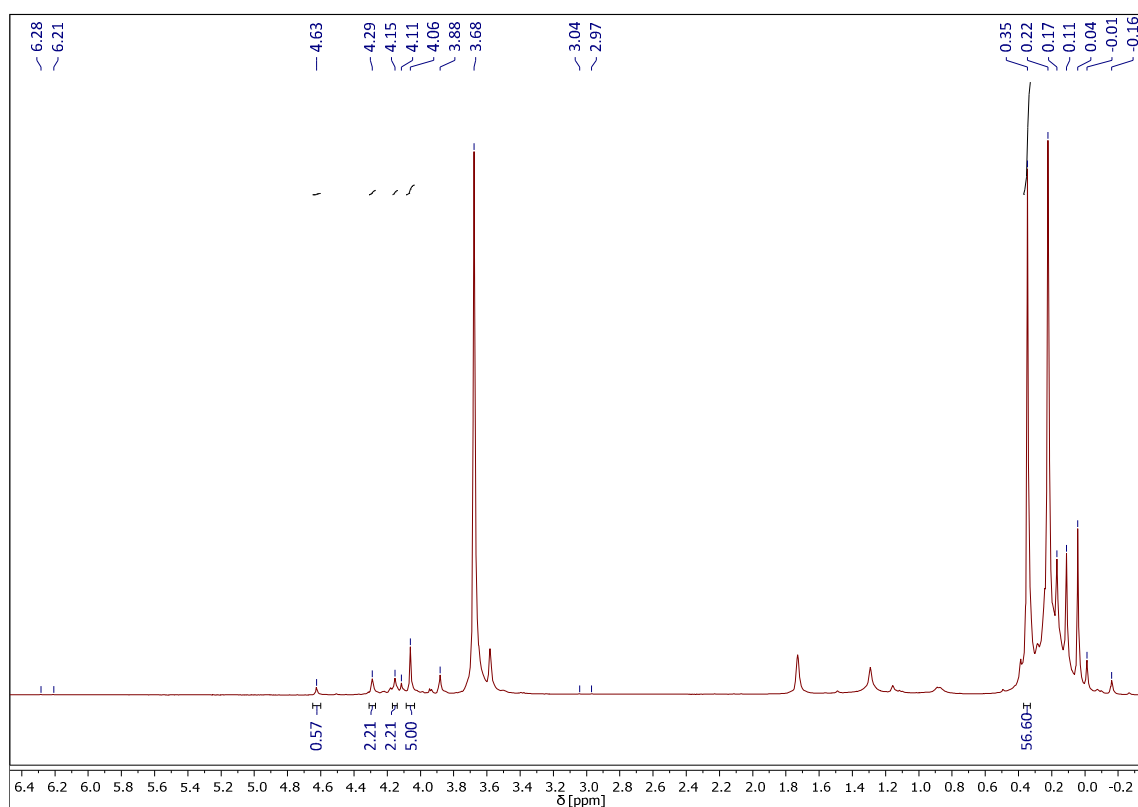


Abbildung 3.141: ^1H -NMR-Spektrum der Oxidation von **21** mit **7** in THF- d_8 .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.141) kann neben Verbindung **7** (0.22 ppm) außerdem nicht umgesetztes Lithiumstannanid **21** beobachtet werden. Die Werte der Edukte können dem Experimentellen Teil (**Kapitel 5**) entnommen werden. Der Kronenether liegt bei 3.68 ppm. Ein kleiner Anteil an Ferrocen ist bei 4.11 ppm sichtbar. Es erscheinen zudem

3. Gang der Untersuchungen

Resonanzen bei 0.35 ppm, 4.06 ppm, 4.15 ppm, 4.29 ppm und 4.63 ppm. Wird näher in das Spektrum hineingezoomt, können bei 2.97 ppm, 3.04 ppm, 6.21 ppm und 6.28 ppm $^1J_{\text{H-Sn}}$ -Kopplungen ausfindig gemacht werden. Die ^1H - ^{119}Sn -Kopplungskonstante liegt bei 1326 Hz und die ^1H - ^{117}Sn -Kopplungskonstante bei 1267 Hz. Da die gleichen Beobachtungen bei der Analyse der NMR-Spektren der Komproportionierung (**Kapitel 3.8.1**) gemacht wurden, entsteht folglich hier ebenfalls das Stannan **27**. Zudem entsteht Bis(trimethylsilyl)amin, welches eine Resonanz der Methylprotonen bei 0.04 ppm und eine Resonanz des Protons bei -0.16 ppm aufweist. Bei 0.11 ppm können die Resonanzen des Lithium-bis(trimethylsilyl)amids beobachtet werden. Die auftretenden Resonanzen bei 0.17 ppm und -0.01 ppm können leider nicht zugeordnet werden.

So können ebenso in Abbildung 3.142 des ^{29}Si -NMR-Spektrums Resonanzen des noch vorhandenen Lithiumstannanids **21** beobachtet werden. Die Resonanz des zentralen Siliciumkernes liegt bei -146.5 ppm und ist um 2 ppm hochfeldverschoben. Die peripheren Siliciumkerne liegen bei -8.8 ppm und sind ebenfalls um 1 ppm hochfeldverschoben. Ferner ist die Resonanz des zentralen Siliciumatoms der unbekannten Verbindung bei -121.5 ppm zu erkennen und ist im Vergleich zur beobachteten Resonanz in Abbildung 3.133 ebenso um 2 ppm verschoben. Die Resonanz der peripheren Siliciumkerne der unbekannten Verbindung kann bei -9.3 ppm beobachtet werden liegt ebenfalls um fast 2 ppm weiter im Tieffeld. Die entsprechende Resonanz der Verbindung **7** bei -2.20 ppm kann hingegen nicht beobachtet werden. Die Resonanz bei -9.5 ppm könnte die Siliciumkerne des Bis(trimethylsilyl)amins darstellen. Das Signal bei -4.3 ppm kann dem LHMDs zugeschrieben werden.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 3.143) zeigt eine Resonanz bei -293.3 ppm für das Stannan **27**. Im Vergleich zu vorherigen Beobachtungen ist diese Resonanz um 4 ppm ins Tieffeld verschoben.

3. Gang der Untersuchungen

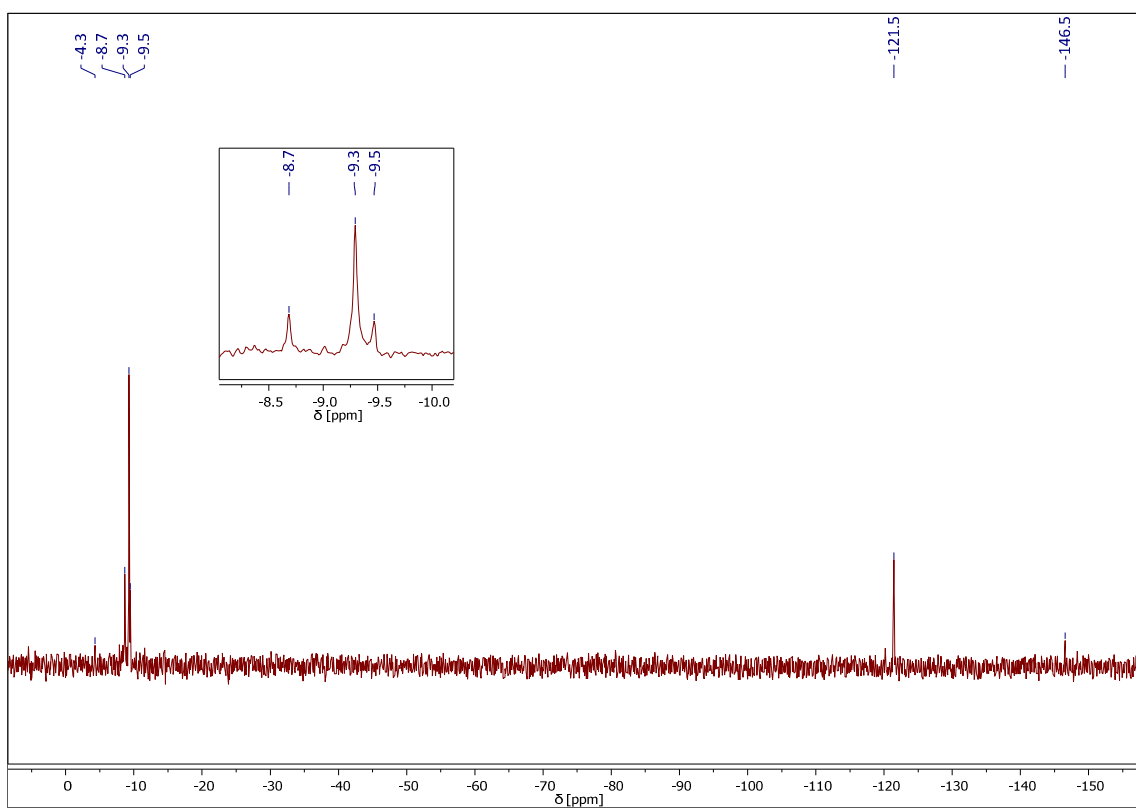


Abbildung 3.142: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Oxidation von 21 mit 7 in THF-d_8 .

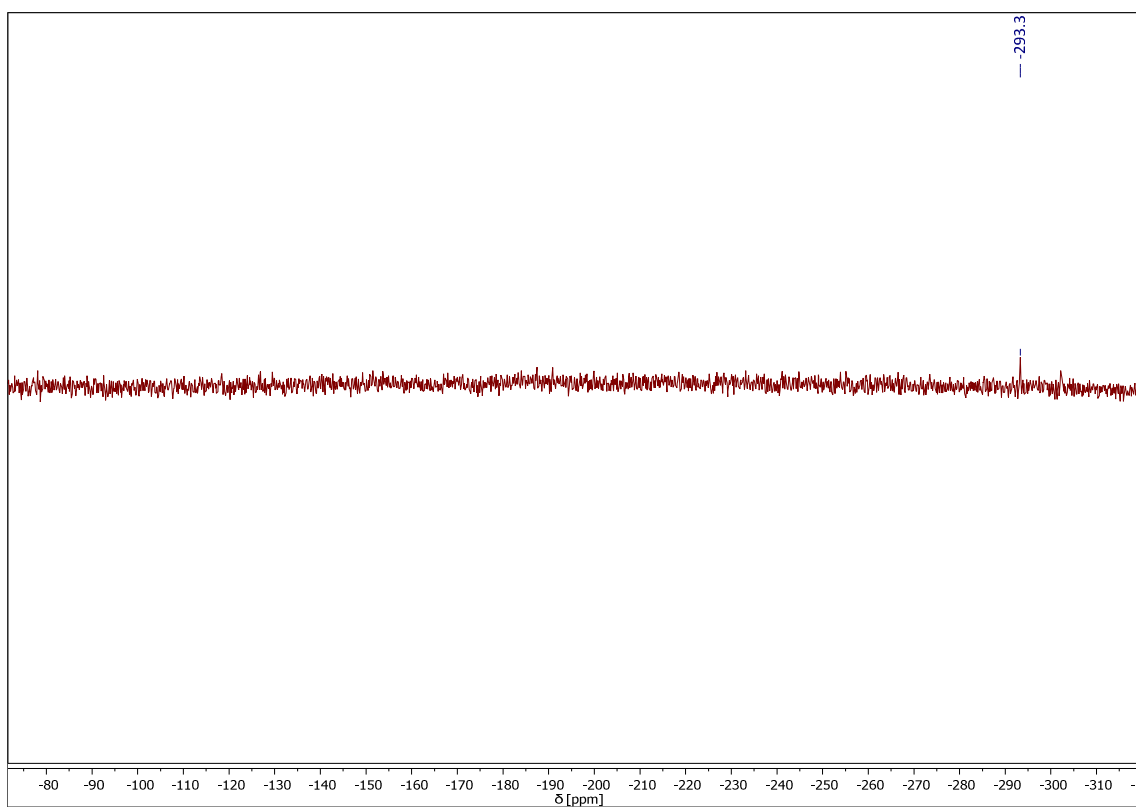


Abbildung 3.143: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Oxidation von 21 mit 7 in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

Folglich führte die Umsetzung von **21** mit dem Oxidationsmittel **7** zu dem Stannan **27** und zu Zersetzungsprodukten des Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amids]. Die Bildung des Stannans **27** konnte bereits zuvor bei der Komproportionierung von **17** mit **21** beobachtet werden und geht vermutlich aus der Abstraktion eines Protons vom Lösungsmittel hervor. Da die Darstellung der gewünschten Zinn(III)-radikale nicht wahrgenommen werden konnte und kein Niederschlag an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bzw. Zinn zu erkennen war, muss in weiteren Arbeiten das stärkere Oxidationsmittel Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **10** oder das Zinn(II)- bzw. Blei(II)-2,6-Di-*tert*-butylphenolat erprobt werden. In der Folge muss die Umsetzung von Lithiumstannanid **22** mit Oxidationsmitteln untersucht und auf ähnliche Beobachtungen überprüft werden.

3.8.3 Umsetzung von $\text{ISn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ mit CoCp_2^*

Schließlich sollte die Reduktion von Iodstannen mit Decamethylcobaltocen verwirklicht werden. *Hartrath*^[15] zeigte bereits, dass eine Ein-Elektronen-Reduktion von Stannanen mittels Decamethylcobaltocen (CoCp_2^*) möglich ist. Bei Zugabe von Decamethylcobaltocen zu einer Lösung eines phenylsubstituierten Iodstannans in Benzol konnte er bei Raumtemperatur eine rasche Reaktion beobachten. Zu Beginn konnte er einen gelben Niederschlag erkennen, den er röntgenkristallographisch als Cobaltoceniumsalz (CoCp_2^*I) identifizierte. Nach einer 20-minütigen Reaktionszeit entnahm er eine Probe der Reaktionslösung und untersuchte diese bei Raumtemperatur mittels ESR-Spektroskopie. Die ESR-spektroskopische Charakterisierung zeigte zwei Signale, die auf Radikale hinweisen. *Hartrath* stellte aufgrund einer fehlenden Kristallisation der Substanz die Vermutung auf, dass es sich bei einem Signal um ein homoleptisches Radikal handeln könnte. Das zweite Signal konnte er allerdings nicht zuordnen.

Die Isolierung des vermeintlichen Radikals konnte nicht realisiert werden. Das kristallisierte Cobaltoceniumsalz und die Resonanzen im ESR-Spektrum deuten jedoch auf die gewünschte Reaktion zur Radikalspezies hin. So übertrug *Hartrath* die Reaktionsführung auf einige sterisch gehinderte Bisstannane und konnte stets eine Kristallisation des

3. Gang der Untersuchungen

Cobaltoceniumsalzes beobachten. Dieses Mal konnten leider keine ESR-spektroskopischen Daten eingeholt werden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte allerdings verbreiterte Signale, die ebenso auf Radikale hinweisen.

Auf der Grundlage von *Hartraths* Beobachtungen wurde das silyl- und ferrocenyl-substituierte Iodstannan **17** zur Reduktion mit CoCp_2^* umgesetzt. Die Umsetzung mit Decamethylcobaltocen sollte im Folgenden unter Bildung des Cobaltoceniumsalzes eine homolytische Spaltung der Sn-I-Bindung hervorrufen und die Synthese des Radikals **XVIII** bewirken (Abbildung 3.144).

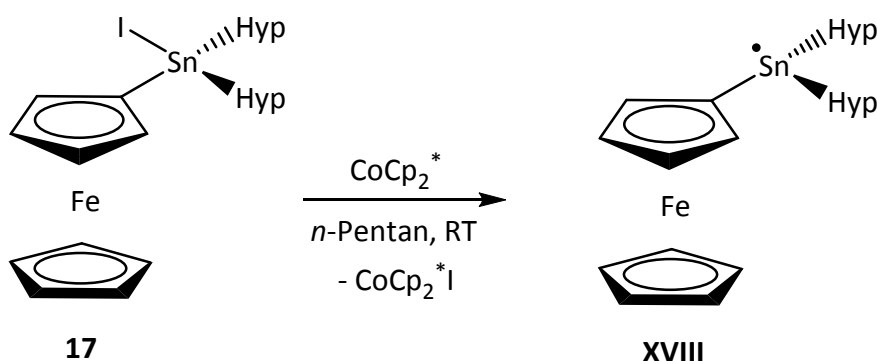


Abbildung 3.144: Schematische Darstellung der Ein-Elektronen-Reduktion von **17** mit CoCp_2^* .

Zunächst wurden 80 mg Iodstannan **17** in 6 mL kaltem *n*-Pentan ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) in Lösung gebracht. Anschließend wurde eine Spatelspitze CoCp_2^* unter Lichtausschluss zu der orangen Lösung hinzugefügt. Nach und nach fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus der Reaktionslösung aus, der vermutlich das Decamethylcobaltoceniumiodid ($\text{Co(III)Cp}_2^*\text{I}$) darstellt und sich aufgrund einer Ein-Elektronen-Übertragung gebildet haben muss. Die Reaktionslösung färbte sich dabei zunehmend dunkler (hellorange zu orange-braun) und es fiel fortwährend hellgelber Feststoff aus. Direkt nach der Zugabe von Decamethylcobaltocen wurde eine Probe der Reaktionslösung entnommen. Eine zweite Probe wurde nach weiteren zehn Minuten entnommen. Die Proben wurden nach der Entnahme direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt und zunächst bei tiefer Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch vermessen. Die ESR-spektroskopischen Messungen konnten leider nicht die Anwesenheit von Radikalen bestätigen. So wurden NMR-spektroskopische Messungen an der entnommenen Lösung durchgeführt. Demnach wurde eine Probe der Lösung im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit und in THF-d_8 vermessen.

3. Gang der Untersuchungen

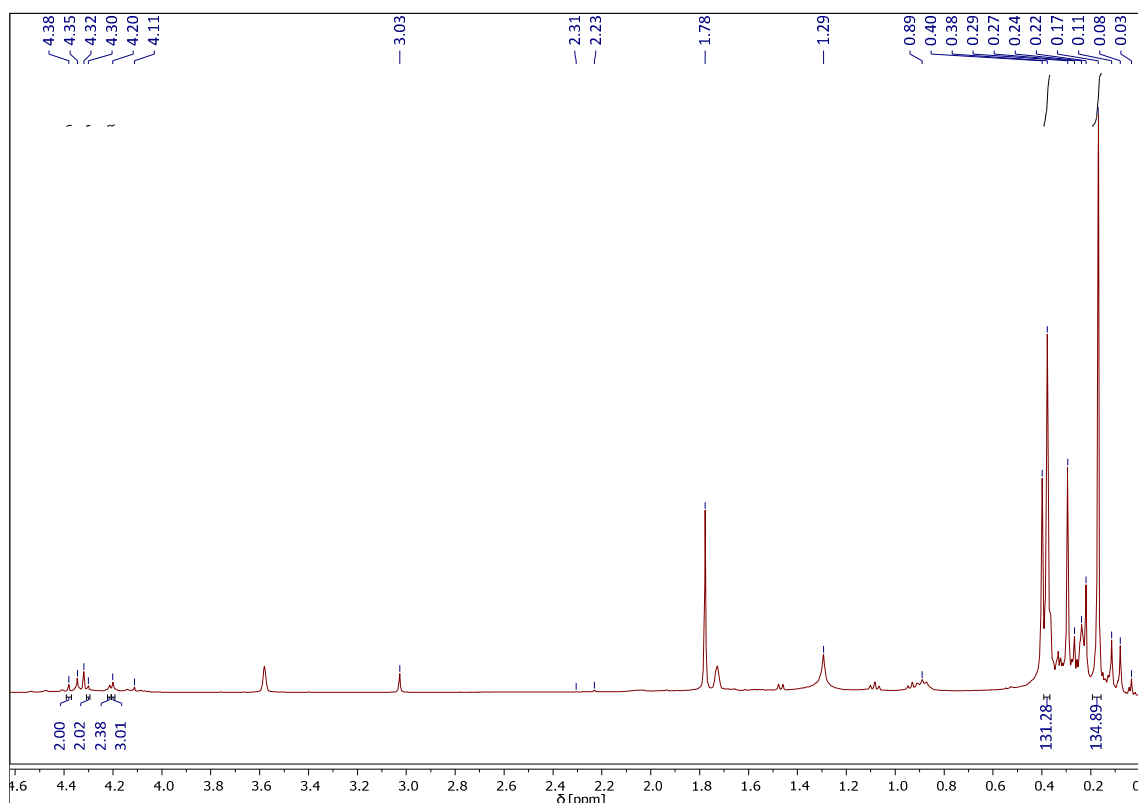


Abbildung 3.145: ^1H -NMR-Spektrum der Reduktion von **17** mit CoCp_2^* in THF-d_8 .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.145) ist deutlich eine Vielzahl an Nebenprodukten sichtbar, die aufgrund der einfachen Si-Si-Bindungsspaltung entstanden sind. Die Resonanzen erscheinen nicht verbreitert, was die Anwesenheit von Radikalen ausschließt. Neben dem eingesetzten Iodstannan **17** ist unter anderem Ferrocen sowie Hypersilyliodid (0.29 ppm) zu erkennen. Edukt **17** zeigt Resonanzen bei 0.40 ppm, 4.32 ppm und 4.35 ppm. Besonders auffällig sind die Resonanzen bei 1.78 ppm und 3.03 ppm, die in einem relativ großen Verhältnis auftreten. Die weiteren Resonanzen im Bereich von 0.03 ppm bis 0.38 ppm und dem Ferrocenylbereich können nicht eindeutig zugewiesen werden. Die Bildung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**XII**) und Tris(trimethylsilyl)silan (**VI**) (0.22 ppm und 2.31 ppm) hat jedoch sehr wahrscheinlich stattgefunden.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 3.146) zeigt ebenfalls deutlich die Anwesenheit von Hypersilyliodid (−58.7 ppm und −15.2 ppm) und Edukt **17** mit −97.6 ppm und −7.7 ppm. Die Resonanz bei −117.5 ppm spricht für das zentrale Siliciumatom der Verbindung **VI**, die Resonanz bei −13.2 ppm für die peripheren Siliciumkerne der Verbindung **VI**. Zudem sind drei Resonanzen im Bereich von −104 ppm zu beobachten, die auf zentrale Siliciumkerne

3. Gang der Untersuchungen

hinweisen. Gleichmaßen sind drei überlagerte Resonanzen im Bereich von -7.5 ppm sichtbar, die für periphere Siliciumkerne sprechen.

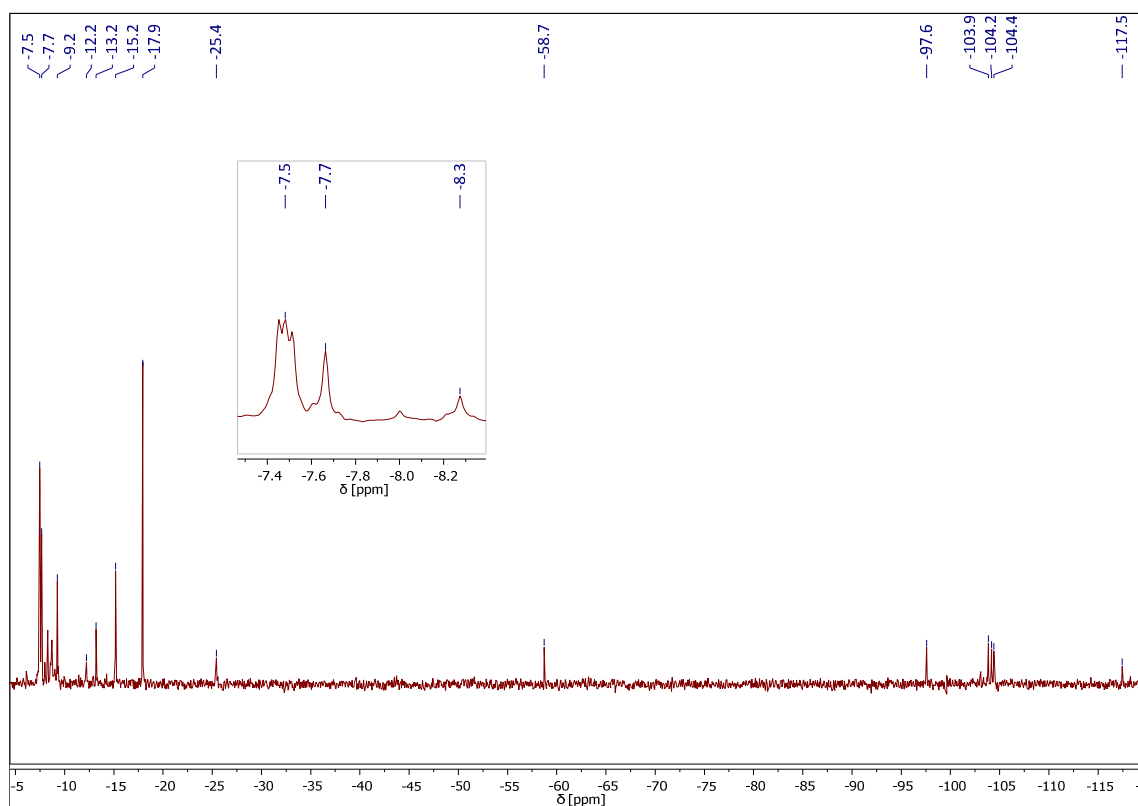


Abbildung 3.146: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reduktion von **17** mit CoCp_2^* in THF-d_8 .

Das ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektrum (Abbildung 3.147) bestätigt die vermeintliche Zugehörigkeit der Signale und zeigt zudem, dass das Signal bei 0.38 ppm im ^1H -NMR ebenfalls zugehörig ist. Unter anderem wird ersichtlich, dass das Signal bei 0.17 ppm im ^1H -NMR dem Signal bei -17.9 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum zuzuweisen ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.148) ist ebenfalls das Edukt **17** (4.7 ppm; 69.9 ppm) sowie Hypersilyliodid bei 0.2 ppm zu beobachten. Zudem ist bei 2.1 ppm das Tris(trimethylsilyl)silan (**VI**) und bei 4.8 ppm das Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**XII**) zu erkennen.

3. Gang der Untersuchungen

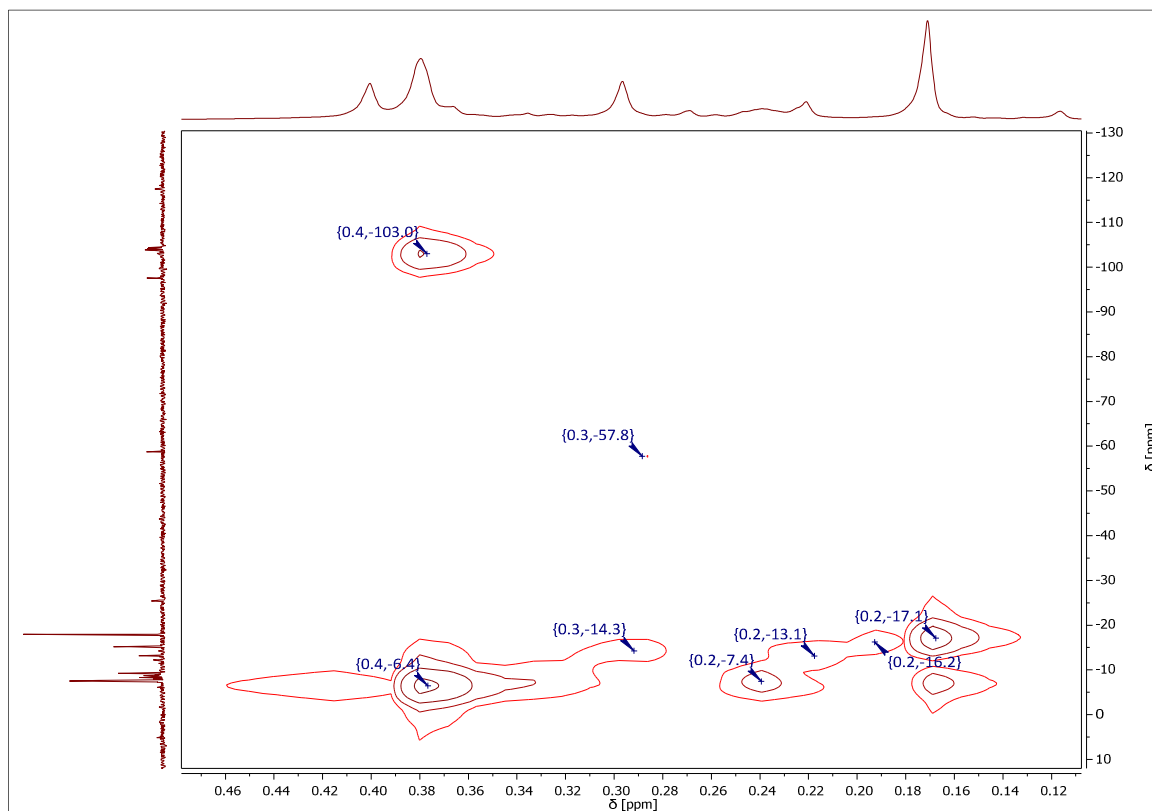


Abbildung 3.147: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .

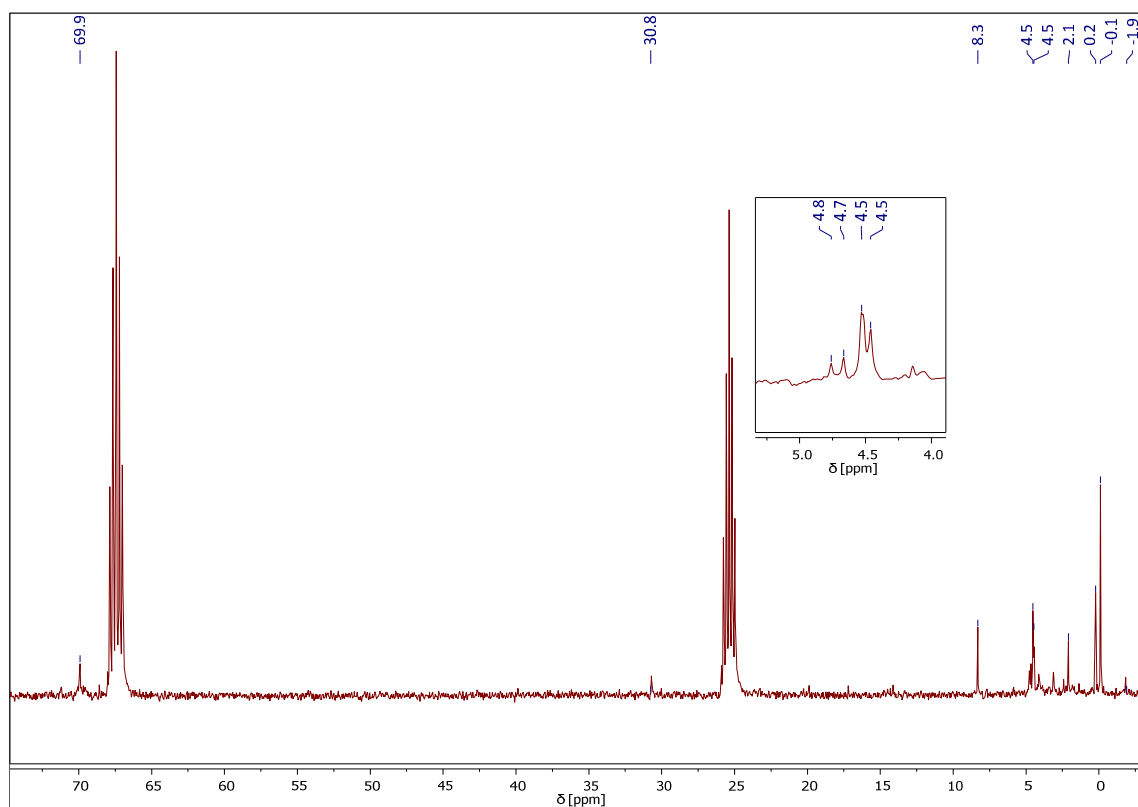


Abbildung 3.148: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .

3. Gang der Untersuchungen

In dem Paper von *Lee et al.*^[32] wird die Synthese eines Distannens geschildert, das in THF erfolgreich dargestellt werden konnte. Vorherige Synthesen zeigten lediglich das Tri(di-*tert*-butylmethylsilyl)stannyl-Radikal. Der entscheidende Faktor zur erfolgreichen Synthese des Distannens war der Austausch des Lösungsmittels. Diethylether brachte aufgrund der unterschiedlichen koordinierenden Fähigkeiten im Vergleich zu THF nur das Radikal als Produkt hervor. So kann es natürlich sein, dass die erfolgreiche Synthese der ferrocenyl- und silylsubstituierten Zinn(III)-Radikale ausbleibt, da die Wahl des richtigen Lösungsmittels noch nicht getroffen wurde. Leider konnte ebenfalls nicht geklärt werden, welches Produkt bei obigen Bedingungen entsteht. Aufgrund dessen müssen weitere Lösungsmittel erprobt werden und weitere Syntheseveruche unter variierten Reaktionsbedingungen erfolgen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese von Zinn(III)-radikalen angestrebt, die mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Silylsubstituenten stabilisiert werden. Überdies sollte ein voluminöser Ferrocenylrest als Ersatz eines Silylrestes fungieren und als redox-aktiver Substituent neue Eigenschaften in die Verbindungen einbringen und so gegebenenfalls neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Für die Darstellung sollten drei unterschiedliche Synthesewege erprobt werden:

a) die Reduktion von Monohalogenstannanen, b) die Oxidation von Lithiumstannaniden und c) die Komproportionierung von Monohalogenstannanen mit Lithiumstannaniden (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2). Als geeignete Ausgangsverbindung für diese Synthesen bieten sich ferrocenylsubstituierte Iodstannane **I** und Lithiumstannanide **II** an, die ihrerseits die Synthese von Monoiodferrocen **13** und Lithiumferrocen **15** erfordern.

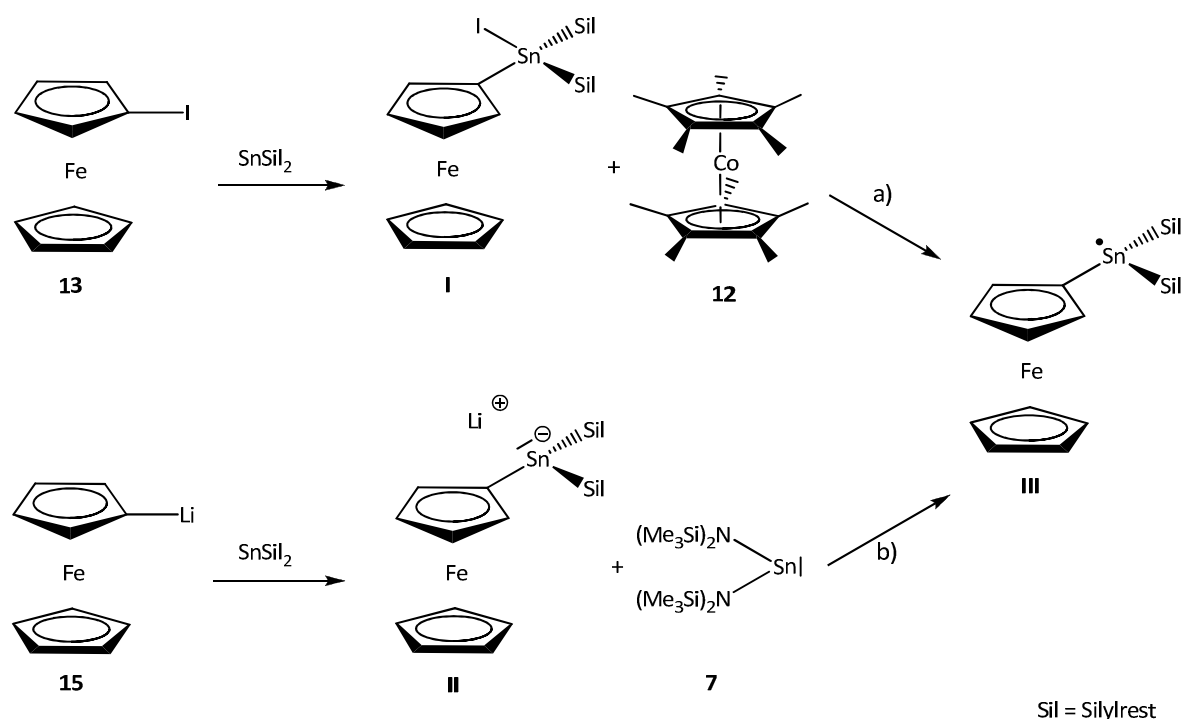


Abbildung 4.1: a) Reduktion von Monohalogenstannanen und b) Oxidation von Lithiumstannaniden zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikalen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

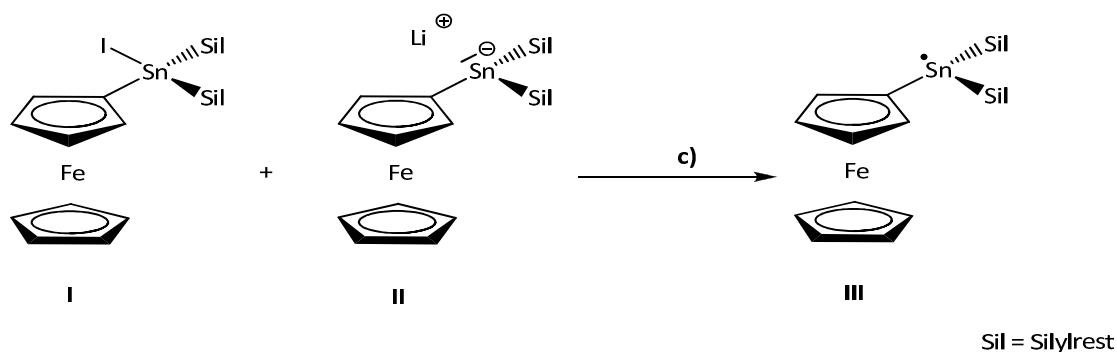


Abbildung 4.2: Komproportionierung von Monohalogenstannanen mit Lithiumstannaniden zu Zinn(III)-Radikalen.

Synthesevorschriften für mono- und dihalogenierte Ferrocene sind bereits lange bekannt, da Ferrocenylhalogenide wichtige Ausgangsverbindungen für viele weitere Ferrocenderivate darstellen. Die halogenierten Ferrocene wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um den Ferrocenylrest mit seinen ausgeprägten elektrochemischen Eigenschaften in die gewünschten Verbindungen einzuführen. Da die bekannten Syntheserouten häufig Produktgemische liefern, war die Darstellung der reinen halogenierten Ferrocenderivate zunächst problematisch und ist immer noch ein wichtiger Bestandteil der aktuellen Forschung. Mit Hilfe der Methode von *Mueller-Westerhoff et al.*^[69] konnte die Synthese von **13** jedoch erfolgreich durchgeführt werden. Die Abtrennung von nicht umgesetzten Ferrocen und weiterer Nebenprodukte ist mittels säulenchromatographischer Methoden und nachfolgender Extraktion gelungen. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Aluminiumoxid mit Petrolether (50-70 °C) als Laufmittel. Aufgrund der Farbigkeit der Substanzen konnten die Verbindungen rein optisch voneinander unterschieden werden. Dabei konnte eine Ausbeute von 79 % an Verbindung **13** erzielt werden, die nur noch 6.7 % Ferrocen als Nebenprodukt enthielt. Über die vollständige Abtrennung des Ferrocens durch Extraktion der organischen Phase mit einer wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung wurde 2011 von *Goeltz* und *Kubiak* berichtet. Dieses Vorgehen machte sich das erhöhte Oxidationspotential von 160 mV von **13** im Vergleich zu Ferrocen zunutze.^[70] Eine gesättigte Eisen(III)-chlorid-Lösung ist jedoch mit einem Standardpotential von 0.771 V ebenfalls in der Lage das Produkt **13** vollständig zu oxidieren.^[64] Eine einigermaßen selektive Oxidation des Ferrocens konnte schließlich mit einer Konzentrations- und Volumenänderung der Eisen(III)-chlorid-Lösung erreicht werden. So wurde vorwiegend Ferrocen zu Ferroceniumchlorid

4. Zusammenfassung und Ausblick

oxidiert und wanderte von der organischen Phase in die wässrige Phase über, aus der schließlich das Ferroceniumchlorid über Extraktion vollständig abgetrennt und reines Produkt **13** gewonnen werden konnte. Allerdings brachte die Extraktion einen Ausbeuteverlust von ca. 27 % mit sich.

Neben der Synthese von Monohalogenstannanen **I** wurde ebenfalls die Synthese von Bishalogenstannanen **VIII** angestrebt, um über weitere Umsetzung mit Decamethylcobaltocen Bistradikale **IX**, wie in Abbildung 4.3 verdeutlicht, darzustellen.

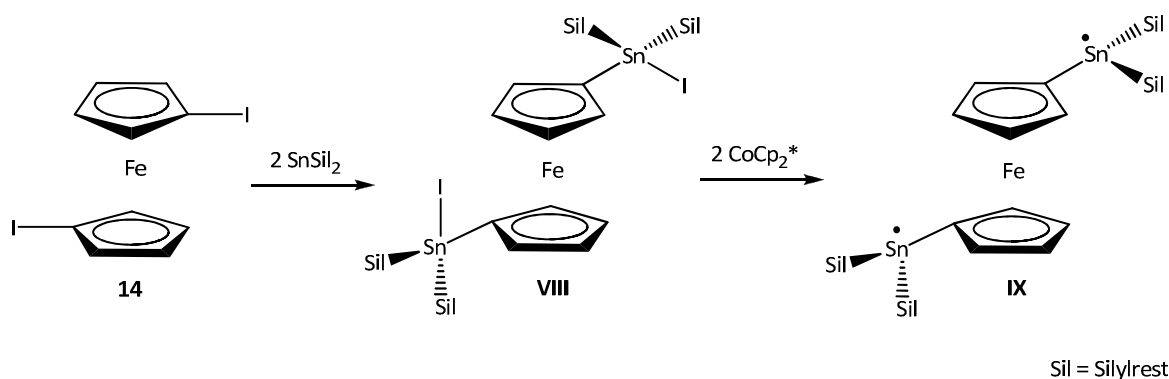


Abbildung 4.3: a) Reduktion von Bishalogenstannanen zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikalen.

Diiodferrocen **14** konnte durch sukzessive Umsetzung von Ferrocen mit *n*-BuLi/TMEDA und elementarem Iod gewonnen werden. Im Gegensatz zu Monoiodferrocen (**13**) erfolgte hier direkt eine Extraktion des Rohproduktes mit einer wässrigen, stärker konzentrierten Eisen(III)-chlorid-Lösung, da **14** ein deutlich höheres Redoxpotential als **13** aufweist. Verbindung **14** konnte so vollständig von Ferrocen befreit werden, blieb jedoch mit 3.2 % an Verbindung **13** verunreinigt. Für die nachfolgenden Synthesen wurde dieses leicht verunreinigte Edukt verwendet. Eine säulenchromatographische Aufreinigung könnte jedoch auch hier in Erwägung gezogen werden.

Monolithiumferrocen (**15**) konnte bis vor kurzem nur in mäßiger Reinheit in situ dargestellt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität dieser Verbindung war jedoch eine schnelle Weiterverarbeitung vonnöten. Erst im Jahr 2015 ist es Förster^[83] gelungen, Monolithiumferrocen als THF-Addukt zu kristallisieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Demnach wurde die Versuchsdurchführung von Förster mit einigen Änderungen übernommen. Die Reaktion wurde in *n*-Pentan durchgeführt, so dass sich **15**

4. Zusammenfassung und Ausblick

aus der Lösung ausfällen ließ. Anschließend wurde der Feststoff durch Filtration von Verunreinigungen befreit und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. So konnte in wenigen Syntheseschritten Ausbeuten von bis zu 88 % erzielt werden. Verbindung **15** lässt sich bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluss problemlos lange Zeit lagern.

Zur Darstellung der silyl- und ferrocenylsubstituierten Iodstannane wurde im Anschluss Verbindung **13** mit verschiedenen Stannylene unterschiedlichen sterischen Anspruches umgesetzt. Als sterisch anspruchsvolle Stannylene kamen zum einen Bis(hypersilyl)zinn (**8**), zum anderen das sperrigere Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyl]zinn (**9**) zum Einsatz (Abbildung 4.4). Die Einführung des Hypersilylrestes erfolgte dabei über die Umsetzung von basenfreiem Kaliumhypersilanid mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]. Das sterisch anspruchsvollere Stannylene wurde durch analoge Umsetzung von (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium zugänglich gemacht. Die reaktiven Vorstufen waren relativ gut löslich in den gängigsten organischen Lösungsmitteln und unter Inertgasbedingungen gut handhabbar.

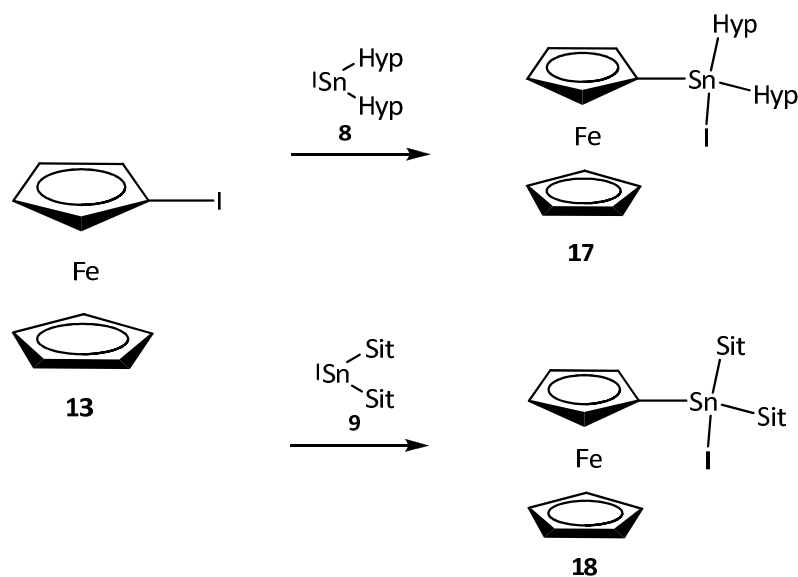


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Synthese von silyl- und ferrocenylsubstituierten Iodstannanen.

Die Umsetzung dieser Stannylene mit Iodferrocen brachte die gewünschten Monoiodstannane in mäßigen bis guten Ausbeuten von 43 % (**17**) und 83 % (**18**) hervor. Dabei ergaben sich beim Ersatz der Hypersilylreste durch Sit-Reste bereits kleine Unterschiede bezüglich der Reaktionsdurchführung und der Löslichkeit der Produkte.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt verlief die Synthese mit dem sterisch anspruchsvolleren Sit-Rest selektiver, was sich in einem Anteil von lediglich 11% Ferrocen als Nebenprodukt äußerte, im Vergleich zur Bildung von 38 % Ferrocen bei der Synthese von **17**. Die weitere Umsetzung der Monoiodstannane erforderte zunächst die weitgehende Abtrennung von Ferrocen. Wegen ähnlicher Löslichkeiten in organischen Solventien konnte allerdings zunächst keine nennenswerte Aufreinigung mittels Kristallisation oder Sublimation realisiert werden. Schließlich gelang es, zumindestens Verbindung **17** mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) an BioBeads in einer Reinheit von 98.7 % darzustellen.

Das so erhaltene silyl- und ferrocenylsubstituierte Iodstannan **17** konnte auskristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 4.5). Da eine analoge Aufreinigung von **18** bislang nicht gelang, konnten von diesem Produkt bislang auch keine für die Röntgenkristallographie geeigneten Einkristalle gewonnen werden. So erfolgte die Charakterisierung von **18** ausschließlich NMR-spektroskopisch.

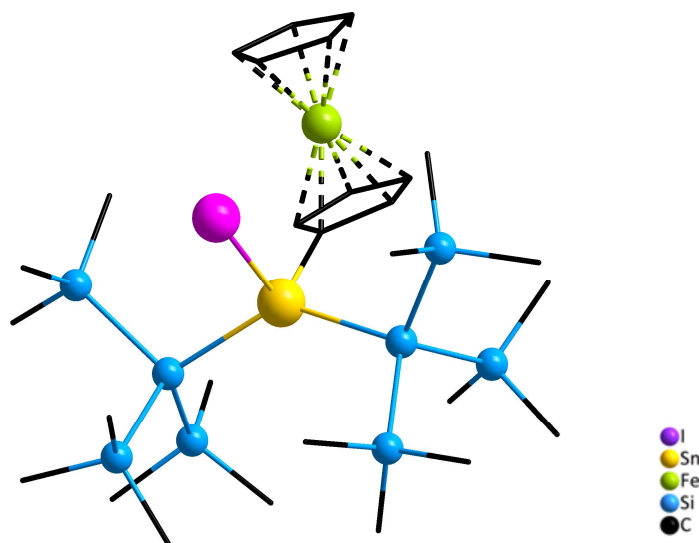


Abbildung 4.5: Kristallstruktur von **17**.

Auch 1,1'-Diodferrocen (**14**) konnte mit der zweifachen Menge der Stannylene **8** und **9** zu entsprechenden 1,1'-Bis(iodstannyl)ferrocenenen umgesetzt werden. Die oxidative Addition der mono- und disubstituierten Ferrocene wurde in *n*-Pentan durchgeführt. Hierin sind die entstandenen Bistannane schwerlöslich und fallen als pulverförmige Feststoffe aus. Dies ermöglichte die reine Darstellung dieser Verbindungen in Ausbeuten von 49 % für **20** und 62 % für **19** (Abbildung 4.6).

4. Zusammenfassung und Ausblick

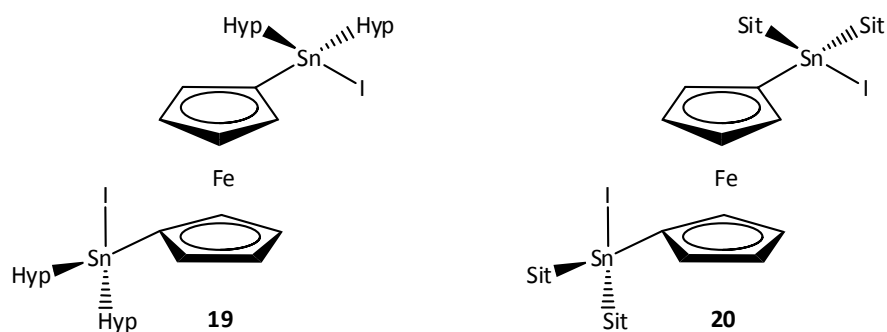


Abbildung 4.6: Molekülstruktur der Bisstannane 19 und 20.

Die Bisstannane sind deutlich schwerer löslich als die monosubstituierten Iodstannane und lediglich **19** konnte in Form von hinreichend großen Einkristallen erhalten werden. Mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse konnten diese immer noch sehr kleinen Kristalle vermessen und die Molekülstruktur von **19** bestätigt werden (Abbildung 4.7). Die *trans*-Stellung der an Ferrocen in 1,1'-Position gebundenen Substituenten, so wie die tetraedrische Koordination der Zinnatome sind sehr schön erkennbar.

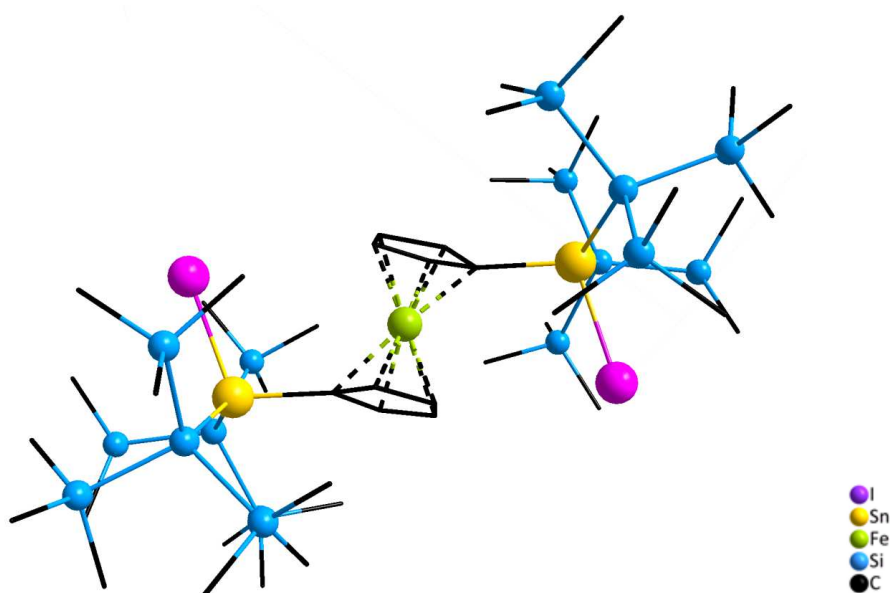


Abbildung 4.7: Kristallstruktur von 19.

Alle zinnhaltigen Ferrocenderivate konnten mittels NMR-Spektroskopie in C_6D_6 oder $THF-d_8$ durchgehend charakterisiert werden. Aufgrund der chemischen und magnetischen Äquivalenz der 1H -, ^{29}Si - und ^{13}C -Kerne des Hypersilylrestes resultierten daraus relativ linienarme NMR-Spektren. Die 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen mit den

4. Zusammenfassung und Ausblick

sterisch anspruchsvolleren Sit-Resten (**18**, **20**, **22**, **24**) zeigten aufgrund der vorhandenen Diastereotopie hingegen stets je zwei Sätze von Signalen für die Dimethylsilyl- und die Bis(trimethylsilyl)gruppen.

Die Resonanzen der Cyclopentadienylliganden konnten meist relativ leicht identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum geben sich die Cp-Ringe der monosubstituierten Iodstannane durch Signale im Bereich von 4 bis 4.5 ppm zu erkennen, meist im erwarteten Intensitätsverhältnis von 5 : 2 : 2 oder aber, wegen partieller Überlagerung der Signale, in einem Verhältnis von 7 : 2. Gegenüber den monosubstituierten Stannanen zeigten die Bisstannane aufgrund der beiden äquivalenten Cyclopentadienylringe im ^1H -NMR-Spektrum jeweils nur zwei Signale, die gegenüber den monosubstituierten Stannanen mit 4.65 ppm bis 5.29 ppm tieffeldverschoben sind. Demnach führt die höhere Anzahl an Silylresten zu einer größeren Entschirmung des Systems, was ebenso in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet werden konnte. Das zentrale Siliciumatom der Stannane und der Bisstannane zeigte im ^{29}Si -NMR-Spektrum charakteristische Hochfeldverschiebungen der Resonanzen von -89.0 ppm bis -97.7 ppm. Zweidimensionale ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektren erleichterten die Zuordnung der Resonanzen, insbesondere im Falle der Sit-Gruppen. Zudem ist es gelungen alle ^{119}Sn -NMR-Signale der Verbindungen zu detektieren. Hierbei zeigen die hypersilylsubstituierten Verbindungen eine Resonanz des Zinnatoms bei -53.8 ppm (**17**) und -51.7 ppm (**19**), während die Resonanzen der Sit-substituierten Verbindungen ins Tieffeld verschoben sind. Verbindung **18** zeigt eine Resonanz des Zinnkernes bei -41.8 ppm und Verbindung **20** zeigt eine Resonanz bei -38.6 ppm. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte auch erstmals die ^{119}Sn -Resonanz des Bis(hypersilyl)zinns (**8**) bestimmt werden. Das Stannyl **8** zeigt dabei, im Vergleich zu den Verbindungen **17**, **19**, **18** und **20**, in THF- d_8 eine starke Tieffeldverschiebung der Zinnresonanz bei 1437.6 ppm.

Die Synthese der silyl- und ferrocenylsubstituierten Lithiumstannanide **21** und **22** erfolgte über die Umsetzung von Monolithiumferrocen (**15**) mit dem Stannyl **8** bzw. dem sterisch anspruchsvolleren Stannyl **9** (Abbildung 4.8). Die Darstellung kann zwar ebenfalls in *n*-Pentan erfolgen, doch können die Ausbeuten durch Reduktion in Diethylether deutlich verbessert werden. So konnten **22** und **21** in Ausbeuten von bis zu 74 bzw. 81 % erhalten und nach Zugabe von [12]Krone-4 in kristalliner Form isoliert werden. Die auskristallisierten Verbindungen können bei einer Kühlung von -60°C problemlos gelagert werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

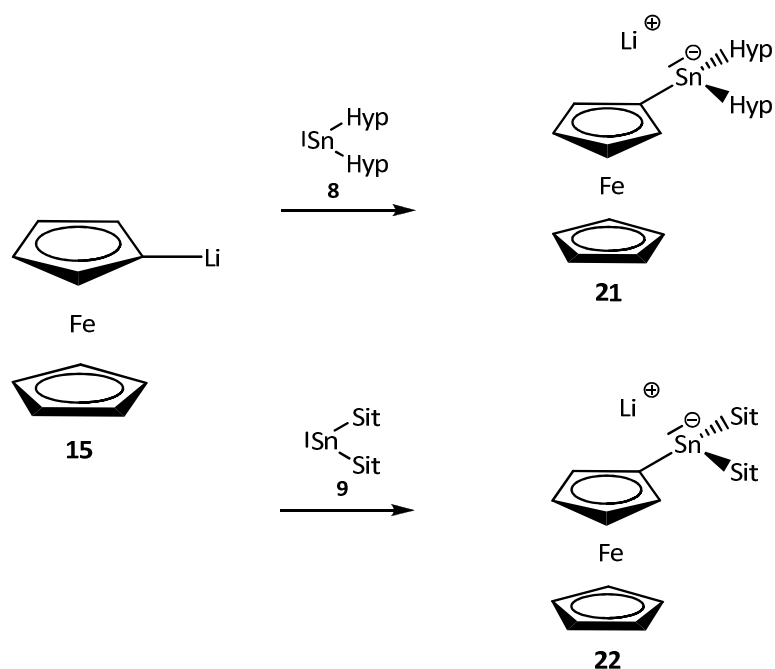


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Synthese von silyl- und ferrocenylsubstituierten Lithiumstannaniden.

Die eindeutige Charakterisierung der Additionsprodukte erfolgte mittels röntgenkristallographischer Methoden und NMR-Spektroskopie. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Lithiumstannanide in Kohlenwasserstoffen beschränkte sich die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen auf das Lösungsmittel THF- d_8 . Dabei zeigte die ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **22** mit dem Sit-Rest aufgrund der vorhandenen Diastereotopie abermals je zwei Sätze von Signalen für chemisch äquivalente Silylgruppen. Die Signale der Cyclopentadienylliganden treten im ^1H -NMR-Spektrum zum Teil überlagert auf (Intensitätsverhältnis 7 : 2). Zudem zeigen die Resonanzen der Cp-Ringe verglichen mit den Iodstannanen im Bereich von 3.88 ppm bis 4.24 ppm eine Verschiebung der Resonanzen ins Hochfeld. Auffällig ist ebenfalls die im Vergleich zu den Stannanen starke Hochfeldverschiebung der Signale der zentralen Siliciumatome im ^{29}Si -NMR-Spektrum, die mit einer erhöhten Elektronendichte am Siliciumkern einhergeht. Die zentralen Siliciumkerne treten bei Resonanzen von -144.7 ppm (**21**) und -147.7 ppm (**22**) auf. Übereinstimmend zeigen die Resonanzen der Zinnatome gegenüber den entsprechenden Signalen der Stannane ebenfalls eine Verschiebung ins Hochfeld. Des Weiteren kann beim Vergleich der Stannanide mit Hyp- und Sit-Resten ein ähnlicher Trend

4. Zusammenfassung und Ausblick

beobachtet werden, wie bereits bei den Stannanen besprochen wurde. Der Zinnkern des hypersilylsubstituierten Lithiumstannanides **21** zeigt eine Resonanz bei -216.3 ppm im Vergleich zu einer ins Tieffeld verschobenen Resonanz von -83.4 ppm bei dem Sit-substituierten Lithiumstannanid **22**.

In nachfolgender Abbildung sind die Kristallstrukturen der Lithiumstannanide **21** und **22** dargestellt (Abbildung 4.9).

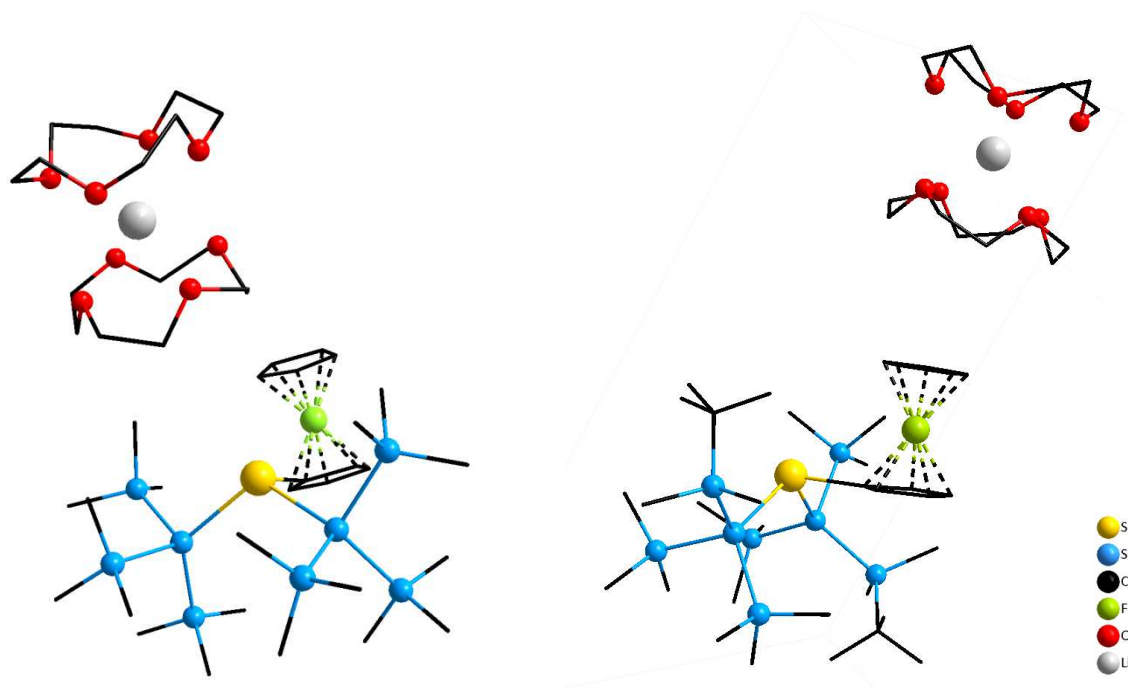


Abbildung 4.9: Kristallstruktur von **21** (links) und **22** (rechts).

Abschließend wurde die Darstellung der ferrocenyl- und silylsubstituierten Zinn(III)-radikale erprobt. Leider konnte auf keinem der zuvor genannten Wege der Zugang zu Zinn(III)-radikalen nachgewiesen werden. Insbesondere der ESR-spektroskopische Nachweis der Verbindungen bereitete große Probleme. Weder bei Raumtemperatur, noch unter Kühlung bis zu einer Temperatur von -150°C konnten Signale, die eindeutig für Zinn(III)-radikale sprechen würden, ermittelt werden. Auch eine Variation der Probengefäße (ESR-Röhrchen, NMR-Röhrchen), Probenkonzentrationen, Lösungsmittel, Reaktionsdauer und der Ansatzgrößen (Reaktionen im NMR-Maßstab) führten zu keiner Änderung.

Beim Versuch der Komproportionierung des Iodstannans **17** mit dem Lithiumstannanid **21** (Abbildung 4.10) konnte zwar die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, die für die Erzeugung von Lithiumiodid sprechen könnte, doch zeigte die NMR-spektroskopische

4. Zusammenfassung und Ausblick

Charakterisierung, neben nicht eindeutig identifizierten Signalen, lediglich nicht umgesetztes Iodstannan **17** sowie Hypersilyliodid.

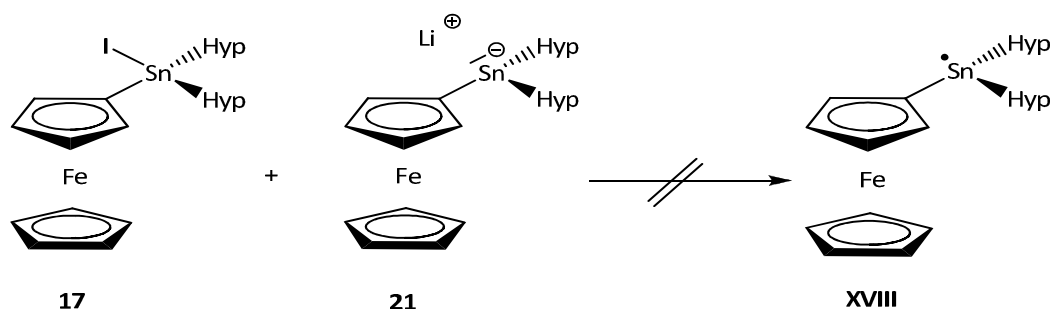


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung zur Komproportionierung von **17** mit **21**.

Das Lithiumstannanid **21** konnte nicht mehr detektiert werden; dagegen wurde eine neue Verbindung aufgrund der typischen $J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten ausfindig gemacht. Dabei handelt es sich um das ferrocenyl- und silylsubstituierte Stannan **27**, welches statt eines Iodatoms ein Proton trägt (Abbildung 4.11).

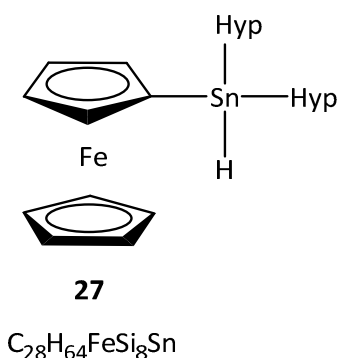


Abbildung 4.11: Molekülstruktur von Verbindung **27**.

Die Umsetzung des Lithiumstannanids **21** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**7**) (siehe Abbildung 4.1) zeigte abermals die Bildung des Stannans **27**. Es konnte jedoch keine Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, was gegen die Oxidation des Lithiumstannanids zum Zinn(III)-radikal spricht. Eventuell muss ein stärkeres Oxidationsmittel in Erwägung gezogen werden.

Des Weiteren konnte trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen keine Reduktion des Iodstannans **17** mit Decamethylcobaltocen sicher nachgewiesen werden. Die Umsetzung

4. Zusammenfassung und Ausblick

im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan zeigte lediglich einen sehr feinen hellgelben Niederschlag, der auf entstandenes schwerlösliches Decamethylcobaltoceniumsalz schließen lassen könnte. Da die Anwesenheit der erwarteten Stannylradikale über die ESR-spektroskopischen Messungen nicht bestätigt werden konnte, lässt sich die Ein-Elektronen-Reduktion des Stannans lediglich vermuten. Da weder der NMR- noch ESR-Spektren eindeutige Rückschlüsse auf die Produkte zulassen, wäre eine Isolierung geeigneter Kristalle für die Charakterisierung der gebildeten Verbindungen sehr hilfreich.

In zukünftigen Arbeiten ist die Synthese weiterer ferrocenylhaltiger Zinnverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten geplant, um mögliche unterschiedliche Reaktivitäten und Löslichkeiten aufzuzeigen und Tendenzen in NMR-Spektren zu festigen. Eine Alternative zu den bisher verwendeten Silylsubstituenten stellt der Triisopropylsilylrest dar. Dieser Silylrest zeigt eine noch größere räumliche Anforderung, als die bereits verwendeten Trimethylsilyl- und *tert*-Butyldimethylsilylsubstituenten. Zur Einführung des Triisopropylsilylrestes wurde (Triisopropylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium synthetisiert, aber aus Zeitgründen noch nicht weiter umgesetzt. Die Synthese von ferrocenyl- und triisopropylsilylsubstituierten Iodstannanen (Abbildung 4.12) bzw. Lithiumstannaniden dürfte keine größeren Schwierigkeiten mit sich bringen und die Verbindungen demzufolge nach den bisherigen Synthesevorschriften zugänglich sein. Der raumerfüllende (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Rest sollte, aufgrund seines stärkeren positiven induktiven Effektes, in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen bewirken und so eindeutig charakterisierbar sein.

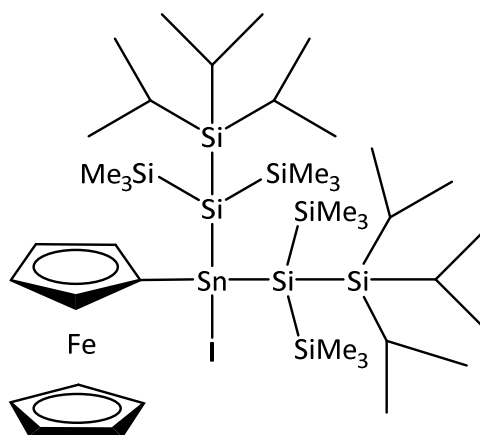


Abbildung 4.12: Molekülstruktur eines ferrocenyl- und Bis[(Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl]-substituierten Iodstannans.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Auch die Variation der Halogenatome in den Monohalogenstannanen könnte bei der Synthese der Radikale hilfreich sein. Je höher die Elektronegativität des Halogenatoms, desto niedriger ist die Elektronendichte am Zinnatom und dem quartären Kohlenstoffatom des Ferrocens. Durch Variation der Halogenatome müssten demnach in den entsprechenden NMR-Spektren Verschiebungen der Resonanzen ins Tieffeld beobachtbar sein. Die Verwendung von entsprechenden Chlorstannanen könnte bspw. die Triebkraft der Reaktion der Komproportionierung erhöhen und die Bildung der Lithiumsalze fördern (hier Lithiumchlorid). Da die Bildungsenthalpie von Lithiumchlorid mit -408.5 kJ/mol deutlich höher ist als diejenige von Lithiumiodid ($\Delta H = -270.08$ kJ/mol) könnte die Darstellung von Zinn(III)-radikalen möglicherweise besser gelingen.

Zukünftige Arbeiten könnten ebenfalls auf dem Gebiet der Plumbane und Plumbanide fortgesetzt werden. Bereits unternommene Versuche Plumbylen **11** mit Ferrocenyliodid **13** umzusetzen, lieferten den Hinweis auf einen gänzlich anderen Reaktionsverlauf als bei entsprechenden zinnhaltigen Verbindungen (Abbildung 4.13). Die NMR-spektroskopische Charakterisierung zeigte große Mengen an Hypersilyliodid und einer weiteren Verbindung, bei der es sich vermutlich um das Plumbylen **25** handelt. Folglich könnte eine Zersetzung des gebildeten Plumbans **23** stattgefunden haben. Diese Tatsache lässt sich wiederum mit der geringeren Stabilität der Plumbane im Vergleich zu den Stannanen erklären. Der hohe Anteil an Hypersilyliodid stimmt mit dieser Überlegung überein und ist eine Folge der schwächeren Pb-Si-Bindung gegenüber der Sn-Si-Bindung.

4. Zusammenfassung und Ausblick

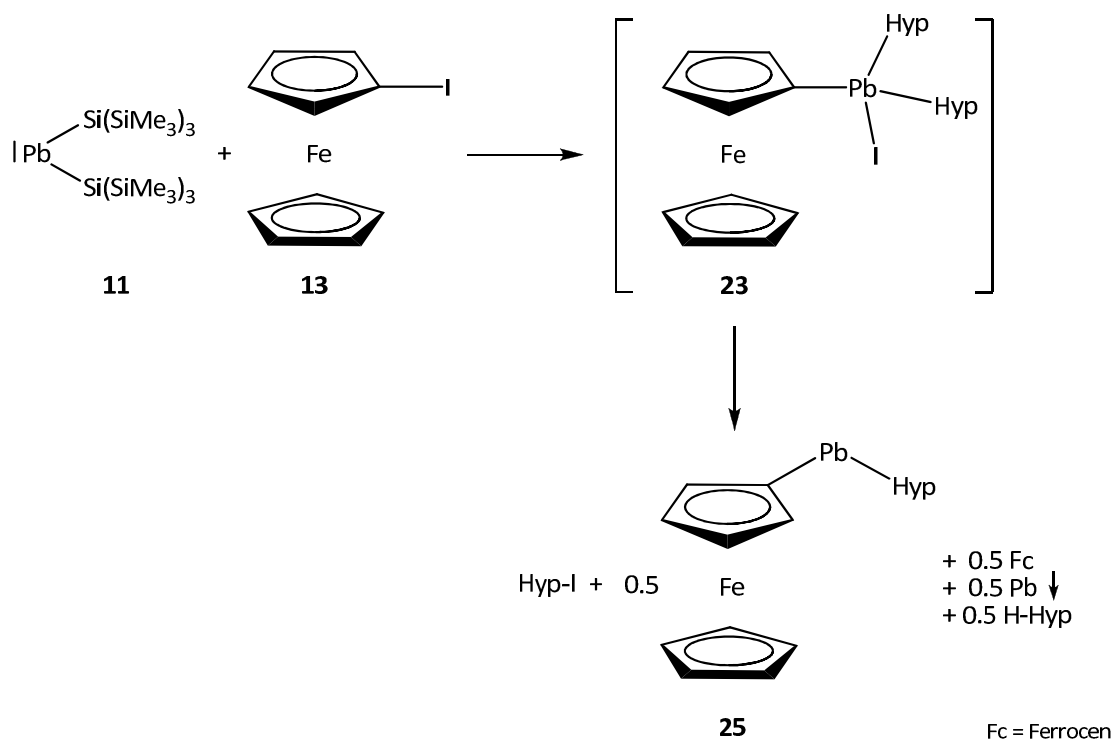


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Umsetzung von Monoiodferrocen mit Bis(hypersilyl)blei.

In naher Zukunft kann an diesen Punkt angeknüpft und ebenfalls die äquimolare Umsetzung von Bis(hypersilyl)blei (**11**) mit Monolithiumferrocen (**15**) erprobt werden.

In weiteren Arbeiten kann die Synthese von Dilithiumferrocen erprobt werden. Gelingt die Synthese eines TMEDA-freien Dilithiumferrocens könnte anschließend die Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Distananniden erfolgen. Eine anschließende Oxidation könnte entsprechende Bisradikale hervorrufen.

Ein Schwerpunkt weiterer Arbeiten sollte aber vor allem auf Untersuchungen der Reduktion von Halogenstannanen und der Komproportionierung von Monohalogenstannanen mit Lithiumstannaniden liegen und deren Produkte ermitteln. Es muss geklärt werden, weshalb keine Signale im ESR-Spektrum detektierbar sind und die Detektoreinstellung in Anwesenheit von Lithiumstannaniden vielfach nicht möglich ist. Im Hinblick auf die erschwerte Löslichkeit der Lithiumstannanide in Diethylether könnten polare Lösungsmittel niedrigere Starttemperaturen ermöglichen und so möglicherweise bessere Ergebnisse erzielt werden. Gelingt die Reduktion der Monohalogenstannane und deren Nachweis, so sollte die Darstellung der entsprechenden Bisradikale über die Reduktion von Bishalogenstannanen mit Decamethylcobaltocen ebenfalls realisierbar sein.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend lässt sich im Rahmen dieser Arbeit sagen, dass die Synthese zinnhaltiger mono- und disubstituierter Ferrocenderivate erfolgreich umgesetzt werden konnte. Die Synthese ferrocenylsubstituierter Iodstannane konnte hierbei mit unterschiedlichen Silylsubstituenten realisiert werden, ebenso wie die Synthese ferrocenylhaltiger Bisstannane mit verschiedenen Silylresten. Dabei musste stets auf eine kontrollierte Reaktionsführung geachtet werden und eine stetige Temperaturkontrolle vorherrschen. Änderungen der Temperatur und der Reaktionszeiten bei der Darstellung der Stannylene zeigten deutliche Auswirkungen auf die Ausbeute und Reinheit der Verbindungen. Die Synthese der meisten Verbindungen wurden bei tiefen Temperaturen von etwa -70°C bis -60°C begonnen und nach kontrollierter Erhöhung der Temperatur abgeschlossen. Die Syntheserouten konnten so optimiert werden und die Reinheit einiger Verbindungen mittels säulenchromatographischer Methoden gesteigert werden. Zudem ist die Darstellung von ferrocenylsubstituierten Lithiumstannaniden mit unterschiedlicher räumlicher Anforderung gelungen. Dabei ließen sich gute Ausbeuten erzielen. Die schlechte Löslichkeit der Produkte ließ zwar eine etwas leichtere Handhabung und Isolierung des Produktes zu, gleichzeitig erschwerte sie jedoch die Charakterisierung der Produkte. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich, eine Isolierung stabiler zinnhaltiger Radikale zu erzielen. Weder die Route über die Reduktion von Monohalogenstannanen noch über die Oxidation von Stannaniden konnte zur Darstellung der Radikale erfolgreich genutzt werden. Die Synthese der notwendigen ferrocenyl- und silylsubstituierten Stannane und Stannanide konnte jedoch in entscheidenden Schritten vorangetrieben werden und bietet eine wichtige Grundlage für die Synthese und Isolierung stabiler Zinn(III)-radikale. So bleibt der Weg zu stabilen ferrocenyl- und silylhaltigen Zinn(III)-radikalen weiterhin eine Herausforderung, die es zu meistern gilt.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik und Geräte:

Die meisten Reaktionsdurchführungen bzw. synthetisierten Verbindungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Durchführungen unter Standard-Schlenkbedingungen und unter Inertgasatmosphäre (Argon 4.8 Spektra, Reinheit: 99.998 Vol.-%, Westfalen AG) in absolutierten, destillierten Lösungsmitteln ausgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Reaktionsbeginn mindestens 24 h lang im Trockenschrank bei 120 °C ausgeheizt und anschließend im dynamischen Hochvakuum mindestens drei Mal sekuriert. Da vor allem zinn- und bleihaltige Verbindungen unter Lichteinfluss schneller zersetzt werden, werden diese Verbindungen und deren Synthesen so weit wie möglich unter Lichtausschluss gehandhabt und gelagert. Ausnahmen, in denen unter Normalbedingungen gearbeitet wurde, erfolgten bei der Aufarbeitung von Mono- und Diiodferrocen.

Einige Proben wurden in einer Glovebox (hermetisch und gasdicht abgeschlossener Arbeitsraum) der Firma M.Braun präpariert, die mit Stickstoff 4.8 (Reinheit: 99.998 Vol.-%, Westfalen AG) bestückt war.

Lösungsmittel und Reagenzien:

Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden über den kommerziellen Chemikalienhandel bezogen. Die Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, THF und Toluol wurden der Lösungsmittel-Trocknungsanlage der Firma M.Braun (MB SPS-800) entnommen.

Deuteriertes Benzol und deuteriertes THF wurden drei Tage lang über Kalium unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, destilliert und anschließend über ausgeheiztem Molekularsieb (Porengröße 4 Å) bei +4 °C bzw. Raumtemperatur gelagert. TMEDA wurde 12 h lang über Natrium zum Sieden erhitzt, destilliert und ebenfalls über ausgeheiztem Molekularsieb der Porengröße 4 Å bei -30 °C gelagert. *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Lithiumaluminiumhydrid circa 6 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, destilliert und bei

5. Experimenteller Teil

–60 °C aufbewahrt. Falls notwendig wurde für Lösungsmittel zur Befreiung von Sauerstoff die Freeze-Pump-Thaw Methode angewandt.

NMR-Spektroskopie:

Die kernspinresonanzspektroskopische Charakterisierung der Verbindungen erfolgte an dem Spektrometer DRX 400 der Firma Bruker Biospin mithilfe der Fourier-Transform-Methode. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 25 °C gemessen. Die meisten Luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen vermessen. Zu Beginn dieser Arbeit wurden viele Lösungen unter leichter Kühlung abgeschmolzen. Im Laufe der Zeit wurde beim Abschmelzen ein leichtes Vakuum angelegt, um die Verunreinigungen zu minimieren. Einige Verbindungen wurden in der Glovebox präpariert und in einem herkömmlichen NMR-Röhrchen, welches mit Parafilm abgedichtet wurde, gemessen. Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren beziehen sich auf die interne Standardsubstanz Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.00$ ppm).^[96] TMS dient bei den ^{29}Si -Messungen zugleich als externer Bezugsstandard, während bei den ^{119}Sn -Messungen Tetramethylzinn genutzt wird. Bei den ^1H - und ^{13}C -Messungen wird als externe Referenzverbindung zum einen Hexadeuterobenzol (C_6D_6 , ^1H : δ (ppm) = 7.16 (singulett); ^{13}C : δ (ppm) = 128.06 (triplett)) und zum anderen Tetrahydrofuran- d_8 (THF- d_8 , ^1H : δ (ppm) = 1.73 und 3.58; ^{13}C : δ (ppm) = 25.37 und 67.57) verwendet. Positive Werte für die chemischen Verschiebungen δ bedeuten eine Verschiebung des Signals ins Tieffeld. Die ^1H -breitbandentkoppelten NMR-Messungen werden mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet und die Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{xy}}$ ($n = 1, 2, 3, 4$; XY = NMR-aktives Isotop) werden in Hertz (Hz) angegeben, wobei bei unbekannten Kopplungen die Indizes ausgelassen werden. Eine eindeutige Zuordnung von Resonanzsignalen wird ebenfalls über zweidimensionale Korrelations-Experimente realisiert.

Die Beschreibung der Multiplizität von Resonanzsignalen wird im Folgenden über die Abkürzungen „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplet, „pst“ für pseudo-Triplett (Dublett eines nicht aufgelösten Dubletts), „q“ für Quartett und „br“ für breites Signal erreicht. Für höhere bzw. nicht eindeutige Signalmultiplizitäten wird „m“ für Multiplet verwendet.

5. Experimenteller Teil

Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte über die Software MestReNova (Mestrelab Research S. L. 2015, Version 10.0.2-15465).

Kristallstrukturanalyse:

Die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Kristalle wurden zur Kristallstrukturanalyse aus der Argonatmosphäre in kalten Perfluoropolyalkylether der Viskosität 7cStokes (Firma ABCR) gegeben, der mittels einer Tieftemperatureinheit X-Temp 2^[97] bei –10 °C bis –70 °C unter Verwendung eines Stickstoffstromes gekühlt wurde. Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel (Temperaturen über 0 °C notwendig) wurde Parathon-N mit der Viskosität 637 cStokes der Firma Hampton Research verwendet. Ein geeigneter Einkristall wurde unter dem Mikroskop in eine Nylonschleife überführt und anschließend an einem Dreikreisdiffraktometer Bruker SMART CCD mit APEX II Detektor und einer Tieftemperatureinheit (–100 °C) gemessen. Als Messstrahlung wurde eine Mo-K_α-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ verwendet. Nachdem die Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt wurden, wurden die Kristallstrukturen mit direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F_0^2 gelöst. Die Durchführung erfolgte mit dem Programmpaket SHELXTL (Bruker AXS, 1998, Version 5.1).^[98]

Die in den Tabellen angegebenen Gütefaktoren lassen sich wie folgt berechnen:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_0^2)^2}}$$

mit $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$ und $P = \frac{1}{3} \cdot \max(0, F_0^2) + \frac{2}{3} \cdot F_c^2$

a und b wurden verfeinert.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{N_0 - N_p}}$$

GOF bedeutet Goodness-Of-Fit und zeigt mit N_0 die Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe und mit N_p die Anzahl der verfeinerten Parameter.

5. Experimenteller Teil

Die R1- und wR2-Werte werden jeweils für alle Reflexe und für die Reflexe, die dem Kriterium $F_0 > 2\sigma(F_0)$ genügen, angegeben. Die Verfeinerung der Auslenkungsparameter erfolgte den schweren Atomen anisotrop und bei den Wasserstoffatomen isotrop. Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp(-2 \cdot \pi \cdot [U^{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U^{23} \cdot k \cdot b^* \cdot c^*]).$$

Der angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren, sowie die Si- und C- gebundenen Wasserstoffatome konnten aus Platzgründen nicht realisiert werden.

Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte zuletzt mit dem Programm Diamond (Version 3.2k) der Firma Crystal Impact GbR.

ESR-Spektroskopie:

Die CW-ESR Messungen wurden an einem Miniscope MS 300 Spektrometer der Magnettech GmbH durchgeführt. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung (X-Band) betrug etwa 9.4 GHz und wurde von einem 5340A Frequenz-Zähler der Firma Hewlett Packard erzeugt. Die Messungen wurden zum einen bei Temperaturen von 298.15 K durchgeführt und erfolgten in einer gewöhnlichen Kunststoffhalterung. Zum anderen erfolgten Tieftemperaturmessungen unter Stickstoffkühlung mit Hilfe eines Kühlfingers bei einer Temperatur von etwa 77 K. Dabei wurden etwa 100 μ L einer Probe unter Schutzgas in eine Quarzkapillare mit einem Außendurchmesser von 3 mm gefüllt und mit Critoseal® und Parafilm verschlossen, bzw. 1.2 mL der Probe in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Die Gefäße wurden dabei 10.4 cm, gemessen an der Teflonhalterung, in das ESR-Spektrometer eingeführt. THF, Diethylether und *n*-Pentan wurden dabei als Lösungsmittel verwendet. Die Messungen wurden über das Programm Miniscope 6.51 betrieben. Der eingebaute Manganstandard (Mn^{2+} in ZnS: $g = 2.118, 2.066, 2.027, 1.986, 1.946, \text{ and } 1.906$) diente zur späteren g -Wert Korrektur. Die Messdaten konnten mit Hilfe der Skripte „get_Miniscope.m“ und adjust_B_field.m“ von Heinze eingelesen werden. Die Auswertung und Simulation der ESR-Spektren erfolgte mit dem Programmpaket Easy Spin (ETH Zurich, Version 5.0.15) für MATLAB (Version R2015a, 8.5.0.197613).^[99]

5. Experimenteller Teil

Säulen- und Größenausschlusschromatographie:

Die säulenchromatographische Aufreinigung von Ferrocenderivaten erfolgte an neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II (Aktivitätsstufe I nach Brockmann, neutral, 70-230 μm , der Firma Merck, mit 3 % Wasser deaktiviert) in Petrolether als mobile Phase (3.5 cm x 30 cm, PE 40-60 $^{\circ}\text{C}$).

Des Weiteren wurden Halogenstannane über eine Größenausschlusschromatographie unter Inertgasbedingungen aufgereinigt. Als stationäre Phase kamen Bio-Beads der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. (Bio-BeadsTM S-X12 Support) zum Einsatz. Die Porengröße betrug 200-400; die Quervernetzung des Divinylbenzols betrug 12 %. Als mobile Phase wurde Toluol verwendet. Die Bio-Beads wurden über Nacht im Lösungsmittel Toluol quellen gelassen, vor jeder chromatographischen Aufreinigung mit dem Lösungsmittel von Verunreinigungen befreit und nach jeder säulenchromatographischen Aufreinigung mit dem Lösungsmittel regeneriert. Es wurde eine Glassäule mit 3.5 cm x 30 cm verwendet.

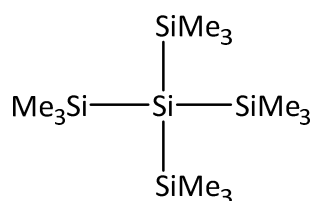
Aufgrund der Farbigkeit der ferrocenhaltigen Substanzen mussten keine Anfärbereagenzien zum Einsatz kommen. Somit war eine rein optische Trennung der Substanzen möglich.

Cyclovoltammetrie:

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer Argon gefüllten Glovebox auf einem SP-50 Analysator der Firma BioLogic durchgeführt. Eine Platinelektrode diente als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine 0.01 M Ag/AgCl-Elektrode diente als Referenzelektrode. Die cyclovoltammetrischen Experimente wurden bei 100 bis 400 mV s^{-1} ausgeführt, die square-wave-voltammetrischen Experimente bei 100 mV s^{-1} . Die Messungen erfolgten mit 0.001 M der Probensubstanz und mit einem Zusatz an 0.1 M [ⁿBu₄N][PF₆] als Leitsalz in THF. Für die Referenzierung wurde Ferrocen bzw. Decamethylferrocen zur Probe zugegeben.

5.2 Darstellung der Vorstufen

5.2.1 Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1)



[320.84]

 $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Si}_5$
Ansatz:

Lithium	9.0 eq	6.77 mol	47.0 g
Trimethylchlorsilan	4.0 eq	3.00 mol	384 mL
Trichlorsilan	1.0 eq	0.75 mol	76.0 mL
THF			310 mL
<i>n</i> -Pentan			500 mL
Toluol			120 mL

Durchführung:

In einem 2L Dreihalskolben werden 47.0 g (6.77 mol) Lithium in 190 mL THF suspendiert und auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dieser Kolben wird anschließend mit einem 1L-Tropftrichter und einem Rückflusskühler bestückt. 384 mL (3.00 mol) Trimethylchlorsilan und 76.0 mL (0.75 mol) Trichlorsilan werden mit 120 mL THF versetzt und in den Tropftrichter gegeben. Diese Lösung wird innerhalb von 3.5 h zur Lithium-Suspension getropft, dabei wird die Temperatur stets bei circa $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Gleichzeitig schwärzt sich das elementare Lithium und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wird 1 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel über eine Etherbrücke destillativ entfernt. Der braune Rückstand

5. Experimenteller Teil

wird je vier Mal mit Pentan aufgeschlämmt und in vier Portionen über einen G4-Schutzgasfilter mit Celite filtriert. Nachfolgend wird der Rückstand je zwei Mal mit Toluol gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wird eingeeengt und die dickflüssige Lösung in einen Sublimationskolben überführt. Anfangs wird das Lösungsmittel komplett entfernt. Dann wird entstandenes Tris(trimethylsilyl)silan bei ca. 60 °C Ölbadtemperatur destilliert und zuletzt wird das gelbe Filtrat im Hochvakuum bei 106 °C und $5.5 \cdot 10^{-2}$ sublimiert. Anschließend wird das Produkt **1** über Nacht im dynamischen Hochvakuum getrocknet, um Reste an Tris(trimethylsilyl)silan zu entfernen. Es wird ein luftstabiler farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute: 80.8 g (0.252 mol, 34 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.27 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2.9 (12C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $^1J_{\text{C-Si}} = 44.8$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -135.5 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $^1J_{\text{Si-Si}} = 52.2$ Hz); -9.7 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $^1J_{\text{Si-Si}} = 51.8$ Hz, $^1J_{\text{Si-C}} = 44.7$ Hz).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.24 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.8$ Hz).

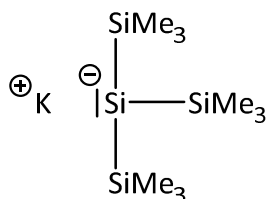
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 3.2 (12C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -138.5 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$); -12.5 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$).

Schmelzpunkt: 319-321 °C.^[56]

5. Experimenteller Teil

5.2.2 Kaliumhypersilanid (2)



[286.75]

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{KSi}_4$

Ansatz:

Tetrakis (1)	92.44 mmol	29.66 g
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	92.50 mmol	10.37 g
THF		200 mL
<i>n</i> -Pentan		100 mL

Durchführung:

29.66 g (92.44 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**) werden in 200 mL THF gelöst und zu 10.37 g (92.50 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort hellgelb und wird mit der Zeit intensiver gelb. Es wird 1 Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel über eine Etherbrücke bei vermindertem Druck destillativ entfernt. Zur vollständigen Verdrängung des THF wird in wenig *n*-Pentan aufgeschlämmt und das Lösungsmittel erneut im dynamischen Hochvakuum entfernt. Im Anschluss wird abermals wenig kaltes *n*-Pentan zugegeben, die Suspension 5 min lang stark gerührt und der Feststoff absetzen gelassen. Die überstehende Lösung wird abgehoben und die Lösungsmittelreste unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Waschvorgang wird weitere zwei Male wiederholt. Der Feststoff wird daraufhin drei Tage lang unter starkem Rühren im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Es wird ein beiger feinkristalliner, pyrophorer Feststoff **2** erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute: 19.63 g (68.46 mmol, 74 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.57 (s, 27H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 117.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 7.4 (9C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 39.1$ Hz).

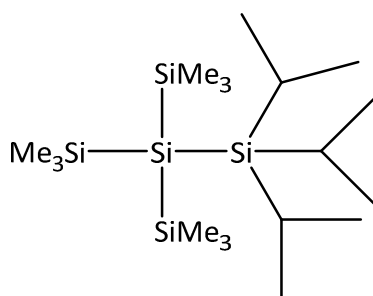
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -186.6 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -5.3 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.05 (s, 27H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 117.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 7.5 (9C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -197.1 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -7.6 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

5.2.3 (Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (3)



[405.00]

$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Si}_5$

Ansatz:

KHyp (2)	1.0 eq	42.2 mmol	12.10 g
TIPSCI	1.02 eq	43.1 mmol	9.15 mL
Toluol			390 mL
H_2SO_4 2M			80 mL
ges. NaHCO_3 -Lösung			70 mL

5. Experimenteller Teil

Durchführung:

Triisopropylchlorsilan (9.15 mL; 43.1 mmol) wird in 100 mL Toluol gelöst und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 12.10 g (42.2 mmol) Kaliumhypersilanid (**2**) werden mit 90 mL Toluol versetzt und die dunkelgelb-orange Lösung in einen Tropftrichter überführt. Die Kaliumhypersilanid-Lösung wird zum Triisopropylchlorsilan getropft, wobei sich die gelb-grüne Reaktionslösung leicht erwärmt, sich mit der Zeit gelb färbt und trübt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und etwa weitere 17 h lang bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend werden 80 mL zwei molare Schwefelsäure zugegeben. Dabei entfärbt sich die gelbe Suspension. Es wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 50 mL Toluol gewaschen. Die vereinten organischen Phasen (gelblich und leicht trüb) werden darauf mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 mL Toluol nachgewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend werden die Lösungsmittelreste im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der farblose bis leicht gelbliche kristalline Feststoff **3** wird bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Ausbeute: 11.33 g (27.98 mmol; 66 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.35 (s, 27H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.7\text{ Hz}$);
1.21 (d, 18H, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$); 1.30 (m, 3H, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$).

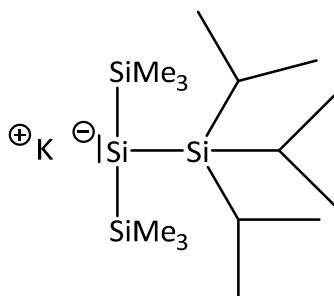
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 4.4 (9C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 44.6\text{ Hz}$);
15.0 (3C, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 45.8\text{ Hz}$); 20.5 (6C, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -135.8 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{Si-Si}} = 46.8\text{ Hz}$, $^2J_{\text{Si-C}} = 28.3\text{ Hz}$);
 -9.6 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 44.6\text{ Hz}$); 14.2 (1Si, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$).

Schmelzpunkt: $315\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[58]

5. Experimenteller Teil

5.2.4 (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (4)



[370.91]

C₁₅H₃₉KSi₄

Ansatz:

Si(SiMe ₃) ₃ Si(CHMe ₂) ₃ (3)	1.00 eq	28.0 mmol	11.33 g
KO ^t Bu	1.05 eq	29.4 mmol	3.29 g
THF			180 mL
<i>n</i> -Pentan			110 mL

Durchführung:

Kalium-*tert*-butanolat (3.29 g, 29.4 mmol) wird in 40 mL THF vorgelegt. (Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan wird in 140 mL THF suspendiert und in den Reaktionskolben gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort gelb. Es wird vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung stetig dunkler wird. Anschließend wird THF destillativ entfernt und der Feststoff über Nacht getrocknet. Es bleibt ein bräunlicher, fest bis flüssiger Rückstand zurück. Dieser wird mit 50 mL *n*-Pentan aufgeschlämmt, 15 min gerührt bis alles gelöst ist und das Lösungsmittel anschließend wieder eingengt. Das Rohprodukt wird erneut in 30 mL *n*-Pentan aufgeschlämmt und die überstehende Lösung abgehoben. Die Reste an *n*-Pentan werden anschließend im dynamischen Hochvakuum entfernt und der Waschvorgang ein weiteres Mal wiederholt. Es wird mehrere Tage und Nächte getrocknet bis ein beiger Feststoff **4** zurückbleibt.

Ausbeute: 7.45 g (20.0 mmol, 72 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

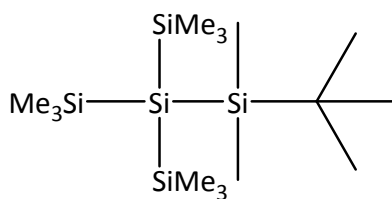
Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.58 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^1J_{\text{H-C}} = 118.2$ Hz);
1.45 (s, 21H, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$, Signale überlagert).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
8.5 (6C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 15.8 (3C, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$); 21.8 (6C, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -193.5 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$);
 -6.6 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^1J_{\text{Si-C}} = 39.3$ Hz); 21.4 (1Si, $-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$).

5.2.5 (*tert*-Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (5)



[362.92]

$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{Si}_5$

Ansatz:

KHyp (2)	1.0 eq	26.4 mmol	7.57 g
TBDMSCl	1.0 eq	26.4 mmol	3.98 g
Toluol			285 mL
H_2SO_4 2M			100 mL
ges. NaHCO_3 -Lösung			50 mL

Durchführung:

Kaliumhypersilanid (2) (7.57 g, 26.4 mmol) wird mit 55 mL kaltem Toluol versetzt. Anschließend wird die dunkelgelbe-braune Suspension in einen Tropftrichter überführt und

5. Experimenteller Teil

zu einer farblosen Lösung von 3.98 g (26.4 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in 30 mL kaltem Toluol ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Die Suspension wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 17 h lang rühren gelassen, wobei die Reaktionslösung heller wird. Anschließend werden 100 mL 2 molare Schwefelsäure zugegeben und eine Stunde lang stark gerührt, gleichzeitig entfärbt sich die gelbe Suspension. Die trübe wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 50 mL Toluol gewaschen. Die vereinten organischen Phasen (gelblich und leicht getrübt) werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 mL Toluol nachgewaschen und die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Lösungsmittelreste werden im dynamischen Hochvakuum entfernt und der farblose bis leicht gelbe, klebrige Feststoff **5** bei Raumtemperatur gelagert.

Ausbeute: 8.54 g (32.5 mmol, 89 % d. Th.).

Analytik:

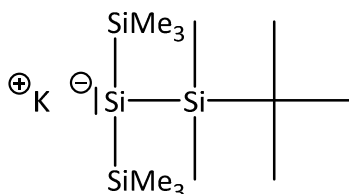
^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.23 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.32 (s, 27H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);
1.00 (s, 9H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$, $^1J_{\text{H-C}} = 125.0\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -0.6 (2C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 3.7 (9C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);
 18.9 (1C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.4 (3C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -136.8 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -9.8 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);
 4.9 (1Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

5. Experimenteller Teil

5.2.6 (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium (6)



[328.83]

C₁₂H₃₃KSi₄

Ansatz:

Si(SiMe ₃) ₃ SiMe ₂ ^t Bu (5)	1.00 eq	32.5 mmol	8.54 g
KO ^t Bu	1.05 eq	34.1 mmol	3.83 g
THF			100 mL
<i>n</i> -Pentan			200 mL

Durchführung:

3.83 g (34.1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat werden in 20 mL THF gelöst. (*tert*-Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (**5**) (8.54 g, 32.5 mmol) wird in 80 mL THF gelöst und zur Kalium-*tert*-butanolat-Lösung gegeben. Die gelbbraune Lösung wird vier Tage lang stark gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel eingeeengt, der Rückstand in 40 mL *n*-Pentan aufgeschlämmt und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen und der Feststoff unter starkem Rühren für 5 h im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Dann wird der Feststoff erneut in 40 mL *n*-Pentan aufgeschlämmt und dieses Mal die überstehende Lösung abpipettiert. Der Feststoff wird getrocknet und fein zerstoßen. Dieser Waschvorgang wird drei weitere Male wiederholt und das Produkt zuletzt vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein leicht beigebrauner Feststoff der Verbindung **6** zurück, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute: 8.73 g (26.5 mmol, 82% d. Th.).

5. Experimenteller Teil

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm):

0.58 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.60 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 1.26 (s, 9H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

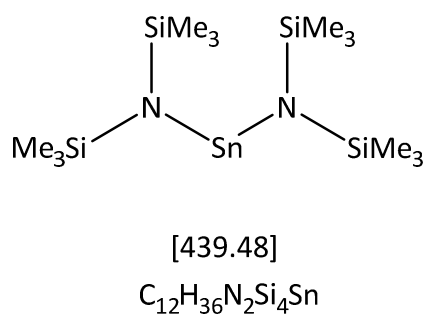
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm):

2.0 (2C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 8.0 (6C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 19.0 (1C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 29.2 (3C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm):

−191.8 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); −5.2 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 10.0 (1Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

5.2.7 Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7)



Ansatz:

LHMDS	2.0 eq	0.158 mol	26.26 g
SnCl ₂	1.0 eq	0.079 mol	14.90 g
Et ₂ O			210 mL

Durchführung:

180 mL Diethylether werden in einem Kolben vorgelegt und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (26.6 g, 0.175 mmol) wird nach und nach zum Diethylether gegeben, so dass eine gelbe Suspension entsteht. Anschließend wird wasserfreies Zinn(II)-chlorid (14.90 g, 0.079 mmol) schubweise unter Argongegenstrom zur Suspension zugegeben, wobei die Farbe allmählich von gelb zu orange wechselt. Das Reaktionsgemisch

5. Experimenteller Teil

wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und darauf über eine G4-Schutzgasfilter filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit 30 mL Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel im Anschluss unter vermindertem Druck eingengt. Danach wird das Rohprodukt im dynamischen Hochvakuum ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar) und einer Ölbadtemperatur von 90 °C bis 100 °C destilliert. Das Produkt wird als leuchtend orange Lösung erhalten und wird unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt **7** kann ebenfalls als Feststoff bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gelagert werden, indem es mit flüssigem Stickstoff in den festen Aggregatzustand überführt wird.

Ausbeute: 32.0 g (0.0728 mol, 92 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm):

0.29 (s, 36H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 117.9$ Hz, $^2J_{\text{H-Si}} = 19.8$ Hz, $^4J_{\text{H-Sn}} = 6.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 5.8 (12C, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 54.9$ Hz, $^3J_{\text{C-Sn}} = 23.7$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -1.8 (4Si, $-\text{SiMe}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 55.1$ Hz, $^2J_{\text{Si-Sn}} = 15.1$ Hz).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 0.22 (s, 36H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 117.9$ Hz).

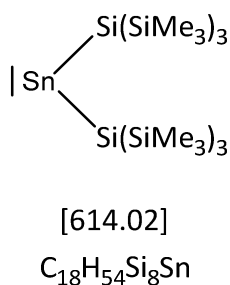
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 6.2 (12C, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 54.9$ Hz, $^3J_{\text{C-Sn}} = 23.0$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -2.2 (4Si, $-\text{SiMe}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 54.9$ Hz, $^2J_{\text{Si-Sn}} = 17.6$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 584.5 (1Sn).

5. Experimenteller Teil

5.2.8 Bis(hypersilyl)zinn (8)



Ansatz:

KHyp (2)	1.92 eq	19.84 mmol	5.69 g
Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (7)	1.0 eq	10.29 mmol	4.52 g
<i>n</i> -Pentan			120 mL

Durchführung:

Basenfreies Kaliumhypersilanid (**2**) (5.69 g, 18.55 mmol) wird in 40 mL *n*-Pentan suspendiert und auf –80 °C gekühlt. 4.52 g der Verbindung **7** werden in 80 mL *n*-Pentan gelöst, auf etwa –25 °C gekühlt und im Argon-Gegenstrom zur Suspension zugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung etwas unter leichter Rauchentwicklung. Das dunkelgrün-türkisfarbene Reaktionsgemisch wird 1 ½ h lang zwischen –55 °C und –45 °C und 1 h lang zwischen –45 °C und –35 °C kräftig gerührt. Anschließend wird die Suspension kurzzeitig auf –30 °C erwärmen gelassen. Kurz vor der Abtrennung von KHMDs über einen G4-Schutzgasfilter wird die Suspension auf –35 °C gekühlt und der Vorratskolben auf –40 °C vorgekühlt. Anschließend wird die schwarz-violette Lösung unter Kühlung (< –30 °C) auf 30 mL eingengt. Der Ansatz wird über Nacht bei –60 °C gelagert, wobei dunkelvioletter glitzernder Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird bei sehr starker Kühlung abgehoben und der Rückstand 2-4 h lang im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Das schwarzviolette Produkt **8** wird bei –80 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 3.34 g (5.45 mmol, 53 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.43 (s, 54H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 4.9 (18C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ nicht sichtbar); -2.1 (6Si, $-\text{SiMe}_3$).

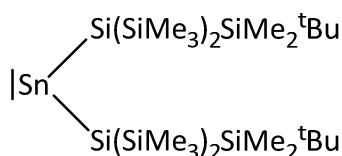
^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.30 (s, 54H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 5.0 (18C, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 43.6$ Hz, $^3J_{\text{C-Sn}} = 22.8$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -98.7 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 8.0 (6Si, $-\text{SiMe}_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 1437.6 (1Sn).

5.2.9 Bis[bis(trimethylsilyl)(dimethyl-*tert*-butylsilyl)silyl]-stannylen (9)



[698.18]

$\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{Si}_8\text{Sn}$

Ansatz:

KSit (6)	2.0 eq	12.89 mmol	4.24 g
$\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (7)	1.0 eq	6.45 mmol	2.83 g
<i>n</i> -Pentan			120 mL

Durchführung:

4.24 g der Verbindung 6 (12,89 mmol) werden mit 80 mL kaltem *n*-Pentan versetzt und die Suspension auf -80 °C gekühlt. Eine Lösung aus Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7) in

5. Experimenteller Teil

40 mL kaltem *n*-Pentan wird in einem Rutsch zur Suspension gegeben, wobei sich das Gemisch schlagartig dunkelblau-grün färbt. Die Reaktionslösung wird 1 h lang bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ stark gerührt, dann wird 1 h lang zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 h lang zwischen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dabei fällt ein grauer Niederschlag an KHMDS aus und die Lösung erscheint tiefdunkelblau. Die Lösung wird über einen G4-Schutzgasfilter vom unlöslichen Rückstand getrennt und das Filtrat bei circa $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 15 mL konzentriert, wobei ein dunkelbaugrüner Feststoff ausfällt. Über Nacht wird das Gemisch bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei große rechteckige dunkelgrünblaue Kristalle aus der Lösung auskristallisieren. In der Folge wird die überstehende Lösung unter Kühlung von dem Produkt abgetrennt und der Feststoff im dynamischen Hochvakuum unter Kühlung getrocknet. Die abgehobene Lösung wird ebenfalls eingengt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, so dass abermals Produkt ausfällt. Dieser Feststoff wird erneut von der Lösung abgetrennt, getrocknet und das Produkt **9** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Ausbeute: 3.6 g (5.16 mmol, 80 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
0.42 (s, 12H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.51 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.66 (s, 18H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

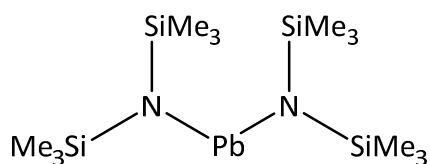
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.85 (4C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 5.34 (12C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$);
18.68 (2C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 26.75 (6C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -45.4 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); -3.0 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$);
16.2 (2Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

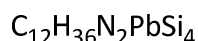
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:(149.28 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1854 (br, 1Sn).^[12]

5. Experimenteller Teil

5.2.10 Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (10)



[527.97]



Ansatz:

LHMDS	2.0 eq	0.130 mol	21.75 g
PbCl ₂	1.0 eq	0.065 mol	18.09 g
Et ₂ O			110 mL

Durchführung:

Es wird analog zur Synthese von Verbindung **7** verfahren. 110 mL Diethylether werden in einem Kolben vorgelegt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 21.75 g Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (0.130 mmol) werden nach und nach zum Diethylether gegeben, so dass eine gelbe Suspension entsteht. Wasserfreies Blei(II)-chlorid (18.09 g, 0.065 mmol) wird nach und nach unter Argongegenstrom zur Suspension gegeben, wobei die Farbe allmählich von gelb nach orange wechselt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über einen G4-Schutzgasfilter filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit 30 mL Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt im dynamischen Hochvakuum ($2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar) und einer Ölbadtemperatur von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ destilliert. Das flüssige Produkt **10** wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff als gelbfarbener Feststoff erhalten und unter Kühlung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Ausbeute: 31.9 g (0.0728 mol, 93 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

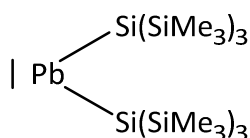
Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.24 (s, 36H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 116.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 5.63 (12C, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 54.5$ Hz, $^3J_{\text{C-Pb}} = 23.7$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -4.67 (4Si, $-\text{SiMe}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 54.5$ Hz).

5.2.11 Bis(hypersilyl)blei (11)



[702.50]

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{PbSi}_8$

Ansatz:

KHyp (2)	1.95 eq	34.84 mmol	9.99 g
Pb[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (10)	1.0 eq	17.86 mmol	9.43 g
<i>n</i> -Pentan			220 mL

Durchführung:

9.99 g (34.84 mmol) Kaliumhypersilanid (**2**) werden in 120 mL *n*-Pentan suspendiert und auf -70 °C gekühlt. 9.43 g (17.86 mmol) Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (**10**) werden in 100 mL kaltem *n*-Pentan gelöst und anschließend in einem Zug zur Suspension gegeben. Unter starkem Rühren färbt sich die Lösung jeansblau und wird mit der Zeit dunkelblau. Es wird eine Stunde lang zwischen -60 °C und -50 °C gerührt, dann eine halbe Stunde lang zwischen -50 °C und -40 °C und 45 min zwischen -45 °C und -35 °C gerührt. Die Suspension wird kurz auf -30 °C erwärmen gelassen, dann auf -39 °C gekühlt und direkt über einen G4-Schutzgasfilter filtriert. Das gebildete KHMDS setzt sich dabei als grauer Feststoff im Filter ab. Das dunkelblau-schwarze Filtrat wird in einem vorgekühlten Kolben aufgefangen und

5. Experimenteller Teil

anschließend bei einer Temperatur zwischen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf etwa 30 mL eingengt. Dabei kristallisiert ein dunkelblauschwarzer glitzernder Feststoff aus. Dieser wird über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Im Anschluss wird die überstehende Lösung abgehoben und der Feststoff bei etwa $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 h lang im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Das stark pyrophore Produkt **11** wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Ausbeute: 9.07 g (12.91 mmol, 72 % d. Th.).

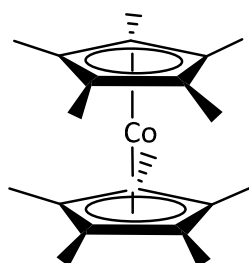
Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.55 (s, 54H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 119.67\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 8.84 (18C, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 44.59\text{ Hz}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ nicht sichtbar); 10.08 (6Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

5.2.12 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) (**12**)



[329.83]

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Co}$

Ansatz:

Natrium	6.98 mmol	0.16 g
Quecksilber	114.16 mmol	22.9 g
$[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Co}]\text{PF}_6$	6.32 mmol	3.00 g
THF		50 mL

5. Experimenteller Teil

Durchführung:

0.16 g (6.98 mmol) elementares Natrium werden zu 22.9 g Quecksilber gegeben und bilden in einer stark exothermen Reaktion 0.64 %iges Natrium-Amalgam. Daraufhin werden 3.00 g (6.32 mmol) Decamethylcobaltocinium(III)-Hexafluorophosphat in 50 mL THF aufgeschlämmt und zur Natrium-Amalgam-Legierung gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst grün, dann blau und nach 22 h Reaktionszeit dunkelbraun. Anschließend wird die überstehende Lösung abgehoben und das Lösungsmittel eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Ölbadtemperatur von 160 °C sublimiert. Es wird ein dunkelbrauner Feststoff **12** erhalten, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

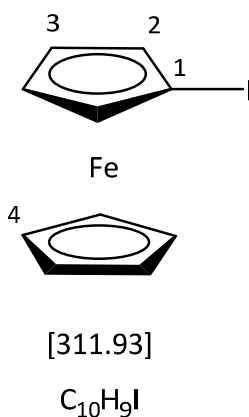
Ausbeute: 1.87 g (5.67 mmol, 89 % d. Th.).

Analytik:

Das Produkt **12** stellt eine paramagnetische Substanz dar, die leider nicht NMR-spektroskopisch vermessen werden kann.

5.3 Darstellung von substituierten Ferrocenen

5.3.1 Monoiodferrocen (13)



5. Experimenteller Teil

Ansatz:

Ferrocen	1.0 eq.	80.1 mmol	14.9 g
KO ^t Bu	0.1 eq.	8.11 mmol	0.91 g
<i>t</i> -BuLi; 1.9 M in <i>n</i> -Pentan	2.1 eq.	171 mmol	90 mL
Iod	2.0 eq.	160 mmol	40.6 g
THF _{abs}			500 mL
dest. Wasser			100 mL
ges. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung			400 mL
Et ₂ O			400 mL
ges. NaCl-Lösung			100 mL
MgSO ₄			4.0 g
5 %ige Ascorbinsäure-Lösung			100 mL
Alox 1			500 g

Durchführung:

Es werden 14.9 g (80.1 mmol) Ferrocen abgewogen und im Argon-Gegenstrom in einen 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter gegeben. 0.91 g (8.11 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat in 500 mL THF werden zum Ferrocen zugefügt. Die orangefarbene Lösung wird kräftig gerührt und auf –85 °C gekühlt. 90 mL (171 mmol) einer 1.9 molaren *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan werden in den Tropftrichter kanüliert und innerhalb von 40 min zur Reaktionslösung getropft. Die dunkelbraune Suspension wird eine Stunde lang bei –90 °C stark gerührt. Anschließend werden 40.6 g (160 mmol) elementares Iod zur Reaktionssuspension gegeben. Nach etwa 3 min färbt sich die Suspension tiefviolett und das Kühlbad erwärmt sich auf –50 °C. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Danach wird mit 100 mL Wasser gequencht und über Nacht gerührt. Alle darauffolgenden Schritte können nun an Luft gehandhabt werden. Das Lösungsmittelgemisch wird unter vermindertem Druck entfernt, dabei bleibt ein schwarzer Rückstand in einer dunkelorange wässrigen Lösung zurück. 300 mL einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung werden zum Reaktionsgemisch gegeben und über Nacht bei

5. Experimenteller Teil

Raumtemperatur gerührt. Es wird viermal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, wobei sich die organische Phase orange und die wässrige Phase braungrau färbt. Die vereinten organischen Phasen werden zunächst mit 100 mL einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit einer 5%igen-Ascorbinsäurelösung gegengewaschen. Nachdem zweimal mit je 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung ausgeschüttelt wurde, wird die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein dunkelbraunoranges glänzendes, zähes Öl zurück. Das Rohprodukt wird mit Hilfe eines Ultraschallbades in wenig Chloroform gelöst und anschließend säulenchromatographisch an Aluminiumoxid durch Eluieren mit Petrolether aufgereinigt (Alox 2; Brockmann II; 3.5 cm x 30 cm, PE 40-60 °C). Es wird ein luftstabiles, dunkelorange bis braunes Öl des Produktes **13** erhalten, welches bei Raumtemperatur gelagert wird und mit der Zeit in sehr langen, feinen orangegelben Nadeln auskristallisiert.

Ausbeute: 19.8 g (63.5 mmol; 79 % d. Th.).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 3.75 (pst, 2H, Cp-H^3 , $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz); 3.95 (s, 5H, Cp-H^4); 4.22 (pst, 2H, Cp-H^2 , $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 40.1 (1C, Cp-C^1); 69.1 (2C, Cp-C^3 , $^1J_{\text{C-C}} = 44.4$ Hz); 71.3 (5C, Cp-C^4); 74.8 (2C, Cp-C^2 , $^1J_{\text{C-C}} = 46.5$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 4.16 (s, 5H, Cp-H^4 + 2H, Cp-H^3 , $^1J_{\text{H-C}} = 176.5$ Hz, $J = 48.9$ Hz); 4.40 (pst, 2H, Cp-H^2 , $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 69.7 (2C, Cp-C^3); 71.8 (5C, Cp-C^4); 75.4 (2C, Cp-C^2).

5. Experimenteller Teil

5.3.2 1,1'-Diiodferrocen (14)



Fe



[437.81]

$C_{10}H_8FeI_2$

Ansatz:

Ferrocen	1.0 eq.	113.6 mmol	21.14 g
TMEDA	2.2 eq.	251.4 mmol	37.7 mL
<i>n</i> -BuLi; 2.5 M in Hexan	2.2 eq.	250 mmol	100 mL
Iod	2.2 eq.	246.3 mmol	62.51 g
Et ₂ O _{abs.}			450 mL
dest. Wasser			820 mL
MgSO ₄			10.0 g
<i>n</i> -Hexan _{abs.}			100 mL
<i>n</i> -Hexan			150 mL
FeCl ₃ · 6 H ₂ O 0.5 M			840 mL

Durchführung:

21.14 g (113.6 mmol) Ferrocen, 100 mL *n*-Hexan und 37.7 mL (251.4 mmol) frisch destilliertes TMEDA werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt. Die orange Suspension wird auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 100 mL (250 mmol) *n*-Butyllithium unter starkem Rühren innerhalb von 10 min dazu getropft. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Daraufgehend wird die leuchtend orange Suspension auf –78 °C gekühlt. Der Tropftrichter

5. Experimenteller Teil

wird mit 62.51 g (246.3 mmol) Iod in 400 mL Diethylether befüllt und die Lösung innerhalb von 20 min zum Reaktionsgemisch getropft. Anschließend wird die Suspension innerhalb von 1 ½ h auf 0 °C erwärmen gelassen und mit 100 mL Wasser gequenchet. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird weitere 15 min lang gerührt und im Anschluss daran jeweils drei Mal mit je 200 mL Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, in einen G4-Schutzgasfilter über Celite filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt **14a** wird in einer Ausbeute von 70 % (34.61 g, 79.1 mmol) als dunkelbraun-rotes Öl erhalten.

10.23 g (23.37 mmol) des Rohproduktes **14a** werden in 100 mL *n*-Hexan aufgenommen und 14 Mal mit je 60 mL einer wässrigen 0.5 M Eisen(III)-chlorid-Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase fünf Mal mit je 30 mL Wasser nachgewaschen bis diese farblos ist, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein zähes dunkelbraunes, luftstabiles Öl **14** erhalten, das bei Raumtemperatur gelagert wird und nach einiger Zeit zu einem kleinen Anteil in feinen tiefdunkelbraunen Nadeln auskristallisiert.

Ausbeute: 34.61 g (79.1 mmol, 70 % d. Th.) des Rohproduktes **14a**.

4.35 g (9.94 mmol, 43 % d. Th., bezogen auf 10.23 g **14a**) an Diiodferrocen **14**.

Analytik:

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 3.74 (pst, 4H, Cp-H³, ³J_{H-H} = 3.6 Hz);
4.12 (pst, 4H, Cp-H², ³J_{H-H} = 3.6 Hz, ¹J_{H-C} = 182.4 Hz).

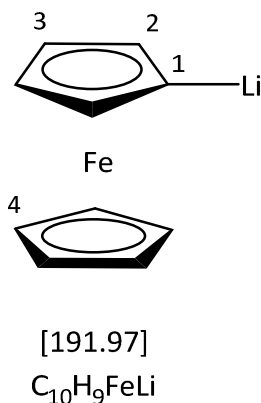
¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 40.7 (2C, Cp-C¹); 72.4 (4C, Cp-C³); 77.9 (4C, Cp-C²).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 4.19 (pst, 4H, Cp-H³, ³J_{H-H} = 3.5 Hz, ¹J_{H-C} = 180.7 Hz);
4.36 (pst, 4H, Cp-H², ³J_{H-H} = 3.5 Hz, ¹J_{H-C} = 180.7 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-d₈), δ (ppm):
40.7 (2C, Cp-C¹); 73.1 (4C, Cp-C³, ¹J_{C-C} = 38.8 Hz); 78.5 (4C, Cp-C², ¹J_{C-C} = 45.9 Hz).

5. Experimenteller Teil

5.3.3 Monolithiumferrocen (15)



Ansatz:

Fcl (13)	1.0 eq	10.48 mmol	3.27 g
<i>n</i> -BuLi in Hexan 1.6 M	1.03 eq	10.72 mmol	6.7 mL
<i>n</i> -Pentan			70 mL

Durchführung:

Monoiodferrocen (**13**) (3.27 g, 10.48 mmol) wird mit Hilfe eines Ultraschallbades in 25 mL *n*-Pentan gelöst und auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 6.7 mL (10.72 mmol) kaltes *n*-BuLi ($2\text{ }^{\circ}\text{C}$) langsam zur Iodferrocen-Lösung pipettiert, wobei Monolithiumferrocen direkt als helloranger Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird 15 min lang erwärmt bis Raumtemperatur erreicht wird. Anschließend wird die Suspension über einen G4-Schutzgasfilter filtriert. Anschließend wird der Feststoff drei Mal mit je 15 mL kaltem Pentan ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen bis die Waschlösung nur noch leicht gelb ist. Der hellgelbe Feststoff **15** wird im dynamischen Hochvakuum getrocknet und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Ausbeute: 1.77 g (9.22 mmol, 88 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm):

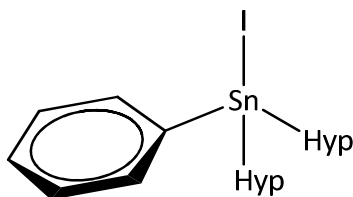
3.69 (s, 2H, Cp- H^3); 3.77 (s, 5H, Cp- H^4); 3.99 (s, 2H, Cp- H^2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 66.6 (4C, Cp- C^4); 69.9 (2C, Cp- C^2); 80.5 (2C, Cp- C^3); 96.0 (1C, Cp- C^1).^[83]

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (MHz, THF- d_8), δ (ppm): 1.89.^[83]

5.4 Darstellung von phenyl- bzw. ferrocenyl- und silylsubstituierten Monoiodstannanen

5.4.1 $\text{ISn(Hyp)}_2\text{Ph}$ (**16**)



[818.03]

$\text{C}_{24}\text{H}_{59}\text{ISi}_8\text{Sn}$

Ansatz:

SnHyp_2 (8)	1.0 eq	2.72 mmol	1.67 g
Ph-I	1.0 eq	2.72 mmol	0.30 mL
<i>n</i> -Pentan			14 mL

Durchführung:

Bis(hypersilyl)zinn (**8**) (1.67 g, 2.72 mmol) wird in 14 mL kaltem *n*-Pentan gelöst und auf -70°C gekühlt. Anschließend werden 0.3 mL (2.72 mmol) Iodbenzol zur Lösung von **8** getropft. Die graugrüne Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen,

5. Experimenteller Teil

wobei die Lösung zunehmend heller wird und ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird vom unlöslichen Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum auf 0.5 mL reduziert, wobei erneut ein feiner Niederschlag ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgehoben und der Feststoff wird bis zur Trockne eingeeengt, anschließend auf etwa 32 °C erwärmt und weitere 22 h lang getrocknet. Es bleibt ein leicht gelblicher Feststoff des Produktes **16** zurück, der bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute: 0.96 g (1.17 mmol, 43 % d. Th.).

Analytik:

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm):

0.35 (s, 54H, -Si(SiMe₃)₃); 7.04 (t, 1H, p-CH_{Ph}, ³J_{H-H} = 14.5 Hz); 7.16 (t, 2H, m-CH_{Ph}); 7.99 (d, 2H, o-CH_{Ph}, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, ³J_{H-119Sn} = 54.3 Hz, ³J_{H-117Sn} = 39.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm):

3.7 (18C, -Si(SiMe₃)₃, ²J_{C-Si} = 12.2 Hz); 128.6 (1C, p-CH_{Ph}); 128.7 (2C, m-CH_{Ph}); 137.2 (2C, o-CH_{Ph}, ²J_{C-Sn} = 50.0 Hz); 137.6 (1C, Sn-C).^[15]

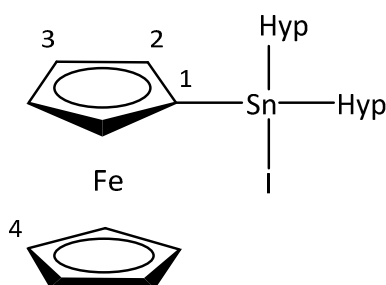
²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm):

-98.2 (2Si, -Si(SiMe₃)₃, ¹J_{Si-Si} = 48.4 Hz); -5.5 (6Si, -Si(SiMe₃)₃, ¹J_{Si-Si} = 48.4 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR: (149.28 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -85.0 (1Sn, Sn-Ph).^[86]

5. Experimenteller Teil

5.4.2 $\text{ISn(Hyp)}_2\text{Fc}$ (**17**)



[925.95]

$\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{FeI}_8\text{Si}_8\text{Sn}$

Ansatz:

SnHyp_2 (8)	1.0 eq	2.61 mmol	1.60 g
FcI (13)	1.0 eq	2.61 mmol	0.85 g
<i>n</i> -Pentan			12 mL

Durchführung:

Monoiodferrocen (**13**) (0.85 g, 2.61 mmol) wird in 5 mL *n*-Pentan gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 1.60 g (2.61 mmol) Bis(hypersilyl)zinn (**8**) werden mit 6.5 mL kaltem *n*-Pentan versetzt, auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit Hilfe eines Ultraschallbades gelöst. **13** wird zur Lösung von **8** gegeben und die dunkelbraunviolette Reaktionslösung bei starkem Rühren auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen lassen. Bei dieser Temperatur wird eine weitere Stunde lang gerührt. Anschließend wird die dunkelorange Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Das Lösungsmittel wird auf 5 mL eingengt, wobei sich ein hellgelber kristalliner Niederschlag absetzt, der über einen G4-Schutzgasfilter abfiltriert wird. Daraufhin wird das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein leuchtend oranges Öl (**17**) erhalten, dass bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wird. Das Produkt **17** kristallisiert in *n*-Pentan in langen gelben Nadeln aus.

Ausbeute: 1.04 g (1.12 mmol, 43 % d. Th.).

5. Experimenteller Teil

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.46 (s, 54H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{H-C}} = 122.2$ Hz);
4.22 (pst, 2H, Cp-H^3 , $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz); 4.45 (s, 2H, $\text{Cp-H}^2 + 5\text{H Cp-H}^4$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 4.5 (18C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^2J_{\text{C-Si}} = 12.9$ Hz); 69.7 (2C, Cp-C^3);
69.8 (5C, Cp-C^4); 78.2 (2C, Cp-C^2 , $^1J_{\text{C-C}} = 58.5$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -96.1 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{Si-}^{119}\text{Sn}} = 98.8$ Hz,
 $^1J_{\text{Si-}^{117}\text{Sn}} = 95.1$ Hz; $^1J_{\text{Si-Si}} = 49.2$ Hz); -5.9 (6Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{Si-Si}} = 45.4$ Hz, $J = 9.0$ Hz).

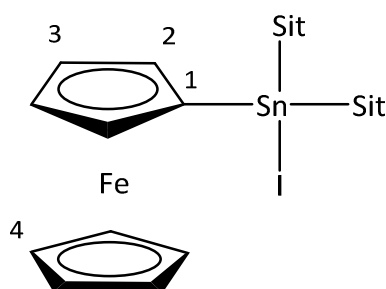
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -53.7 (1Sn, Sn-Cp).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.40 (s, 54H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$);
4.32 (s, 5 H, Cp-H^4); 4.35 (s, 2H, $\text{Cp-H}^2 + \text{s, 2H, Cp-H}^3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 4.7 (18C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 31.8$ Hz); 70.0 (5C, Cp-C^4);
70.2 (2C, Cp-C^3); 78.8 (2C, Cp-C^2 , $^1J_{\text{C-C}} = 58.5$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -97.7 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -7.7 (6Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

5.4.3 $\text{ISn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (18)



[1010.11]
 $\text{C}_{34}\text{H}_{75}\text{FeI}\text{Si}_8\text{Sn}$

5. Experimenteller Teil

Ansatz:

SnSit ₂ (9)	1.0 eq	1.33 mmol	926 mg
Fcl (13)	1.0 eq	1.33 mmol	414 mg
<i>n</i> -Pentan			19 mL

Durchführung:

926 mg (1.33 mmol) der Verbindung **9** werden in 9 mL *n*-Pentan suspendiert und bei –70 °C mit 414 mg (1.33 mmol) der Verbindung **13** in 10 mL kaltem *n*-Pentan versetzt. Das dunkelbraun bis schwarze Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren auf –35 °C erwärmen gelassen, wobei sich die Lösung braunorange färbt. Die Lösung wird 3 h lang zwischen –35 °C und –45 °C und weitere 2 h bei –20 °C bis –30 °C gerührt. Anschließend wird die rotorange Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wird im dynamischen Hochvakuum entfernt und das leuchtend orange, sehr zähflüssige Produkt **18** bei –30 °C gelagert.

Ausbeute: 1.11 g (1.1 mmol, 83 % d. Th.).

Analytik:

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.37 (s, 6H, -SiMe₂^tBu); 0.39 (s, 6H, -SiMe₂^tBu); 0.53 (s, 18H, -Si(SiMe₃)₂); 0.67 (s, 18H, -Si(SiMe₃)₂); 0.94 (s, 18H, -SiMe₂^tBu); 4.22 (s, 2H, Cp-H³); 4.47 (s, 5H, Cp-H⁴, ¹J_{C-H} = 165.4 Hz); 4.49 (s, 2H, Cp-H²).

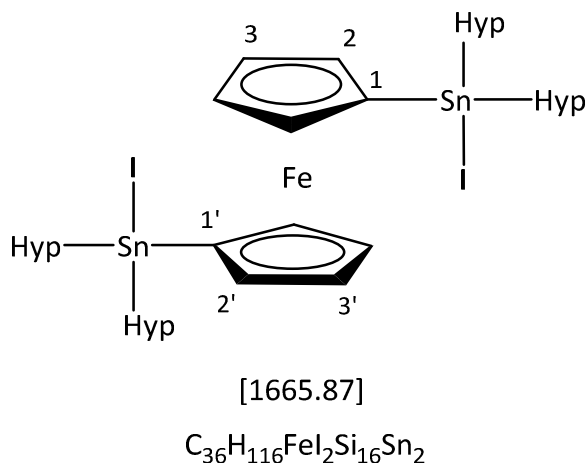
¹³C{¹H}NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1.4 (2C, -SiMe₂^tBu, ²J_{C-Si} = 14.0 Hz); 1.6 (2C, -SiMe₂^tBu, ²J_{C-Si} = 11.2 Hz); 5.6 (6C, -Si(SiMe₃)₂, ²J_{C-Si} = 12.3 Hz); 5.8 (6C, -Si(SiMe₃)₂, ²J_{C-Si} = 10.6 Hz); 19.7 (2C, -C(CH₃)₃); 28.9 (6C, -C(CH₃)₃); 69.3 (2C, Cp-C³, ³J_{C-Sn} = 34.4 Hz); 69.9 (5C, Cp-C⁴); 79.1 (2C, Cp-C²).

²⁹Si{¹H}NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): –89.7 (2Si, -Si(SiMe₃)₂, ¹J_{Si-119Sn} = 66.2 Hz, ¹J_{Si-117Sn} = 63.6 Hz; ²J_{Si-C} = 12.4 Hz); –6.2 (2Si, -Si(SiMe₃)₂); –4.3 (2Si, -Si(SiMe₃)₂); 8.5 (2Si, -SiMe₂^tBu; ²J_{Si-C} = 16.8 Hz, *J* = 5.2 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}NMR: (149.28 MHz, C₆D₆), δ (ppm): –41.8 (1Sn, Sn-Cp, ¹J_{Sn-Si} = 64.3 Hz).

5.5 Darstellung von 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocenen

5.5.1 $[\text{ISn}(\text{Hyp})_2]_2\text{Fc}$ (**19**)



Ansatz:

SnHyp_2 (8)	2.0 eq	1.69 mmol	1.04 g
FcI_2 (14)	1.0 eq	0.845 mmol	370 mg
<i>n</i> -Pentan			35 mL

Durchführung:

1.04 g (1.69 mmol) Bis(hypersilyl)zinn (**8**) werden in 15 mL *n*-Pentan suspendiert und auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 370 mg (0.845 mmol) Diiodferrocen **14** werden mit 20 mL kaltem *n*-Pentan versetzt und beide Substanzen miteinander vermengt. Die Lösung erwärmt sich dabei ein wenig und färbt sich dunkelbraun. Es wird 2 h lang zwischen $-43\text{ }^\circ\text{C}$ und $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei die Lösung mit der Zeit orangefarbener wird und Niederschlag ausfällt. Anschließend wird die Suspension eine Stunde lang zwischen $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und schließlich auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen lassen. Die dunkelbraun-rote Lösung wird auf 8 mL eingengt und der hellorange Niederschlag absetzen gelassen. Die überstehende Lösung wird abgehoben, der orange Feststoff **19** getrocknet und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der orangefarbene Feststoff **19** kristallisiert in Benzol in Form von Plättchen aus.

5. Experimenteller Teil

Ausbeute: 877 mg (0.526 mmol, 62 % d. Th.).

Analytik:

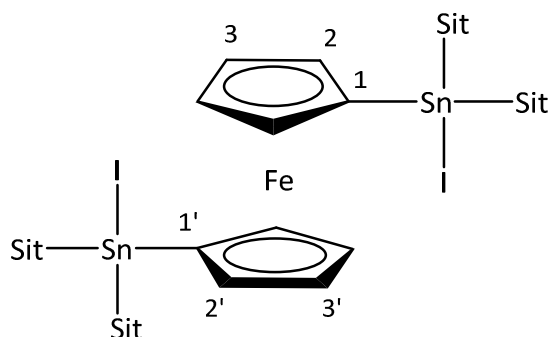
^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.48 (s, 108H, $-\text{CH}_3$, $^1J_{\text{C-H}} = 120.6$ Hz);
4.65 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{3,3'}$, $^1J_{\text{C-H}} = 174.5$ Hz); 5.23 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{2,2'}$, $^1J_{\text{C-H}} = 176.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
4.5 (36C, $-\text{CH}_3$, $^2J_{\text{C-Si}} = 11.85$ Hz); 73.0 (4C, $\text{Cp-}C^{3,3'}$); 78.7 (4C, $\text{Cp-}C^{2,2'}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -95.8 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{Si-Sn}} = 89.9$ Hz, $^2J_{\text{Si-C}} = 19.9$ Hz);
 -5.8 (12Si, $-\text{SiMe}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 50.5$ Hz, $^2J_{\text{Si-Sn}} = 31.2$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -51.7 (2Sn, Sn-Cp).

5.5.2 $[\text{ISn}(\text{Sit})_2]_2\text{Fc}$ (20)



[1834.19]

$\text{C}_{58}\text{H}_{140}\text{Fe}_2\text{Si}_{16}\text{Sn}_2$

Ansatz:

SnSit_2 (9)	1.95 eq	1.45 mmol	1.01 g
FcI_2 (14)	1.0 eq	0.745 mmol	317 mg
<i>n</i> -Pentan			35 mL

5. Experimenteller Teil

Durchführung:

1.01 g (1.45 mmol) des Stannylens **9** werden in 20 mL *n*-Pentan vorgelegt und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Diiodferrocen **14** (317 mg; 0.745 mmol) wird mit 15 mL kaltem *n*-Pentan versetzt und zur Lösung des Stannylens **9** gegeben. Die dunkelrot-braune Reaktionslösung erwärmt sich unter anderem ein wenig und wird $2\frac{1}{2}$ h lang zwischen $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ stark gerührt. Dabei setzt mit der Zeit vermehrt eine Trübung ein und die Lösung wird zunehmend heller (orangebraun). Die Suspension wird eine weitere Stunde lang zwischen $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird diese auf $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen gelassen. Die dunkelrotorange Lösung wird vom beigebraunen Feststoff abgehoben und dieser im Hochvakuum getrocknet. Die entnommene Lösung wird abermals eingeeengt, wobei erneut Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff wird erneut von der Lösung getrennt und getrocknet. Der schwerlösliche, beigebraune Feststoff **20** wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Ausbeute: 0.67 g (0.37 mmol, 49 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.39 (s, 12H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.41 (s, 12H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.55 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.73 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.97 (s, 36H, ^tBu); 4.68 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{3,3'}$); 5.29 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{2,2'}$, $^1J_{\text{H-C}} = 175.1\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.4 (4C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 1.6 (4C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 5.6 (12C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^2J_{\text{C-Si}} = 12.9\text{ Hz}$); 5.9 (12C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^2J_{\text{C-Si}} = 10.5\text{ Hz}$); 19.8 (4C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 28.9 (12C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 73.1 (4C, $\text{Cp-C}^{3,3'}$); 79.7 (4C, $\text{Cp-C}^{2,2'}$).

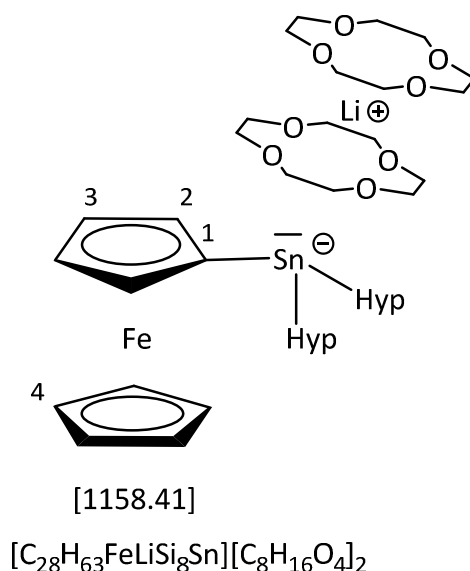
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -89.0 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^1J_{\text{Si-}^{119}\text{Sn}} = 64.1\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Si-}^{117}\text{Sn}} = 54.0\text{ Hz}$); -6.1 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); -4.1 (4Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 8.7 (4Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -38.6 (2Sn, Sn-Cp).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.30 (s, 24H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.46 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.61 (s, 36H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.91 (s, 36H, ^tBu); 4.40 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{3,3'}$); 4.86 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{2,2'}$).

5.6 Darstellung von ferrocenyl- und silylsubstituierten Lithiumstannaniden

5.6.1 $\text{LiSn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ (**21**)



Ansatz:

LiFc (15)	1.0 eq	1.01 mmol	194 mg
SnHyp ₂ (8)	1.0 eq	1.013 mmol	622 mg
[12]Krone-4	1.04 eq	1.05 mmol	0.17 mL
Et ₂ O			30-35 mL

Durchführung:

Monolithiumferrocen (**15**) (194 mg, 1.01 mmol) wird unter Lichtausschluss mit 13 mL kaltem Diethylether versetzt und die Suspension auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 0.17 mL [12]Krone-4 dazugetrofft, wobei ein flockiger, heller Niederschlag ausfällt. Anschließend werden 622 mg (1.013 mmol) des Stannylens **8** mit 20 mL kaltem Diethylether versetzt. Zu dieser schwarzviolett gefärbten Lösung wird darauf die Lithiumferrocen-Suspension gegeben, wobei sich die Reaktionslösung dunkelbraunrot färbt. Es wird eine Stunde lang bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen lassen. Währenddessen färbt sich die

5. Experimenteller Teil

Lösung zunehmend orangerot. Der Diethylether wird auf 3 mL konzentriert und die Lösung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das Produkt **21** kristallisiert in Form von rotorangen Kristallen aus.

Ausbeute: 0.948 g (0.818 mmol, 81 % d. Th.).

Analytik:

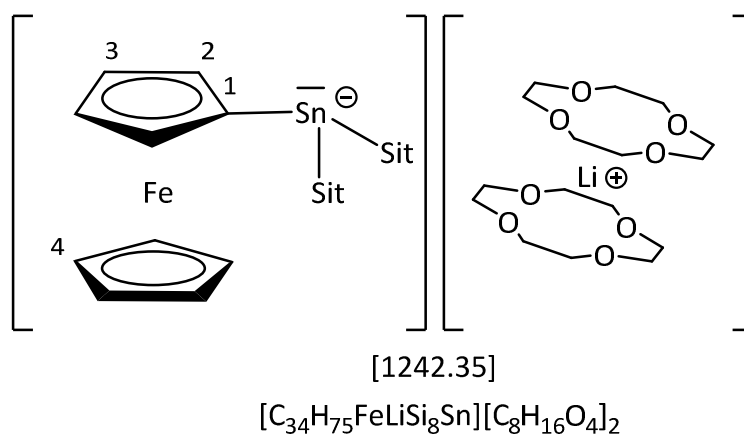
$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 0.22 (s, 54H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); 3.67 (s, 32H, $-\text{CH}_2$); 3.88 (s, 2H, $\text{Cp-}H^2 + 5H, \text{Cp-}H^4$); 4.18 (s, 2H, $\text{Cp-}H^3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 5.8 (18C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $^1J_{\text{C-Si}} = 40.4\text{ Hz}$); 69.1 (5C, Cp-C^4); 70.2 (2C, $\text{Cp-C}^2 + 16\text{C}, -\text{CH}_2$); 81.1 (2C, Cp-C^3); 82.2 (1C, Cp-C^1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (79.53 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -144.7 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -7.6 (6Si, $-\text{SiMe}_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (149.28 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -216.5 (1Sn, Sn-Cp).

5.6.2 $\text{LiSn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (**22**)



Ansatz:

LiFc (15)	1.0 eq	1.036 mmol	199 mg
SnSit ₂ (9)	1. eq	1.048 mmol	732 mg
[12]Krone-4	1.0 eq	1.036 mmol	0.17 mL
Et ₂ O			26 mL

5. Experimenteller Teil

Durchführung:

199 mg Monoithiumferrocen (**15**) (1.036 mmol) werden unter Lichtausschluss in 13 mL kalten Diethylether suspendiert. Anschließend werden 0.17 mL [12]Krone-4 zur Lithiumferrocen-Suspension getropft, wobei vermehrt farbloser Niederschlag ausfällt. 732 mg des Stannylens **9** werden mit 13 mL kaltem Diethylether versetzt und färben die Lösung dunkelbraun-schwarz. Im Anschluss werden beide Substanzen in der Kälte bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ miteinander vermengt. Die Reaktionslösung wird unter starkem Rühren 45 min lang zwischen $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Dabei färbt sich die Lösung rostbraun und es setzt eine Trübung ein. Unter langsamen Erwärmen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ trübt sich die Lösung vermehrt. Der Diethylether wird auf 18 mL konzentriert und die Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Das Produkt **22** kristallisiert in Form von leuchtend gelborangen, quaderförmigen Kristallen aus.

Ausbeute: 0.954 g (0.768 mmol, 74 % d. Th.).

Analytik:

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 0.17 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.19 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.22 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.37 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.91 (s, 18H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 3.68 (s, 32H, $-\text{CH}_2$); 3.89 (s, 2H, $\text{Cp-}H^2$ + 5H, $\text{Cp-}H^4$); 4.24 (s, 2H, $\text{Cp-}H^3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 1.88 (2C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 2.00 (2C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 6.48 (6C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 6.92 (6C, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 20.13 (2C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 29.88 (6C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 69.01 (5C, Cp-C^4); 69.79 (2C, Cp-C^2 + 16C, $-\text{CH}_2$); 81.66 (2C, Cp-C^3); 85.48 (1C, Cp-C^1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -147.1 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $^1J_{\text{Si-Si}} = 35.2\text{ Hz}$); -9.4 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); -9.3 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 3.4 (2Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (149.28 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -83.4 (1Sn, Sn-Cp).

6. Anhang

6.1 NMR-Spektren

6.1.1 Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7)

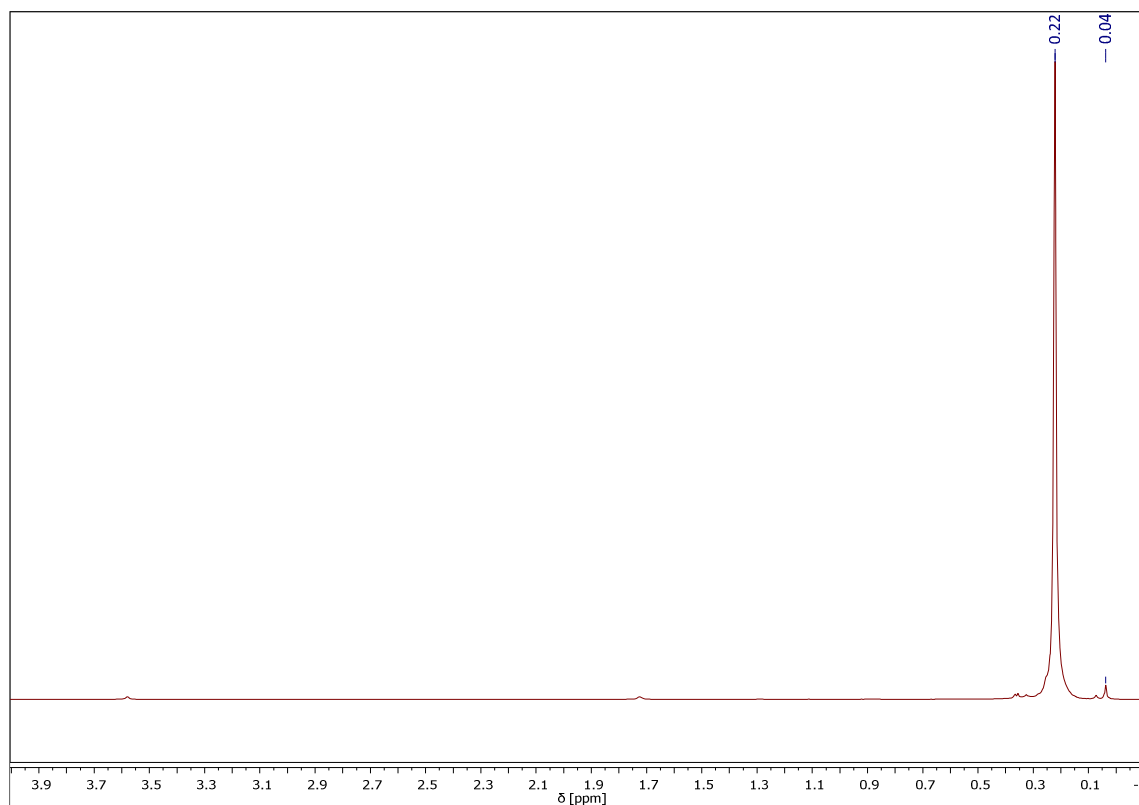


Abbildung 6.1: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF-d_8 .

6. Anhang

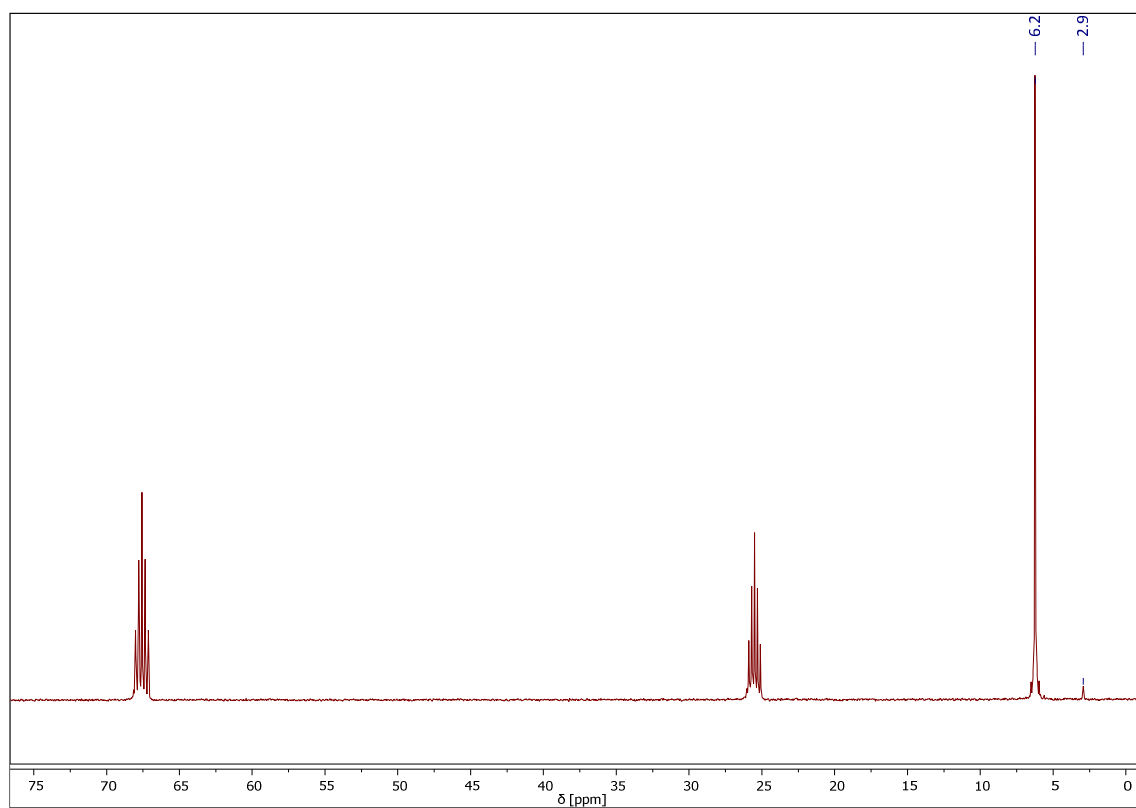


Abbildung 6.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF-d_8 .

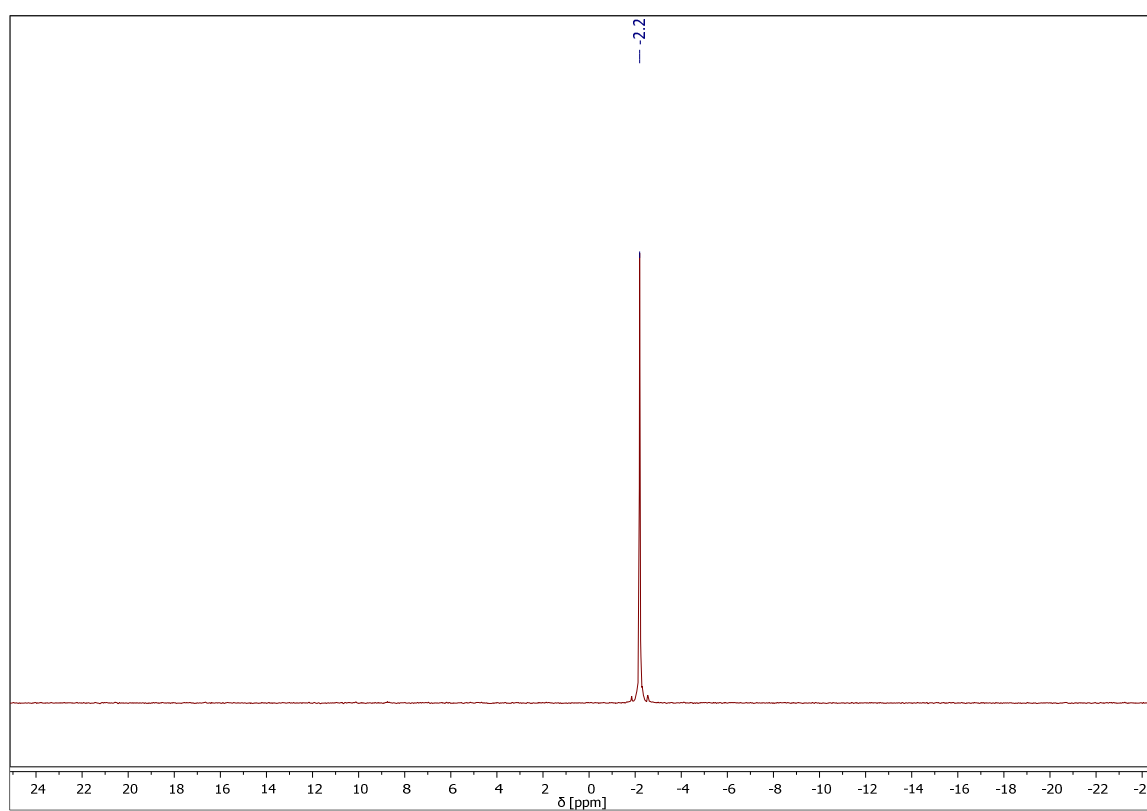


Abbildung 6.3: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF-d_8 .

6. Anhang

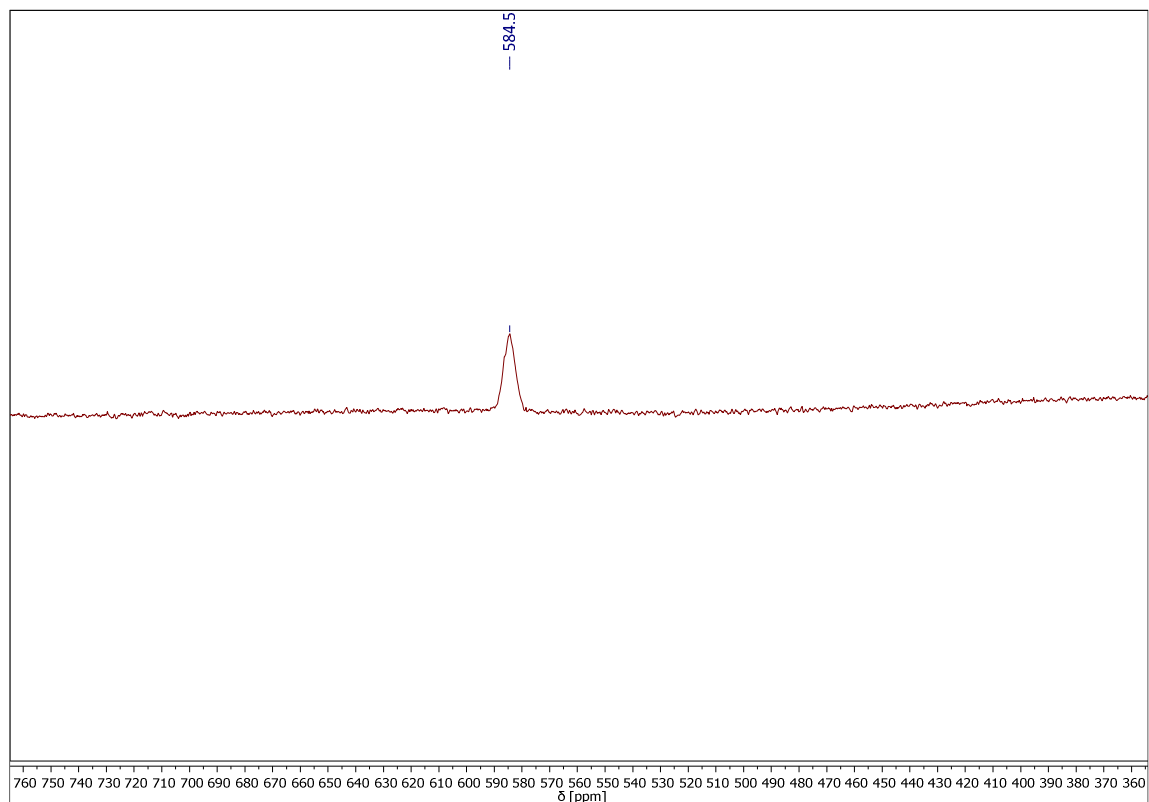


Abbildung 6.4: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF-d_8 .

6.1.2 Bis(hypersilyl)zinn (8)

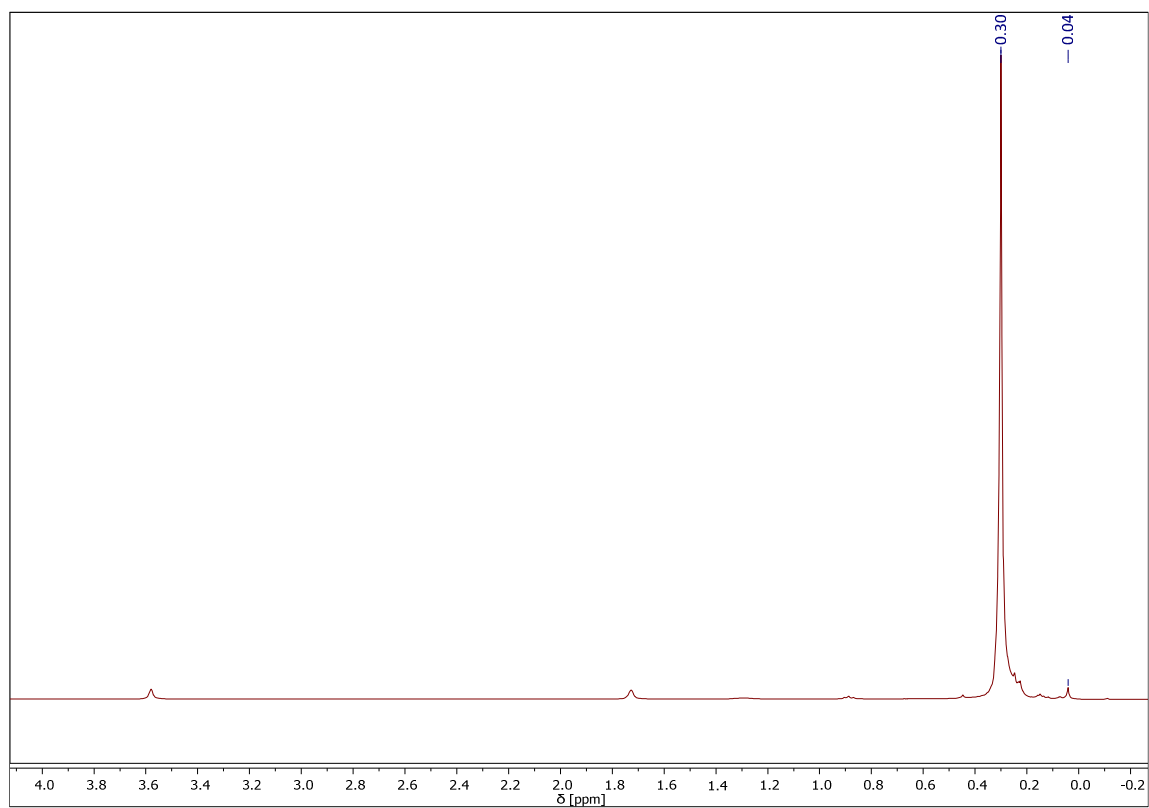


Abbildung 6.5: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF-d_8 .

6. Anhang

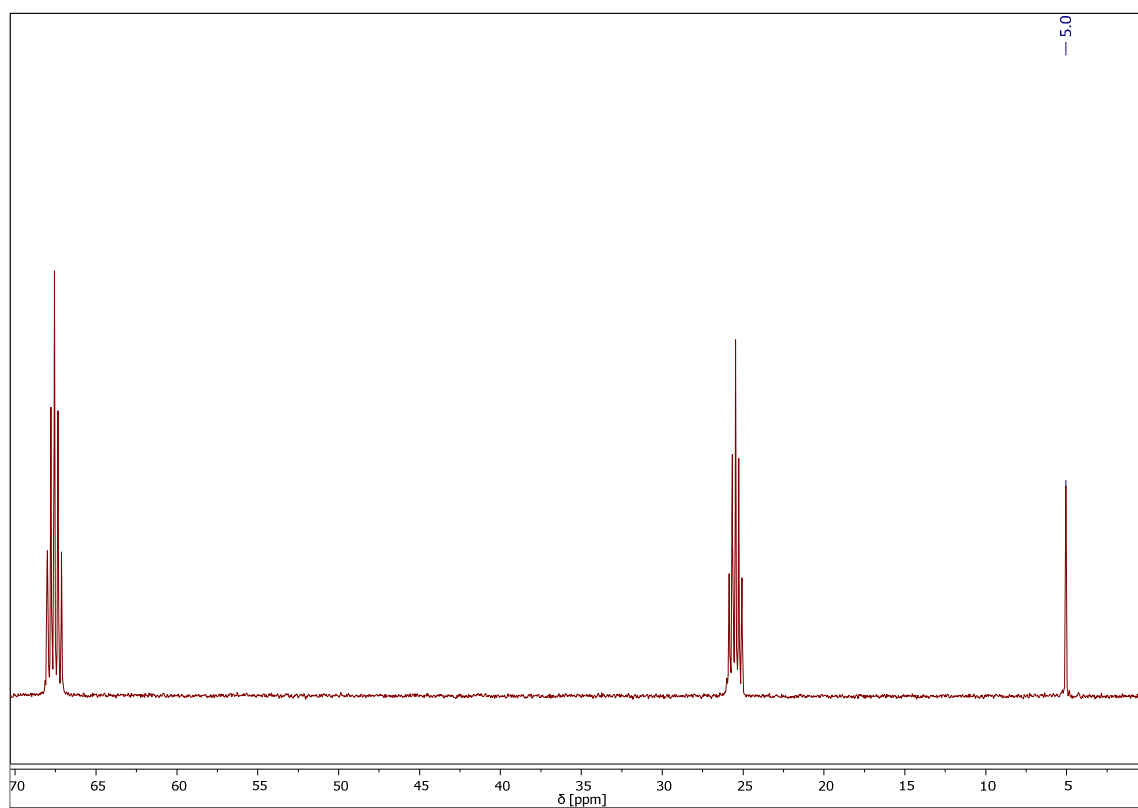


Abbildung 6.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF-d_8 .

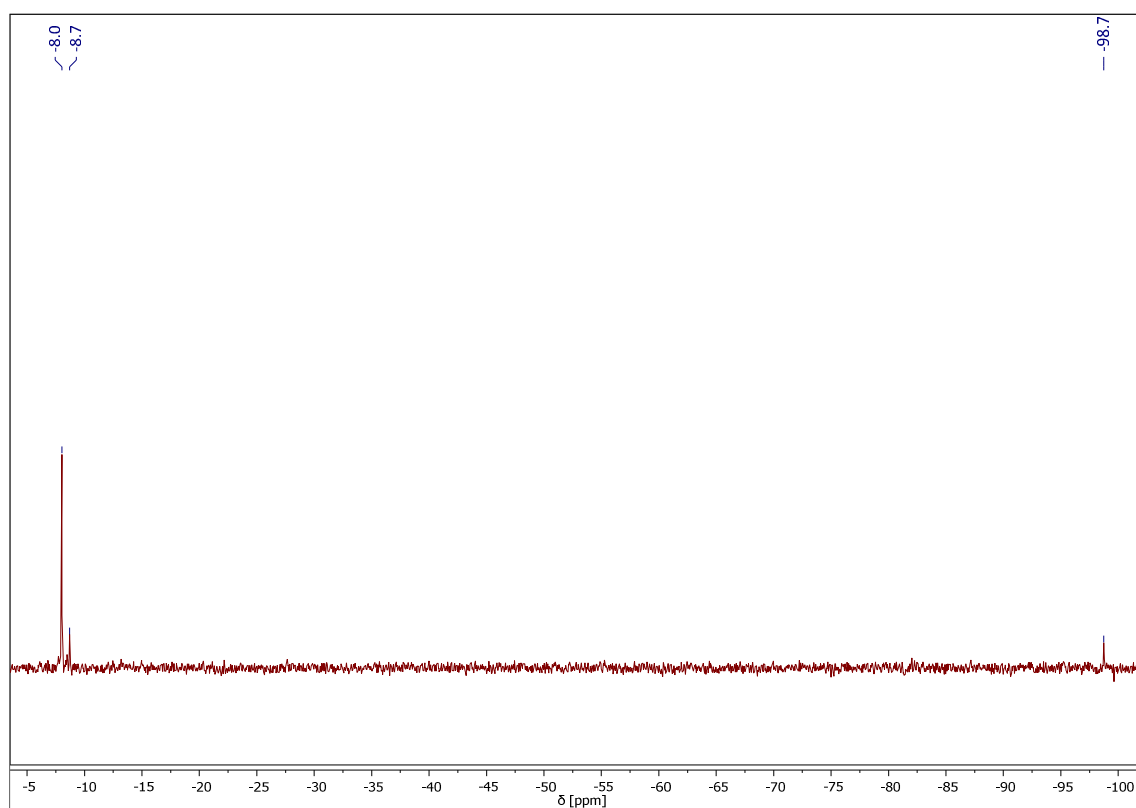


Abbildung 6.7: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF-d_8 .

6. Anhang

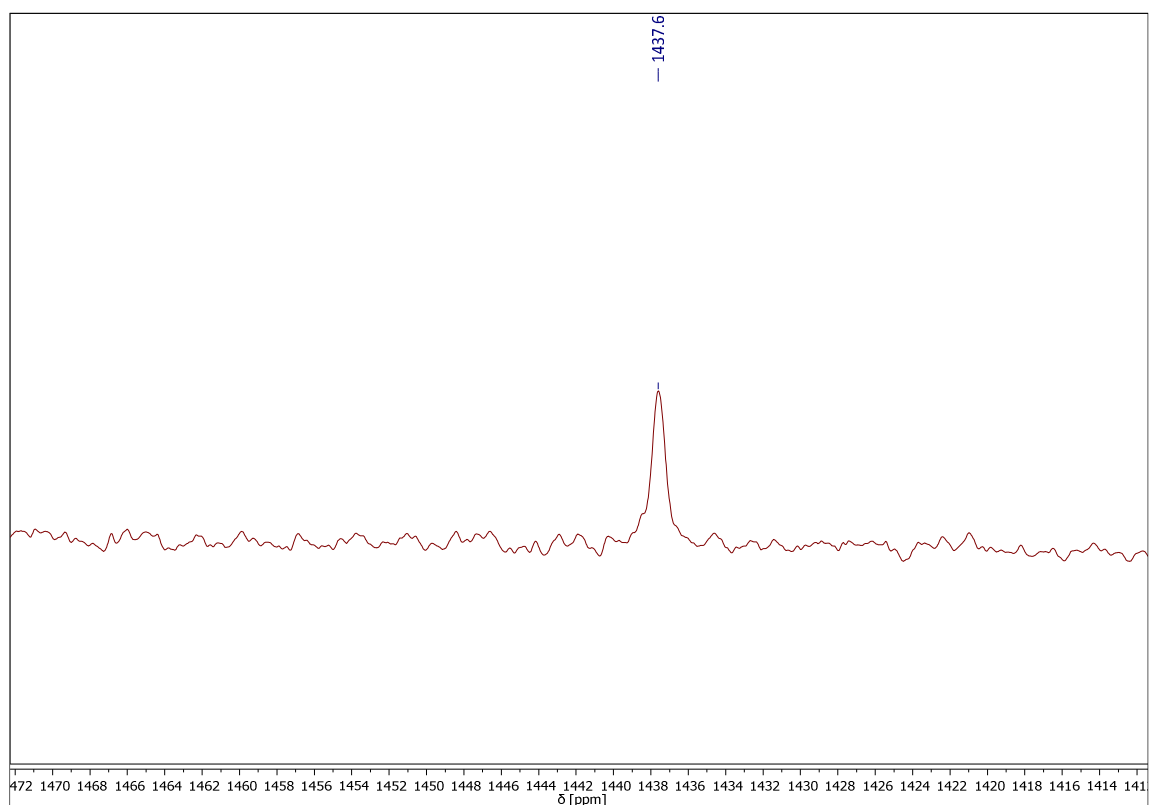


Abbildung 6.8: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF-d_8 .

6.1.3 Monoiodferrocen (13)

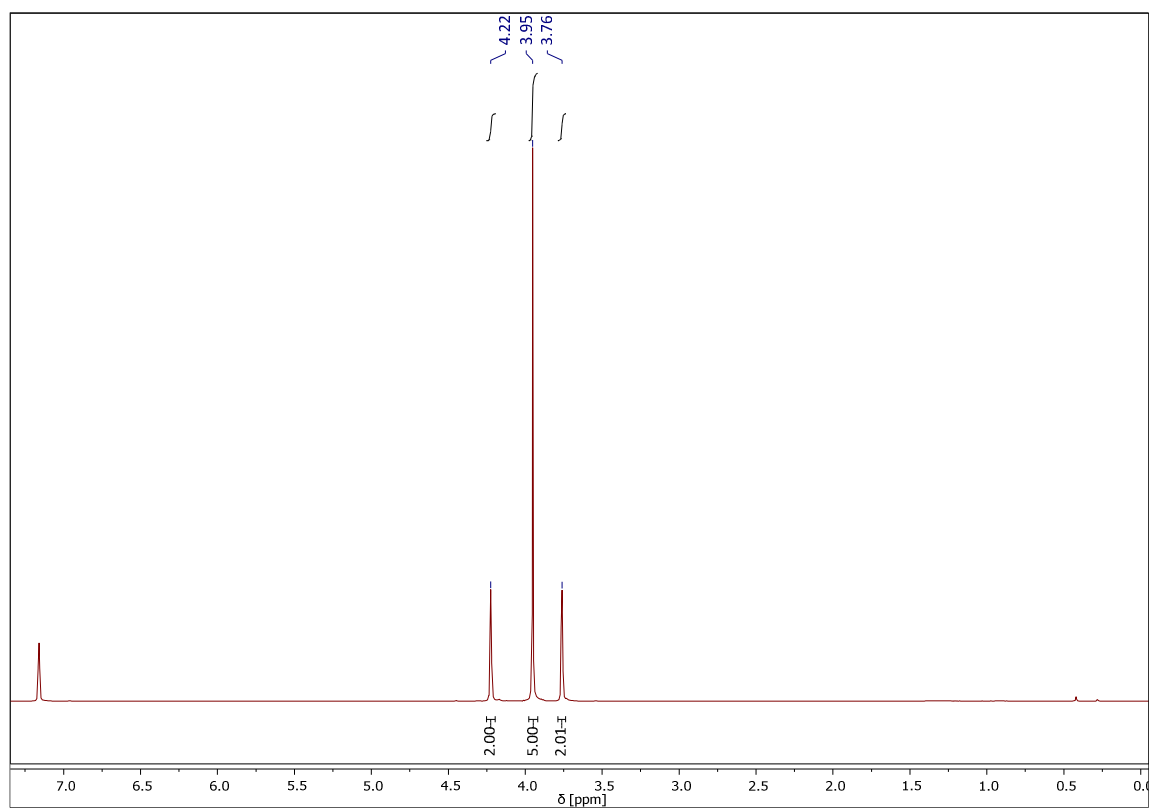


Abbildung 6.9: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in C_6D_6 .

6. Anhang

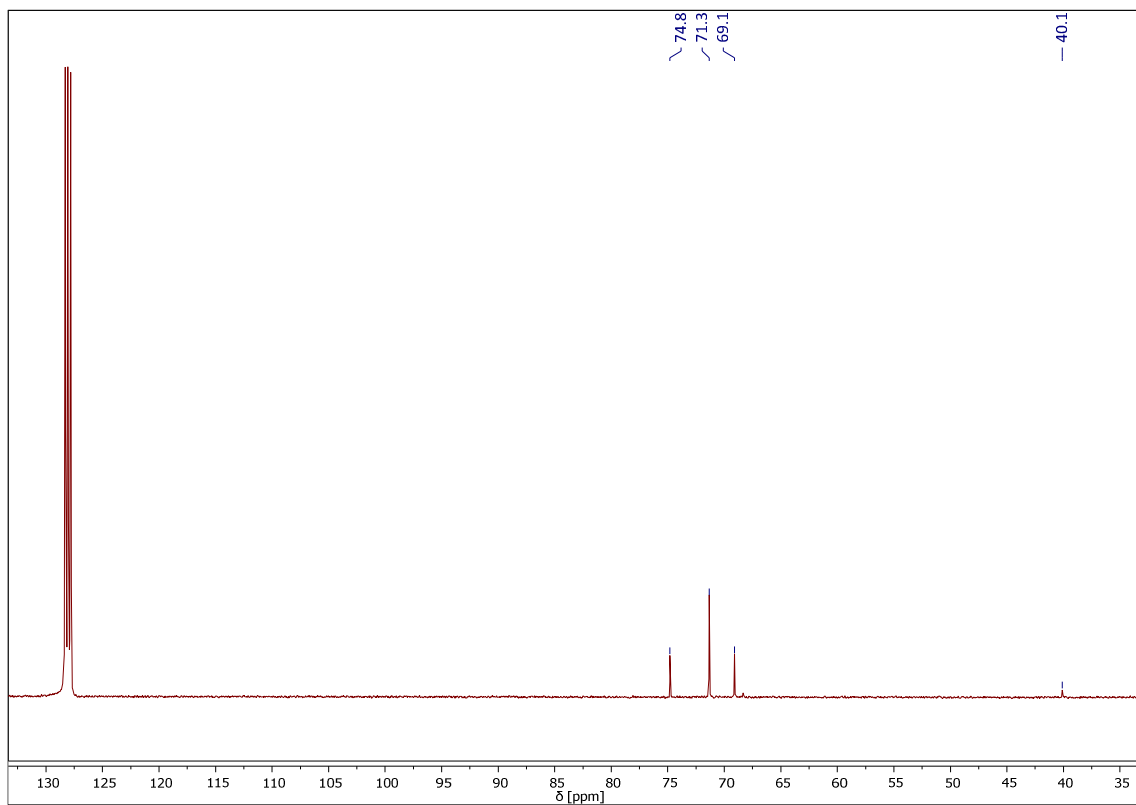


Abbildung 6.10: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in C_6D_6 .

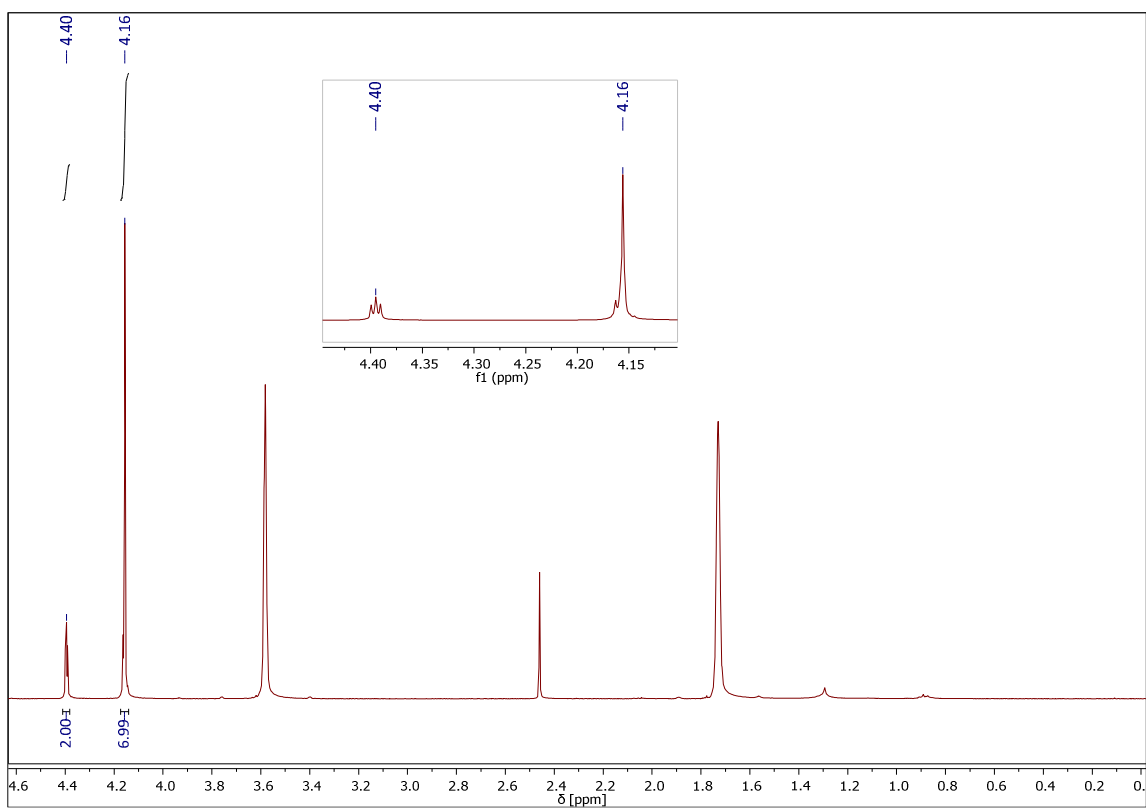


Abbildung 6.11: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 13 in THF-d_8 .

6. Anhang

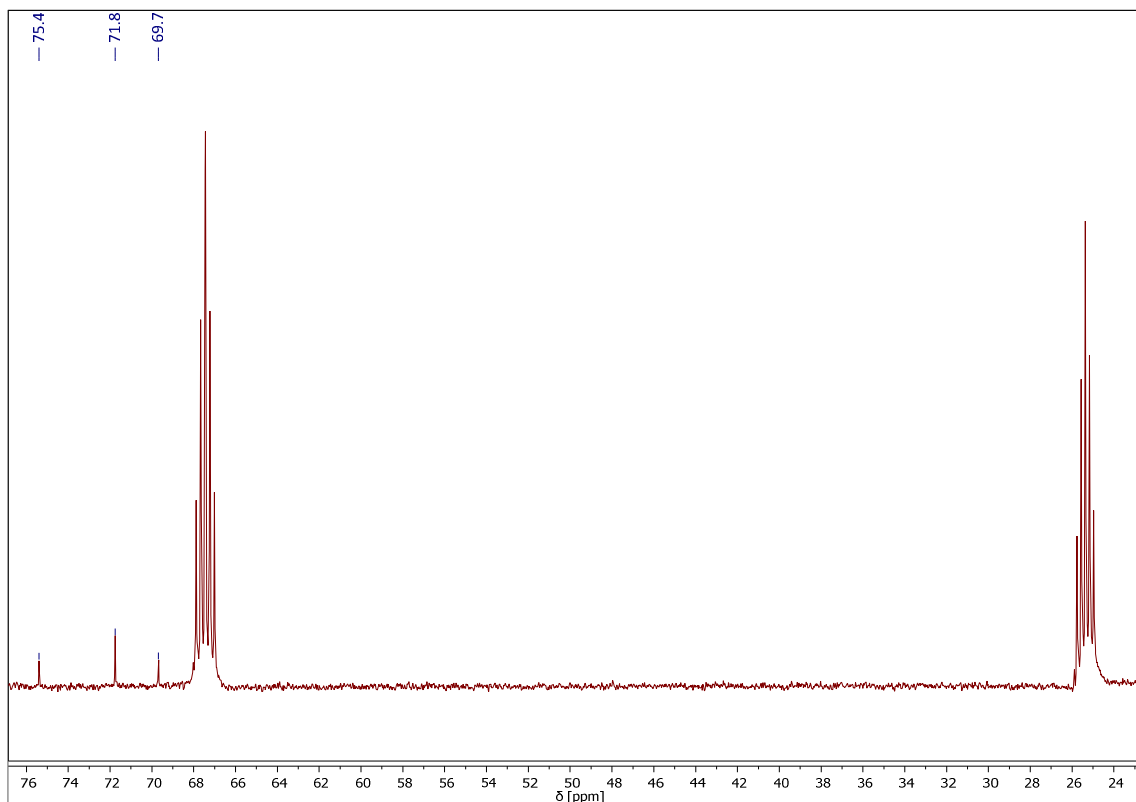


Abbildung 6.12: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 13 in THF-d_8 .

6.1.4 1,1'-Diiodferrocen (14)

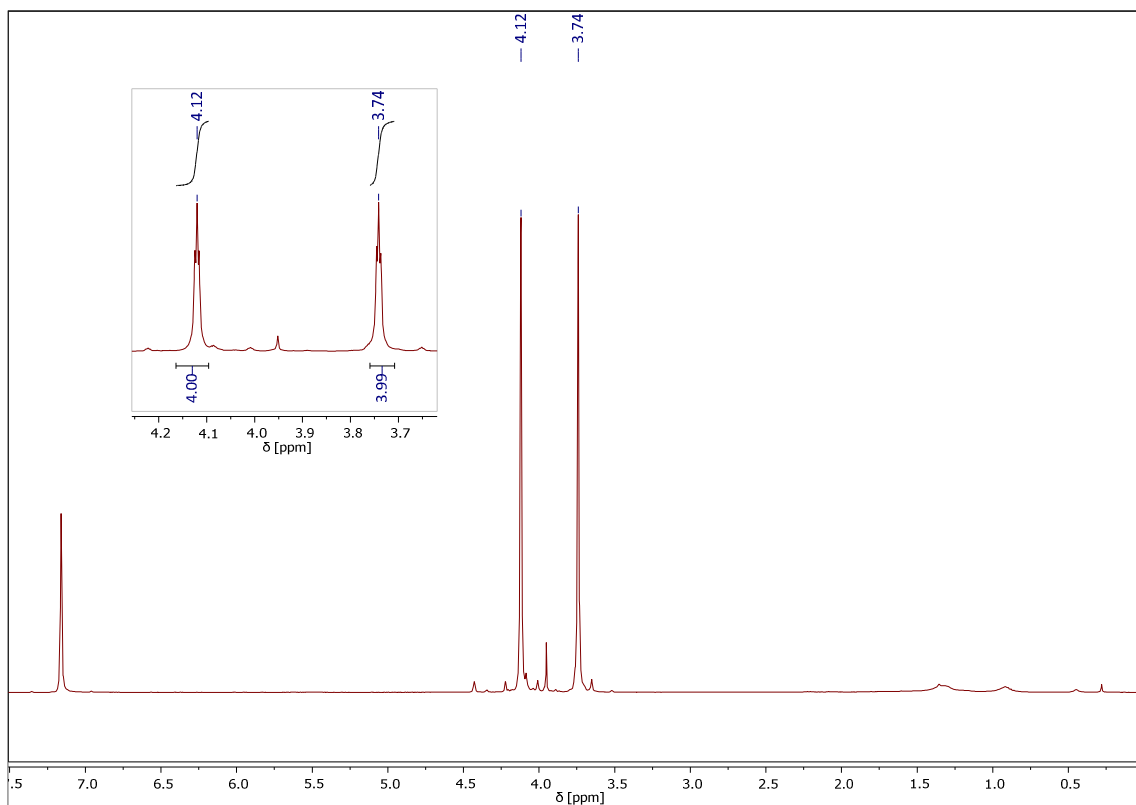


Abbildung 6.13: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6 .

6. Anhang

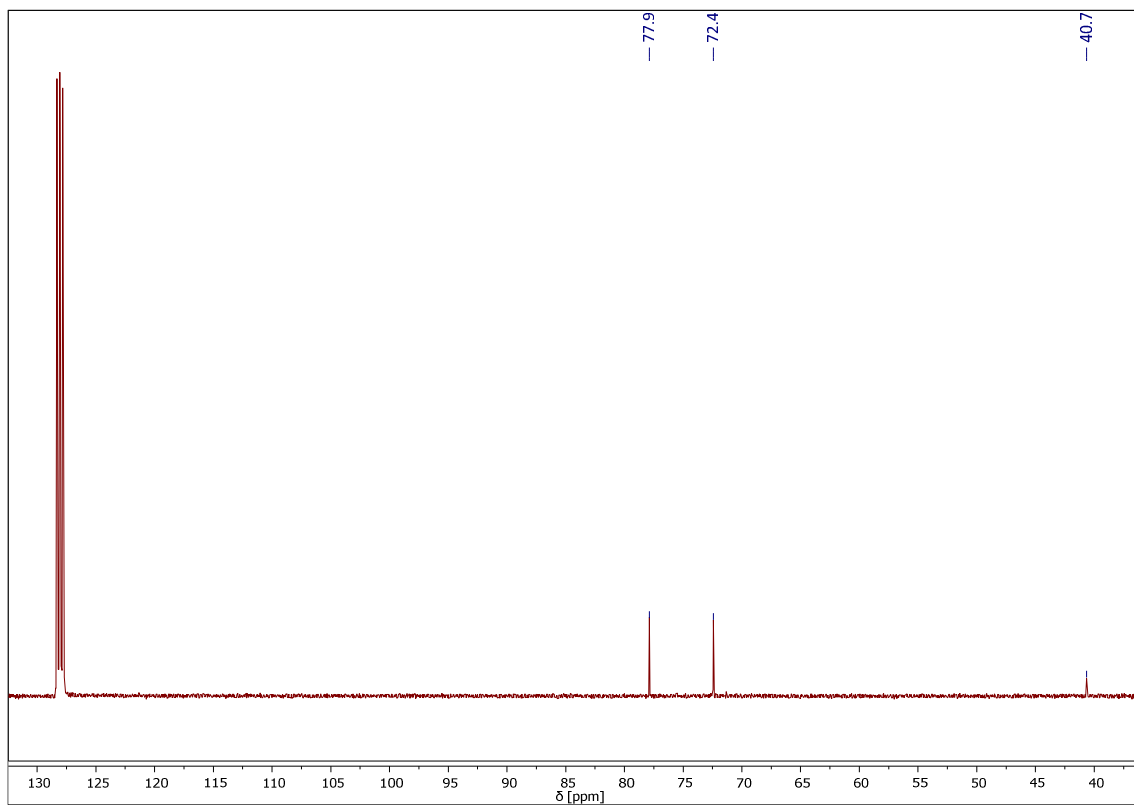


Abbildung 6.14: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6 .

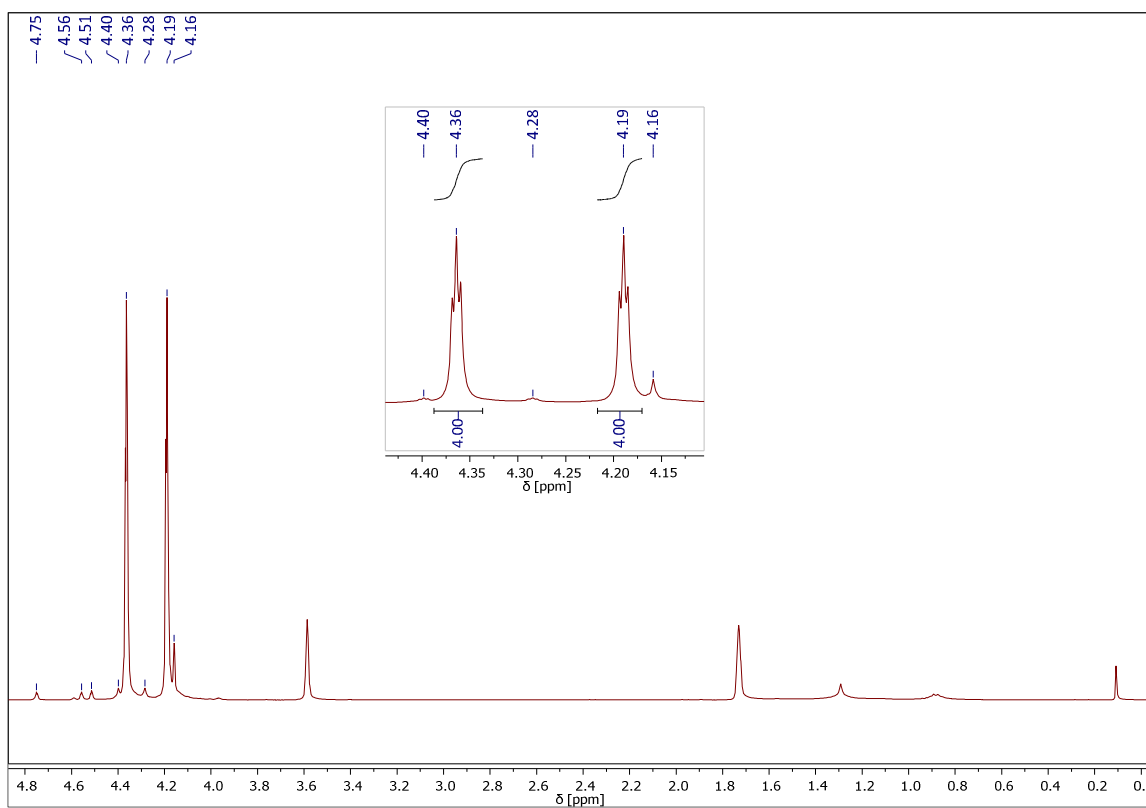


Abbildung 6.15: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in THF-d_8 .

6. Anhang

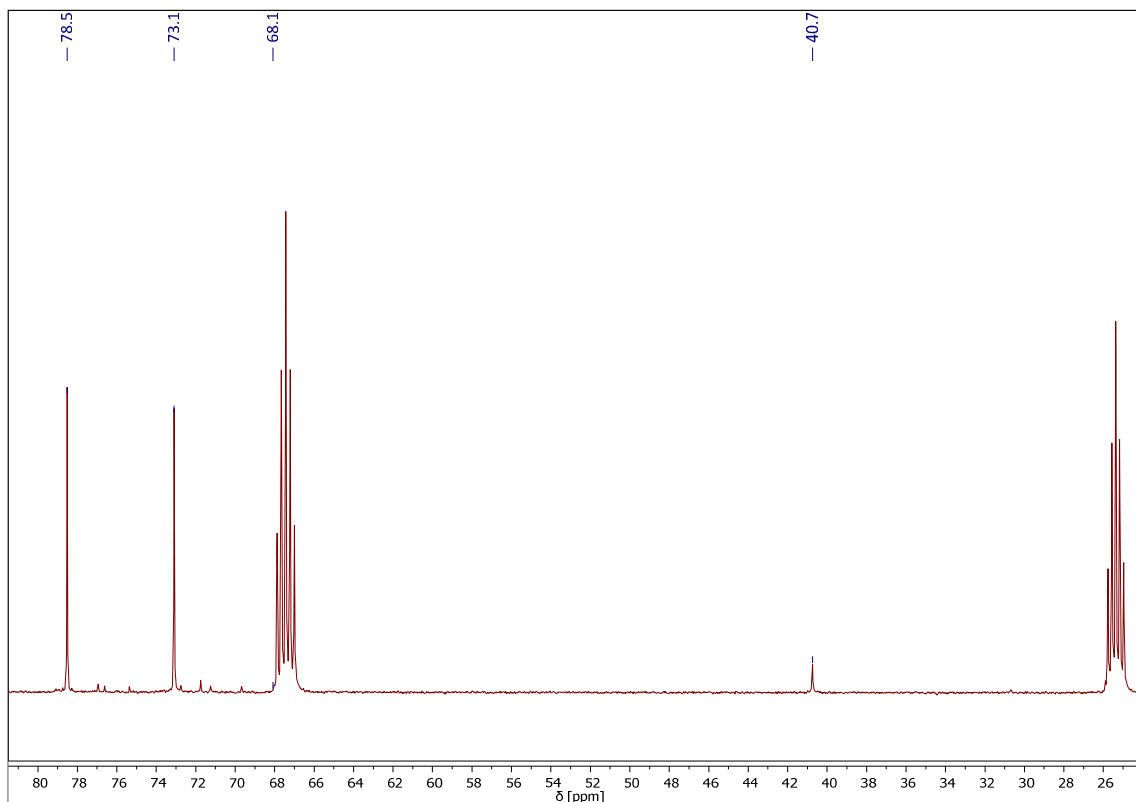


Abbildung 6.16: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in THF-d_8 .

6.1.5 $\text{ISn(Hyp)}_2\text{Fc}$ (17)

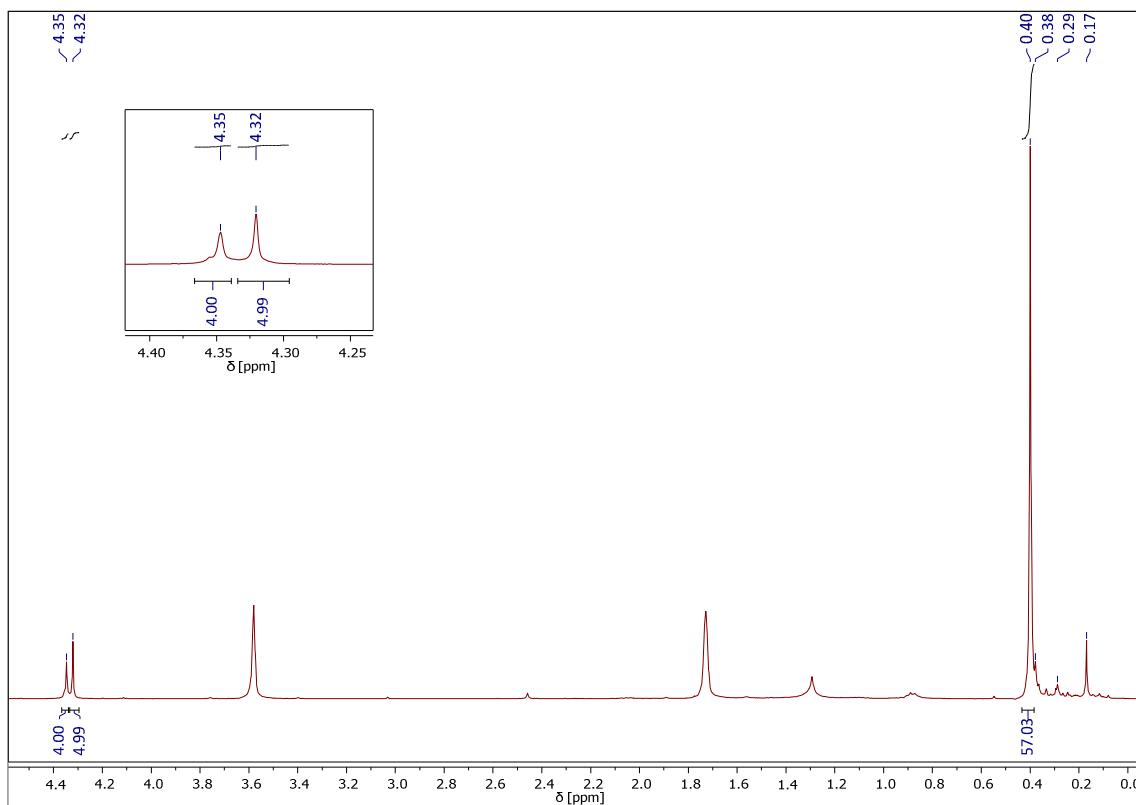


Abbildung 6.17: ^1H -NMR-Spektrum von 17 in THF-d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

6. Anhang

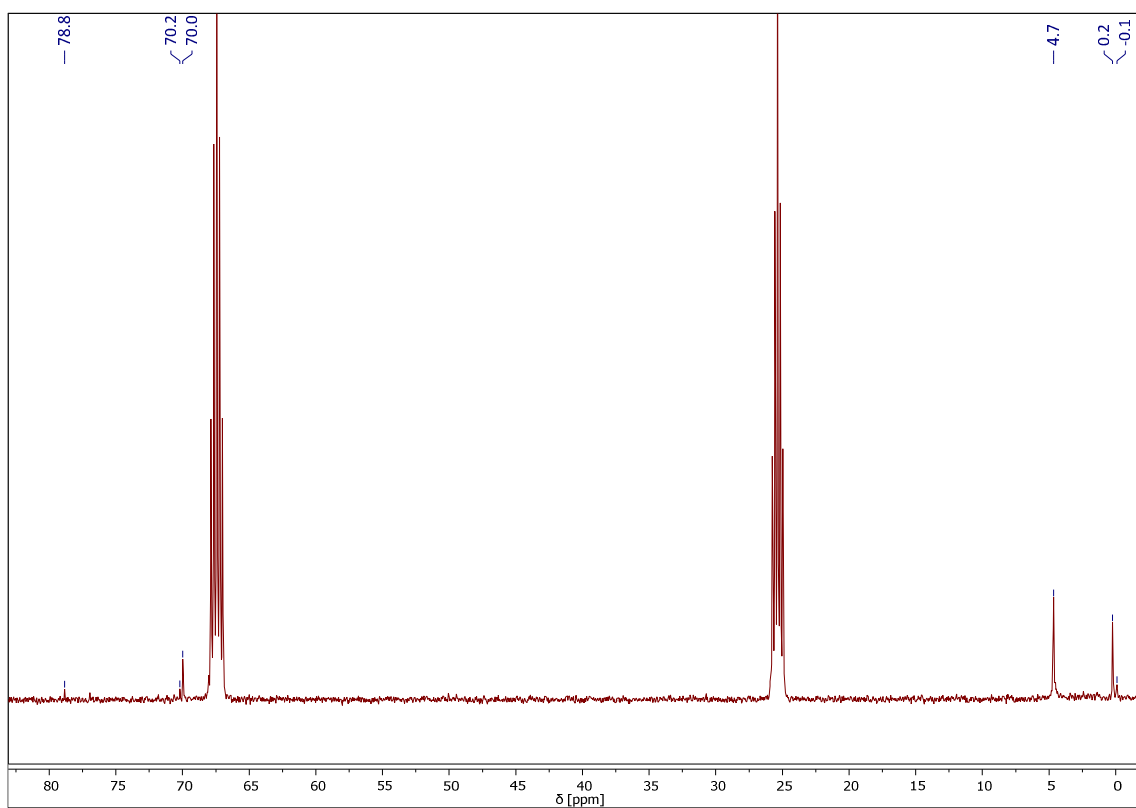


Abbildung 6.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von 17 in THF-d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

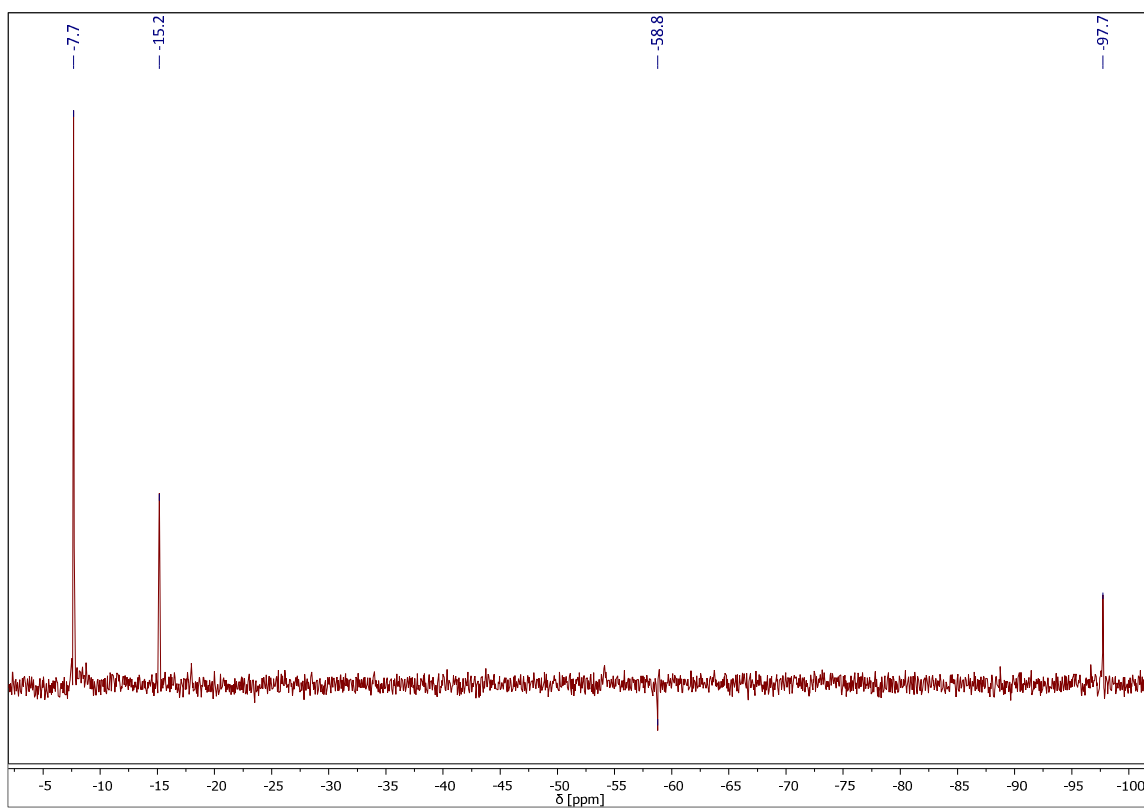


Abbildung 6.19: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 17 in THF-d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.

6. Anhang

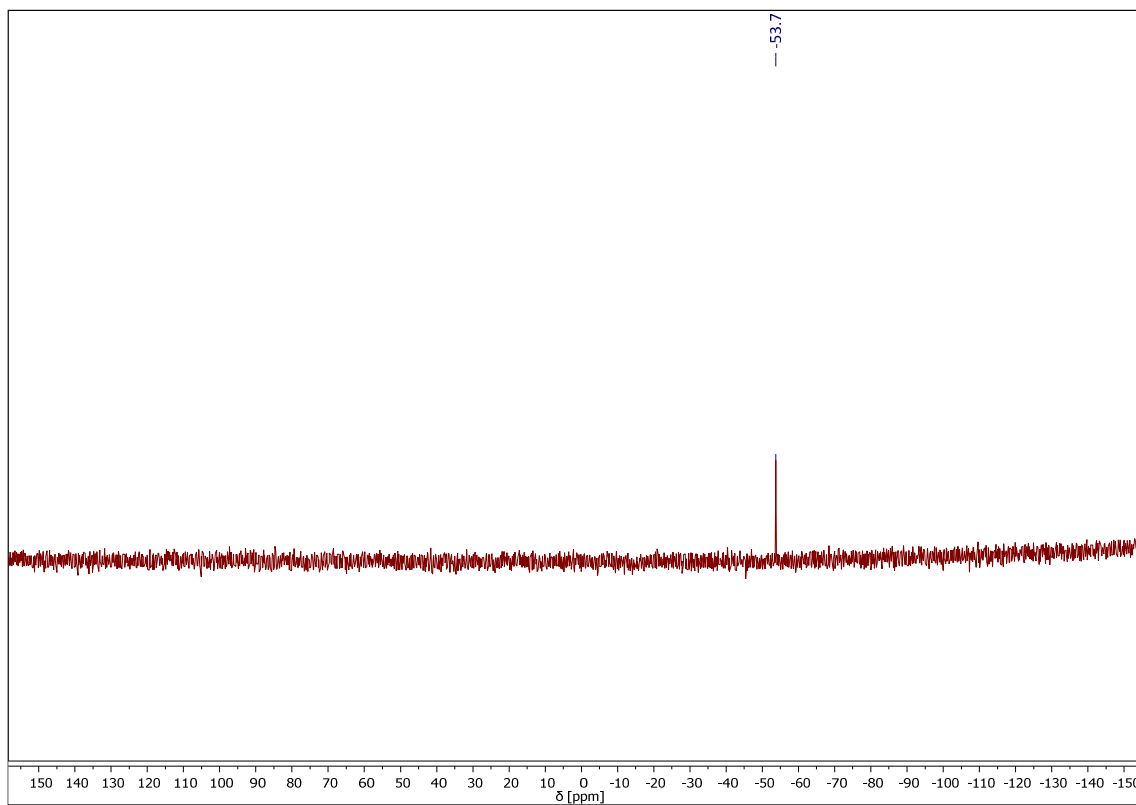


Abbildung 6.20: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 17 in C_6D_6 .

6.1.6 $\text{ISn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (18)

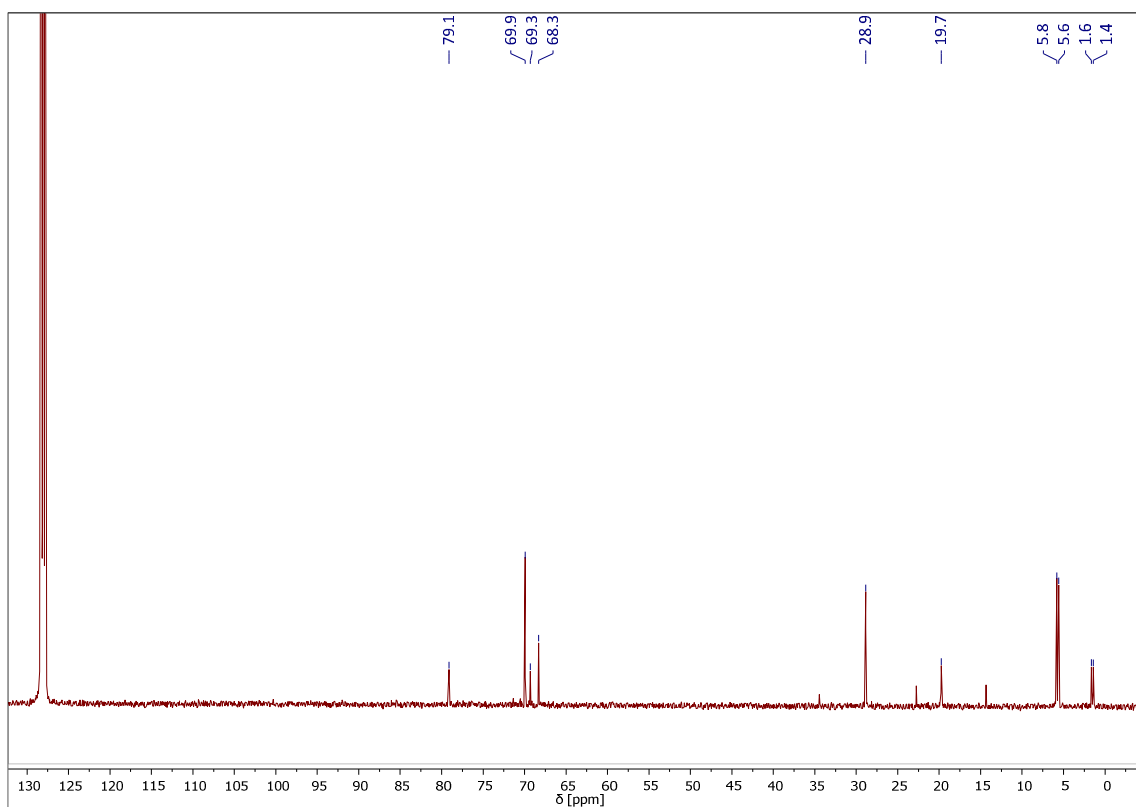


Abbildung 6.21: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in C_6D_6 .

6. Anhang

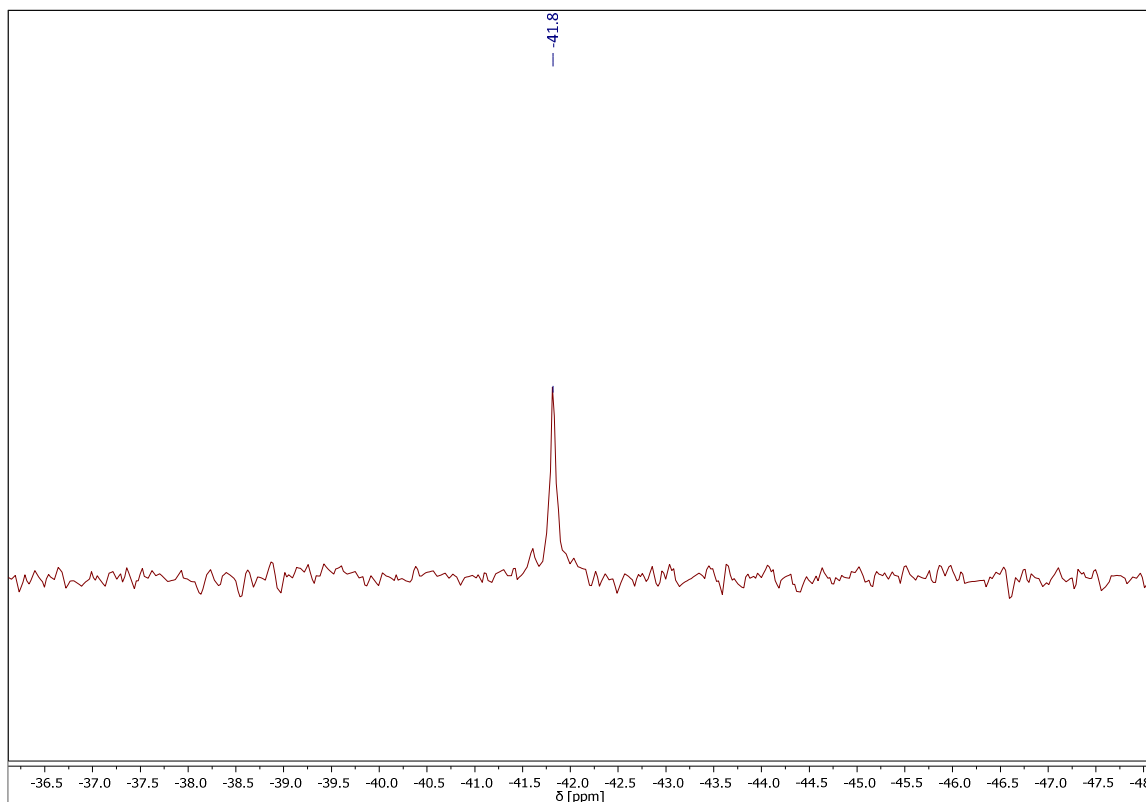


Abbildung 6.22: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in C_6D_6 .

6.1.7 $[\text{ISn}(\text{Hyp})_2]_2\text{Fc}$ (19)

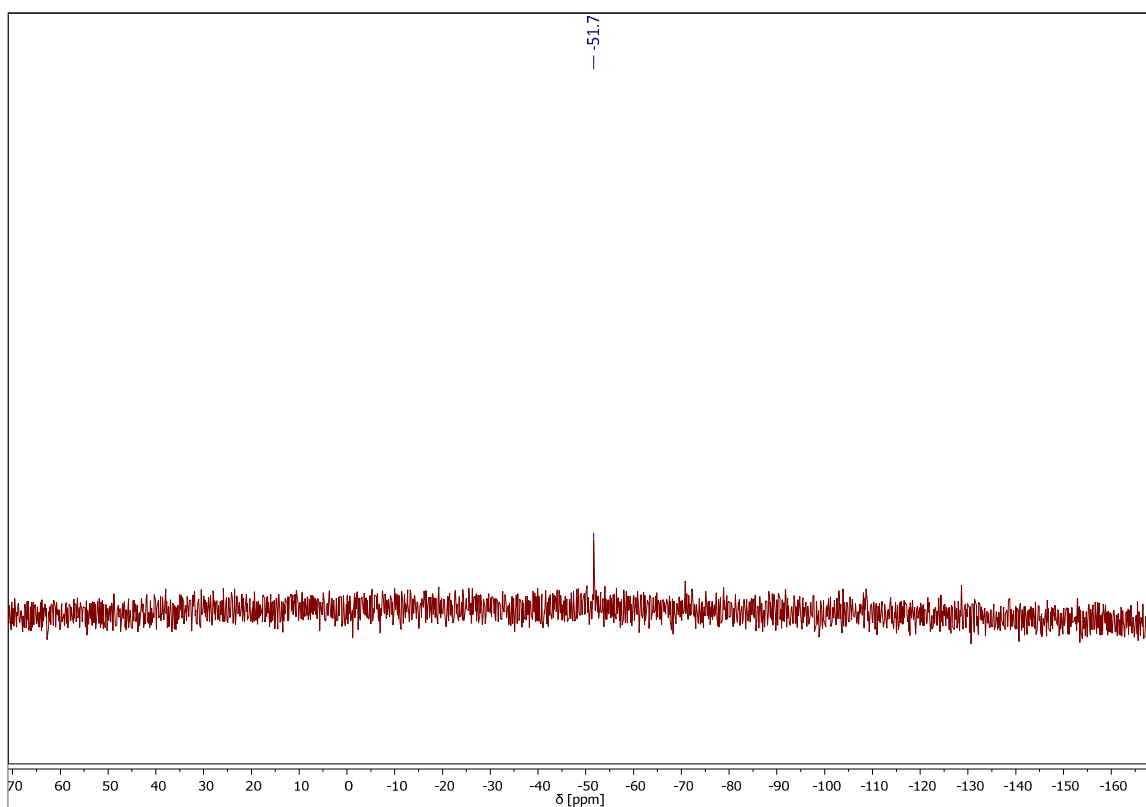


Abbildung 6.23: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C_6D_6 .

6. Anhang

6.1.8 $[\text{ISn}(\text{Sit})_2]_2\text{Fc}$ (20)

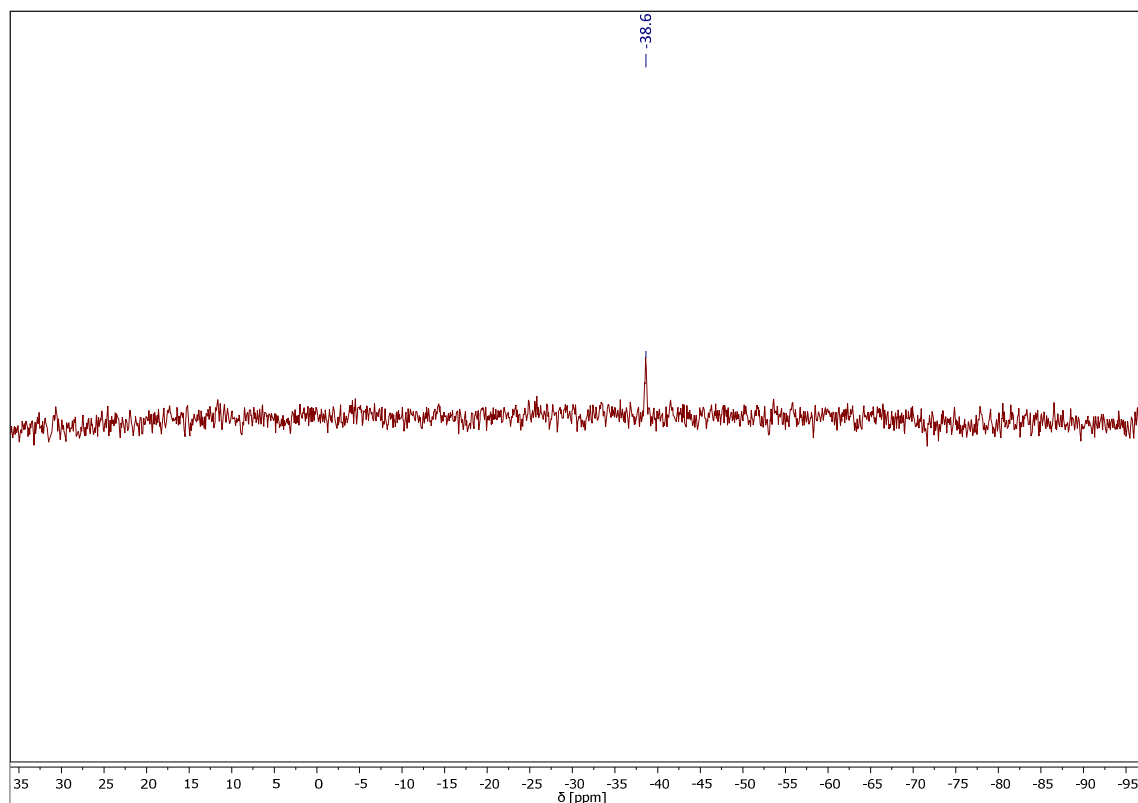


Abbildung 6.24: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6 .

6.1.9 $\text{LiSn}(\text{Hyp})_2\text{Fc}$ (21)

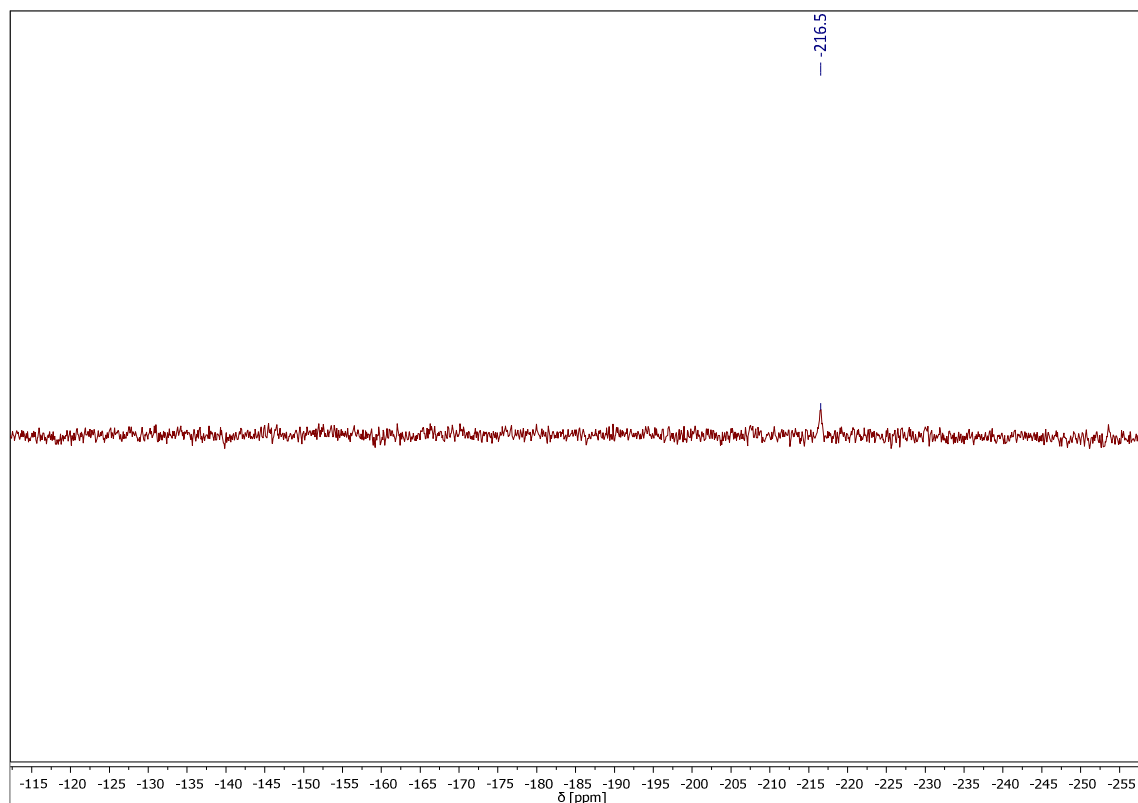


Abbildung 6.25: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF-d_8 .

6. Anhang

6.1.10 $\text{LiSn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (22)

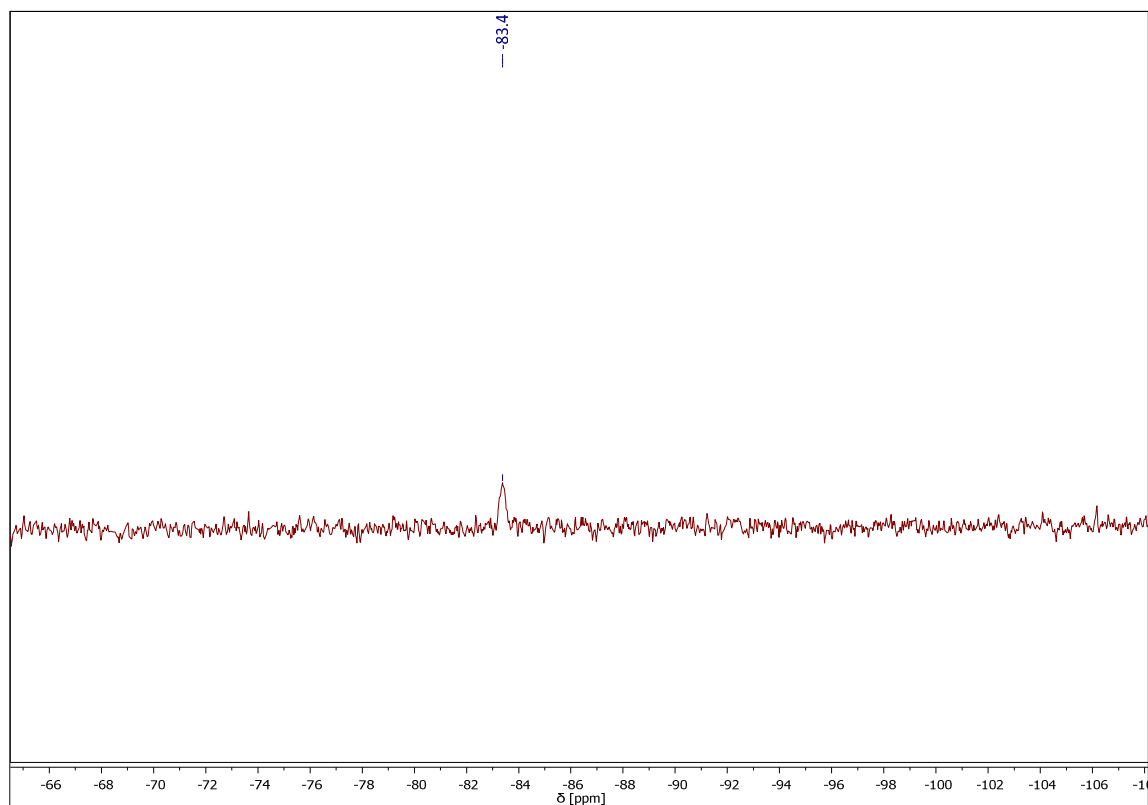
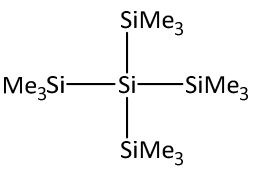
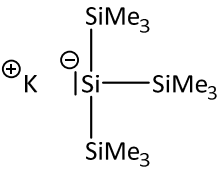
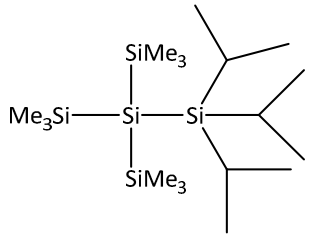
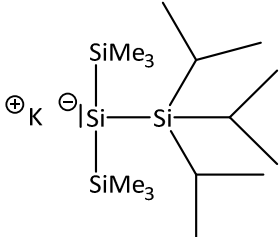
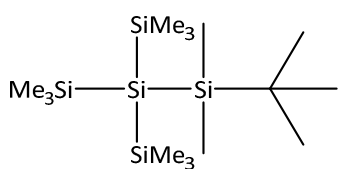
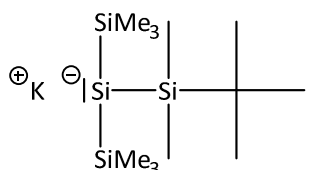


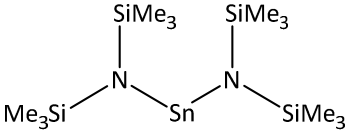
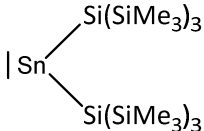
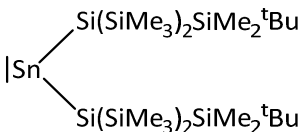
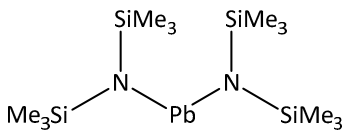
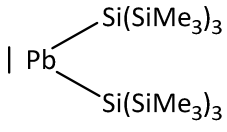
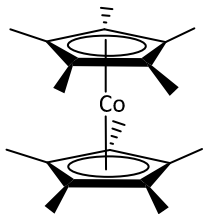
Abbildung 6.26: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF-d_8 .

6.2 Nummerierung der Verbindungen

6.2.1 Edukte

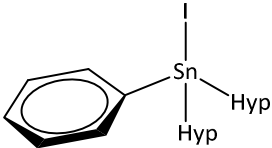
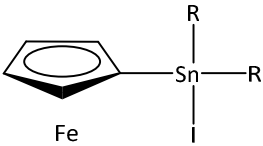
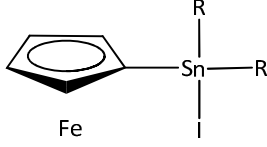
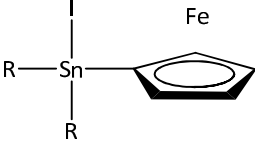
Verbindung	Nummerierung
	1
	2
	3
	4
	5
	6

6. Anhang

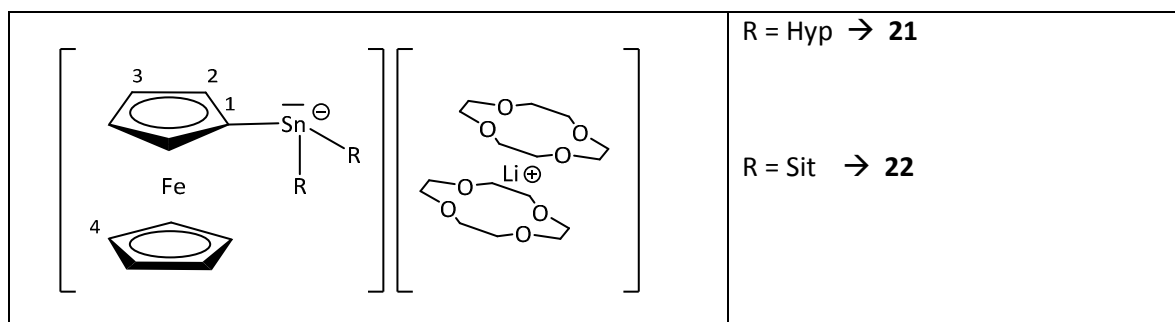
	7
	8
	9
	10
	11
	12

6. Anhang

6.2.2 Produkte

Verbindung	Substituenten + Nummerierung
 Fe 	R = H → 13 R = I → 14
 Fe 	15
	R = I → 16 R = Cl → 1a
 Fe 	R = Hyp → 17 R = Sit → 18
 Fe 	R = Hyp → 19 R = Sit → 20 R = Sil → VIII

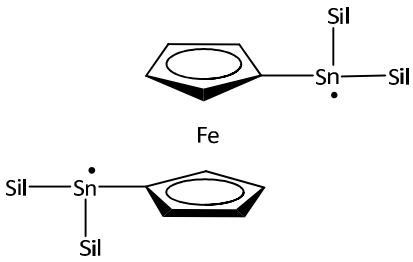
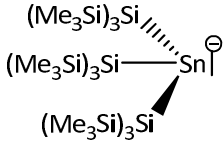
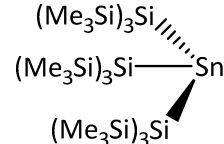
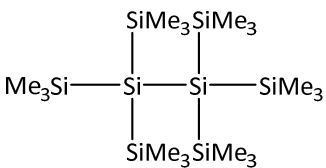
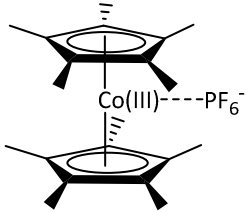
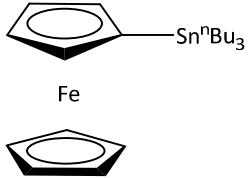
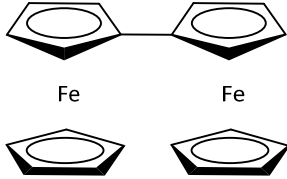
6. Anhang



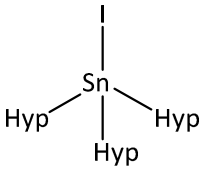
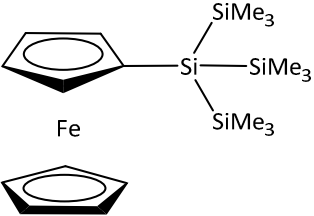
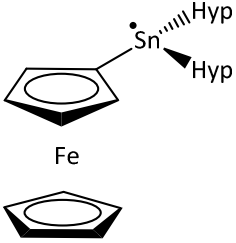
6.2.3 Nebenprodukte

Verbindung	Substituenten + Nummerierung
	R = Hyp → 27 R = Sit → 24
	IV
	V
	VI
	VII Sil = Hyp → 8 Sil = Sit → 9

6. Anhang

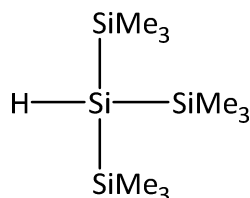
 IX	
 X	
 XI	
 XII	
 XIII	
 XIV	
 XV	

6. Anhang

	XVI
	XVII , FcHyp
	XVIII

6.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Edukten und Nebenprodukten

6.3.1 Tris(trimethylsilyl)silan / Hypersilan (VI)



[248.66]

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{Si}_4$

VI ist eine luftempfindliche, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 82-84 °C.

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.26 (s, 27H, $-\text{CH}_3$); 2.54 (s, 1H, $-\text{Si-H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.99 (9C, $-\text{CH}_3$).

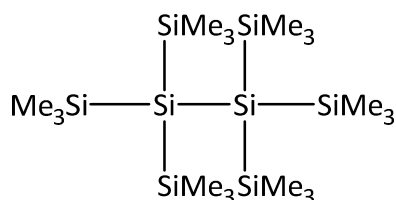
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -115.65 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -11.53 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.22 (s, 27H, $-\text{CH}_3$); 2.31 (s, 1H, $-\text{Si-H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 2.13 (9C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -116.83 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -12.40 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

6.3.2 Hexakis(trimethylsilyl)disilan (XII)



[495.30]

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Si}_8$

6. Anhang

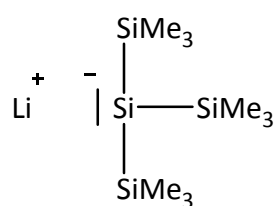
$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.34 (s, 54H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 4.74 (18C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -129.7 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -9.45 (6Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.27 (s, 54H, $-\text{CH}_3$).

6.3.3 Lithiumhypersilanid



[254.59]

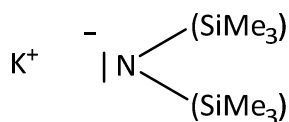
$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{LiSi}_3$

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.40 (s, 27H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 5.59 (9C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -181.21 (1Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -6.86 (3Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

6.3.4 Kaliumbis(trimethylsilyl)amid / KHMDS



[199.48]

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{KNSi}_2$

KHMDS ist ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $185 - 162^\circ\text{C}$.

6. Anhang

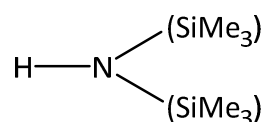
^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.10 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 7.18 (6C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -19.94 (2Si, $-\text{SiMe}_3$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.04 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

6.3.5 Bis(trimethylsilyl)amin / Hexamethyldisilazan / HMDS



[161.40]

$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$

HMDS ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 127 °C.

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -0.64 (s, 1H, $-\text{N-H}$); 0.10 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 2.7 (6C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -7.39 (2Si, $-\text{SiMe}_3$).

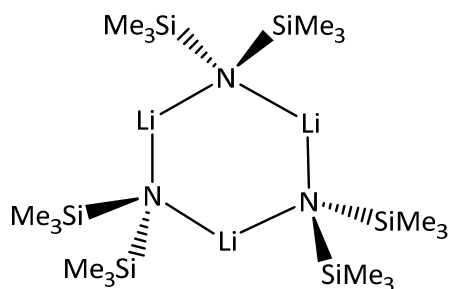
^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -0.16 (s, 1H, $-\text{N-H}$); 0.04 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 2.93 (6C, $-\text{CH}_3$).

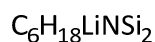
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF-d_8), δ (ppm): -8.71 (2Si, $-\text{SiMe}_3$).

6. Anhang

6.3.6 Lithium-bis(trimethylsilyl)amid / LHMDs



[167.33]



LHMDs ist ein hellgelber Feststoff, der sich bei Luftkontakt zersetzt.

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.10 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

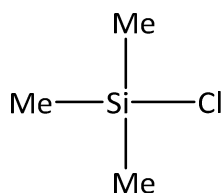
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 5.04 (6C, $-\text{CH}_3$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 0.11 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

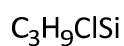
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 6.14 (6C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -4.31 (2Si, $-\text{SiMe}_3$).

6.3.7 Trimethylchlorsilan



[108.64]

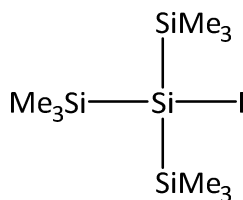


^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.22 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 3.17 (s, 3C, $-\text{CH}_3$).

6. Anhang

6.3.8 Hypersilyliodid



[374.55]

C₉H₂₇I Si₃

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.26 (s, 27H, -CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.12 (9C, -CH₃).

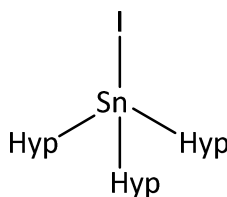
²⁹Si-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -57.84 (1Si, -Si(SiMe₃)₃); -13.63 (3Si, -Si(SiMe₃)₃).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 0.29 (s, 27H, -CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 0.23 (9C, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, THF-d₈), δ (ppm): -58.77 (1Si, -Si(SiMe₃)₃); -15.17 (3Si, -Si(SiMe₃)₃).

6.3.9 Trihypersilyliodstannan



XVI

[988.58]

C₂₇H₈₁I Si₁₂Sn

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.44 (s, 81H, -CH₃).

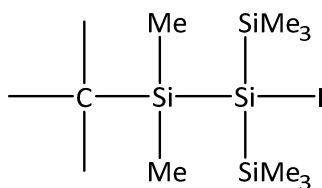
¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 4.02 (27C, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -79.95 (3Si, -Si(SiMe₃)₃); -5.77 (9Si, -Si(SiMe₃)₃).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 0.38 (s, 81H, -CH₃).

6. Anhang

6.3.10 (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyliodid/ Sit-I



[416.64]

C₁₂H₃₃ISi₄

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm):

0.30 (s, 6H, -SiMe₂^tBu); 0.32 (s, 18H, -Si(SiMe₃)₂SiMe₂^tBu); 0.96 (s, 9H, -SiMe₂^tBu).

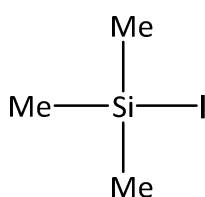
²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -50.81 (s, 1Si, -Si(SiMe₃)₂SiMe₂^tBu);

-9.18 (s, 2Si, -Si(SiMe₃)₂SiMe₂^tBu); 6.29 (s, Si, -SiMe₂^tBu).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm):

0.29 (s, 6H, -SiMe₂^tBu); 0.33 (s, 18H, -Si(SiMe₃)₂SiMe₂^tBu); 1.03 (s, 9H, -SiMe₂^tBu).

6.3.11 Trimethylsilyliodid



[199.95]

C₃H₉ISi

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.22 (s, 9H, -CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -0.38 (3C, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -15.79 (1Si, -SiMe₃).

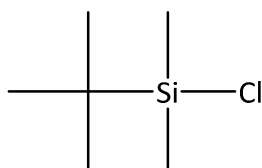
6. Anhang

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 0.17 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -0.11 (3C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -16.09 (1Si, $-\text{SiMe}_3$).

6.3.12 *tert*-Butyldimethylchlorsilan



[150.72]

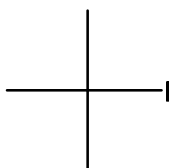
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClSi}$

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.17 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.87 (s, 9H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
 -1.6 (2C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 19.1 (1C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 25.3 (3C, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 35.8 (1Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

6.3.13 *tert*-Butyliodid / 2-Iod-2-Methylpropan



[183.97]

$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.72 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 40.8 (3C, $-\text{CH}_3$); 42.6 (1C, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

6. Anhang

6.3.14 Ferrocen



Fe



[186.04]

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$

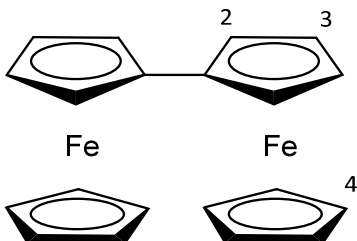
$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 4.01 (s, 10H, $-\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 68.30 (s, 10C, $-\text{CH}$).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 4.11 (s, 10H, $-\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 68.60 (s, 10C, $-\text{CH}$).

6.3.15 Biferrocen (XV)



Fe

Fe

[370.00]

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_2$

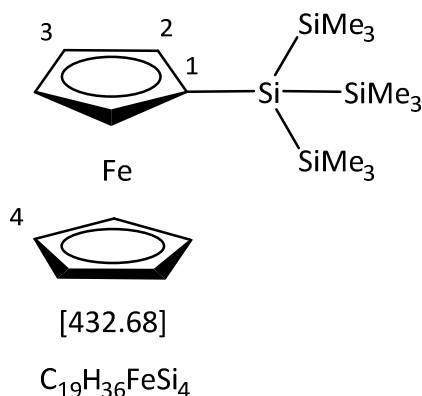
$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
3.96 (s, 10H, Cp-H^4); 4.06 (pst, 4H, Cp-H); 4.28 (pst, 4H, Cp-H).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm):
3.93 (s, 10H, Cp-H^4); 4.39 (pst, 4H, Cp-H); 4.14 (pst, 4H, Cp-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm):
67.01 (4C, Cp-C); 68.35 (4C, Cp-C); 69.83 (10C, Cp-C^4).

6. Anhang

6.3.16 Fc-Hyp (XVII)



¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm):
0.29 (s, 27H, -CH₃); 3.93 (pst, 2H, Cp-H); 4.16 (pst, 2H, Cp-H); 4.09 (s, 5H, Cp-H^A).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm):
1.58 (s, 9C, -CH₃); 68.84 (s, 5C, Cp-C^A); 70.73 (s, 2C, Cp-C); 74.91 (s, 2C, Cp-C).

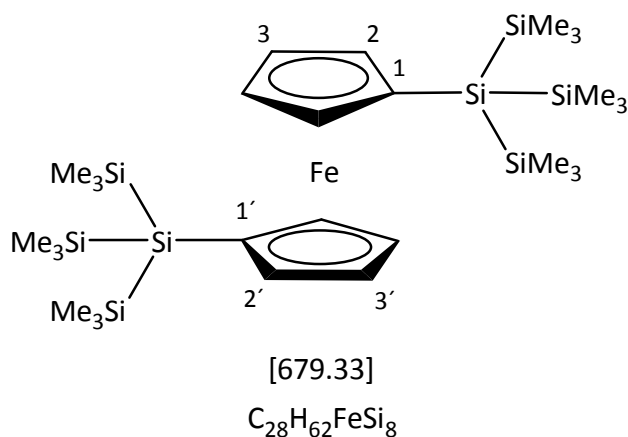
²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -82.23 (1Si, -Si(SiMe₃)₃); -13.06 (3Si, -Si(SiMe₃)₃).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm):
0.20 (s, 27H, -CH₃); 3.91 (s, 2H, Cp-H); 4.07 (s, 5H, Cp-H^A); 4.26 (s, 2H, Cp-H).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 1.90 (s, 9C, -CH₃); 67.61 (s, 1C, Cp-C^A); 69.20 (s, 5C, Cp-C^A); 71.10 (s, 2C, Cp-C); 75.40 (s, 2C, Cp-C).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, THF-d₈), δ (ppm): -82.22 (1Si, -Si(SiMe₃)₃); -13.08 (3Si, -Si(SiMe₃)₃).

6.3.17 1,1'-FcHyp₂



6. Anhang

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm):

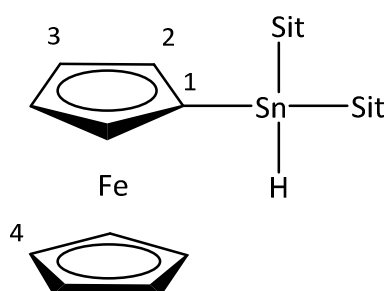
0.30 (s, 54H, $-\text{CH}_3$); 4.05 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{2,2'}$); 4.38 (s, 4H, $\text{Cp-}H^{3,3'}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 74.90 (s, 4C, $\text{Cp-C}^{3,3'}$); 71.90 (s, 4C, $\text{Cp-C}^{2,2'}$);

67.50 (s, 2C, $\text{Cp-C}^{1,1'}$); 1.60 (s, 18C, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, THF- d_8), δ (ppm): -81.90 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); -13.0 (6Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).

6.3.18 H-Sn(Sit) $_2$ Fc (24)



24

[884.22]

$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{FeSi}_8\text{Sn}$

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm):

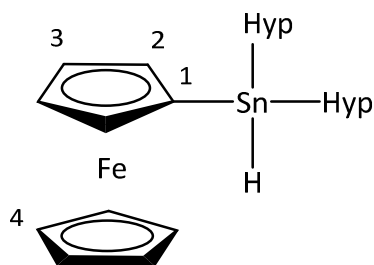
0.36 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.40 (s, 6H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 0.44 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.58 (s, 18H, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 1.02 (s, 18H, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$); 4.21 (s, 5H, $\text{Cp-}H^4$); 4.25 (s, 2H, $\text{Cp-}H^2$); 4.35 (s, 2H, $\text{Cp-}H^3$); 5.20 (s, 1H, Sn-H , $^1J_{\text{H-117Sn}} = 1248.1$ Hz, $^1J_{\text{H-119Sn}} = 1305.4$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (79.53 MHz, C_6D_6), δ (ppm): -115.55 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); -7.39 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$);

-7.03 (2Si, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$); 7.21 (2Si, $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$).

6. Anhang

6.3.19 H-Sn(Hyp)₂Fc (27)



27

[800.07]

C₂₈H₆₄FeSi₈Sn

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-d₈), δ (ppm):

0.35 (s, 54H, -CH₃); 4.06 (s, 5H, Cp-H⁴); 4.16 (pst, 2H, Cp-H²); 4.29 (pst, 2H, Cp-H³);

4.63 (s, 1H, Sn-H, ¹J_{H-117Sn} = 1267.3 Hz, ¹J_{H-119Sn} = 1325.5 Hz)

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-d₈), δ (ppm): 4.36 (18C, -CH₃); 70.86 (5C, Cp-C⁴).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, THF-d₈), δ (ppm): -119.53 (2Si, -Si(SiMe₃)₃); -7.44 (6Si, -Si(SiMe₃)₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR: (149.28 MHz, THF-d₈), δ (ppm): -297.59 (1Sn, Sn-Cp).

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm):

0.42 (s, 54H, -CH₃); 4.20 (s, 5H, Cp-H⁴); 4.24 (pst, 2H, Cp-H²); 4.31 (pst, 2H, Cp-H³);

4.88 (s, 1H, Sn-H, ¹J_{H-117Sn} = 1269.2 Hz, ¹J_{H-119Sn} = 1328.5 Hz).

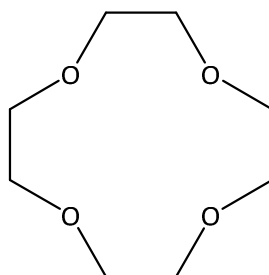
¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 4.19 (18C, -CH₃); 69.92 (5C, Cp-C⁴).

²⁹Si{¹H}-NMR: (79.53 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -119.54 (2Si, -Si(SiMe₃)₃); -7.50 (6Si, -Si(SiMe₃)₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR: (149.28 MHz, C₆D₆), δ (ppm): -295.19 (1Sn, Sn-Cp).

6. Anhang

6.3.20 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan



[176.10]

$C_8H_{16}O_4$

[12]Krone-4 ist eine farblose Flüssigkeit, die löslich in Wasser ist.

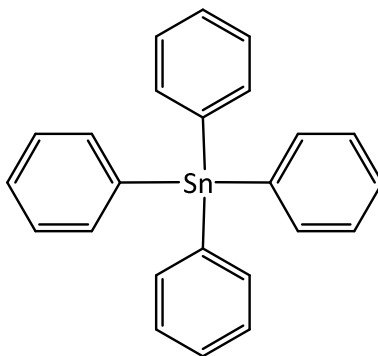
1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 3.48 (s, 16H, $-\underline{CH}_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 71.18 (8C, $-\underline{CH}_2$).

1H -NMR: (400.31 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 3.68 (s, 16H, $-CH_2$, $^1J_{C-H} = 140.25$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF- d_8), δ (ppm): 70.17 (8C, $-\underline{CH}_2$).

6.3.21 Tetraphenylstannan



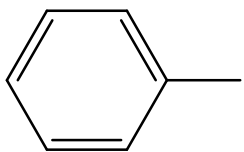
[427.13]

$C_{24}H_{20}Sn$

1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 7.61 (m, 20H, $-\underline{CH}$, $J_{H-Sn} = 48.8$ Hz)

6. Anhang

6.3.22 Iodbenzol



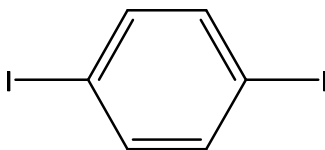
[204.01]



$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 6.61 (t, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 15.5$ Hz);
6.86 (t, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 14.8$ Hz); 7.44 (d, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
95.0 (1C, C-I); 127.5 (1C, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$); 130.4 (2C, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$); 137.6 (2C, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$).

6.3.23 1,4-Diiodbenzol



[329.91]

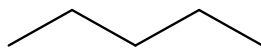


$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 6.85 (s, 4H, $-\text{CH}_\text{I}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 93.4 (2C, C-I); 139.4 (4C, $-\text{CH}_\text{I}$).

6.4 NMR-Daten von Lösungsmitteln

6.4.1 *n*-Pentan



[72.15]

C₅H₁₂

n-Pentan ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 36°C.

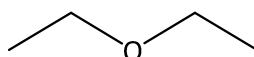
¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 0.88 (t, 6H, -CH₃); 1.25 (m, 6H, -CH₂).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 14.25 (2C, -CH₃); 22.72 (2C, -CH₂); 34.45 (1C, -CH₂).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 0.89 (t, 6H, -CH₃); 1.31 (m, 6H, -CH₂).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 14.18 (2C, -CH₃); 23.00 (2C, -CH₂);
34.87 (1C, -CH₂).

6.4.2 Diethylether



[74.12]

C₄H₁₀O

Diethylether ist eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 35°C.

¹H-NMR: (400.31 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 1.11 (t, 6H, -CH₃); 3.26 (q, 4H, -CH₂).

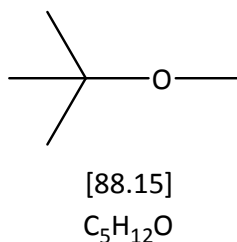
¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, C₆D₆), δ (ppm): 15.46 (2C, -CH₃); 65.94 (2C, -CH₂).

¹H-NMR: (400.31 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 1.12 (t, 6H, -CH₃); 3.38 (q, 4H, -CH₂).

¹³C{¹H}-NMR: (100.68 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 15.49 (2C, -CH₃); 66.14 (2C, -CH₂).

6. Anhang

6.4.3 Methyl-tertiär-Butylether



MTBE ist eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 55 °C.

1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.07 (s, 9H, $-C\text{H}_3$); 3.04 (s, 3H, $-O\text{CH}_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 27.09 (3C, $-C\text{CH}_3$); 49.19 (1C, $-O\text{CH}_3$); 72.40 (1C, $-C\text{CH}_3$).

6.4.4 THF



THF ist eine farblose, etherisch riechende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 65.81 °C.

1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.40 (m, 4H, $-\text{CH}_2$); 3.57 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$).

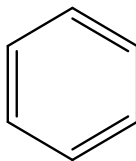
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 25.72 (2C, $-\text{CH}_2$); 67.80 (2C, $-\text{CH}_2\text{O}$).

1H -NMR: (400.31 MHz, $\text{THF-}d_8$), δ (ppm): 1.79 (m, 4H, $-\text{CH}_2$); 3.62 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (100.68 MHz, $\text{THF-}d_8$), δ (ppm): 26.19 (2C, $-\text{CH}_2$); 68.03 (2C, $-\text{CH}_2\text{O}$).

6. Anhang

6.4.5 Benzol



[78.11]



Benzol ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 80 °C.

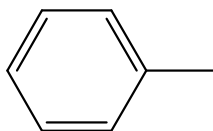
$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 7.15 (s, 6H, $-\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 128.62 (6C, $-\text{CH}$).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 7.31 (s, $-\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 128.84 (6C, $-\text{CH}$).

6.4.6 Toluol



[92.14]



Toluol ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 111 °C.

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm):
2.11 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 7.02 (m, 3H, o/p -CH); 7.13 (m, 2H, m -CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 21.10 (1C, $-\text{CH}_3$); 125.68 (1C, p -CH);
128.56 (2C, m -CH); 129.33 (2C, o -CH); 137.91 (*ipso*-C).

$^1\text{H-NMR}$: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm):
2.31 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 7.10 (m, 3H, o/p -CH); 7.19 (m, 2H, m -CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 21.29 (1C, $-\text{CH}_3$); 125.84 (1C, p -CH);
128.71 (2C, m -CH); 129.47 (2C, o -CH); 138.24 (*ipso*-C).

6. Anhang

6.4.7 Schliff fett

Grease:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.92 (m, $-\text{CH}_3$); 1.36 (br,s, $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 30.21 ($-\text{CH}_2$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.85-0.91 (m, $-\text{CH}_3$); 1.29 (br,s, $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 30.45 ($-\text{CH}_2$).

Silicon grease:

^1H -NMR: (400.31 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0.29 (s, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 1.38 ($-\text{CH}_3$).

^1H -NMR: (400.31 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 0.11 (s, $-\text{CH}_3$); 1.29 (br,s, $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.68 MHz, THF-d_8), δ (ppm): 1.20 ($-\text{CH}_3$).

6.5 Röntgendiffraktometrische Daten

6.5.1 $\text{ISn(Hyp)}_2\text{Fc}$ (17)

Tabelle 6.19: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 17 mit 0.5 kokristallisierten Molekül *n*-Pentan.

Summenformel	$\text{C}_{30.50}\text{H}_{69}\text{FeSi}_8\text{Sn}$
Molekulargewicht	962.02 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Dimension der Elementarzelle	$a = 9.7174(5) \text{ Å}; \quad \alpha = 75.587(3)^\circ$ $b = 13.5438(7) \text{ Å}; \quad \beta = 82.854(3)^\circ$ $c = 19.7670(10) \text{ Å}; \quad \gamma = 70.051(3)^\circ$
Volumen	$2366.3(2) \text{ Å}^3$
Z; Röntgenographische Dichte	2; 1.350 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.708 mm^{-1}
F(000)	986
Kristallgröße	0.35 mm x 0.10 mm x 0.10 mm
Messbereich	$2,72^\circ \leq \theta \leq 28,04^\circ$
Messbereich d. reziproken Raumes	$-12 \leq h \leq 12; -17 \leq k \leq 16; -25 \leq l \leq 26$
beobachtete Reflexe / unabhängig	50174 / 11368 [R(int) = 0.0769]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,04^\circ$	99.1 %
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2
Daten / Restraints / Parameter	11368 / 27 / 416
Anpassungsgüte an F^2 (GOF)	0.977
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0400, wR2 = 0.0859$
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0.0632, wR2 = 0.0914$
Max. / min. Restelektronendichte	1.776 e/Å^3 und -0.673 e/Å^3

6. Anhang

Tabelle 6.20: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 17.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
I(1)	4643(1)	7886(1)	3362(1)	38(1)	
Sn(1)	2410(1)	7882(1)	2617(1)	22(1)	
Fe(1)	284(1)	7000(1)	4399(1)	30(1)	
Si(1)	3814(1)	6227(1)	2050(1)	24(1)	
Si(2)	1135(1)	9955(1)	2130(1)	23(1)	
Si(13)	5678(1)	6502(1)	1207(1)	35(1)	
Si(12)	5090(1)	4792(1)	2948(1)	37(1)	
Si(11)	2247(1)	5692(1)	1495(1)	34(1)	
Si(23)	-1372(1)	10297(1)	1951(1)	31(1)	
Si(22)	2238(1)	10608(1)	1063(1)	37(1)	
Si(21)	1318(1)	10951(1)	2927(1)	32(1)	
C(11)	737(4)	7483(3)	3343(2)	28(1)	
C(12)	-475(4)	8275(3)	3589(2)	32(1)	
C(25)	1637(5)	5776(3)	5115(2)	39(1)	
C(21)	2086(5)	6724(4)	4956(2)	45(1)	
C(24)	173(5)	6065(3)	5383(2)	41(1)	
C(15)	334(4)	6525(3)	3483(2)	32(1)	
C(14)	-1100(5)	6735(3)	3805(2)	39(1)	
C(13)	-1600(4)	7818(3)	3868(2)	41(1)	
C(22)	891(5)	7571(4)	5137(2)	46(1)	
C(23)	-297(5)	7170(4)	5405(2)	44(1)	
C(133)	6828(5)	7162(4)	1512(3)	57(1)	
C(132)	6954(5)	5169(4)	1059(2)	49(1)	
C(131)	4894(5)	7317(4)	344(2)	58(1)	
C(123)	5390(5)	3495(3)	2684(2)	51(1)	
C(122)	4072(6)	4728(4)	3809(2)	62(2)	
C(121)	6927(5)	4884(4)	3067(3)	53(1)	
C(113)	3391(5)	4654(4)	995(3)	56(1)	
C(112)	1100(5)	6852(4)	850(3)	59(1)	
C(111)	978(6)	5085(5)	2112(3)	62(1)	
C(233)	-2662(4)	10596(3)	2715(2)	46(1)	

6. Anhang

C(232)	-1578(5)	9123(4)	1698(3)	54(1)	
C(231)	-2014(5)	11524(4)	1218(2)	52(1)	
C(223)	4281(5)	10137(4)	1117(3)	58(1)	
C(222)	1554(5)	12126(3)	842(3)	55(1)	
C(221)	1775(6)	10123(5)	340(2)	64(2)	
C(213)	-134(5)	12310(3)	2727(3)	50(1)	
C(212)	1033(5)	10285(4)	3861(2)	43(1)	
C(211)	3136(5)	11186(4)	2821(3)	48(1)	
C(01)	6335(13)	11431(11)	4560(7)	73(4)	0.5
C(02)	5003(17)	11150(15)	4647(12)	126(6)	0.5
C(03)	4660(20)	10346(12)	5024(12)	125(5)	0.5
C(04)	4190(20)	9553(17)	5077(11)	151(6)	0.5
C(05)	4680(20)	8440(14)	5456(11)	120(6)	0.5

Tabelle 6.21: Bindungslängen (Å) für Verbindung 17.

I(1)-Sn(1)	2.7723(4)	Sn(1)-C(11)	2.151(4)
Sn(1)-Si(2)	2.6309(9)	Sn(1)-Si(1)	2.6318(10)
Fe(1)-C(12)	2.034(4)	Fe(1)-C(22)	2.041(4)
Fe(1)-C(13)	2.047(4)	Fe(1)-C(23)	2.048(4)
Fe(1)-C(24)	2.052(4)	Fe(1)-C(15)	2.055(4)
Fe(1)-C(14)	2.060(4)	Fe(1)-C(21)	2.061(4)
Fe(1)-C(11)	2.065(4)	Fe(1)-C(25)	2.071(4)
Si(1)-Si(13)	2.365(1)	Si(1)-Si(11)	2.370(1)
Si(1)-Si(12)	2.378(1)	Si(2)-Si(22)	2.352(1)
Si(2)-Si(21)	2.371(1)	Si(2)-Si(23)	2.375(1)
Si(13)-C(131)	1.877(5)	Si(13)-C(132)	1.878(4)
Si(13)-C(133)	1.879(5)	Si(12)-C(122)	1.858(4)
Si(12)-C(123)	1.872(4)	Si(12)-C(121)	1.878(5)
Si(11)-C(112)	1.870(5)	Si(11)-C(111)	1.872(5)
Si(11)-C(113)	1.881(5)	Si(23)-C(232)	1.857(4)
Si(23)-C(233)	1.872(4)	Si(23)-C(231)	1.889(4)
Si(22)-C(221)	1.872(5)	Si(22)-C(223)	1.875(4)
Si(22)-C(222)	1.885(4)	Si(21)-C(212)	1.874(4)

6. Anhang

Si(21)-C(211)	1.878(4)	Si(21)-C(213)	1.881(4)
C(11)-C(12)	1.424(5)	C(11)-C(15)	1.433(5)
C(12)-C(13)	1.423(5)	C(12)-H(12J)	0.9300
C(25)-C(24)	1.411(6)	C(25)-C(21)	1.444(6)
C(25)-H(25A)	0.9300	C(21)-C(22)	1.409(6)
C(21)-H(21J)	0.9300	C(24)-C(23)	1.419(6)
C(24)-H(24A)	0.9300	C(15)-C(14)	1.423(6)
C(15)-H(15A)	0.9300	C(14)-C(13)	1.412(6)
C(14)-H(14A)	0.9300	C(13)-H(13J)	0.9300
C(22)-C(23)	1.428(6)	C(22)-H(22J)	0.9300
C(23)-H(23J)	0.9300	C(133)-H(13A)	0.9600
C(133)-H(13B)	0.9600	C(133)-H(13C)	0.9600
C(132)-H(13D)	0.9600	C(132)-H(13E)	0.9600
C(132)-H(13F)	0.9600	C(131)-H(13G)	0.9600
C(131)-H(13H)	0.9600	C(131)-H(13I)	0.9600
C(123)-H(12A)	0.9600	C(123)-H(12B)	0.9600
C(123)-H(12C)	0.9600	C(122)-H(12D)	0.9600
C(122)-H(12E)	0.9600	C(122)-H(12F)	0.9600
C(121)-H(12G)	0.9600	C(121)-H(12H)	0.9600
C(121)-H(12I)	0.9600	C(113)-H(11A)	0.9600
C(113)-H(11B)	0.9600	C(113)-H(11C)	0.9600
C(112)-H(11D)	0.9600	C(112)-H(11E)	0.9600
C(112)-H(11F)	0.9600	C(111)-H(11G)	0.9600
C(111)-H(11H)	0.9600	C(111)-H(11I)	0.9600
C(233)-H(23A)	0.9600	C(233)-H(23B)	0.9600
C(233)-H(23C)	0.9600	C(232)-H(23D)	0.9600
C(232)-H(23E)	0.9600	C(232)-H(23F)	0.9600
C(231)-H(23G)	0.9600	C(231)-H(23H)	0.9600
C(231)-H(23I)	0.9600	C(223)-H(22A)	0.9600
C(223)-H(22B)	0.9600	C(223)-H(22C)	0.9600
C(222)-H(22D)	0.9600	C(222)-H(22E)	0.9600
C(222)-H(22F)	0.9600	C(221)-H(22G)	0.9600
C(221)-H(22H)	0.9600	C(221)-H(22I)	0.9600

6. Anhang

C(213)-H(21A)	0.9600	C(213)-H(21B)	0.9600
C(213)-H(21C)	0.9600	C(212)-H(21D)	0.9600
C(212)-H(21E)	0.9600	C(212)-H(21F)	0.9600
C(211)-H(21G)	0.9600	C(211)-H(21H)	0.9600
C(211)-H(21I)	0.9600	C(01)-C(02)	1.45(1)
C(01)-H(01A)	0.9600	C(01)-H(01B)	0.9600
C(01)-H(01C)	0.9600	C(02)-C(03)	1.28(1)
C(02)-H(02A)	0.9700	C(02)-H(02B)	0.9700
C(03)-C(04)	1.28(1)	C(03)-H(03A)	0.9700
C(03)-H(03B)	0.9700	C(04)-C(05)	1.45(1)
C(04)-H(04A)	0.9700	C(04)-H(04B)	0.9700
C(05)-H(05A)	0.9600	C(05)-H(05B)	0.9600
C(05)-H(05C)	0.9600		

Tabelle 6.22: Bindungswinkel (°) für Verbindung 17.

C(11)-Sn(1)-Si(2)	101.31(10)	C(11)-Sn(1)-Si(1)	108.56(10)
Si(2)-Sn(1)-Si(1)	134.90(3)	C(11)-Sn(1)-I(1)	108.84(10)
Si(2)-Sn(1)-I(1)	101.65(2)	Si(1)-Sn(1)-I(1)	99.73(2)
C(12)-Fe(1)-C(22)	107.01(17)	C(12)-Fe(1)-C(13)	40.81(15)
C(22)-Fe(1)-C(13)	122.1(2)	C(12)-Fe(1)-C(23)	119.75(17)
C(22)-Fe(1)-C(23)	40.88(17)	C(13)-Fe(1)-C(23)	104.42(18)
C(12)-Fe(1)-C(24)	154.93(16)	C(22)-Fe(1)-C(24)	68.24(17)
C(13)-Fe(1)-C(24)	119.29(17)	C(23)-Fe(1)-C(24)	40.48(17)
C(12)-Fe(1)-C(15)	67.88(15)	C(22)-Fe(1)-C(15)	159.64(17)
C(13)-Fe(1)-C(15)	67.82(17)	C(23)-Fe(1)-C(15)	159.11(17)
C(24)-Fe(1)-C(15)	124.90(16)	C(12)-Fe(1)-C(14)	68.09(16)
C(22)-Fe(1)-C(14)	157.94(19)	C(13)-Fe(1)-C(14)	40.19(17)
C(23)-Fe(1)-C(14)	121.32(18)	C(24)-Fe(1)-C(14)	106.57(17)
C(15)-Fe(1)-C(14)	40.44(15)	C(12)-Fe(1)-C(21)	124.94(17)
C(22)-Fe(1)-C(21)	40.17(18)	C(13)-Fe(1)-C(21)	159.63(19)
C(23)-Fe(1)-C(21)	68.27(18)	C(24)-Fe(1)-C(21)	68.27(18)
C(15)-Fe(1)-C(21)	125.41(17)	C(14)-Fe(1)-C(21)	159.82(18)
C(12)-Fe(1)-C(11)	40.66(14)	C(22)-Fe(1)-C(11)	122.59(16)

6. Anhang

C(13)-Fe(1)-C(11)	68.71(15)	C(23)-Fe(1)-C(11)	156.62(16)
C(24)-Fe(1)-C(11)	162.41(16)	C(15)-Fe(1)-C(11)	40.72(14)
C(14)-Fe(1)-C(11)	68.65(15)	C(21)-Fe(1)-C(11)	110.04(16)
C(12)-Fe(1)-C(25)	163.07(16)	C(22)-Fe(1)-C(25)	67.94(18)
C(13)-Fe(1)-C(25)	155.74(17)	C(23)-Fe(1)-C(25)	67.80(17)
C(24)-Fe(1)-C(25)	40.03(16)	C(15)-Fe(1)-C(25)	110.87(16)
C(14)-Fe(1)-C(25)	122.74(17)	C(21)-Fe(1)-C(25)	40.91(17)
C(11)-Fe(1)-C(25)	127.25(15)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	106.31(5)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	104.04(5)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	110.99(6)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	114.52(5)	Si(11)-Si(1)-Sn(1)	113.07(4)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	107.57(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	106.58(6)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	108.27(5)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	109.51(5)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	112.30(5)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	110.30(4)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	109.79(4)	C(131)-Si(13)-C(132)	107.4(2)
C(131)-Si(13)-C(133)	110.1(2)	C(132)-Si(13)-C(133)	106.4(2)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111.35(15)	C(132)-Si(13)-Si(1)	109.79(15)
C(133)-Si(13)-Si(1)	111.60(16)	C(122)-Si(12)-C(123)	107.5(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	107.9(2)	C(123)-Si(12)-C(121)	108.3(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113.55(15)	C(123)-Si(12)-Si(1)	107.99(15)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111.40(16)	C(112)-Si(11)-C(111)	107.6(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	107.2(2)	C(111)-Si(11)-C(113)	107.3(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111.28(17)	C(111)-Si(11)-Si(1)	114.08(16)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109.15(16)	C(232)-Si(23)-C(233)	108.5(2)
C(232)-Si(23)-C(231)	108.7(2)	C(233)-Si(23)-C(231)	105.5(2)
C(232)-Si(23)-Si(2)	109.33(15)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115.40(15)
C(231)-Si(23)-Si(2)	109.18(15)	C(221)-Si(22)-C(223)	108.7(2)
C(221)-Si(22)-C(222)	108.3(2)	C(223)-Si(22)-C(222)	108.7(2)
C(221)-Si(22)-Si(2)	110.40(18)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110.69(16)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110.05(16)	C(212)-Si(21)-C(211)	108.7(2)
C(212)-Si(21)-C(213)	108.4(2)	C(211)-Si(21)-C(213)	107.2(2)
C(212)-Si(21)-Si(2)	112.69(14)	C(211)-Si(21)-Si(2)	111.64(16)
C(213)-Si(21)-Si(2)	107.98(16)	C(12)-C(11)-C(15)	106.1(3)
C(12)-C(11)-Fe(1)	68.5(2)	C(15)-C(11)-Fe(1)	69.3(2)

6. Anhang

C(12)-C(11)-Sn(1)	122.9(3)	C(15)-C(11)-Sn(1)	128.1(3)
Fe(1)-C(11)-Sn(1)	141.86(19)	C(13)-C(12)-C(11)	109.2(3)
C(13)-C(12)-Fe(1)	70.1(2)	C(11)-C(12)-Fe(1)	70.8(2)
C(13)-C(12)-H(12J)	125.4	C(11)-C(12)-H(12J)	125.4
Fe(1)-C(12)-H(12J)	125.2	C(24)-C(25)-C(21)	107.9(4)
C(24)-C(25)-Fe(1)	69.3(2)	C(21)-C(25)-Fe(1)	69.2(2)
C(24)-C(25)-H(25A)	126.1	C(21)-C(25)-H(25A)	126.1
Fe(1)-C(25)-H(25A)	127.0	C(22)-C(21)-C(25)	107.3(4)
C(22)-C(21)-Fe(1)	69.1(3)	C(25)-C(21)-Fe(1)	69.9(2)
C(22)-C(21)-H(21J)	126.4	C(25)-C(21)-H(21J)	126.4
Fe(1)-C(21)-H(21J)	126.2	C(25)-C(24)-C(23)	108.5(4)
C(25)-C(24)-Fe(1)	70.7(2)	C(23)-C(24)-Fe(1)	69.6(2)
C(25)-C(24)-H(24A)	125.7	C(23)-C(24)-H(24A)	125.7
Fe(1)-C(24)-H(24A)	125.6	C(14)-C(15)-C(11)	109.1(3)
C(14)-C(15)-Fe(1)	70.0(2)	C(11)-C(15)-Fe(1)	70.0(2)
C(14)-C(15)-H(15A)	125.5	C(11)-C(15)-H(15A)	125.5
Fe(1)-C(15)-H(15A)	126.1	C(13)-C(14)-C(15)	107.7(3)
C(13)-C(14)-Fe(1)	69.4(2)	C(15)-C(14)-Fe(1)	69.6(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	126.1	C(15)-C(14)-H(14A)	126.1
Fe(1)-C(14)-H(14A)	126.4	C(14)-C(13)-C(12)	108.0(4)
C(14)-C(13)-Fe(1)	70.4(2)	C(12)-C(13)-Fe(1)	69.1(2)
C(14)-C(13)-H(13J)	126.0	C(12)-C(13)-H(13J)	126.0
Fe(1)-C(13)-H(13J)	126.1	C(21)-C(22)-C(23)	108.7(4)
C(21)-C(22)-Fe(1)	70.7(2)	C(23)-C(22)-Fe(1)	69.8(2)
C(21)-C(22)-H(22J)	125.6	C(23)-C(22)-H(22J)	125.6
Fe(1)-C(22)-H(22J)	125.5	C(24)-C(23)-C(22)	107.5(4)
C(24)-C(23)-Fe(1)	69.9(2)	C(22)-C(23)-Fe(1)	69.3(2)
C(24)-C(23)-H(23J)	126.2	C(22)-C(23)-H(23J)	126.2
Fe(1)-C(23)-H(23J)	126.1	Si(13)-C(133)-H(13A)	109.5
Si(13)-C(133)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(133)-H(13B)	109.5
Si(13)-C(133)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(133)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(133)-H(13C)	109.5	Si(13)-C(132)-H(13D)	109.5
Si(13)-C(132)-H(13E)	109.5	H(13D)-C(132)-H(13E)	109.5

6. Anhang

Si(13)-C(132)-H(13F)	109.5	H(13D)-C(132)-H(13F)	109.5
H(13E)-C(132)-H(13F)	109.5	Si(13)-C(131)-H(13G)	109.5
Si(13)-C(131)-H(13H)	109.5	H(13G)-C(131)-H(13H)	109.5
Si(13)-C(131)-H(13I)	109.5	H(13G)-C(131)-H(13I)	109.5
H(13H)-C(131)-H(13I)	109.5	Si(12)-C(123)-H(12A)	109.5
Si(12)-C(123)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(123)-H(12B)	109.5
Si(12)-C(123)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(123)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(123)-H(12C)	109.5	Si(12)-C(122)-H(12D)	109.5
Si(12)-C(122)-H(12E)	109.5	H(12D)-C(122)-H(12E)	109.5
Si(12)-C(122)-H(12F)	109.5	H(12D)-C(122)-H(12F)	109.5
H(12E)-C(122)-H(12F)	109.5	Si(12)-C(121)-H(12G)	109.5
Si(12)-C(121)-H(12H)	109.5	H(12G)-C(121)-H(12H)	109.5
Si(12)-C(121)-H(12I)	109.5	H(12G)-C(121)-H(12I)	109.5
H(12H)-C(121)-H(12I)	109.5	Si(11)-C(113)-H(11A)	109.5
Si(11)-C(113)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(113)-H(11B)	109.5
Si(11)-C(113)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(113)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(113)-H(11C)	109.5	Si(11)-C(112)-H(11D)	109.5
Si(11)-C(112)-H(11E)	109.5	H(11D)-C(112)-H(11E)	109.5
Si(11)-C(112)-H(11F)	109.5	H(11D)-C(112)-H(11F)	109.5
H(11E)-C(112)-H(11F)	109.5	Si(11)-C(111)-H(11G)	109.5
Si(11)-C(111)-H(11H)	109.5	H(11G)-C(111)-H(11H)	109.5
Si(11)-C(111)-H(11I)	109.5	H(11G)-C(111)-H(11I)	109.5
H(11H)-C(111)-H(11I)	109.5	Si(23)-C(233)-H(23A)	109.5
Si(23)-C(233)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(233)-H(23B)	109.5
Si(23)-C(233)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(233)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(233)-H(23C)	109.5	Si(23)-C(232)-H(23D)	109.5
Si(23)-C(232)-H(23E)	109.5	H(23D)-C(232)-H(23E)	109.5
Si(23)-C(232)-H(23F)	109.5	H(23D)-C(232)-H(23F)	109.5
H(23E)-C(232)-H(23F)	109.5	Si(23)-C(231)-H(23G)	109.5
Si(23)-C(231)-H(23H)	109.5	H(23G)-C(231)-H(23H)	109.5
Si(23)-C(231)-H(23I)	109.5	H(23G)-C(231)-H(23I)	109.5
H(23H)-C(231)-H(23I)	109.5	Si(22)-C(223)-H(22A)	109.5
Si(22)-C(223)-H(22B)	109.5	H(22A)-C(223)-H(22B)	109.5

6. Anhang

Si(22)-C(223)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(223)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(223)-H(22C)	109.5	Si(22)-C(222)-H(22D)	109.5
Si(22)-C(222)-H(22E)	109.5	H(22D)-C(222)-H(22E)	109.5
Si(22)-C(222)-H(22F)	109.5	H(22D)-C(222)-H(22F)	109.5
H(22E)-C(222)-H(22F)	109.5	Si(22)-C(221)-H(22G)	109.5
Si(22)-C(221)-H(22H)	109.5	H(22G)-C(221)-H(22H)	109.5
Si(22)-C(221)-H(22I)	109.5	H(22G)-C(221)-H(22I)	109.5
H(22H)-C(221)-H(22I)	109.5	Si(21)-C(213)-H(21A)	109.5
Si(21)-C(213)-H(21B)	109.5	H(21A)-C(213)-H(21B)	109.5
Si(21)-C(213)-H(21C)	109.5	H(21A)-C(213)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(213)-H(21C)	109.5	Si(21)-C(212)-H(21D)	109.5
Si(21)-C(212)-H(21E)	109.5	H(21D)-C(212)-H(21E)	109.5
Si(21)-C(212)-H(21F)	109.5	H(21D)-C(212)-H(21F)	109.5
H(21E)-C(212)-H(21F)	109.5	Si(21)-C(211)-H(21G)	109.5
Si(21)-C(211)-H(21H)	109.5	H(21G)-C(211)-H(21H)	109.5
Si(21)-C(211)-H(21I)	109.5	H(21G)-C(211)-H(21I)	109.5
H(21H)-C(211)-H(21I)	109.5	C(02)-C(01)-H(01A)	109.5
C(02)-C(01)-H(01B)	109.5	H(01A)-C(01)-H(01B)	109.5
C(02)-C(01)-H(01C)	109.5	H(01A)-C(01)-H(01C)	109.5
H(01B)-C(01)-H(01C)	109.5	C(03)-C(02)-C(01)	132.8(15)
C(03)-C(02)-H(02A)	104.0	C(01)-C(02)-H(02A)	104.0
C(03)-C(02)-H(02B)	104.0	C(01)-C(02)-H(02B)	104.0
H(02A)-C(02)-H(02B)	105.5	C(04)-C(03)-C(02)	150(3)
C(04)-C(03)-H(03A)	99.2	C(02)-C(03)-H(03A)	99.2
C(04)-C(03)-H(03B)	99.2	C(02)-C(03)-H(03B)	99.2
H(03A)-C(03)-H(03B)	104.0	C(03)-C(04)-C(05)	132.9(15)
C(03)-C(04)-H(04A)	104.0	C(05)-C(04)-H(04A)	104.0
C(03)-C(04)-H(04B)	104.0	C(05)-C(04)-H(04B)	104.0
H(04A)-C(04)-H(04B)	105.5	C(04)-C(05)-H(05A)	109.5
C(04)-C(05)-H(05B)	109.5	H(05A)-C(05)-H(05B)	109.5
C(04)-C(05)-H(05C)	109.5	H(05A)-C(05)-H(05C)	109.5
H(05B)-C(05)-H(05C)	109.5		

6. Anhang

Tabelle 6.23: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 17.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	31(1)	39(1)	46(1)	-16(1)	-14(1)	-5(1)
Sn(1)	22(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
Fe(1)	35(1)	31(1)	25(1)	-5(1)	1(1)	-12(1)
Si(1)	25(1)	21(1)	24(1)	-6(1)	0(1)	-6(1)
Si(2)	22(1)	21(1)	25(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
Si(13)	29(1)	34(1)	38(1)	-8(1)	7(1)	-10(1)
Si(12)	40(1)	27(1)	30(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
Si(11)	36(1)	37(1)	35(1)	-13(1)	-1(1)	-16(1)
Si(23)	23(1)	28(1)	41(1)	-5(1)	-8(1)	-7(1)
Si(22)	31(1)	41(1)	32(1)	6(1)	0(1)	-10(1)
Si(21)	30(1)	24(1)	43(1)	-11(1)	-6(1)	-7(1)
C(11)	33(2)	28(2)	22(2)	-3(2)	0(1)	-10(2)
C(12)	35(2)	28(2)	32(2)	-3(2)	0(2)	-9(2)
C(25)	47(2)	40(2)	24(2)	-2(2)	-2(2)	-10(2)
C(21)	47(3)	60(3)	30(2)	-6(2)	-5(2)	-22(2)
C(24)	56(3)	44(2)	21(2)	0(2)	2(2)	-21(2)
C(15)	41(2)	33(2)	24(2)	-6(2)	-2(2)	-14(2)
C(14)	49(2)	42(2)	31(2)	1(2)	-4(2)	-29(2)
C(13)	30(2)	45(2)	37(2)	0(2)	3(2)	-8(2)
C(22)	73(3)	45(3)	32(2)	-13(2)	-1(2)	-33(2)
C(23)	56(3)	50(3)	26(2)	-12(2)	10(2)	-17(2)
C(133)	40(3)	60(3)	77(4)	-17(3)	9(2)	-26(2)
C(132)	41(2)	52(3)	48(3)	-21(2)	11(2)	-6(2)
C(131)	50(3)	63(3)	43(3)	4(2)	13(2)	-12(2)
C(123)	60(3)	29(2)	50(3)	-7(2)	-2(2)	2(2)
C(122)	67(3)	49(3)	35(3)	4(2)	7(2)	12(2)
C(121)	46(3)	50(3)	54(3)	-18(2)	-21(2)	8(2)
C(113)	61(3)	61(3)	58(3)	-37(3)	1(2)	-20(2)
C(112)	51(3)	66(3)	58(3)	-8(3)	-20(2)	-14(2)
C(111)	65(3)	82(4)	64(3)	-27(3)	6(3)	-52(3)
C(233)	27(2)	37(2)	63(3)	-2(2)	2(2)	-4(2)

6. Anhang

C(232)	44(3)	47(3)	81(4)	-18(3)	-24(2)	-16(2)
C(231)	34(2)	55(3)	53(3)	9(2)	-13(2)	-7(2)
C(223)	33(2)	66(3)	61(3)	5(3)	6(2)	-14(2)
C(222)	50(3)	42(3)	60(3)	19(2)	-3(2)	-18(2)
C(221)	57(3)	89(4)	36(3)	-12(3)	-2(2)	-13(3)
C(213)	49(3)	26(2)	75(3)	-19(2)	-14(2)	-2(2)
C(212)	50(3)	47(3)	37(2)	-21(2)	1(2)	-14(2)
C(211)	42(2)	47(3)	64(3)	-13(2)	-10(2)	-22(2)
C(01)	81(8)	87(9)	47(6)	13(6)	-18(6)	-39(7)
C(02)	138(11)	137(13)	81(9)	28(9)	-20(8)	-49(10)
C(03)	141(11)	128(12)	95(8)	32(9)	-13(9)	-66(9)
C(04)	166(13)	159(13)	108(9)	14(10)	-41(10)	-44(11)
C(05)	204(17)	101(13)	58(10)	20(9)	-17(12)	-77(13)

Tabelle 6.24: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 17.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(12J)	-523	8979	3570	39
H(25A)	2210	5095	5052	47
H(21J)	2996	6767	4769	54
H(24A)	-388	5609	5521	49
H(15A)	916	5871	3381	39
H(14A)	-1615	6247	3947	46
H(13J)	-2505	8170	4060	49
H(22J)	878	8275	5090	55
H(23J)	-1212	7563	5566	53
H(13A)	7441	7390	1129	86
H(13B)	7429	6658	1879	86
H(13C)	6201	7776	1684	86
H(13D)	7695	5286	709	73
H(13E)	6411	4797	905	73
H(13F)	7409	4743	1488	73
H(13G)	5673	7418	14	87

6. Anhang

H(13H)	4232	8005	402	87
H(13I)	4374	6944	175	87
H(12A)	5945	2905	3029	76
H(12B)	5918	3503	2240	76
H(12C)	4460	3414	2649	76
H(12D)	4698	4206	4161	93
H(12E)	3228	4523	3787	93
H(12F)	3764	5422	3923	93
H(12G)	7403	4307	3441	80
H(12H)	6798	5562	3178	80
H(12I)	7520	4829	2643	80
H(11A)	2766	4366	820	84
H(11B)	4078	4084	1300	84
H(11C)	3911	4983	611	84
H(11D)	527	6603	611	89
H(11E)	1725	7167	517	89
H(11F)	460	7382	1091	89
H(11G)	500	4778	1863	93
H(11H)	256	5633	2312	93
H(11I)	1527	4532	2478	93
H(23A)	-3592	11088	2550	69
H(23B)	-2266	10913	2994	69
H(23C)	-2788	9939	2993	69
H(23D)	-2583	9275	1603	82
H(23E)	-1288	8500	2074	82
H(23F)	-969	8989	1288	82
H(23G)	-3017	11649	1132	78
H(23H)	-1417	11406	802	78
H(23I)	-1934	12139	1347	78
H(22A)	4722	10286	657	87
H(22B)	4624	9376	1312	87
H(22C)	4544	10508	1409	87
H(22D)	1884	12384	374	83

6. Anhang

H(22E)	1929	12390	1163	83
H(22F)	503	12378	876	83
H(22G)	2378	10274	-70	96
H(22H)	762	10487	237	96
H(22I)	1948	9361	481	96
H(21A)	-52	12741	3030	76
H(21B)	-1084	12223	2800	76
H(21C)	-5	12661	2249	76
H(21D)	1292	10644	4163	65
H(21E)	1640	9543	3946	65
H(21F)	23	10328	3951	65
H(21G)	3151	11627	3131	72
H(21H)	3284	11543	2347	72
H(21I)	3904	10507	2932	72
H(01A)	6273	12013	4159	109
H(01B)	7158	10817	4494	109
H(01C)	6457	11648	4970	109
H(02A)	4256	11772	4774	151
H(02B)	4799	11164	4176	151
H(03A)	5550	9970	5276	151
H(03B)	3976	10705	5359	151
H(04A)	4169	9506	4597	182
H(04B)	3169	9817	5233	182
H(05A)	4327	8014	5243	180
H(05B)	4313	8391	5933	180
H(05C)	5734	8176	5444	180

6. Anhang

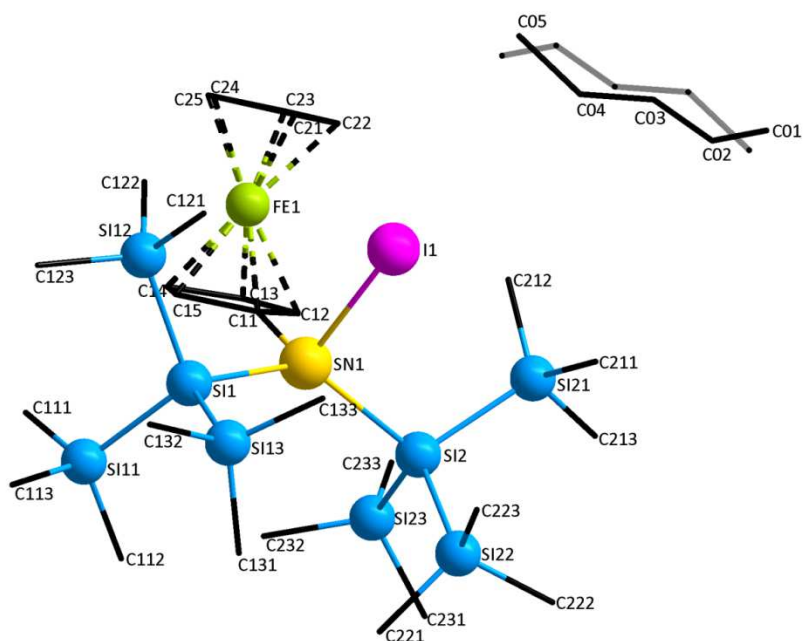


Abbildung 6.27: Molekülstruktur von Verbindung 17 mit kokristallisierten Lösungsmittelmolekül *n*-Pentan inklusive Lagefehlordnung (C01-C05).

6. Anhang

6.5.2 LiSn(Hyp)₂Fc (21)

Tabelle 6.25: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 21 mit einem kokristallisierten Diethylethermolekül.

Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₅ FeLiO ₉ Si ₈ Sn
Molekulargewicht	1232.53 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimension der Elementarzelle	$a = 16.313(5) \text{ Å}; \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 38.710(10) \text{ Å}; \quad \beta = 100.620(9)^\circ$ $c = 21.816(5) \text{ Å}; \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	13541(6) Å ³
Z; Röntgenographische Dichte	8, 1.216 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.768 mm ⁻¹
F(000)	5280
Messbereich	$2.46^\circ \leq \theta \leq 27,91^\circ$
Messbereich d. reziproken Raumes	$-21 \leq h \leq 21; -49 \leq k \leq 50; -28 \leq l \leq 28$
beobachtete Reflexe / unabhängig	160731 / 32279 [R(int) = 0.1948]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,91^\circ$	99.6 %
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Restraints / Parameter	32279 / 1134 / 1432
Anpassungsgüte an F² (GOF)	0.757
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0815
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0.1860, wR2 = 0.1039
Max. / min. Restelektronendichte	1.432 e/Å ³ und -0.588 e/Å ³

6. Anhang

Tabelle 6.26: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 21.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Sn(1)	2841(1)	-2296(1)	6013(1)	29(1)	
Si(1)	3131(1)	-2004(1)	4950(1)	37(1)	
Si(11)	4427(1)	-1975(1)	4630(1)	45(1)	
C(111)	4394(4)	-1692(2)	3923(3)	72(2)	
C(112)	4848(4)	-2398(2)	4432(3)	71(2)	
C(113)	5222(3)	-1788(2)	5258(3)	69(2)	
Si(12)	2587(1)	-1448(1)	4793(1)	57(1)	
C(121)	1591(4)	-1417(2)	5105(3)	87(2)	
C(122)	3383(4)	-1124(2)	5168(3)	79(2)	
C(123)	2296(4)	-1312(2)	3959(3)	73(2)	
Si(13)	2230(1)	-2337(1)	4205(1)	68(1)	
C(131)	2599(6)	-2379(3)	3446(3)	228(7)	
C(132)	1164(5)	-2144(2)	4067(5)	188(5)	
C(133)	2051(4)	-2783(2)	4458(3)	74(2)	
Fe(1)	3775(1)	-3195(1)	6235(1)	39(1)	
C(1A1)	3640(4)	-3638(2)	6705(4)	62(2)	
C(1A2)	3180(4)	-3380(2)	6900(3)	54(2)	
C(1A3)	2608(3)	-3262(2)	6387(3)	51(2)	
C(1A4)	2722(4)	-3449(2)	5861(3)	59(2)	
C(1A5)	3387(4)	-3688(2)	6079(4)	60(2)	
C(1B1)	4472(3)	-2780(1)	6591(3)	46(2)	
C(1B2)	3896(3)	-2668(1)	6062(2)	34(1)	
C(1B3)	4060(3)	-2878(1)	5561(3)	44(2)	
C(1B4)	4739(4)	-3107(1)	5781(3)	52(2)	
C(1B5)	4982(3)	-3047(2)	6420(3)	60(2)	
Sn(2A)	1779(1)	281(1)	2483(1)	32(1)	
Si(2)	3468(1)	-1931(1)	7052(1)	32(1)	
Si(21)	3224(1)	-2291(1)	7872(1)	49(1)	
C(211)	3040(5)	-2044(2)	8580(3)	124(3)	
C(212)	4045(4)	-2603(2)	8155(3)	108(3)	

6. Anhang

C(213)	2248(4)	-2543(2)	7641(3)	105(3)	
Si(22)	4840(1)	-1735(1)	7355(1)	39(1)	
C(221)	5110(3)	-1625(2)	8194(3)	87(3)	
C(222)	5002(4)	-1342(2)	6916(3)	87(2)	
C(223)	5638(3)	-2060(1)	7222(3)	67(2)	
Si(23)	2632(1)	-1455(1)	7209(1)	46(1)	
C(231)	2965(4)	-1237(2)	7973(3)	98(3)	
C(232)	1540(3)	-1603(2)	7128(3)	69(2)	
C(233)	2627(4)	-1084(2)	6648(3)	89(2)	
Fe(2)	736(1)	-601(1)	2084(1)	34(1)	
C(2A1)	-259(3)	-506(1)	2496(3)	46(2)	
C(2A2)	-439(3)	-418(1)	1867(3)	45(2)	
C(2A3)	143(3)	-160(1)	1776(3)	39(2)	
C(2A4)	697(3)	-78(1)	2345(2)	35(1)	
C(2A5)	432(3)	-306(2)	2785(3)	44(2)	
C(2B1)	1344(3)	-773(2)	1415(3)	43(2)	
C(2B2)	810(3)	-1036(1)	1577(3)	46(2)	
C(2B3)	1054(4)	-1110(1)	2199(3)	48(2)	
C(2B4)	1731(4)	-896(2)	2441(3)	54(2)	
C(2B5)	1906(3)	-683(1)	1951(3)	45(2)	
Si(41)	2800(1)	850(1)	4067(1)	37(1)	
Si(4)	1731(1)	452(1)	3695(1)	30(1)	
Si(42)	2243(1)	-55(1)	4249(1)	38(1)	
Si(43)	609(1)	621(1)	4164(1)	34(1)	
Si(3)	978(1)	732(1)	1626(1)	32(1)	
Si(31)	1483(1)	1295(1)	1734(1)	57(1)	
Si(32)	1329(1)	554(1)	676(1)	54(1)	
Si(33)	-483(1)	794(1)	1479(1)	43(1)	
Li(2)	-1328(5)	-2830(2)	6117(4)	41(2)	
C(433)	-347(3)	355(1)	3885(2)	51(2)	
C(413)	2641(3)	1288(1)	3711(3)	62(2)	
C(423)	2849(3)	-318(1)	3773(2)	48(2)	
C(412)	3812(3)	686(2)	3897(3)	56(2)	
C(33)	-760(3)	730(2)	2264(2)	58(2)	

6. Anhang

C(432)	834(3)	584(1)	5036(2)	49(2)	
C(431)	339(3)	1086(1)	3996(3)	52(2)	
C(411)	2967(3)	942(2)	4923(2)	61(2)	
C(313)	1046(4)	1528(2)	2348(3)	73(2)	
C(332)	-874(4)	1227(2)	1168(3)	80(2)	
C(422)	1426(3)	-341(2)	4487(3)	70(2)	
C(421)	2989(4)	16(2)	5002(3)	77(2)	
C(331)	-1132(3)	479(2)	947(3)	64(2)	
C(323)	1391(5)	72(2)	590(3)	106(3)	
C(312)	1212(5)	1567(2)	999(3)	107(3)	
C(322)	2371(4)	714(2)	582(3)	84(2)	
C(321)	566(4)	713(2)	-15(3)	100(3)	
C(311)	2635(4)	1292(2)	1949(3)	97(3)	
C(01R)	573(11)	-3756(5)	4757(9)	100(7)	
C(01S)	124(12)	-4066(5)	4527(9)	127(8)	
O(01A)	-292(8)	-4231(3)	4873(7)	119(5)	
C(01Z)	-1185(9)	-4325(4)	4703(8)	113(6)	
C(01Y)	-1151(14)	-4682(5)	5076(10)	183(11)	
C(01T)	719(13)	-3886(7)	4722(14)	134(13)	
C(01U)	-171(11)	-3948(5)	4539(9)	109(8)	
O(01B)	-522(8)	-4116(3)	4910(6)	88(5)	
C(01W)	-752(13)	-4476(4)	4774(10)	129(8)	
C(01V)	-1537(10)	-4489(5)	5108(8)	95(6)	
C(022)	2025(4)	-3281(2)	8952(3)	104(3)	
C(021)	2926(4)	-3277(2)	9211(3)	76(2)	
O(02)	3348(3)	-3482(1)	8855(2)	65(1)	
C(023)	4219(4)	-3493(2)	9083(3)	65(2)	
C(024)	4629(4)	-3707(2)	8650(3)	86(2)	
O(21)	-328(2)	-2998(1)	7039(2)	65(1)	
C(21A)	-223(4)	-2709(2)	7448(3)	70(2)	
C(21B)	-117(4)	-2381(2)	7130(3)	66(2)	
O(22)	-821(2)	-2339(1)	6659(2)	55(1)	
C(22A)	-726(4)	-2069(2)	6240(3)	72(2)	
C(22B)	-290(4)	-2177(2)	5742(3)	74(2)	

6. Anhang

O(23)	-728(3)	-2461(1)	5433(2)	73(1)	
C(23A)	-249(5)	-2675(2)	5101(3)	94(3)	
C(23B)	295(5)	-2912(2)	5511(4)	97(3)	
O(24)	-229(2)	-3119(1)	5810(2)	71(1)	
C(24A)	211(4)	-3320(2)	6297(4)	79(2)	
C(24B)	429(4)	-3126(2)	6890(4)	88(2)	
O(25)	-2172(2)	-2847(1)	6852(2)	53(1)	
C(25A)	-2677(4)	-2546(2)	6790(3)	69(2)	
C(25B)	-3095(4)	-2486(2)	6144(3)	82(2)	
O(26)	-2468(3)	-2478(1)	5770(2)	71(1)	
C(26A)	-2760(5)	-2547(2)	5124(3)	89(3)	
C(26B)	-2869(5)	-2926(3)	4987(3)	99(3)	
O(27)	-2060(3)	-3062(2)	5190(2)	81(2)	
C(27A)	-2044(5)	-3435(2)	5192(4)	96(3)	
C(27B)	-2291(4)	-3572(2)	5763(4)	88(3)	
O(28)	-1730(3)	-3435(1)	6275(2)	65(1)	
C(28A)	-2032(4)	-3448(2)	6842(3)	71(2)	
C(28B)	-2609(4)	-3157(2)	6899(3)	64(2)	
Li(1)	5971(5)	-319(3)	2458(4)	47(3)	
O(11A)	4772(6)	-155(3)	1736(5)	78(3)	
C(11A)	4070(10)	-350(4)	1786(12)	69(5)	
C(11B)	4270(16)	-716(4)	1930(9)	71(6)	
O(12A)	4887(6)	-743(2)	2472(5)	75(3)	
C(12A)	4573(12)	-729(7)	3019(7)	79(5)	
C(12B)	5221(16)	-667(4)	3554(9)	84(6)	
O(13A)	5638(5)	-349(3)	3462(4)	62(3)	
C(13A)	5207(13)	-42(3)	3595(11)	59(4)	
C(13B)	5635(13)	257(5)	3388(6)	65(5)	
O(14A)	5535(6)	234(3)	2714(5)	68(3)	
C(14A)	4785(14)	345(6)	2369(8)	77(5)	
C(14B)	4703(17)	218(4)	1734(8)	85(6)	
O(11B)	4629(5)	-451(2)	1838(4)	60(3)	
C(11C)	4311(14)	-756(4)	2060(7)	67(5)	
C(11D)	4310(7)	-748(5)	2739(6)	52(3)	

6. Anhang

O(12B)	5168(5)	-694(2)	3030(4)	64(3)	
C(12C)	5265(13)	-566(4)	3634(7)	80(5)	
C(12D)	5158(13)	-203(4)	3665(10)	85(5)	
O(13B)	5726(5)	-39(3)	3321(4)	78(3)	
C(13C)	5554(14)	317(4)	3184(9)	103(5)	
C(13D)	4922(14)	382(6)	2638(8)	107(5)	
O(14B)	5199(6)	204(2)	2136(5)	84(3)	
C(14C)	4520(11)	140(4)	1657(8)	86(5)	
C(14D)	4048(8)	-168(3)	1750(10)	71(4)	
O(15A)	6226(7)	-688(3)	1664(6)	101(4)	0.5
C(15A)	6673(9)	-972(3)	1962(6)	179(5)	
C(15B)	7105(14)	-1018(6)	2607(8)	131(7)	0.5
O(16A)	6838(6)	-767(3)	2982(5)	83(3)	0.5
C(16A)	7556(10)	-655(4)	3351(9)	114(6)	0.5
C(16B)	7789(13)	-314(4)	3355(11)	90(6)	0.5
O(17A)	7188(5)	-93(2)	2988(5)	65(3)	0.5
C(17A)	7608(8)	90(4)	2578(5)	192(5)	0.5
C(17B)	7312(15)	195(6)	1952(8)	128(7)	0.5
O(18A)	6610(6)	-13(3)	1715(5)	76(3)	0.5
C(18A)	6788(13)	-197(5)	1245(8)	110(6)	0.5
C(18B)	6641(14)	-556(5)	1190(9)	137(6)	0.5
O(15B)	6249(6)	-833(3)	2071(6)	80(3)	0.5
C(15C)	6697(9)	-1029(4)	2602(8)	87(4)	0.5
C(15D)	7414(10)	-824(4)	2953(9)	98(5)	0.5
O(16B)	7038(6)	-535(3)	3167(5)	74(3)	0.5
C(16C)	7590(13)	-282(5)	3381(9)	85(5)	0.5
C(16D)	7783(9)	-85(4)	2886(7)	82(4)	0.5
O(17B)	7005(4)	54(3)	2494(4)	63(3)	0.5
C(17C)	7087(12)	182(5)	1895(7)	79(4)	0.5
C(17D)	7086(9)	-94(5)	1459(7)	83(5)	0.5
O(18B)	6273(5)	-249(3)	1407(4)	66(3)	0.5
C(18C)	6173(8)	-553(4)	1103(7)	79(4)	0.5
C(18D)	6611(11)	-825(5)	1482(7)	94(5)	0.5

6. Anhang

Tabelle 6.27: Bindungslängen (Å) für Verbindung 21.

Sn(1)-C(1B2)	2.229(5)	Li(2)-O(23)	2.400(10)
Sn(1)-Si(1)	2.699(2)	Li(2)-O(21)	2.433(10)
Sn(1)-Si(2)	2.708(2)	Li(2)-O(28)	2.474(10)
Si(1)-Si(12)	2.331(2)	C(01R)-C(01S)	1.448(14)
Si(1)-Si(11)	2.348(2)	C(01S)-O(01A)	1.274(12)
Si(1)-Si(13)	2.363(2)	O(01A)-C(01Z)	1.482(13)
Si(11)-C(113)	1.851(5)	C(01Z)-C(01Y)	1.601(14)
Si(11)-C(112)	1.855(6)	C(01T)-C(01U)	1.453(16)
Si(11)-C(111)	1.884(6)	C(01U)-O(01B)	1.255(12)
Si(12)-C(123)	1.869(6)	O(01B)-C(01W)	1.459(14)
Si(12)-C(121)	1.877(6)	C(01W)-C(01V)	1.587(14)
Si(12)-C(122)	1.881(6)	C(022)-C(021)	1.473(7)
Si(13)-C(133)	1.852(6)	C(021)-O(02)	1.380(6)
Si(13)-C(132)	1.866(8)	O(02)-C(023)	1.417(6)
Si(13)-C(131)	1.869(7)	C(023)-C(024)	1.501(7)
Fe(1)-C(1A3)	2.009(5)	O(21)-C(21A)	1.421(6)
Fe(1)-C(1A4)	2.017(6)	O(21)-C(24B)	1.423(6)
Fe(1)-C(1B5)	2.018(6)	C(21A)-C(21B)	1.471(7)
Fe(1)-C(1A5)	2.020(6)	C(21B)-O(22)	1.402(6)
Fe(1)-C(1A2)	2.021(6)	O(22)-C(22A)	1.416(6)
Fe(1)-C(1A1)	2.032(6)	C(22A)-C(22B)	1.464(7)
Fe(1)-C(1B3)	2.035(5)	C(22B)-O(23)	1.411(7)
Fe(1)-C(1B4)	2.035(5)	O(23)-C(23A)	1.426(7)
Fe(1)-C(1B1)	2.039(5)	C(23A)-C(23B)	1.461(8)
Fe(1)-C(1B2)	2.093(5)	C(23B)-O(24)	1.414(7)
C(1A1)-C(1A2)	1.363(8)	O(24)-C(24A)	1.405(7)
C(1A1)-C(1A5)	1.367(8)	C(24A)-C(24B)	1.483(8)
C(1A2)-C(1A3)	1.396(7)	O(25)-C(28B)	1.409(6)
C(1A3)-C(1A4)	1.400(7)	O(25)-C(25A)	1.418(6)
C(1A4)-C(1A5)	1.438(8)	C(25A)-C(25B)	1.468(8)
C(1B1)-C(1B2)	1.414(7)	C(25B)-O(26)	1.422(6)
C(1B1)-C(1B5)	1.421(7)	O(26)-C(26A)	1.428(7)
C(1B2)-C(1B3)	1.428(7)	C(26A)-C(26B)	1.499(9)

6. Anhang

C(1B3)-C(1B4)	1.432(7)	C(26B)-O(27)	1.416(8)
C(1B4)-C(1B5)	1.397(8)	O(27)-C(27A)	1.444(8)
Sn(2A)-C(2A4)	2.222(5)	C(27A)-C(27B)	1.476(9)
Sn(2A)-Si(3)	2.7123(16)	C(27B)-O(28)	1.411(7)
Sn(2A)-Si(4)	2.7421(15)	O(28)-C(28A)	1.415(6)
Si(2)-Si(22)	2.339(2)	C(28A)-C(28B)	1.487(7)
Si(2)-Si(23)	2.355(2)	Li(1)-O(17B)	2.211(13)
Si(2)-Si(21)	2.357(2)	Li(1)-O(15B)	2.239(14)
Si(21)-C(212)	1.825(6)	Li(1)-O(16B)	2.267(13)
Si(21)-C(213)	1.857(6)	Li(1)-O(13B)	2.271(12)
Si(21)-C(211)	1.885(6)	Li(1)-O(17A)	2.282(13)
Si(22)-C(222)	1.840(6)	Li(1)-O(15A)	2.339(15)
Si(22)-C(221)	1.853(6)	Li(1)-O(14A)	2.354(14)
Si(22)-C(223)	1.872(5)	Li(1)-O(13A)	2.354(13)
Si(23)-C(232)	1.848(5)	Li(1)-O(11A)	2.360(14)
Si(23)-C(231)	1.858(6)	Li(1)-O(16A)	2.392(14)
Si(23)-C(233)	1.887(6)	Li(1)-O(18A)	2.395(13)
Fe(2)-C(2B5)	2.008(5)	Li(1)-O(11B)	2.406(12)
Fe(2)-C(2A3)	2.015(5)	O(11A)-C(11A)	1.394(14)
Fe(2)-C(2A2)	2.016(5)	O(11A)-C(14B)	1.447(15)
Fe(2)-C(2B4)	2.020(6)	C(11A)-C(11B)	1.474(15)
Fe(2)-C(2B1)	2.023(5)	C(11B)-O(12A)	1.408(15)
Fe(2)-C(2A1)	2.028(5)	O(12A)-C(12A)	1.384(14)
Fe(2)-C(2B2)	2.031(5)	C(12A)-C(12B)	1.442(16)
Fe(2)-C(2A5)	2.041(5)	C(12B)-O(13A)	1.441(15)
Fe(2)-C(2B3)	2.044(5)	O(13A)-C(13A)	1.437(13)
Fe(2)-C(2A4)	2.108(5)	C(13A)-C(13B)	1.465(15)
C(2A1)-C(2A2)	1.390(7)	C(13B)-O(14A)	1.451(14)
C(2A1)-C(2A5)	1.416(7)	O(14A)-C(14A)	1.383(14)
C(2A2)-C(2A3)	1.418(6)	C(14A)-C(14B)	1.453(16)
C(2A3)-C(2A4)	1.430(7)	O(11B)-C(11C)	1.411(14)
C(2A4)-C(2A5)	1.430(7)	O(11B)-C(14D)	1.437(12)
C(2B1)-C(2B5)	1.392(7)	C(11C)-C(11D)	1.483(15)
C(2B1)-C(2B2)	1.426(7)	C(11D)-O(12B)	1.442(11)

6. Anhang

C(2B2)-C(2B3)	1.373(7)	O(12B)-C(12C)	1.389(14)
C(2B3)-C(2B4)	1.404(7)	C(12C)-C(12D)	1.418(15)
C(2B4)-C(2B5)	1.420(7)	C(12D)-O(13B)	1.445(13)
Si(41)-C(413)	1.864(6)	O(13B)-C(13C)	1.427(14)
Si(41)-C(412)	1.869(5)	C(13C)-C(13D)	1.446(15)
Si(41)-C(411)	1.870(5)	C(13D)-O(14B)	1.435(14)
Si(41)-Si(4)	2.356(2)	O(14B)-C(14C)	1.397(14)
Si(4)-Si(43)	2.349(2)	C(14C)-C(14D)	1.453(14)
Si(4)-Si(42)	2.374(2)	O(15A)-C(15A)	1.410(12)
Si(42)-C(423)	1.864(5)	O(15A)-C(18B)	1.432(14)
Si(42)-C(421)	1.875(6)	C(15A)-C(15B)	1.464(14)
Si(42)-C(422)	1.878(5)	C(15B)-O(16A)	1.392(14)
Si(43)-C(431)	1.871(5)	O(16A)-C(16A)	1.363(13)
Si(43)-C(433)	1.874(5)	C(16A)-C(16B)	1.376(16)
Si(43)-C(432)	1.875(5)	C(16B)-O(17A)	1.430(15)
Si(3)-Si(31)	2.326(2)	O(17A)-C(17A)	1.411(11)
Si(3)-Si(32)	2.353(2)	C(17A)-C(17B)	1.423(15)
Si(3)-Si(33)	2.357(2)	C(17B)-O(18A)	1.417(15)
Si(31)-C(311)	1.852(6)	O(18A)-C(18A)	1.324(14)
Si(31)-C(313)	1.862(6)	C(18A)-C(18B)	1.409(16)
Si(31)-C(312)	1.901(6)	O(15B)-C(15C)	1.464(14)
Si(32)-C(322)	1.856(6)	O(15B)-C(18D)	1.511(13)
Si(32)-C(321)	1.874(6)	C(15C)-C(15D)	1.501(15)
Si(32)-C(323)	1.879(6)	C(15D)-O(16B)	1.399(14)
Si(33)-C(33)	1.868(5)	O(16B)-C(16C)	1.354(14)
Si(33)-C(331)	1.870(5)	C(16C)-C(16D)	1.403(17)
Si(33)-C(332)	1.877(6)	C(16D)-O(17B)	1.494(13)
Li(2)-O(25)	2.299(9)	O(17B)-C(17C)	1.428(14)
Li(2)-O(22)	2.308(10)	C(17C)-C(17D)	1.429(16)
Li(2)-O(24)	2.314(9)	C(17D)-O(18B)	1.440(13)
Li(2)-O(26)	2.315(10)	O(18B)-C(18C)	1.344(13)
Li(2)-O(27)	2.332(10)	C(18C)-C(18D)	1.444(15)

6. Anhang

Tabelle 6.28: Bindungswinkel (°) für Verbindung 21.

C(1B2)-Sn(1)-Si(1)	93.21(13)	C(311)-Si(31)-C(312)	106.6(3)
C(1B2)-Sn(1)-Si(2)	97.30(14)	C(313)-Si(31)-C(312)	106.2(3)
Si(1)-Sn(1)-Si(2)	113.67(5)	C(311)-Si(31)-Si(3)	110.0(2)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	104.57(8)	C(313)-Si(31)-Si(3)	110.5(2)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	103.37(9)	C(312)-Si(31)-Si(3)	114.3(2)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	107.50(9)	C(322)-Si(32)-C(321)	106.7(3)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	113.07(7)	C(322)-Si(32)-C(323)	104.7(3)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	125.82(7)	C(321)-Si(32)-C(323)	106.5(3)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	100.21(7)	C(322)-Si(32)-Si(3)	112.1(2)
C(113)-Si(11)-C(112)	106.1(3)	C(321)-Si(32)-Si(3)	112.3(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	106.8(3)	C(323)-Si(32)-Si(3)	114.0(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	106.2(3)	C(33)-Si(33)-C(331)	106.1(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	110.16(19)	C(33)-Si(33)-C(332)	109.0(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114.8(2)	C(331)-Si(33)-C(332)	104.0(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112.30(19)	C(33)-Si(33)-Si(3)	105.72(18)
C(123)-Si(12)-C(121)	104.7(3)	C(331)-Si(33)-Si(3)	117.53(19)
C(123)-Si(12)-C(122)	105.5(3)	C(332)-Si(33)-Si(3)	114.1(2)
C(121)-Si(12)-C(122)	112.0(3)	O(25)-Li(2)-O(22)	82.6(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115.0(2)	O(25)-Li(2)-O(24)	141.5(5)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109.7(2)	O(22)-Li(2)-O(24)	108.8(4)
C(122)-Si(12)-Si(1)	109.8(2)	O(25)-Li(2)-O(26)	72.3(3)
C(133)-Si(13)-C(132)	103.2(3)	O(22)-Li(2)-O(26)	82.8(3)
C(133)-Si(13)-C(131)	106.1(4)	O(24)-Li(2)-O(26)	143.9(4)
C(132)-Si(13)-C(131)	109.5(5)	O(25)-Li(2)-O(27)	108.4(4)
C(133)-Si(13)-Si(1)	114.5(2)	O(22)-Li(2)-O(27)	147.2(5)
C(132)-Si(13)-Si(1)	109.6(3)	O(24)-Li(2)-O(27)	82.1(3)
C(131)-Si(13)-Si(1)	113.3(2)	O(26)-Li(2)-O(27)	72.0(3)
C(1A3)-Fe(1)-C(1A4)	40.7(2)	O(25)-Li(2)-O(23)	144.7(5)
C(1A3)-Fe(1)-C(1B5)	157.2(3)	O(22)-Li(2)-O(23)	71.4(3)
C(1A4)-Fe(1)-C(1B5)	161.1(3)	O(24)-Li(2)-O(23)	71.4(3)
C(1A3)-Fe(1)-C(1A5)	68.3(2)	O(26)-Li(2)-O(23)	80.9(3)
C(1A4)-Fe(1)-C(1A5)	41.7(2)	O(27)-Li(2)-O(23)	83.9(3)
C(1B5)-Fe(1)-C(1A5)	124.5(3)	O(25)-Li(2)-O(21)	79.2(3)

6. Anhang

C(1A3)-Fe(1)-C(1A2)	40.5(2)	O(22)-Li(2)-O(21)	71.0(3)
C(1A4)-Fe(1)-C(1A2)	68.4(2)	O(24)-Li(2)-O(21)	70.9(3)
C(1B5)-Fe(1)-C(1A2)	122.4(3)	O(26)-Li(2)-O(21)	143.4(4)
C(1A5)-Fe(1)-C(1A2)	67.0(2)	O(27)-Li(2)-O(21)	140.5(5)
C(1A3)-Fe(1)-C(1A1)	67.2(2)	O(23)-Li(2)-O(21)	112.6(4)
C(1A4)-Fe(1)-C(1A1)	68.2(3)	O(25)-Li(2)-O(28)	70.5(3)
C(1B5)-Fe(1)-C(1A1)	109.3(3)	O(22)-Li(2)-O(28)	141.9(4)
C(1A5)-Fe(1)-C(1A1)	39.4(2)	O(24)-Li(2)-O(28)	79.7(3)
C(1A2)-Fe(1)-C(1A1)	39.3(2)	O(26)-Li(2)-O(28)	112.6(4)
C(1A3)-Fe(1)-C(1B3)	123.2(2)	O(27)-Li(2)-O(28)	69.4(3)
C(1A4)-Fe(1)-C(1B3)	107.1(2)	O(23)-Li(2)-O(28)	143.0(4)
C(1B5)-Fe(1)-C(1B3)	68.3(2)	O(21)-Li(2)-O(28)	77.6(3)
C(1A5)-Fe(1)-C(1B3)	123.7(3)	O(01A)-C(01S)-C(01R)	119.9(16)
C(1A2)-Fe(1)-C(1B3)	159.6(3)	C(01S)-O(01A)-C(01Z)	125.4(14)
C(1A1)-Fe(1)-C(1B3)	159.3(3)	O(01A)-C(01Z)-C(01Y)	98.4(12)
C(1A3)-Fe(1)-C(1B4)	160.6(3)	O(01B)-C(01U)-C(01T)	117.4(17)
C(1A4)-Fe(1)-C(1B4)	124.2(3)	C(01U)-O(01B)-C(01W)	119.6(15)
C(1B5)-Fe(1)-C(1B4)	40.3(2)	O(01B)-C(01W)-C(01V)	97.8(13)
C(1A5)-Fe(1)-C(1B4)	108.8(2)	O(02)-C(021)-C(022)	110.2(6)
C(1A2)-Fe(1)-C(1B4)	157.7(3)	C(021)-O(02)-C(023)	113.1(5)
C(1A1)-Fe(1)-C(1B4)	123.6(3)	O(02)-C(023)-C(024)	109.3(5)
C(1B3)-Fe(1)-C(1B4)	41.2(2)	C(21A)-O(21)-C(24B)	114.1(5)
C(1A3)-Fe(1)-C(1B1)	121.1(3)	C(21A)-O(21)-Li(2)	107.1(4)
C(1A4)-Fe(1)-C(1B1)	155.8(3)	C(24B)-O(21)-Li(2)	112.5(4)
C(1B5)-Fe(1)-C(1B1)	41.0(2)	O(21)-C(21A)-C(21B)	113.1(5)
C(1A5)-Fe(1)-C(1B1)	160.9(3)	O(22)-C(21B)-C(21A)	107.1(5)
C(1A2)-Fe(1)-C(1B1)	108.3(2)	C(21B)-O(22)-C(22A)	112.8(5)
C(1A1)-Fe(1)-C(1B1)	125.3(3)	C(21B)-O(22)-Li(2)	116.6(4)
C(1B3)-Fe(1)-C(1B1)	67.3(2)	C(22A)-O(22)-Li(2)	110.4(4)
C(1B4)-Fe(1)-C(1B1)	68.1(2)	O(22)-C(22A)-C(22B)	113.2(5)
C(1A3)-Fe(1)-C(1B2)	106.2(2)	O(23)-C(22B)-C(22A)	107.8(6)
C(1A4)-Fe(1)-C(1B2)	120.3(2)	C(22B)-O(23)-C(23A)	114.8(5)
C(1B5)-Fe(1)-C(1B2)	68.8(2)	C(22B)-O(23)-Li(2)	113.2(4)
C(1A5)-Fe(1)-C(1B2)	158.3(3)	C(23A)-O(23)-Li(2)	107.0(4)

6. Anhang

C(1A2)-Fe(1)-C(1B2)	123.3(2)	O(23)-C(23A)-C(23B)	112.5(6)
C(1A1)-Fe(1)-C(1B2)	159.6(3)	O(24)-C(23B)-C(23A)	106.6(6)
C(1B3)-Fe(1)-C(1B2)	40.46(19)	C(24A)-O(24)-C(23B)	113.3(5)
C(1B4)-Fe(1)-C(1B2)	69.0(2)	C(24A)-O(24)-Li(2)	111.4(4)
C(1B1)-Fe(1)-C(1B2)	40.01(18)	C(23B)-O(24)-Li(2)	115.2(4)
C(1A2)-C(1A1)-C(1A5)	109.5(6)	O(24)-C(24A)-C(24B)	112.6(6)
C(1A2)-C(1A1)-Fe(1)	69.9(4)	O(21)-C(24B)-C(24A)	107.3(5)
C(1A5)-C(1A1)-Fe(1)	69.8(4)	C(28B)-O(25)-C(25A)	114.5(5)
C(1A1)-C(1A2)-C(1A3)	108.4(6)	C(28B)-O(25)-Li(2)	116.9(4)
C(1A1)-C(1A2)-Fe(1)	70.8(3)	C(25A)-O(25)-Li(2)	108.8(4)
C(1A3)-C(1A2)-Fe(1)	69.3(3)	O(25)-C(25A)-C(25B)	112.4(5)
C(1A2)-C(1A3)-C(1A4)	108.5(6)	O(26)-C(25B)-C(25A)	107.3(6)
C(1A2)-C(1A3)-Fe(1)	70.2(3)	C(25B)-O(26)-C(26A)	114.7(5)
C(1A4)-C(1A3)-Fe(1)	69.9(3)	C(25B)-O(26)-Li(2)	114.9(4)
C(1A3)-C(1A4)-C(1A5)	105.6(6)	C(26A)-O(26)-Li(2)	108.4(4)
C(1A3)-C(1A4)-Fe(1)	69.4(3)	O(26)-C(26A)-C(26B)	112.7(6)
C(1A5)-C(1A4)-Fe(1)	69.3(3)	O(27)-C(26B)-C(26A)	103.5(6)
C(1A1)-C(1A5)-C(1A4)	108.0(6)	C(26B)-O(27)-C(27A)	113.0(6)
C(1A1)-C(1A5)-Fe(1)	70.7(4)	C(26B)-O(27)-Li(2)	115.2(5)
C(1A4)-C(1A5)-Fe(1)	69.0(3)	C(27A)-O(27)-Li(2)	112.2(5)
C(1B2)-C(1B1)-C(1B5)	110.1(6)	O(27)-C(27A)-C(27B)	110.8(6)
C(1B2)-C(1B1)-Fe(1)	72.1(3)	O(28)-C(27B)-C(27A)	107.1(6)
C(1B5)-C(1B1)-Fe(1)	68.7(3)	C(27B)-O(28)-C(28A)	113.5(5)
C(1B1)-C(1B2)-C(1B3)	105.1(5)	C(27B)-O(28)-Li(2)	113.4(5)
C(1B1)-C(1B2)-Fe(1)	67.9(3)	C(28A)-O(28)-Li(2)	107.4(4)
C(1B3)-C(1B2)-Fe(1)	67.6(3)	O(28)-C(28A)-C(28B)	112.0(5)
C(1B1)-C(1B2)-Sn(1)	128.9(4)	O(25)-C(28B)-C(28A)	107.6(5)
C(1B3)-C(1B2)-Sn(1)	125.6(4)	O(17B)-Li(1)-O(15B)	112.8(5)
Fe(1)-C(1B2)-Sn(1)	122.7(2)	O(17B)-Li(1)-O(16B)	74.4(5)
C(1B2)-C(1B3)-C(1B4)	109.8(5)	O(15B)-Li(1)-O(16B)	75.3(5)
C(1B2)-C(1B3)-Fe(1)	72.0(3)	O(17B)-Li(1)-O(13B)	84.7(5)
C(1B4)-C(1B3)-Fe(1)	69.4(3)	O(15B)-Li(1)-O(13B)	144.6(6)
C(1B5)-C(1B4)-C(1B3)	107.0(5)	O(16B)-Li(1)-O(13B)	80.8(5)
C(1B5)-C(1B4)-Fe(1)	69.2(3)	O(17B)-Li(1)-O(17A)	31.1(3)

6. Anhang

C(1B3)-C(1B4)-Fe(1)	69.4(3)	O(15B)-Li(1)-O(17A)	108.3(5)
C(1B4)-C(1B5)-C(1B1)	108.1(5)	O(16B)-Li(1)-O(17A)	46.2(4)
C(1B4)-C(1B5)-Fe(1)	70.5(3)	O(13B)-Li(1)-O(17A)	70.5(4)
C(1B1)-C(1B5)-Fe(1)	70.3(3)	O(17B)-Li(1)-O(15A)	100.7(5)
C(2A4)-Sn(2A)-Si(3)	92.25(14)	O(15B)-Li(1)-O(15A)	26.3(3)
C(2A4)-Sn(2A)-Si(4)	96.78(13)	O(16B)-Li(1)-O(15A)	93.5(5)
Si(3)-Sn(2A)-Si(4)	114.40(5)	O(13B)-Li(1)-O(15A)	170.9(7)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	104.77(8)	O(17A)-Li(1)-O(15A)	110.6(5)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	105.33(8)	O(17B)-Li(1)-O(14A)	70.1(4)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	99.71(8)	O(15B)-Li(1)-O(14A)	171.0(6)
Si(22)-Si(2)-Sn(1)	126.83(7)	O(16B)-Li(1)-O(14A)	113.6(6)
Si(23)-Si(2)-Sn(1)	112.97(7)	O(13B)-Li(1)-O(14A)	42.4(4)
Si(21)-Si(2)-Sn(1)	103.69(7)	O(17A)-Li(1)-O(14A)	78.7(4)
C(212)-Si(21)-C(213)	106.4(3)	O(15A)-Li(1)-O(14A)	146.4(6)
C(212)-Si(21)-C(211)	106.1(4)	O(17B)-Li(1)-O(13A)	107.7(5)
C(213)-Si(21)-C(211)	103.4(3)	O(15B)-Li(1)-O(13A)	113.9(6)
C(212)-Si(21)-Si(2)	115.6(2)	O(16B)-Li(1)-O(13A)	68.0(4)
C(213)-Si(21)-Si(2)	111.1(2)	O(13B)-Li(1)-O(13A)	31.4(3)
C(211)-Si(21)-Si(2)	113.4(3)	O(17A)-Li(1)-O(13A)	82.8(4)
C(222)-Si(22)-C(221)	107.0(3)	O(15A)-Li(1)-O(13A)	139.6(6)
C(222)-Si(22)-C(223)	107.7(3)	O(14A)-Li(1)-O(13A)	72.0(4)
C(221)-Si(22)-C(223)	105.2(3)	O(17B)-Li(1)-O(11A)	112.4(6)
C(222)-Si(22)-Si(2)	110.1(2)	O(15B)-Li(1)-O(11A)	100.9(5)
C(221)-Si(22)-Si(2)	113.23(19)	O(16B)-Li(1)-O(11A)	173.2(6)
C(223)-Si(22)-Si(2)	113.25(18)	O(13B)-Li(1)-O(11A)	100.0(5)
C(232)-Si(23)-C(231)	110.1(3)	O(17A)-Li(1)-O(11A)	140.5(6)
C(232)-Si(23)-C(233)	106.6(3)	O(15A)-Li(1)-O(11A)	84.8(5)
C(231)-Si(23)-C(233)	101.6(3)	O(14A)-Li(1)-O(11A)	70.4(4)
C(232)-Si(23)-Si(2)	108.5(2)	O(13A)-Li(1)-O(11A)	109.2(5)
C(231)-Si(23)-Si(2)	113.8(2)	O(17B)-Li(1)-O(16A)	94.3(5)
C(233)-Si(23)-Si(2)	115.8(2)	O(15B)-Li(1)-O(16A)	52.6(5)
C(2B5)-Fe(2)-C(2A3)	119.8(2)	O(16B)-Li(1)-O(16A)	24.9(3)
C(2B5)-Fe(2)-C(2A2)	155.5(3)	O(13B)-Li(1)-O(16A)	97.4(5)
C(2A3)-Fe(2)-C(2A2)	41.20(19)	O(17A)-Li(1)-O(16A)	69.7(4)

6. Anhang

C(2B5)-Fe(2)-C(2B4)	41.3(2)	O(15A)-Li(1)-O(16A)	75.0(5)
C(2A3)-Fe(2)-C(2B4)	155.5(2)	O(14A)-Li(1)-O(16A)	136.3(6)
C(2A2)-Fe(2)-C(2B4)	161.9(3)	O(13A)-Li(1)-O(16A)	74.7(4)
C(2B5)-Fe(2)-C(2B1)	40.4(2)	O(11A)-Li(1)-O(16A)	149.2(6)
C(2A3)-Fe(2)-C(2B1)	107.9(2)	O(17B)-Li(1)-O(18A)	43.7(4)
C(2A2)-Fe(2)-C(2B1)	121.2(2)	O(15B)-Li(1)-O(18A)	92.3(5)
C(2B4)-Fe(2)-C(2B1)	68.0(2)	O(16B)-Li(1)-O(18A)	105.6(5)
C(2B5)-Fe(2)-C(2A1)	162.2(3)	O(13B)-Li(1)-O(18A)	119.3(6)
C(2A3)-Fe(2)-C(2A1)	67.7(2)	O(17A)-Li(1)-O(18A)	72.9(4)
C(2A2)-Fe(2)-C(2A1)	40.2(2)	O(15A)-Li(1)-O(18A)	69.0(5)
C(2B4)-Fe(2)-C(2A1)	125.7(3)	O(14A)-Li(1)-O(18A)	84.3(5)
C(2B1)-Fe(2)-C(2A1)	156.6(2)	O(13A)-Li(1)-O(18A)	149.0(6)
C(2B5)-Fe(2)-C(2B2)	68.7(2)	O(11A)-Li(1)-O(18A)	80.0(5)
C(2A3)-Fe(2)-C(2B2)	126.4(2)	O(16A)-Li(1)-O(18A)	112.9(5)
C(2A2)-Fe(2)-C(2B2)	108.2(2)	O(17B)-Li(1)-O(11B)	140.2(6)
C(2B4)-Fe(2)-C(2B2)	67.5(2)	O(15B)-Li(1)-O(11B)	80.0(5)
C(2B1)-Fe(2)-C(2B2)	41.2(2)	O(16B)-Li(1)-O(11B)	144.2(6)
C(2A1)-Fe(2)-C(2B2)	121.6(2)	O(13B)-Li(1)-O(11B)	106.6(4)
C(2B5)-Fe(2)-C(2A5)	124.4(2)	O(17A)-Li(1)-O(11B)	169.5(6)
C(2A3)-Fe(2)-C(2A5)	67.0(2)	O(15A)-Li(1)-O(11B)	73.9(4)
C(2A2)-Fe(2)-C(2A5)	68.2(2)	O(14A)-Li(1)-O(11B)	92.5(4)
C(2B4)-Fe(2)-C(2A5)	108.4(2)	O(13A)-Li(1)-O(11B)	99.8(4)
C(2B1)-Fe(2)-C(2A5)	160.8(2)	O(11A)-Li(1)-O(11B)	29.1(3)
C(2A1)-Fe(2)-C(2A5)	40.74(19)	O(16A)-Li(1)-O(11B)	120.8(5)
C(2B2)-Fe(2)-C(2A5)	156.7(2)	O(18A)-Li(1)-O(11B)	100.9(5)
C(2B5)-Fe(2)-C(2B3)	68.8(2)	C(11A)-O(11A)-C(14B)	118.4(14)
C(2A3)-Fe(2)-C(2B3)	162.5(2)	C(11A)-O(11A)-Li(1)	113.2(11)
C(2A2)-Fe(2)-C(2B3)	125.2(2)	C(14B)-O(11A)-Li(1)	109.0(11)
C(2B4)-Fe(2)-C(2B3)	40.4(2)	O(11A)-C(11A)-C(11B)	112.5(17)
C(2B1)-Fe(2)-C(2B3)	67.9(2)	O(12A)-C(11B)-C(11A)	110.3(15)
C(2A1)-Fe(2)-C(2B3)	109.0(2)	C(12A)-O(12A)-C(11B)	113.7(15)
C(2B2)-Fe(2)-C(2B3)	39.4(2)	C(12A)-O(12A)-Li(1)	111.9(10)
C(2A5)-Fe(2)-C(2B3)	122.6(2)	C(11B)-O(12A)-Li(1)	110.4(11)
C(2B5)-Fe(2)-C(2A4)	105.6(2)	O(12A)-C(12A)-C(12B)	111.9(17)

6. Anhang

C(2A3)-Fe(2)-C(2A4)	40.50(18)	C(12A)-C(12B)-O(13A)	108.9(15)
C(2A2)-Fe(2)-C(2A4)	69.6(2)	C(13A)-O(13A)-C(12B)	114.7(14)
C(2B4)-Fe(2)-C(2A4)	120.1(2)	C(13A)-O(13A)-Li(1)	110.6(10)
C(2B1)-Fe(2)-C(2A4)	123.7(2)	C(12B)-O(13A)-Li(1)	111.6(11)
C(2A1)-Fe(2)-C(2A4)	68.9(2)	O(13A)-C(13A)-C(13B)	108.2(15)
C(2B2)-Fe(2)-C(2A4)	162.1(2)	O(14A)-C(13B)-C(13A)	106.9(13)
C(2A5)-Fe(2)-C(2A4)	40.29(19)	C(14A)-O(14A)-C(13B)	117.1(14)
C(2B3)-Fe(2)-C(2A4)	156.1(2)	C(14A)-O(14A)-Li(1)	115.4(10)
C(2A2)-C(2A1)-C(2A5)	108.2(5)	C(13B)-O(14A)-Li(1)	108.4(10)
C(2A2)-C(2A1)-Fe(2)	69.4(3)	O(14A)-C(14A)-C(14B)	109.3(17)
C(2A5)-C(2A1)-Fe(2)	70.1(3)	C(14A)-C(14B)-O(11A)	109.9(15)
C(2A1)-C(2A2)-C(2A3)	106.6(5)	C(11C)-O(11B)-C(14D)	114.1(13)
C(2A1)-C(2A2)-Fe(2)	70.4(3)	C(11C)-O(11B)-Li(1)	109.8(9)
C(2A3)-C(2A2)-Fe(2)	69.4(3)	C(14D)-O(11B)-Li(1)	115.0(8)
C(2A2)-C(2A3)-C(2A4)	111.6(5)	O(11B)-C(11C)-C(11D)	113.2(12)
C(2A2)-C(2A3)-Fe(2)	69.4(3)	O(12B)-C(11D)-C(11C)	105.2(12)
C(2A4)-C(2A3)-Fe(2)	73.3(3)	C(12C)-O(12B)-C(11D)	113.6(12)
C(2A3)-C(2A4)-C(2A5)	102.9(5)	C(12C)-O(12B)-Li(1)	107.1(9)
C(2A3)-C(2A4)-Fe(2)	66.2(3)	C(11D)-O(12B)-Li(1)	115.4(8)
C(2A5)-C(2A4)-Fe(2)	67.3(3)	O(12B)-C(12C)-C(12D)	114.0(14)
C(2A3)-C(2A4)-Sn(2A)	128.0(4)	C(12C)-C(12D)-O(13B)	108.3(15)
C(2A5)-C(2A4)-Sn(2A)	128.8(4)	C(13C)-O(13B)-C(12D)	114.4(13)
Fe(2)-C(2A4)-Sn(2A)	125.0(2)	C(13C)-O(13B)-Li(1)	110.3(10)
C(2A1)-C(2A5)-C(2A4)	110.6(5)	C(12D)-O(13B)-Li(1)	116.6(9)
C(2A1)-C(2A5)-Fe(2)	69.1(3)	O(13B)-C(13C)-C(13D)	115.0(15)
C(2A4)-C(2A5)-Fe(2)	72.4(3)	O(14B)-C(13D)-C(13C)	105.7(15)
C(2B5)-C(2B1)-C(2B2)	108.0(5)	C(14C)-O(14B)-C(13D)	109.9(13)
C(2B5)-C(2B1)-Fe(2)	69.2(3)	C(14C)-O(14B)-Li(1)	111.4(9)
C(2B2)-C(2B1)-Fe(2)	69.7(3)	C(13D)-O(14B)-Li(1)	113.6(10)
C(2B3)-C(2B2)-C(2B1)	108.4(5)	O(14B)-C(14C)-C(14D)	114.2(13)
C(2B3)-C(2B2)-Fe(2)	70.8(3)	O(11B)-C(14D)-C(14C)	106.8(12)
C(2B1)-C(2B2)-Fe(2)	69.1(3)	C(15A)-O(15A)-C(18B)	109.8(14)
C(2B2)-C(2B3)-C(2B4)	108.2(5)	C(15A)-O(15A)-Li(1)	106.4(10)
C(2B2)-C(2B3)-Fe(2)	69.8(3)	C(18B)-O(15A)-Li(1)	119.4(10)

6. Anhang

C(2B4)-C(2B3)-Fe(2)	68.9(3)	O(15A)-C(15A)-C(15B)	130.9(13)
C(2B3)-C(2B4)-C(2B5)	108.2(5)	O(16A)-C(15B)-C(15A)	109.4(12)
C(2B3)-C(2B4)-Fe(2)	70.7(3)	C(16A)-O(16A)-C(15B)	104.0(14)
C(2B5)-C(2B4)-Fe(2)	68.9(3)	C(16A)-O(16A)-Li(1)	114.9(10)
C(2B1)-C(2B5)-C(2B4)	107.2(5)	C(15B)-O(16A)-Li(1)	116.6(9)
C(2B1)-C(2B5)-Fe(2)	70.4(3)	O(16A)-C(16A)-C(16B)	120.9(15)
C(2B4)-C(2B5)-Fe(2)	69.8(3)	C(16A)-C(16B)-O(17A)	114.4(15)
C(413)-Si(41)-C(412)	106.7(3)	C(17A)-O(17A)-C(16B)	107.0(13)
C(413)-Si(41)-C(411)	103.1(3)	C(17A)-O(17A)-Li(1)	110.5(8)
C(412)-Si(41)-C(411)	106.9(3)	C(16B)-O(17A)-Li(1)	119.8(9)
C(413)-Si(41)-Si(4)	114.51(19)	O(17A)-C(17A)-C(17B)	129.3(14)
C(412)-Si(41)-Si(4)	109.51(19)	O(18A)-C(17B)-C(17A)	107.2(13)
C(411)-Si(41)-Si(4)	115.49(18)	C(18A)-O(18A)-C(17B)	108.1(15)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	104.71(8)	C(18A)-O(18A)-Li(1)	116.3(11)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	103.81(7)	C(17B)-O(18A)-Li(1)	117.3(10)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	101.37(8)	O(18A)-C(18A)-C(18B)	122.6(16)
Si(43)-Si(4)-Sn(2A)	130.57(7)	C(18A)-C(18B)-O(15A)	112.6(14)
Si(41)-Si(4)-Sn(2A)	109.83(6)	C(15C)-O(15B)-C(18D)	117.8(11)
Si(42)-Si(4)-Sn(2A)	102.79(6)	C(15C)-O(15B)-Li(1)	105.7(9)
C(423)-Si(42)-C(421)	104.1(3)	C(18D)-O(15B)-Li(1)	116.2(10)
C(423)-Si(42)-C(422)	107.9(3)	O(15B)-C(15C)-C(15D)	111.0(13)
C(421)-Si(42)-C(422)	103.0(3)	O(16B)-C(15D)-C(15C)	104.2(13)
C(423)-Si(42)-Si(4)	109.95(18)	C(16C)-O(16B)-C(15D)	113.0(14)
C(421)-Si(42)-Si(4)	115.7(2)	C(16C)-O(16B)-Li(1)	110.2(10)
C(422)-Si(42)-Si(4)	115.26(19)	C(15D)-O(16B)-Li(1)	113.3(9)
C(431)-Si(43)-C(433)	108.2(2)	O(16B)-C(16C)-C(16D)	111.0(15)
C(431)-Si(43)-C(432)	105.5(2)	C(16C)-C(16D)-O(17B)	110.3(15)
C(433)-Si(43)-C(432)	106.4(2)	C(17C)-O(17B)-C(16D)	115.8(12)
C(431)-Si(43)-Si(4)	110.93(17)	C(17C)-O(17B)-Li(1)	113.1(8)
C(433)-Si(43)-Si(4)	111.95(18)	C(16D)-O(17B)-Li(1)	110.4(9)
C(432)-Si(43)-Si(4)	113.41(17)	C(17D)-C(17C)-O(17B)	111.2(13)
Si(31)-Si(3)-Si(32)	103.00(8)	C(17C)-C(17D)-O(18B)	104.6(14)
Si(31)-Si(3)-Si(33)	104.45(9)	C(18C)-O(18B)-C(17D)	115.4(11)
Si(32)-Si(3)-Si(33)	108.26(8)	C(18C)-O(18B)-Li(1)	109.8(9)

6. Anhang

Si(31)-Si(3)-Sn(2A)	114.69(7)	C(17D)-O(18B)-Li(1)	108.3(8)
Si(32)-Si(3)-Sn(2A)	104.65(7)	O(18B)-C(18C)-C(18D)	110.7(13)
Si(33)-Si(3)-Sn(2A)	120.37(7)	C(18C)-C(18D)-O(15B)	105.7(13)
C(311)-Si(31)-C(313)	109.1(3)		

Tabelle 6.29: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 21.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	28(1)	26(1)	34(1)	2(1)	5(1)	0(1)
Si(1)	29(1)	42(1)	38(1)	13(1)	3(1)	-2(1)
Si(11)	40(1)	54(1)	43(1)	5(1)	12(1)	-6(1)
C(111)	62(4)	97(6)	62(5)	12(4)	25(4)	-10(4)
C(112)	81(5)	60(5)	80(5)	-1(4)	40(4)	-1(4)
C(113)	42(4)	99(6)	66(5)	0(4)	7(3)	-10(4)
Si(12)	53(1)	59(1)	59(1)	27(1)	11(1)	14(1)
C(121)	74(5)	98(6)	92(6)	33(5)	22(4)	30(5)
C(122)	105(6)	55(5)	78(5)	4(4)	19(4)	22(4)
C(123)	77(5)	64(5)	75(5)	33(4)	2(4)	10(4)
Si(13)	50(1)	96(2)	51(1)	16(1)	-10(1)	-28(1)
C(131)	278(13)	377(17)	32(5)	-45(8)	39(6)	-258(13)
C(132)	76(6)	90(7)	346(15)	45(8)	-97(8)	-22(6)
C(133)	72(5)	72(5)	77(5)	-27(4)	13(4)	-28(4)
Fe(1)	31(1)	23(1)	65(1)	8(1)	15(1)	1(1)
C(1A1)	49(4)	46(5)	93(6)	30(5)	21(4)	-1(4)
C(1A2)	60(5)	45(5)	63(5)	-4(4)	25(4)	-20(4)
C(1A3)	31(4)	28(4)	94(6)	18(4)	16(4)	-2(3)
C(1A4)	59(5)	67(5)	50(5)	13(4)	5(4)	-27(4)
C(1A5)	68(5)	31(4)	93(6)	-17(4)	46(4)	-9(4)
C(1B1)	33(3)	38(4)	64(4)	13(3)	4(3)	-8(3)
C(1B2)	33(3)	31(4)	39(4)	7(3)	11(3)	-7(3)
C(1B3)	41(4)	40(4)	54(4)	8(3)	15(3)	-2(3)
C(1B4)	46(4)	23(4)	98(6)	7(4)	40(4)	1(3)
C(1B5)	28(3)	43(5)	110(6)	23(4)	15(4)	8(3)
Sn(2A)	33(1)	31(1)	32(1)	-4(1)	10(1)	-2(1)

6. Anhang

Si(2)	27(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
Si(21)	43(1)	63(1)	44(1)	4(1)	13(1)	-3(1)
C(211)	191(9)	139(8)	55(5)	0(5)	56(6)	3(7)
C(212)	82(6)	143(8)	109(6)	93(6)	45(5)	51(5)
C(213)	60(5)	129(7)	121(7)	77(6)	6(4)	-21(5)
Si(22)	28(1)	40(1)	48(1)	-10(1)	7(1)	-2(1)
C(221)	38(4)	147(8)	73(5)	-46(5)	1(3)	-20(4)
C(222)	56(5)	66(5)	136(7)	16(5)	8(4)	-23(4)
C(223)	27(3)	50(4)	126(6)	-22(4)	14(4)	-5(3)
Si(23)	34(1)	49(1)	54(1)	-16(1)	2(1)	7(1)
C(231)	74(5)	118(7)	92(6)	-59(5)	-15(4)	48(5)
C(232)	37(4)	72(5)	95(5)	-2(4)	1(3)	17(3)
C(233)	97(6)	55(5)	123(7)	6(5)	44(5)	6(4)
Fe(2)	34(1)	26(1)	42(1)	-6(1)	8(1)	-2(1)
C(2A1)	48(4)	32(4)	65(5)	-7(4)	29(3)	-8(3)
C(2A2)	28(3)	36(4)	71(5)	-19(3)	8(3)	-2(3)
C(2A3)	32(3)	34(4)	53(4)	1(3)	12(3)	0(3)
C(2A4)	38(3)	41(4)	27(3)	-3(3)	8(3)	1(3)
C(2A5)	50(4)	44(4)	42(4)	-13(3)	14(3)	-7(3)
C(2B1)	49(4)	39(4)	43(4)	0(3)	11(3)	17(3)
C(2B2)	43(4)	32(4)	62(5)	-19(4)	6(3)	1(3)
C(2B3)	59(4)	25(4)	61(5)	2(3)	19(3)	-1(3)
C(2B4)	52(4)	52(5)	53(4)	-9(4)	0(3)	11(4)
C(2B5)	29(3)	32(4)	74(5)	4(4)	14(3)	1(3)
Si(41)	33(1)	38(1)	41(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
Si(4)	32(1)	30(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
Si(42)	43(1)	34(1)	37(1)	2(1)	10(1)	3(1)
Si(43)	32(1)	40(1)	32(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
Si(3)	32(1)	34(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	-6(1)
Si(31)	65(1)	44(1)	63(1)	-3(1)	12(1)	-21(1)
Si(32)	68(1)	60(1)	39(1)	-5(1)	23(1)	-13(1)
Si(33)	38(1)	44(1)	44(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(433)	42(4)	67(5)	47(4)	4(3)	14(3)	-5(3)

6. Anhang

C(413)	49(4)	47(4)	84(5)	7(4)	2(3)	-12(3)
C(423)	45(4)	35(4)	67(4)	13(3)	18(3)	7(3)
C(412)	39(4)	55(5)	76(5)	-2(4)	14(3)	-10(3)
C(33)	47(4)	77(5)	56(4)	-7(4)	21(3)	7(3)
C(432)	50(4)	60(4)	39(4)	5(3)	16(3)	4(3)
C(431)	46(4)	49(4)	64(4)	2(3)	18(3)	11(3)
C(411)	61(4)	58(5)	61(5)	-20(4)	6(3)	-22(4)
C(313)	58(4)	51(5)	104(6)	-29(4)	2(4)	-6(4)
C(332)	65(5)	68(5)	97(6)	20(4)	-11(4)	7(4)
C(422)	63(4)	61(5)	93(5)	28(4)	29(4)	9(4)
C(421)	127(6)	43(5)	50(5)	8(4)	-11(4)	11(4)
C(331)	43(4)	72(5)	69(5)	-14(4)	-8(3)	-3(3)
C(323)	186(9)	65(6)	88(6)	-30(5)	84(6)	-17(6)
C(312)	166(8)	53(5)	103(6)	36(5)	29(6)	-41(5)
C(322)	72(5)	107(7)	80(5)	-15(5)	34(4)	-3(4)
C(321)	107(6)	161(8)	29(4)	5(5)	5(4)	-30(6)
C(311)	79(5)	108(7)	112(6)	-39(5)	40(5)	-49(5)
C(01R)	111(14)	87(15)	77(12)	1(11)	-46(9)	28(12)
C(01V)	118(15)	78(14)	96(14)	15(11)	38(11)	14(12)
C(022)	94(6)	83(6)	147(8)	38(6)	54(6)	7(5)
O(02)	67(3)	58(3)	69(3)	-13(2)	13(2)	-11(3)
C(023)	65(5)	63(5)	64(5)	-2(4)	1(4)	-21(4)
O(21)	43(3)	47(3)	102(4)	10(3)	5(2)	5(2)
C(21A)	57(4)	79(6)	66(5)	-2(5)	-7(3)	-10(4)
C(21B)	62(5)	48(5)	81(5)	-14(4)	-5(4)	0(4)
O(22)	48(3)	44(3)	69(3)	7(2)	0(2)	0(2)
C(22A)	79(5)	47(5)	94(6)	1(5)	25(4)	-3(4)
C(22B)	80(5)	55(5)	89(6)	27(5)	17(5)	-5(4)
O(23)	76(3)	63(4)	82(4)	9(3)	17(3)	-5(3)
C(23A)	119(7)	97(7)	83(6)	5(6)	65(6)	-14(6)
C(23B)	87(6)	82(7)	143(8)	4(6)	76(6)	9(5)
O(24)	50(3)	53(3)	118(4)	4(3)	38(3)	-5(2)
C(24A)	43(4)	45(5)	150(8)	-14(5)	20(5)	6(4)

6. Anhang

C(24B)	52(5)	66(6)	139(8)	2(5)	-2(5)	23(4)
O(25)	43(3)	51(3)	65(3)	3(2)	15(2)	6(2)
C(25A)	72(5)	64(5)	74(6)	8(4)	20(4)	38(4)
C(25B)	64(5)	91(6)	97(6)	10(5)	30(5)	36(4)
O(26)	56(3)	90(4)	68(3)	9(3)	16(3)	12(3)
C(26A)	71(6)	132(8)	58(6)	34(6)	-9(4)	7(5)
C(26B)	65(6)	175(10)	50(5)	1(6)	-6(4)	-18(7)
O(27)	71(4)	107(5)	67(3)	-16(3)	19(3)	-25(3)
C(27A)	96(6)	105(8)	94(7)	-57(6)	34(5)	-50(6)
C(27B)	67(5)	84(6)	119(7)	-33(6)	30(5)	-37(5)
O(28)	56(3)	61(3)	86(4)	-13(3)	30(3)	-14(2)
C(28A)	67(5)	51(5)	102(6)	5(4)	37(4)	-6(4)
C(28B)	56(4)	72(6)	71(5)	-4(4)	30(4)	-8(4)
Li(1)	40(6)	47(7)	57(7)	-13(6)	13(5)	8(5)
O(11A)	65(7)	68(7)	107(8)	-19(7)	27(6)	11(6)
C(11A)	57(10)	64(10)	83(11)	-10(11)	5(9)	-3(8)
C(11B)	44(12)	62(9)	105(10)	-28(12)	8(9)	9(9)
O(12A)	61(7)	69(7)	95(8)	0(7)	17(6)	4(6)
C(12A)	76(14)	61(11)	107(10)	-3(12)	35(8)	-15(10)
C(12B)	83(13)	77(9)	94(10)	2(12)	22(10)	-12(10)
O(13A)	43(6)	60(7)	84(7)	-10(7)	17(5)	11(5)
C(13A)	34(9)	67(8)	77(10)	-14(9)	12(8)	11(8)
C(13B)	34(9)	69(9)	91(8)	-53(9)	7(7)	-22(8)
O(14A)	43(6)	76(8)	86(7)	-11(7)	17(5)	8(5)
C(14A)	75(11)	47(10)	104(10)	0(9)	4(10)	18(10)
C(14B)	96(15)	65(8)	93(10)	28(11)	14(10)	1(10)
O(11B)	33(5)	68(6)	81(6)	-14(6)	20(5)	4(5)
C(11C)	43(11)	57(8)	102(8)	-37(10)	11(8)	-16(8)
C(11D)	24(6)	45(8)	94(8)	-24(8)	25(6)	-20(6)
O(12B)	28(4)	82(7)	85(7)	1(6)	17(5)	-6(5)
C(12C)	48(9)	127(10)	62(8)	20(9)	4(7)	-11(10)
C(12D)	66(10)	135(10)	61(10)	-31(10)	28(7)	-22(12)
O(13B)	44(5)	89(7)	107(8)	-47(6)	33(5)	-21(5)

6. Anhang

C(13C)	92(13)	81(9)	149(11)	-60(11)	59(10)	-14(10)
C(13D)	87(13)	63(11)	183(13)	-44(10)	54(9)	16(9)
O(14B)	56(7)	65(7)	136(9)	-18(7)	29(6)	1(5)
C(14C)	52(9)	82(9)	126(11)	29(10)	19(8)	28(8)
C(14D)	29(7)	81(9)	100(11)	-1(11)	2(7)	16(6)
O(15A)	63(8)	113(10)	124(11)	-33(8)	13(7)	14(7)
C(15A)	168(11)	133(10)	206(10)	-52(8)	-43(10)	28(8)
C(15B)	156(16)	107(13)	140(11)	2(9)	53(11)	89(12)
O(16A)	52(6)	78(9)	125(9)	-4(7)	30(6)	22(6)
C(16A)	71(10)	127(10)	130(13)	47(10)	-14(10)	2(10)
C(16B)	48(10)	140(10)	75(11)	0(9)	-10(8)	6(8)
O(17A)	30(5)	78(7)	91(8)	-5(6)	24(5)	-10(5)
C(17A)	204(11)	221(12)	140(9)	46(8)	6(8)	-111(10)
C(17B)	118(14)	146(14)	111(10)	35(9)	0(10)	-69(10)
O(18A)	59(7)	89(9)	84(8)	9(6)	20(5)	5(6)
C(18A)	109(15)	139(11)	84(12)	-2(9)	22(10)	43(11)
C(18B)	129(14)	168(11)	131(12)	-64(9)	63(11)	-15(14)
O(15B)	51(6)	77(9)	124(9)	-24(6)	46(6)	30(6)
C(15C)	49(9)	72(10)	150(12)	24(8)	41(8)	43(7)
C(15D)	75(10)	94(11)	122(14)	32(9)	10(9)	45(8)
O(16B)	33(6)	98(9)	92(8)	32(7)	14(5)	23(5)
C(16C)	42(10)	151(11)	50(10)	-3(8)	-26(8)	19(8)
C(16D)	64(9)	110(12)	60(9)	-11(8)	-21(7)	-14(8)
O(17B)	20(4)	100(8)	66(6)	-23(5)	1(4)	-19(5)
C(17C)	52(10)	97(11)	90(9)	30(7)	14(7)	-41(8)
C(17D)	60(9)	140(12)	52(9)	3(8)	14(8)	-44(9)
O(18B)	44(5)	89(7)	70(7)	0(6)	23(5)	-20(5)
C(18C)	43(9)	144(11)	55(9)	-40(7)	23(8)	-20(8)
C(18D)	72(10)	109(10)	120(11)	-21(9)	64(9)	0(9)

6. Anhang

Tabelle 6.30: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 21.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(11A)	3978	-1782	3578	108
H(11B)	4944	-1690	3803	108
H(11C)	4242	-1456	4022	108
H(11D)	4448	-2508	4099	106
H(11E)	4940	-2546	4802	106
H(11F)	5377	-2362	4290	106
H(11G)	5029	-1563	5381	104
H(11H)	5747	-1759	5107	104
H(11I)	5310	-1944	5618	104
H(12A)	1695	-1484	5545	131
H(12B)	1174	-1571	4867	131
H(12C)	1385	-1178	5065	131
H(12D)	3562	-1181	5610	119
H(12E)	3137	-892	5130	119
H(12F)	3866	-1129	4960	119
H(12G)	2790	-1322	3763	110
H(12H)	2080	-1076	3937	110
H(12I)	1867	-1468	3739	110
H(13A)	2703	-2148	3290	342
H(13B)	2171	-2496	3143	342
H(13C)	3115	-2514	3508	342
H(13D)	1192	-1904	3929	282
H(13E)	941	-2150	4454	282
H(13F)	797	-2277	3744	282
H(13G)	2583	-2907	4543	111
H(13H)	1666	-2902	4128	111
H(13I)	1811	-2775	4838	111
H(1AA)	4102	-3766	6977	74
H(1AB)	3242	-3291	7337	65
H(1AC)	2187	-3075	6395	61
H(1AD)	2397	-3427	5427	71

6. Anhang

H(1AE)	3622	-3861	5818	72
H(1BA)	4507	-2687	7023	55
H(1BB)	3748	-2866	5121	53
H(1BC)	4992	-3278	5526	63
H(1BD)	5443	-3168	6706	72
H(21A)	2602	-1872	8454	186
H(21B)	3556	-1928	8775	186
H(21C)	2866	-2205	8879	186
H(21D)	4576	-2482	8283	162
H(21E)	4095	-2767	7821	162
H(21F)	3905	-2729	8512	162
H(21G)	1786	-2385	7485	157
H(21H)	2127	-2669	8003	157
H(21I)	2316	-2707	7312	157
H(22A)	5031	-1828	8444	131
H(22B)	4748	-1437	8287	131
H(22C)	5693	-1550	8294	131
H(22D)	4865	-1390	6468	131
H(22E)	5587	-1270	7027	131
H(22F)	4641	-1157	7020	131
H(22G)	5566	-2273	7451	101
H(22H)	6198	-1967	7370	101
H(22I)	5569	-2111	6775	101
H(23A)	3544	-1160	8012	147
H(23B)	2921	-1399	8311	147
H(23C)	2604	-1037	8000	147
H(23D)	1370	-1717	6723	104
H(23E)	1177	-1404	7153	104
H(23F)	1494	-1766	7463	104
H(23G)	3197	-996	6675	133
H(23H)	2270	-898	6756	133
H(23I)	2413	-1163	6222	133
H(2AA)	-563	-681	2707	55

6. Anhang

H(2AB)	-901	-513	1546	54
H(2AC)	166	-51	1365	47
H(2AD)	703	-325	3234	53
H(2BA)	1315	-670	991	52
H(2BB)	337	-1147	1287	56
H(2BC)	788	-1284	2441	57
H(2BD)	2036	-893	2883	64
H(2BE)	2360	-507	1983	54
H(43A)	-218	111	3970	77
H(43B)	-531	389	3436	77
H(43C)	-792	427	4105	77
H(41A)	2114	1385	3789	92
H(41B)	2622	1271	3261	92
H(41C)	3103	1439	3897	92
H(42A)	2500	-368	3366	72
H(42B)	3019	-536	3989	72
H(42C)	3345	-190	3712	72
H(41D)	3921	455	4077	85
H(41E)	4263	842	4081	85
H(41F)	3782	675	3445	85
H(33A)	-435	889	2563	88
H(33B)	-634	491	2402	88
H(33C)	-1356	775	2241	88
H(43D)	981	345	5155	73
H(43E)	339	652	5202	73
H(43F)	1301	737	5207	73
H(43G)	832	1229	4138	78
H(43H)	-109	1154	4215	78
H(43I)	152	1117	3546	78
H(41G)	3058	724	5155	91
H(41H)	2474	1058	5022	91
H(41I)	3456	1091	5039	91
H(31A)	435	1531	2237	109

6. Anhang

H(31B)	1256	1766	2382	109
H(31C)	1215	1410	2749	109
H(33D)	-731	1262	756	120
H(33E)	-615	1409	1452	120
H(33F)	-1482	1237	1133	120
H(42D)	1098	-208	4738	105
H(42E)	1696	-536	4732	105
H(42F)	1057	-429	4113	105
H(42G)	2717	155	5283	115
H(42H)	3483	139	4919	115
H(42I)	3157	-207	5196	115
H(33G)	-1010	502	526	95
H(33H)	-1724	527	938	95
H(33I)	-1002	244	1099	95
H(32A)	857	-32	634	159
H(32B)	1836	-19	913	159
H(32C)	1512	17	177	159
H(31D)	604	1577	868	160
H(31E)	1461	1464	667	160
H(31F)	1429	1802	1085	160
H(32D)	2792	637	936	126
H(32E)	2365	968	568	126
H(32F)	2507	624	194	126
H(32G)	4	633	16	150
H(32H)	718	622	-398	150
H(32I)	576	966	-24	150
H(31G)	2869	1170	1627	146
H(31H)	2803	1174	2350	146
H(31I)	2843	1530	1983	146
H(01A)	858	-3663	4435	149
H(01B)	986	-3811	5130	149
H(01C)	181	-3584	4861	149
H(01D)	-268	-4003	4140	152

6. Anhang

H(01E)	533	-4229	4406	152
H(01F)	-1362	-4358	4247	136
H(01G)	-1551	-4154	4854	136
H(01H)	-1709	-4785	5013	275
H(01I)	-956	-4639	5522	275
H(01J)	-767	-4841	4923	275
H(01K)	917	-3754	4395	201
H(01L)	1014	-4108	4782	201
H(01M)	825	-3755	5113	201
H(01N)	-453	-3721	4466	130
H(01O)	-265	-4072	4135	130
H(01P)	-307	-4638	4964	155
H(01Q)	-904	-4521	4320	155
H(01R)	-1782	-4721	5064	142
H(01S)	-1952	-4320	4915	142
H(01T)	-1361	-4435	5552	142
H(02E)	1731	-3135	9209	156
H(02F)	1815	-3518	8952	156
H(02G)	1930	-3192	8525	156
H(02I)	3138	-3037	9217	91
H(02J)	3023	-3364	9645	91
H(02A)	4330	-3596	9506	78
H(02B)	4451	-3256	9110	78
H(02C)	5231	-3715	8807	129
H(02D)	4522	-3603	8233	129
H(02H)	4401	-3942	8628	129
H(21J)	272	-2749	7779	84
H(21K)	-716	-2691	7652	84
H(21L)	-71	-2187	7429	79
H(21M)	395	-2388	6948	79
H(22L)	-411	-1878	6476	87
H(22M)	-1284	-1980	6051	87
H(22J)	-275	-1985	5446	89

6. Anhang

H(22K)	290	-2245	5920	89
H(23L)	95	-2528	4878	113
H(23M)	-632	-2811	4786	113
H(23J)	614	-3058	5266	117
H(23K)	694	-2781	5823	117
H(24C)	730	-3406	6174	95
H(24D)	-132	-3523	6362	95
H(24A)	711	-3280	7227	106
H(24B)	809	-2933	6843	106
H(25A)	-2324	-2344	6940	83
H(25B)	-3103	-2570	7058	83
H(25C)	-3500	-2672	6003	98
H(25D)	-3399	-2263	6112	98
H(26A)	-2359	-2451	4880	107
H(26B)	-3301	-2429	4988	107
H(26C)	-3274	-3029	5220	119
H(26D)	-3062	-2967	4535	119
H(27C)	-1476	-3517	5168	115
H(27D)	-2431	-3524	4821	115
H(27A)	-2869	-3502	5782	106
H(27B)	-2262	-3828	5767	106
H(28A)	-1555	-3440	7195	85
H(28B)	-2327	-3670	6866	85
H(28C)	-3107	-3170	6563	77
H(28D)	-2795	-3168	7306	77
H(11J)	3664	-335	1390	83
H(11K)	3803	-251	2119	83
H(11L)	3761	-839	1992	85
H(11M)	4473	-824	1575	85
H(12J)	4291	-950	3077	95
H(12K)	4153	-542	2988	95
H(12L)	5625	-861	3606	100
H(12M)	4975	-652	3936	100

6. Anhang

H(13J)	5209	-26	4048	71
H(13K)	4621	-49	3372	71
H(13L)	5386	474	3509	78
H(13M)	6233	254	3581	78
H(14A)	4764	600	2368	93
H(14B)	4317	258	2557	93
H(14C)	5145	320	1535	102
H(14D)	4156	288	1489	102
H(11N)	4650	-954	1967	81
H(11O)	3733	-792	1834	81
H(11P)	3955	-558	2844	63
H(11Q)	4099	-969	2879	63
H(12N)	5830	-626	3860	96
H(12O)	4857	-681	3850	96
H(12P)	5275	-126	4105	102
H(12Q)	4576	-140	3483	102
H(13N)	6077	432	3127	123
H(13O)	5374	425	3549	123
H(13P)	4375	292	2699	129
H(13Q)	4870	633	2551	129
H(14E)	4727	116	1260	104
H(14F)	4142	342	1617	104
H(14G)	3783	-141	2120	86
H(14H)	3605	-210	1381	86
H(15A)	7102	-1021	1707	215
H(15B)	6274	-1167	1887	215
H(15C)	6984	-1251	2757	157
H(15D)	7715	-999	2629	157
H(16A)	8018	-792	3238	136
H(16B)	7521	-718	3786	136
H(16C)	8320	-297	3199	108
H(16D)	7893	-230	3791	108
H(17A)	8115	-48	2562	230

6. Anhang

H(17B)	7806	305	2803	230
H(17C)	7152	442	1938	153
H(17D)	7752	163	1699	153
H(18A)	7388	-162	1243	133
H(18B)	6480	-91	858	133
H(18C)	7181	-677	1214	165
H(18D)	6298	-605	776	165
H(15E)	6908	-1247	2450	105
H(15F)	6310	-1089	2885	105
H(15G)	7725	-960	3306	118
H(15H)	7803	-755	2675	118
H(16E)	8106	-386	3618	102
H(16F)	7349	-129	3667	102
H(16G)	8083	-231	2627	99
H(16H)	8154	109	3054	99
H(17E)	6621	341	1740	95
H(17F)	7615	313	1931	95
H(17G)	7530	-264	1615	100
H(17H)	7172	-5	1050	100
H(18E)	6388	-534	709	94
H(18F)	5572	-610	999	94
H(18G)	7217	-775	1579	113
H(18H)	6525	-1049	1262	113

6. Anhang

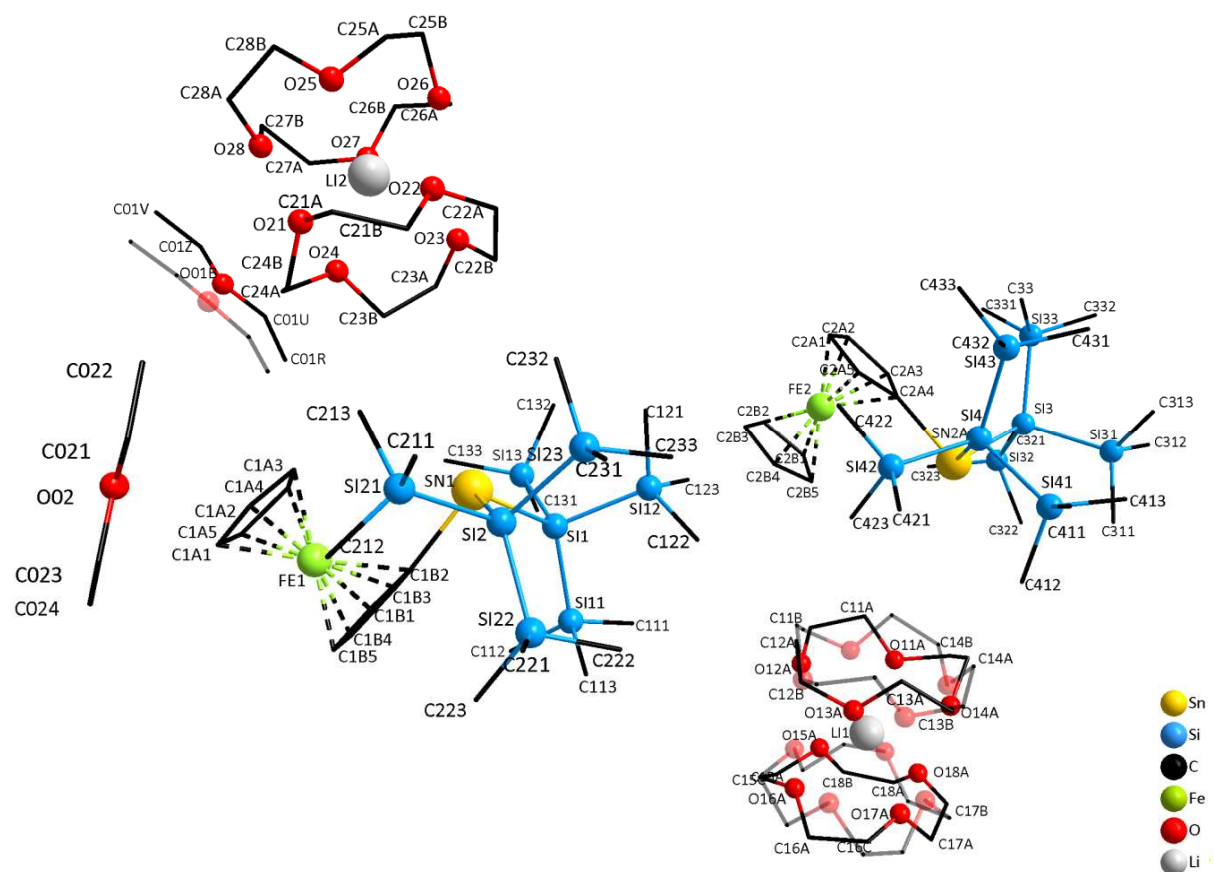


Abbildung 6.28: Molekülstruktur von 21 mit kokristallisierten Diethylether inklusive Lagefehlordnung eines Diethylethermoleküls und eines [12]Krone-4 Ethers.

6. Anhang

6.5.3 $\text{LiSn}(\text{Sit})_2\text{Fc}$ (22)

Tabelle 6.31: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 22 mit 2.5 kokristallisierten Diethylethermolekülen.

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{132}\text{FeLiO}_{10.50}\text{Si}_8\text{Sn}$
Molekulargewicht	1427.86 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Dimension der Elementarzelle	$a = 18.377(3) \text{ Å}; \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 21.631(4) \text{ Å}; \quad \beta = 100.799(4)^\circ$ $c = 20.937(3) \text{ Å}; \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$8175(2) \text{ Å}^3$
Z; Röntgenographische Dichte	4, 1.160 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.646 mm^{-1}
F(000)	3068
Kristallgröße	0.53 mm x 0.25 mm x 0.20 mm
Messbereich	$2.29^\circ \leq \theta \leq 28.04^\circ$
Messbereich d. reziproken Raumes	$-23 \leq h \leq 24; -28 \leq k \leq 28; -27 \leq l \leq 27$
beobachtete Reflexe / unabhängig	99916 / 19627 [R(int) = 0.1039]
Vollständigkeit bis $\theta = 28,04^\circ$	99.0 %
Max./min. Transmission	0,8817 / 0.7260
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2
Daten / Restraints / Parameter	19627 / 727 / 832
Anpassungsgüte an F^2 (GOF)	0.916
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0553, wR2 = 0.1095$
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0.1359, wR2 = 0.1333$
Max. / min. Restelektronendichte	0.822 e/Å^3 und -0.616 e/Å^3

6. Anhang

Tabelle 6.32: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 22.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)	k
Sn(1)	8274(1)	2597(1)	5251(1)	33(1)	
Fe(1)	6912(1)	2667(1)	3578(1)	47(1)	
C(011)	7156(2)	2612(2)	4605(2)	40(1)	
C(012)	6730(2)	3151(2)	4367(2)	49(1)	
C(013)	6058(3)	2980(3)	3969(2)	69(2)	
C(014)	6044(2)	2325(3)	3936(2)	66(2)	
C(015)	6721(3)	2111(2)	4324(2)	52(1)	
C(021)	7873(3)	2649(3)	3236(2)	65(2)	
C(022)	7509(3)	3204(3)	3059(2)	66(2)	
C(023)	6828(3)	3069(3)	2691(2)	79(2)	
C(024)	6735(3)	2442(3)	2617(2)	74(2)	
C(025)	7408(3)	2158(3)	2964(2)	70(2)	
Si(1)	8121(1)	3676(1)	5909(1)	36(1)	
Si(11)	9012(1)	3834(1)	6872(1)	64(1)	
C(111)	9854(3)	3334(3)	6868(2)	81(2)	
C(112)	8669(3)	3687(3)	7657(2)	106(2)	
C(113)	9393(3)	4650(3)	7000(3)	104(2)	
Si(12)	8664(1)	4340(1)	5234(1)	46(1)	
C(121)	8590(3)	5190(2)	5404(3)	77(2)	
C(122)	9674(2)	4146(2)	5289(2)	60(1)	
C(123)	8246(3)	4247(2)	4354(2)	71(2)	
Si(13)	7047(1)	4231(1)	6040(1)	51(1)	
C(131)	7317(3)	4891(2)	6627(2)	72(2)	
C(132)	6550(3)	4606(2)	5265(2)	69(2)	
C(133)	6331(3)	3744(2)	6366(2)	62(1)	
C(134)	6115(3)	3192(2)	5922(3)	78(2)	
C(135)	6667(3)	3526(3)	7057(3)	97(2)	
C(136)	5625(3)	4129(3)	6385(3)	96(2)	
Si(2)	8044(1)	1532(1)	5910(1)	45(1)	
Si(21)	8966(1)	1442(1)	6855(1)	86(1)	
C(211)	8867(4)	2095(4)	7444(2)	127(3)	

6. Anhang

C(212)	9922(3)	1507(3)	6677(3)	111(2)	
C(213)	8945(4)	704(4)	7345(4)	170(4)	
Si(22)	6950(1)	1294(1)	6290(1)	58(1)	
C(221)	6102(2)	1494(2)	5677(2)	64(1)	
C(222)	6891(3)	1735(3)	7052(2)	91(2)	
C(223)	6863(3)	451(3)	6512(3)	94(2)	
Si(23)	8190(1)	652(1)	5269(1)	77(1)	
C(231)	8600(4)	-30(3)	5799(4)	136(3)	
C(232)	7273(3)	352(2)	4815(3)	101(2)	
C(233)	8799(3)	768(2)	4643(3)	79(2)	
C(234)	8413(3)	1179(2)	4093(3)	76(2)	
C(235)	9550(3)	1065(3)	4966(3)	85(2)	
C(236)	8959(4)	136(3)	4352(4)	120(3)	
O(0A)	9926(2)	2694(2)	3247(2)	96(1)	
C(0A1)	10033(4)	1595(3)	3197(3)	114(2)	
C(0A2)	10045(3)	2153(4)	3625(3)	96(2)	
C(0A3)	9921(3)	3230(4)	3632(3)	109(2)	
C(0A4)	9780(5)	3759(4)	3176(4)	156(4)	
O(0B)	7131(4)	5133(3)	2861(3)	137(2)	
C(0B1)	8300(6)	5380(5)	2610(5)	182(5)	
C(0B2)	7608(7)	5082(4)	2459(4)	172(5)	
C(0B3)	6459(7)	4886(4)	2748(5)	165(5)	
C(0B4)	6020(5)	4895(6)	3215(7)	231(7)	
Li(1)	7124(4)	7481(3)	4781(3)	47(2)	
O(31A)	7220(3)	6615(2)	5522(2)	57(1)	0.657
C(311)	7833(6)	6701(4)	6048(6)	73(3)	0.657
C(312)	7947(5)	7328(4)	6296(3)	72(2)	0.657
O(32A)	7915(3)	7731(2)	5771(2)	58(2)	0.657
C(321)	7768(7)	8360(5)	5931(7)	89(4)	0.657
C(322)	6992(6)	8527(5)	5831(4)	94(4)	0.657
O(33A)	6636(4)	8330(2)	5206(2)	74(2)	0.657
C(331)	5853(5)	8266(5)	5118(8)	109(5)	0.657
C(332)	5604(6)	7677(4)	5291(6)	107(4)	0.657
O(34A)	5942(3)	7207(3)	4961(2)	64(2)	0.657

6. Anhang

C(341)	5933(5)	6609(4)	5241(6)	76(3)	0.657
C(342)	6560(4)	6496(5)	5767(5)	90(3)	0.657
O(31B)	6568(6)	6652(4)	5282(4)	54(1)	0.343
C(313)	5794(9)	6777(8)	5194(14)	64(1)	0.343
C(314)	5634(11)	7406(7)	5350(9)	64(1)	0.343
O(32B)	5981(5)	7806(5)	4971(4)	54(1)	0.343
C(323)	5999(11)	8443(7)	5139(12)	64(1)	0.343
C(324)	6600(7)	8590(10)	5667(9)	64(1)	0.343
O(33B)	7275(5)	8434(4)	5473(5)	54(1)	0.343
C(333)	7913(11)	8342(9)	5968(13)	64(1)	0.343
C(334)	7882(10)	7745(5)	6274(7)	64(1)	0.343
O(34B)	7888(5)	7269(4)	5807(5)	54(1)	0.343
C(343)	7731(9)	6655(8)	5994(15)	64(1)	0.343
C(344)	6944(8)	6550(9)	5933(7)	64(1)	0.343
O(41A)	6876(3)	6700(3)	4050(2)	67(2)	0.657
C(411)	6505(6)	6864(4)	3418(4)	84(3)	0.657
C(412)	6082(6)	7413(5)	3419(5)	98(4)	0.657
O(42A)	6438(3)	7899(3)	3832(2)	66(2)	0.657
C(421)	6848(6)	8287(5)	3476(4)	118(5)	0.657
C(422)	7409(6)	8611(4)	3929(5)	79(3)	0.657
O(43A)	7857(3)	8253(3)	4415(2)	73(2)	0.657
C(431)	8498(5)	8003(5)	4168(5)	106(4)	0.657
C(432)	8814(5)	7503(4)	4570(8)	84(4)	0.657
O(44A)	8278(3)	7046(3)	4619(2)	74(2)	0.657
C(441)	8169(5)	6601(4)	4105(5)	81(3)	0.657
C(442)	7478(5)	6279(5)	4070(7)	105(5)	0.657
O(41B)	6371(5)	7055(4)	3853(5)	54(1)	0.343
C(413)	6042(10)	7568(8)	3485(12)	64(1)	0.343
C(414)	6612(10)	8013(7)	3399(7)	64(1)	0.343
O(42B)	6939(5)	8239(5)	4014(4)	54(1)	0.343
C(423)	7579(9)	8622(8)	4051(15)	64(1)	0.343
C(424)	8234(9)	8245(8)	4074(9)	64(1)	0.343
O(43B)	8356(6)	7862(4)	4634(4)	54(1)	0.343
C(433)	8794(11)	7322(8)	4602(15)	64(1)	0.343

6. Anhang

C(434)	8397(9)	6837(8)	4207(11)	64(1)	0.343
O(44B)	7763(5)	6671(4)	4454(4)	54(1)	0.343
C(443)	7246(11)	6270(8)	4058(11)	64(1)	0.343
C(444)	6768(10)	6624(8)	3556(8)	64(1)	0.343
C(0C1)	5494(8)	-305(7)	3822(7)	114(5)	0.5
C(0C2)	5197(14)	81(11)	4300(10)	133(12)	0.5
O(0C)	5169(10)	-217(9)	4880(8)	103(6)	0.5
C(0C3)	4809(16)	77(10)	5337(11)	133(16)	0.5
C(0C4)	4833(17)	-329(10)	5911(10)	125(10)	0.5

Tabelle 6.33: Bindungslängen (Å) für Verbindung 22.

Sn(1)-C(011)	2.238(4)	O(0B)-C(0B3)	1.325(10)
Sn(1)-Si(1)	2.7506(12)	O(0B)-C(0B2)	1.328(10)
Sn(1)-Si(2)	2.7563(12)	C(0B1)-C(0B2)	1.407(11)
Fe(1)-C(013)	2.018(5)	C(0B3)-C(0B4)	1.380(12)
Fe(1)-C(014)	2.024(4)	O(31A)-C(342)	1.425(8)
Fe(1)-C(021)	2.026(4)	O(31A)-C(311)	1.432(9)
Fe(1)-C(023)	2.030(5)	C(311)-C(312)	1.453(11)
Fe(1)-C(025)	2.034(5)	C(312)-O(32A)	1.394(7)
Fe(1)-C(024)	2.035(4)	O(32A)-C(321)	1.440(10)
Fe(1)-C(012)	2.035(4)	C(321)-C(322)	1.447(11)
Fe(1)-C(022)	2.044(5)	C(322)-O(33A)	1.416(8)
Fe(1)-C(015)	2.054(4)	O(33A)-C(331)	1.422(10)
Fe(1)-C(011)	2.117(4)	C(331)-C(332)	1.423(11)
C(011)-C(015)	1.409(6)	C(332)-O(34A)	1.435(9)
C(011)-C(012)	1.440(6)	O(34A)-C(341)	1.422(9)
C(012)-C(013)	1.404(6)	C(341)-C(342)	1.458(10)
C(013)-C(014)	1.419(7)	O(31B)-C(344)	1.425(12)
C(014)-C(015)	1.428(6)	O(31B)-C(313)	1.425(13)
C(021)-C(022)	1.391(7)	C(313)-C(314)	1.444(14)
C(021)-C(025)	1.414(7)	C(314)-O(32B)	1.404(12)
C(022)-C(023)	1.372(7)	O(32B)-C(323)	1.422(13)
C(023)-C(024)	1.372(8)	C(323)-C(324)	1.443(14)

6. Anhang

C(024)-C(025)	1.450(7)	C(324)-O(33B)	1.418(12)
Si(1)-Si(12)	2.363(2)	O(33B)-C(333)	1.426(14)
Si(1)-Si(13)	2.371(2)	C(333)-C(334)	1.446(14)
Si(1)-Si(11)	2.373(2)	C(334)-O(34B)	1.422(12)
Si(11)-C(111)	1.888(5)	O(34B)-C(343)	1.428(14)
Si(11)-C(112)	1.893(5)	C(343)-C(344)	1.445(14)
Si(11)-C(113)	1.900(6)	O(41A)-C(411)	1.416(8)
Si(12)-C(123)	1.869(5)	O(41A)-C(442)	1.427(9)
Si(12)-C(121)	1.883(5)	C(411)-C(412)	1.419(10)
Si(12)-C(122)	1.886(4)	C(412)-O(42A)	1.438(9)
Si(13)-C(131)	1.888(5)	O(42A)-C(421)	1.428(8)
Si(13)-C(132)	1.890(5)	C(421)-C(422)	1.445(10)
Si(13)-C(133)	1.907(5)	C(422)-O(43A)	1.415(9)
C(133)-C(134)	1.519(6)	O(43A)-C(431)	1.474(9)
C(133)-C(135)	1.538(7)	C(431)-C(432)	1.427(11)
C(133)-C(136)	1.549(6)	C(432)-O(44A)	1.412(10)
Si(2)-Si(22)	2.354(2)	O(44A)-C(441)	1.429(8)
Si(2)-Si(21)	2.359(2)	C(441)-C(442)	1.439(10)
Si(2)-Si(23)	2.374(2)	O(41B)-C(444)	1.399(13)
Si(21)-C(212)	1.869(6)	O(41B)-C(413)	1.419(14)
Si(21)-C(213)	1.902(6)	C(413)-C(414)	1.458(14)
Si(21)-C(211)	1.906(7)	C(414)-O(42B)	1.402(12)
Si(22)-C(221)	1.874(5)	O(42B)-C(423)	1.428(14)
Si(22)-C(222)	1.879(5)	C(423)-C(424)	1.447(14)
Si(22)-C(223)	1.897(5)	C(424)-O(43B)	1.419(13)
Si(23)-C(232)	1.889(6)	O(43B)-C(433)	1.426(14)
Si(23)-C(233)	1.894(6)	C(433)-C(434)	1.445(14)
Si(23)-C(231)	1.913(6)	C(434)-O(44B)	1.408(13)
C(233)-C(234)	1.521(7)	O(44B)-C(443)	1.431(14)
C(233)-C(236)	1.547(7)	C(443)-C(444)	1.456(14)
C(233)-C(235)	1.557(7)	C(0C1)-C(0C2)	1.482(18)
O(0A)-C(0A2)	1.407(7)	C(0C2)-O(0C)	1.385(18)
O(0A)-C(0A3)	1.414(7)	O(0C)-C(0C3)	1.412(15)

6. Anhang

C(0A1)-C(0A2)	1.503(8)	C(0C3)-C(0C4)	1.48(2)
C(0A3)-C(0A4)	1.480(9)		

Tabelle 6.34: Bindungswinkel (°) für Verbindung 22.

C(011)-Sn(1)-Si(1)	96.97(11)	C(131)-Si(13)-C(132)	105.0(2)
C(011)-Sn(1)-Si(2)	96.06(11)	C(131)-Si(13)-C(133)	107.5(2)
Si(1)-Sn(1)-Si(2)	114.76(4)	C(132)-Si(13)-C(133)	106.8(2)
C(013)-Fe(1)-C(014)	41.1(2)	C(131)-Si(13)-Si(1)	109.61(17)
C(013)-Fe(1)-C(021)	161.0(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113.37(15)
C(014)-Fe(1)-C(021)	157.2(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113.99(16)
C(013)-Fe(1)-C(023)	107.3(2)	C(134)-C(133)-C(135)	110.4(5)
C(014)-Fe(1)-C(023)	124.4(2)	C(134)-C(133)-C(136)	108.3(4)
C(021)-Fe(1)-C(023)	66.8(2)	C(135)-C(133)-C(136)	109.3(4)
C(013)-Fe(1)-C(025)	155.9(2)	C(134)-C(133)-Si(13)	109.5(3)
C(014)-Fe(1)-C(025)	120.9(2)	C(135)-C(133)-Si(13)	108.9(3)
C(021)-Fe(1)-C(025)	40.7(2)	C(136)-C(133)-Si(13)	110.5(4)
C(023)-Fe(1)-C(025)	67.7(2)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	102.83(7)
C(013)-Fe(1)-C(024)	119.3(2)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	102.09(7)
C(014)-Fe(1)-C(024)	106.67(19)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	105.56(8)
C(021)-Fe(1)-C(024)	68.59(18)	Si(22)-Si(2)-Sn(1)	124.90(6)
C(023)-Fe(1)-C(024)	39.4(2)	Si(21)-Si(2)-Sn(1)	109.64(6)
C(025)-Fe(1)-C(024)	41.7(2)	Si(23)-Si(2)-Sn(1)	110.11(6)
C(013)-Fe(1)-C(012)	40.52(17)	C(212)-Si(21)-C(213)	106.6(3)
C(014)-Fe(1)-C(012)	68.12(19)	C(212)-Si(21)-C(211)	106.3(3)
C(021)-Fe(1)-C(012)	125.7(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	105.0(4)
C(023)-Fe(1)-C(012)	121.8(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112.4(2)
C(025)-Fe(1)-C(012)	162.3(2)	C(213)-Si(21)-Si(2)	116.0(2)
C(024)-Fe(1)-C(012)	154.8(2)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109.9(2)
C(013)-Fe(1)-C(022)	124.1(3)	C(221)-Si(22)-C(222)	107.0(2)
C(014)-Fe(1)-C(022)	160.5(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	107.0(2)
C(021)-Fe(1)-C(022)	39.97(19)	C(222)-Si(22)-C(223)	105.0(3)
C(023)-Fe(1)-C(022)	39.4(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111.79(15)
C(025)-Fe(1)-C(022)	67.9(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	111.45(17)

6. Anhang

C(024)-Fe(1)-C(022)	67.3(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114.21(19)
C(012)-Fe(1)-C(022)	109.0(2)	C(232)-Si(23)-C(233)	106.5(3)
C(013)-Fe(1)-C(015)	68.3(2)	C(232)-Si(23)-C(231)	104.2(3)
C(014)-Fe(1)-C(015)	40.99(18)	C(233)-Si(23)-C(231)	106.5(3)
C(021)-Fe(1)-C(015)	122.8(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112.09(19)
C(023)-Fe(1)-C(015)	162.3(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	115.36(17)
C(025)-Fe(1)-C(015)	108.9(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111.4(3)
C(024)-Fe(1)-C(015)	126.4(2)	C(234)-C(233)-C(236)	108.4(5)
C(012)-Fe(1)-C(015)	66.80(18)	C(234)-C(233)-C(235)	109.7(4)
C(022)-Fe(1)-C(015)	157.3(2)	C(236)-C(233)-C(235)	108.5(5)
C(013)-Fe(1)-C(011)	68.85(17)	C(234)-C(233)-Si(23)	110.4(4)
C(014)-Fe(1)-C(011)	68.57(16)	C(236)-C(233)-Si(23)	109.6(4)
C(021)-Fe(1)-C(011)	108.98(16)	C(235)-C(233)-Si(23)	110.2(4)
C(023)-Fe(1)-C(011)	156.8(2)	C(0A2)-O(0A)-C(0A3)	112.2(5)
C(025)-Fe(1)-C(011)	125.21(19)	O(0A)-C(0A2)-C(0A1)	110.4(5)
C(024)-Fe(1)-C(011)	162.7(2)	O(0A)-C(0A3)-C(0A4)	106.5(6)
C(012)-Fe(1)-C(011)	40.53(15)	C(0B3)-O(0B)-C(0B2)	123.9(8)
C(022)-Fe(1)-C(011)	122.64(18)	O(0B)-C(0B2)-C(0B1)	119.8(9)
C(015)-Fe(1)-C(011)	39.44(16)	O(0B)-C(0B3)-C(0B4)	121.2(10)
C(015)-C(011)-C(012)	104.4(4)	C(342)-O(31A)-C(311)	110.3(8)
C(015)-C(011)-Fe(1)	67.9(2)	O(31A)-C(311)-C(312)	115.8(7)
C(012)-C(011)-Fe(1)	66.7(2)	O(32A)-C(312)-C(311)	108.7(8)
C(015)-C(011)-Sn(1)	128.8(3)	C(312)-O(32A)-C(321)	112.9(8)
C(012)-C(011)-Sn(1)	126.8(3)	O(32A)-C(321)-C(322)	115.2(8)
Fe(1)-C(011)-Sn(1)	127.60(17)	O(33A)-C(322)-C(321)	109.3(8)
C(013)-C(012)-C(011)	110.7(5)	C(322)-O(33A)-C(331)	115.5(8)
C(013)-C(012)-Fe(1)	69.1(3)	O(33A)-C(331)-C(332)	114.9(8)
C(011)-C(012)-Fe(1)	72.8(2)	C(331)-C(332)-O(34A)	108.8(8)
C(012)-C(013)-C(014)	107.3(5)	C(341)-O(34A)-C(332)	114.0(8)
C(012)-C(013)-Fe(1)	70.4(3)	O(34A)-C(341)-C(342)	113.2(7)
C(014)-C(013)-Fe(1)	69.7(3)	O(31A)-C(342)-C(341)	107.7(7)
C(013)-C(014)-C(015)	106.9(4)	C(344)-O(31B)-C(313)	116.5(15)
C(013)-C(014)-Fe(1)	69.2(3)	O(31B)-C(313)-C(314)	113.0(14)

6. Anhang

C(015)-C(014)-Fe(1)	70.6(2)	O(32B)-C(314)-C(313)	108.7(15)
C(011)-C(015)-C(014)	110.7(5)	C(314)-O(32B)-C(323)	116.8(14)
C(011)-C(015)-Fe(1)	72.7(2)	O(32B)-C(323)-C(324)	112.5(14)
C(014)-C(015)-Fe(1)	68.4(3)	O(33B)-C(324)-C(323)	108.2(15)
C(022)-C(021)-C(025)	108.5(5)	C(324)-O(33B)-C(333)	118.0(15)
C(022)-C(021)-Fe(1)	70.7(3)	O(33B)-C(333)-C(334)	110.6(13)
C(025)-C(021)-Fe(1)	69.9(3)	O(34B)-C(334)-C(333)	109.6(15)
C(023)-C(022)-C(021)	107.9(5)	C(334)-O(34B)-C(343)	117.1(15)
C(023)-C(022)-Fe(1)	69.8(3)	O(34B)-C(343)-C(344)	111.8(14)
C(021)-C(022)-Fe(1)	69.3(3)	O(31B)-C(344)-C(343)	111.0(15)
C(024)-C(023)-C(022)	110.8(6)	C(411)-O(41A)-C(442)	115.0(8)
C(024)-C(023)-Fe(1)	70.5(3)	O(41A)-C(411)-C(412)	112.0(8)
C(022)-C(023)-Fe(1)	70.9(3)	C(411)-C(412)-O(42A)	115.2(7)
C(023)-C(024)-C(025)	106.6(5)	C(421)-O(42A)-C(412)	109.9(8)
C(023)-C(024)-Fe(1)	70.1(3)	O(42A)-C(421)-C(422)	108.9(8)
C(025)-C(024)-Fe(1)	69.1(2)	O(43A)-C(422)-C(421)	117.0(8)
C(021)-C(025)-C(024)	106.1(5)	C(422)-O(43A)-C(431)	110.2(8)
C(021)-C(025)-Fe(1)	69.3(3)	C(432)-C(431)-O(43A)	109.5(8)
C(024)-C(025)-Fe(1)	69.1(3)	O(44A)-C(432)-C(431)	111.2(8)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	102.44(6)	C(432)-O(44A)-C(441)	114.7(8)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	96.86(6)	O(44A)-C(441)-C(442)	111.3(8)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	106.58(6)	O(41A)-C(442)-C(441)	111.3(9)
Si(12)-Si(1)-Sn(1)	97.04(5)	C(444)-O(41B)-C(413)	118.9(14)
Si(13)-Si(1)-Sn(1)	130.80(6)	O(41B)-C(413)-C(414)	109.9(13)
Si(11)-Si(1)-Sn(1)	115.39(6)	O(42B)-C(414)-C(413)	108.2(15)
C(111)-Si(11)-C(112)	108.3(3)	C(414)-O(42B)-C(423)	117.4(14)
C(111)-Si(11)-C(113)	104.6(3)	O(42B)-C(423)-C(424)	110.2(14)
C(112)-Si(11)-C(113)	102.0(3)	O(43B)-C(424)-C(423)	111.1(16)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110.41(18)	C(424)-O(43B)-C(433)	116.3(16)
C(112)-Si(11)-Si(1)	115.10(19)	O(43B)-C(433)-C(434)	113.1(15)
C(113)-Si(11)-Si(1)	115.5(2)	O(44B)-C(434)-C(433)	109.8(16)
C(123)-Si(12)-C(121)	105.1(2)	C(434)-O(44B)-C(443)	116.6(14)
C(123)-Si(12)-C(122)	104.8(2)	O(44B)-C(443)-C(444)	110.2(13)

6. Anhang

C(121)-Si(12)-C(122)	108.1(2)	O(41B)-C(444)-C(443)	108.9(15)
C(123)-Si(12)-Si(1)	112.47(16)	O(0C)-C(0C2)-C(0C1)	114.2(18)
C(121)-Si(12)-Si(1)	115.27(16)	C(0C2)-O(0C)-C(0C3)	119.0(15)
C(122)-Si(12)-Si(1)	110.44(15)	O(0C)-C(0C3)-C(0C4)	109.6(17)

Tabelle 6.35: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 22.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	36(1)	34(1)	31(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
Fe(1)	33(1)	83(1)	26(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(011)	40(2)	58(3)	27(2)	-1(2)	13(2)	5(2)
C(012)	43(3)	71(3)	34(2)	-2(2)	12(2)	9(2)
C(013)	45(3)	124(5)	42(3)	2(3)	16(2)	20(3)
C(014)	31(3)	132(5)	36(2)	-18(3)	12(2)	-22(3)
C(015)	52(3)	68(3)	40(2)	-10(2)	19(2)	-19(3)
C(021)	33(2)	134(5)	30(2)	1(3)	11(2)	-1(3)
C(022)	72(4)	96(4)	32(3)	7(3)	13(3)	-14(3)
C(023)	70(4)	132(6)	38(3)	9(3)	14(3)	16(4)
C(024)	51(3)	147(6)	26(2)	-27(3)	11(2)	-38(4)
C(025)	85(4)	94(4)	41(3)	-10(3)	33(3)	10(3)
Si(1)	36(1)	40(1)	34(1)	-3(1)	12(1)	-3(1)
Si(11)	53(1)	98(1)	40(1)	-9(1)	4(1)	-5(1)
C(111)	56(3)	116(5)	67(4)	17(3)	5(3)	6(3)
C(112)	91(5)	185(7)	40(3)	-4(4)	12(3)	11(5)
C(113)	85(5)	119(5)	102(5)	-61(4)	2(4)	-33(4)
Si(12)	45(1)	38(1)	59(1)	6(1)	21(1)	-2(1)
C(121)	66(4)	41(3)	132(5)	11(3)	40(3)	1(3)
C(122)	50(3)	55(3)	81(3)	8(3)	28(3)	-4(2)
C(123)	72(4)	84(4)	60(3)	26(3)	24(3)	3(3)
Si(13)	46(1)	51(1)	62(1)	-16(1)	22(1)	0(1)
C(131)	77(4)	64(3)	81(4)	-27(3)	30(3)	-3(3)
C(132)	64(3)	62(3)	85(4)	-3(3)	18(3)	18(3)
C(133)	51(3)	72(4)	71(3)	-17(3)	31(3)	-6(3)

6. Anhang

C(134)	63(4)	83(4)	100(4)	-26(3)	45(3)	-23(3)
C(135)	101(5)	129(6)	72(4)	4(4)	51(4)	-25(4)
C(136)	62(4)	103(5)	139(5)	-31(4)	59(4)	-3(3)
Si(2)	41(1)	40(1)	54(1)	16(1)	7(1)	-8(1)
Si(21)	51(1)	118(2)	79(1)	61(1)	-9(1)	-28(1)
C(211)	117(6)	227(9)	37(3)	-2(4)	12(3)	-73(6)
C(212)	54(4)	150(7)	119(5)	37(5)	-8(4)	-28(4)
C(213)	102(6)	207(9)	176(7)	158(7)	-39(5)	-48(6)
Si(22)	52(1)	68(1)	54(1)	16(1)	8(1)	-20(1)
C(221)	54(3)	70(4)	68(3)	9(3)	16(3)	-10(3)
C(222)	75(4)	144(6)	58(3)	-3(3)	20(3)	-33(4)
C(223)	71(4)	91(4)	118(5)	55(4)	11(3)	-26(3)
Si(23)	69(1)	37(1)	128(1)	1(1)	27(1)	-3(1)
C(231)	114(6)	48(4)	255(9)	46(5)	56(6)	18(4)
C(232)	92(5)	61(4)	156(6)	-39(4)	42(4)	-33(3)
C(233)	66(4)	48(3)	127(5)	-9(3)	28(4)	10(3)
C(234)	61(4)	69(4)	102(4)	-20(3)	31(3)	3(3)
C(235)	64(4)	74(4)	123(5)	9(4)	34(4)	7(3)
C(236)	118(6)	62(4)	195(7)	-30(4)	64(5)	16(4)
O(0A)	81(3)	137(4)	66(2)	-13(3)	4(2)	-16(3)
C(0A1)	112(6)	150(7)	85(5)	-4(5)	32(4)	17(5)
C(0A2)	70(4)	143(6)	71(4)	7(5)	6(3)	14(4)
C(0A3)	70(5)	149(7)	102(5)	-28(6)	3(4)	-35(5)
C(0A4)	178(9)	130(7)	141(7)	12(6)	-16(6)	-68(6)
O(0B)	144(5)	150(5)	108(4)	-57(4)	2(4)	25(4)
C(0B1)	205(12)	181(11)	181(10)	33(8)	94(9)	85(9)
C(0B2)	331(18)	115(7)	84(6)	-35(5)	80(9)	-58(9)
C(0B3)	186(12)	102(7)	179(11)	3(7)	-41(9)	-57(8)
C(0B4)	86(7)	244(14)	360(20)	-108(13)	36(9)	-22(8)
Li(1)	56(5)	52(5)	35(3)	1(3)	13(3)	-4(4)
O(31A)	61(4)	67(3)	47(3)	-2(2)	19(3)	0(3)
C(311)	122(8)	56(6)	33(4)	0(4)	-9(5)	29(5)
C(312)	85(6)	88(6)	34(4)	20(4)	-9(4)	-18(5)

6. Anhang

O(32A)	78(4)	68(4)	31(2)	2(2)	18(2)	-9(3)
C(321)	151(12)	58(6)	51(6)	-20(4)	1(8)	-26(7)
C(322)	151(11)	60(6)	85(8)	-23(6)	60(9)	6(8)
O(33A)	97(5)	71(4)	59(4)	6(3)	25(3)	15(3)
C(331)	90(10)	97(11)	152(10)	7(10)	49(8)	59(8)
C(332)	76(7)	128(11)	141(9)	63(9)	82(7)	46(8)
O(34A)	52(3)	93(5)	51(3)	14(3)	21(2)	9(3)
C(341)	51(7)	88(8)	89(7)	32(7)	11(6)	-23(5)
C(342)	82(8)	89(7)	106(8)	48(6)	32(7)	-5(6)
O(41A)	78(4)	93(4)	35(3)	-4(3)	18(3)	13(3)
C(411)	102(9)	104(9)	36(5)	2(5)	-15(5)	-37(7)
C(412)	88(7)	135(11)	52(5)	-29(7)	-35(5)	33(7)
O(42A)	70(4)	93(4)	38(3)	8(3)	19(3)	-18(3)
C(421)	119(10)	140(11)	79(7)	73(7)	-24(6)	-49(8)
C(422)	124(10)	53(5)	57(7)	13(5)	9(6)	-18(6)
O(43A)	78(4)	104(5)	40(3)	12(3)	20(3)	-21(4)
C(431)	54(7)	179(14)	95(8)	24(9)	38(6)	-28(7)
C(432)	48(5)	129(12)	75(6)	-19(9)	15(4)	-6(7)
O(44A)	67(4)	124(5)	35(3)	-1(3)	22(3)	0(4)
C(441)	92(9)	73(7)	91(7)	-11(6)	50(7)	18(6)
C(442)	100(11)	114(9)	100(8)	-58(7)	13(8)	16(8)
C(0C1)	85(11)	142(15)	111(12)	26(10)	9(9)	-19(10)
C(0C2)	50(13)	140(20)	190(30)	61(19)	-32(16)	-35(13)
O(0C)	73(11)	98(11)	125(10)	25(9)	-15(8)	0(8)
C(0C3)	90(20)	87(19)	250(40)	-120(20)	90(30)	-56(16)
C(0C4)	104(15)	160(20)	109(16)	-30(16)	-1(13)	16(17)

6. Anhang

Tabelle 6.36: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 22.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
H(012)	6883	3565	4465	58
H(013)	5682	3252	3760	83
H(014)	5660	2076	3700	79
H(015)	6858	1689	4384	63
H(021)	8353	2607	3496	78
H(022)	7698	3606	3173	80
H(023)	6470	3369	2511	95
H(024)	6311	2235	2385	89
H(025)	7516	1728	3001	85
H(11A)	10158	3517	6580	121
H(11B)	9695	2919	6712	121
H(11C)	10144	3305	7310	121
H(11D)	8509	3256	7669	158
H(11E)	8251	3962	7680	158
H(11F)	9070	3768	8027	158
H(11G)	9729	4676	7422	156
H(11H)	8983	4941	6989	156
H(11I)	9665	4753	6653	156
H(12A)	8463	5416	4992	115
H(12B)	9065	5340	5647	115
H(12C)	8203	5257	5662	115
H(12D)	9732	3698	5255	90
H(12E)	9956	4290	5707	90
H(12F)	9861	4350	4934	90
H(12G)	8513	4507	4092	106
H(12H)	7724	4371	4281	106
H(12I)	8281	3813	4228	106
H(13A)	6869	5101	6706	108
H(13B)	7625	5185	6441	108
H(13C)	7596	4730	7038	108

6. Anhang

H(13D)	6244	4298	4996	104
H(13E)	6914	4776	5026	104
H(13F)	6233	4941	5372	104
H(13G)	5837	2896	6136	117
H(13H)	6563	2994	5829	117
H(13I)	5806	3332	5514	117
H(13J)	6307	3268	7225	145
H(13K)	6792	3886	7341	145
H(13L)	7116	3285	7047	145
H(13M)	5401	4257	5942	144
H(13N)	5756	4496	6656	144
H(13O)	5270	3877	6567	144
H(21A)	9359	2237	7656	191
H(21B)	8595	1945	7774	191
H(21C)	8595	2439	7204	191
H(21D)	10285	1458	7081	166
H(21E)	9984	1914	6489	166
H(21F)	9998	1184	6368	166
H(21G)	9128	359	7118	255
H(21H)	8435	619	7397	255
H(21I)	9260	755	7775	255
H(22A)	5663	1452	5876	96
H(22B)	6061	1213	5305	96
H(22C)	6140	1921	5530	96
H(22D)	7054	2162	7010	137
H(22E)	7211	1538	7424	137
H(22F)	6378	1734	7120	137
H(22G)	6716	423	6937	141
H(22H)	7341	244	6531	141
H(22I)	6487	251	6183	141
H(23A)	8437	-11	6218	204
H(23B)	9142	-10	5871	204
H(23C)	8432	-419	5580	204

6. Anhang

H(23A)	7235	429	4348	151
H(23B)	6868	564	4970	151
H(23C)	7240	-94	4890	151
H(23D)	8339	1592	4264	113
H(23E)	7932	1000	3903	113
H(23F)	8720	1212	3759	113
H(23G)	9925	977	4701	127
H(23H)	9711	891	5402	127
H(23I)	9489	1513	4998	127
H(23J)	8517	-126	4308	181
H(23K)	9372	-67	4641	181
H(23L)	9090	199	3924	181
H(0A1)	10114	1222	3467	171
H(0A2)	10426	1630	2941	171
H(0A3)	9551	1567	2903	171
H(0A4)	9654	2114	3890	115
H(0A5)	10529	2179	3925	115
H(0A6)	10403	3281	3930	131
H(0A7)	9527	3202	3894	131
H(0A8)	9767	4142	3422	234
H(0A9)	9304	3700	2882	234
H(0AX)	10177	3783	2922	234
H(0B1)	8581	5300	2264	272
H(0B2)	8576	5221	3023	272
H(0B3)	8225	5826	2647	272
H(0B4)	7357	5235	2028	206
H(0B5)	7704	4636	2410	206
H(0B6)	6515	4448	2630	199
H(0B7)	6176	5093	2358	199
H(0B8)	5532	4722	3033	346
H(0B9)	5962	5321	3354	346
H(0BX)	6253	4647	3590	346
H(31A)	8290	6565	5902	88

6. Anhang

H(31B)	7762	6428	6410	88
H(31C)	7558	7437	6546	86
H(31D)	8435	7361	6588	86
H(32A)	8018	8639	5666	107
H(32B)	7990	8434	6393	107
H(32C)	6757	8329	6167	113
H(32D)	6942	8981	5869	113
H(33A)	5639	8346	4655	131
H(33B)	5661	8586	5380	131
H(33C)	5058	7652	5164	128
H(33D)	5740	7617	5767	128
H(34A)	5934	6294	4897	92
H(34B)	5468	6559	5410	92
H(34C)	6534	6772	6139	108
H(34D)	6555	6062	5916	108
H(31E)	5569	6493	5473	77
H(31F)	5564	6692	4736	77
H(31G)	5092	7477	5258	77
H(31H)	5820	7487	5818	77
H(32E)	5524	8558	5265	77
H(32F)	6052	8692	4754	77
H(32G)	6593	9037	5771	77
H(32H)	6547	8353	6061	77
H(33E)	7941	8672	6299	77
H(33F)	8365	8366	5775	77
H(33G)	8313	7697	6633	77
H(33H)	7425	7715	6459	77
H(34E)	7977	6585	6451	77
H(34F)	7936	6355	5718	77
H(34G)	6858	6120	6062	77
H(34H)	6743	6833	6229	77
H(41A)	6173	6522	3234	101
H(41B)	6874	6924	3134	101

6. Anhang

H(41C)	5611	7307	3558	118
H(41D)	5958	7572	2969	118
H(42A)	6511	8588	3213	142
H(42B)	7083	8034	3177	142
H(42C)	7738	8827	3677	95
H(42D)	7160	8933	4147	95
H(43A)	8338	7857	3715	128
H(43B)	8873	8332	4169	128
H(43C)	9221	7316	4386	101
H(43D)	9025	7661	5010	101
H(44A)	8582	6299	4179	97
H(44B)	8174	6813	3687	97
H(44C)	7386	6017	3675	126
H(44D)	7508	6006	4453	126
H(41E)	5678	7767	3712	77
H(41F)	5777	7425	3055	77
H(41G)	6990	7812	3190	77
H(41H)	6388	8358	3118	77
H(42E)	7636	8884	4445	77
H(42F)	7516	8897	3667	77
H(42G)	8174	7984	3679	77
H(42H)	8669	8516	4080	77
H(43E)	8966	7163	5048	77
H(43F)	9236	7436	4422	77
H(43G)	8249	6983	3753	77
H(43H)	8722	6473	4208	77
H(44E)	6941	6054	4332	77
H(44F)	7518	5954	3854	77
H(44G)	7070	6840	3280	77
H(44H)	6420	6343	3275	77
H(0C1)	5439	-83	3407	171
H(0C2)	5221	-695	3758	171
H(0C3)	6020	-390	3986	171

6. Anhang

H(OC4)	5509	455	4394	159
H(OC5)	4691	217	4101	159
H(OC6)	4287	164	5136	160
H(OC7)	5056	474	5473	160
H(OC8)	4547	-141	6210	188
H(OC9)	5349	-383	6132	188
H(OCX)	4621	-733	5769	188

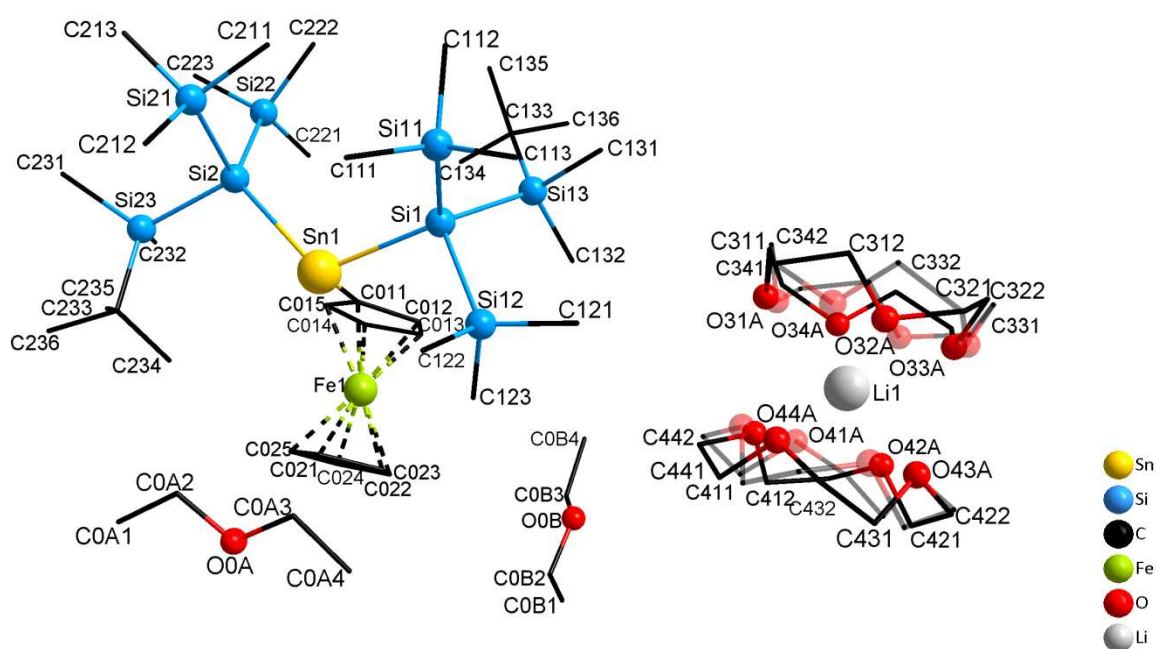


Abbildung 6.29: Molekülstruktur von 22 mit kokristallisierten Diethylether inklusive Lagefehlordnung eines [12]Krone-4 Ethers.

6.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Photochemische Disproportionierung eines Stannylens zum dreiwertigen Zinn(III)-radikal.	8
Abbildung 1.2: Zinn(III)-tris[bis(trimethylsilyl)amid]. / Das erste persistente Trisaminostannylnradikal.	9
Abbildung 1.3: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die α -Addition von Alkylhalogeniden an Verbindung 7.	9
Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Synthese des ersten stabilen a) Zinn(III)- und b) Blei(III)-radikals.	11
Abbildung 2.1: Der Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest.	17
Abbildung 2.2: Triplett- und Singulett-Zustand von Tetrylenen.	18
Abbildung 2.3: Pauli-Abstoßung zwischen den beiden s-Orbitalen.	19
Abbildung 2.4: a) Die Ausbildung einer doppelt-dativen Bindung zwischen Tetrylenen b) <i>trans</i> -Konformation des Ditetrens.	20
Abbildung 2.5: Lewis-Säure-Base Amphoterie von Tetrylenen.	22
Abbildung 2.6: Drei unterschiedliche Strukturtypen von Tetrylnradikalen.	24
Abbildung 2.7: Erste vermutete Struktur des Ferrocen.	26
Abbildung 2.8: Bis(η 5-cyclopentadienyl)eisen (gestaffelte Konformation).	27
Abbildung 2.9: Elektrophile Substitution am Ferrocen.	28
Abbildung 2.10: Redoxeneigenschaft des Ferrocens.	29
Abbildung 2.11: Decamethylcobaltocen (ekliptische Konformation).	30
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Vernetzung von Polystyrol mit Divinylbenzol.	31
Abbildung 2.13: Trennprinzip der SEC.	32
Abbildung 2.14: [12]Krone-4.	33
Abbildung 2.15: Komplexierung von Lithiumkationen mit [12]Krone-4 über unterschiedliche Konformationen.	34
Abbildung 3.1: Mögliche Synthesewege zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Stannylnradikalen.	36
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Synthese von Monohalogenstannanen über die oxidative Addition eines Organylhalogenids an ein Stannyl.	37
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Synthese von Stannaniden.	37
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Synthese von einkernigen Zinn(III)-Radikalen mittels einer Ein- Elektronen-Reduktion.	38
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Synthese von Bishalogenstannanen.	39
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der reduktiven Synthese von zweikernigen Zinn(III)-radikalen.	39
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Komproportionierung zu einkernigen Zinn(III)-Radikalen.	40
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Synthese von einkernigen Zinn(III)-radikalen mittels Oxidation.	40
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1).	42
Abbildung 3.10: Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von Hypersilan (VI).	43
Abbildung 3.11: Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von Tetrakis (1).	43
Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Synthese von Kaliumhypersilanid (2).	45
Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Synthese von (Triisopropylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan (3).	48
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Synthese von (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl-Kalium. ...	49
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Synthese von (tert-Butyldimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)silan ...	50
Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Synthese von (tert-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl- Kalium (6).	51
Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Synthese von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (7).	52
Abbildung 3.18: Persistentes Zinn(III)-Radikal 7a durch Photolyse von Verbindung 7.	54
Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Synthese von Bis(hypersilyl)zinn (8).	55
Abbildung 3.20: Reversible Dimerisierung des Stannylens 8 zum Distannen.	56
Abbildung 3.21: Mögliche Bildung von Nebenprodukten bei der Synthese von 8.	57
Abbildung 3.22: Bevorzugte Nebenproduktbildung bei Anwesenheit der solvatisierten Verbindung 2.	57
Abbildung 3.23: Schematische Darstellung zur Bildung von Zinn(III)-radikalen über eine Oxidation.	57

6. Anhang

Abbildung 3.24: Schematische Darstellung der Synthese von Stannylene 9.	59
Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der Synthese von Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (10).	60
Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der Synthese von Bis(hypersilyl)blei (11).	61
Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Synthese von Decamethylcobaltocen (12).	62
Abbildung 3.28: Schematische Darstellung der Synthese von Tributylstannylferrocen (XIV).	65
Abbildung 3.29: Schematische Darstellung der Synthese von 13 ausgehend von XIV.	65
Abbildung 3.30: Schematische Darstellung der Synthese von Monoiodferrocen (13).	66
Abbildung 3.31: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes 13 in C_6D_6	68
Abbildung 3.32: Synthese und oxidative Aufreinigung von Monoiodferrocen (13).	70
Abbildung 3.33: Abfolge der Oxidation von Ferrocen und seinen halogenierten Derivaten.	72
Abbildung 3.34: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der reinen Verbindung 13 in C_6D_6	74
Abbildung 3.35: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C –HSQC-NMR-Spektrum der reinen Verbindung 13 in C_6D_6	75
Abbildung 3.36: Monoiodferrocen (13) als triklines Zick-Zack-Tetramer (links) und als monokline Zick-Zack-Kette (rechts). Gestrichelte Linien weisen auf I...I und C-H...I Wechselwirkungen hin.	77
Abbildung 3.37: Schematische Darstellung der Synthese von Diiodferrocen 14.	78
Abbildung 3.38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes von 14 in C_6D_6	79
Abbildung 3.39: Synthese und oxidative Aufreinigung von Diiodferrocen 14 mittels einer Eisen(III)-Lösung.	80
Abbildung 3.40: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6	82
Abbildung 3.41: Mögliche Darstellungsmethoden von Monolithiumferrocen (15).	85
Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Synthese von 15 aus Ferrocen.	86
Abbildung 3.43: Schematische Darstellung der Synthese von 15 aus 13.	88
Abbildung 3.44: Kristallstruktur des THF-Adduktes von Monolithiumferrocen (15).	88
Abbildung 3.45: ^1H -NMR Spektrum von Biferrocen in THF- d_8 (Waschlösung).	89
Abbildung 3.46: ^{13}C -NMR Spektrum von Biferrocen in THF- d_8 (Waschlösung).	90
Abbildung 3.47: Schematische Darstellung der Synthese von Biferrocen (XV).	90
Abbildung 3.48: Schematische Darstellung der Synthese von <i>n</i> -Butylferrocen.	91
Abbildung 3.49: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung 15 in THF- d_8	92
Abbildung 3.50: Schematische Darstellung der Synthese von 16.	95
Abbildung 3.51: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung 16 in C_6D_6	96
Abbildung 3.52: Schematische Darstellung der oxidativen Addition von Stannylene an Halogenorganyle bei RT. (R = Alkyl- bzw. Alkoxyrest).	98
Abbildung 3.53: Mögliche Nebenprodukte durch C-H-Aktivierung des Lösungsmittels <i>n</i> -Pentan.	99
Abbildung 3.54: Relative Reaktivität von Phenylhalogeniden.	100
Abbildung 3.55: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodstannans 17.	100
Abbildung 3.56: ^1H -NMR Spektrum des schwerlöslichen Feststoffes von Reaktionsführung 17 in C_6D_6	101
Abbildung 3.57: Tri(hypersilyl)iodstannan (XVI) als Nebenprodukt bei der Synthese von 17.	102
Abbildung 3.58: ^1H - ^{29}Si -HSQC einer Probe von Reaktionsführung 17 in C_6D_6	103
Abbildung 3.59: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17 in C_6D_6	104
Abbildung 3.60: Vorgeschlagener Reaktionsweg für eine C-H-Aktivierung.	105
Abbildung 3.61: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 17 in C_6D_6	106
Abbildung 3.62: ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 a) vor & b) nach der Größenausschlusschromatographie von 17.	109
Abbildung 3.63: ^1H -NMR-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	110
Abbildung 3.64: ^1H -NMR-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	111
Abbildung 3.65: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	112
Abbildung 3.66: ^{13}C -NMR-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	113
Abbildung 3.67: ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum von 17 in C_6D_6 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung. ..	113
Abbildung 3.68: Molekülstruktur von Verbindung 17.	114
Abbildung 3.69: Triphenylzinn(IV)-iodid (A), Triphenylstannylferrocen (B) und Bis(trimethylstannyl)ferrocen (C).	116
Abbildung 3.70: Kalottenmodell der Verbindung 17.	117

6. Anhang

Abbildung 3.71: a) Torsionswinkel α ; b) Neigung der Cp-Ringe zueinander und c) der Winkel γ	119
Abbildung 3.72: Molekülstruktur von 17 aus unterschiedlichen Blickwinkeln.	120
Abbildung 3.73: Anordnung der Verbindung 17 in der Elementarzelle.	121
Abbildung 3.74: Cyclovoltammogramm der Verbindung 17 in THF.	122
Abbildung 3.75: Cyclovoltammogramm des phenylsubstituierten Chlorstannans 1a in THF.	124
Abbildung 3.76: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodstannans 18.	125
Abbildung 3.77: Veranschaulichung der Diastereotopie an Verbindung a) $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{MeCl}^{[6]}$ und b) IFcSnSi_2 anhand der Newman-Projektionen.	126
Abbildung 3.78: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung 18 in C_6D_6	127
Abbildung 3.79: Molekülstruktur der Verbindung 18.	128
Abbildung 3.80: Ausschnitt des ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung 18 in C_6D_6	128
Abbildung 3.81: ^{29}Si -NMR Spektrum der Verbindung 18 in C_6D_6	129
Abbildung 3.82: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR Spektrum der Verbindung 18 in C_6D_6	130
Abbildung 3.83: Schematische Darstellung der Synthese des ferrocenylsubstituierten Iodplumbans 23.	131
Abbildung 3.84: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 in C_6D_6	132
Abbildung 3.85: Schematische Darstellung der Zersetzung vom Plumban 23 zum Plumbylen.	132
Abbildung 3.86: Molekülstruktur von Tris(trimethylsilyl)silylferrocen (XVII).	133
Abbildung 3.87: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 . ..	134
Abbildung 3.88: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 . .	135
Abbildung 3.89: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 . .	136
Abbildung 3.90: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR der Reaktionslösung von 23 nach längerer Zeit an RT und Licht in C_6D_6 . ..	136
Abbildung 3.91: Schematische Darstellung der Synthese des 1,1'-Bis(iodstannyl)-ferrocens (19).	137
Abbildung 3.92: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C_6D_6	138
Abbildung 3.93: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C_6D_6	139
Abbildung 3.94: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C_6D_6	140
Abbildung 3.95: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung 19 in C_6D_6	141
Abbildung 3.96: Molekülstruktur von Verbindung 19.	142
Abbildung 3.97: Schematische Darstellung der Synthese des Ferrocenylbis(silyl)-Iodstannans (20).	144
Abbildung 3.98: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6	145
Abbildung 3.99: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6	147
Abbildung 3.100: Vergrößerter Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6	147
Abbildung 3.101: Molekülstruktur von (<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)-bis(trimethylsilyl)silyliodid (Sit-I).	148
Abbildung 3.102: ^1H -NMR-Spektrum von 20 in C_6D_6 nachdem die Probe bei RT und Licht stand.	149
Abbildung 3.103: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 20 in C_6D_6 nachdem die Probe bei RT und Licht stand.	150
Abbildung 3.104: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in THF- d_8	150
Abbildung 3.105: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung 21.	153
Abbildung 3.106: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsführung zu 21 in THF- d_8	154
Abbildung 3.107: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung 21 mit [12]Krone-4.	156
Abbildung 3.108: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF- d_8	157
Abbildung 3.109: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF- d_8	158
Abbildung 3.110: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF- d_8	159
Abbildung 3.111: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF- d_8	159
Abbildung 3.112: Molekülstruktur von Verbindung 21 aus Diethylether mit [12]Krone-4 kristallisiert.	160
Abbildung 3.113: Molekülstruktur der Verbindung 21 aus unterschiedlichen Perspektiven.	164
Abbildung 3.114: Schematische Darstellung der Synthese von Verbindung 22 mit [12]Krone-4.	165
Abbildung 3.115: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF- d_8	166
Abbildung 3.116: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF- d_8	167
Abbildung 3.117: ^1H - ^{29}Si -HSQC von Verbindung 22 in THF- d_8	168
Abbildung 3.118: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF- d_8	169
Abbildung 3.119: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF- d_8	169

6. Anhang

Abbildung 3.120: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 24 unter Normalbedingungen in C_6D_6 .	171
Abbildung 3.121: Vergrößerter Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung 24 unter Normalbedingungen in C_6D_6 .	172
Abbildung 3.122: Molekülstruktur der Verbindung 24.	172
Abbildung 3.123: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 24 unter Normalbedingungen in C_6D_6 .	173
Abbildung 3.124: ^1H - ^{29}Si -HSQC-Spektrum von Verbindung 24 in C_6D_6 .	174
Abbildung 3.125: Molekülstruktur der Verbindung 22.	175
Abbildung 3.126: Molekülstruktur von Verbindung 22 aus unterschiedlichen Perspektiven.	178
Abbildung 3.127: Anordnung von 22 in der Elementarzelle.	179
Abbildung 3.128: Molekülstruktur der Verbindung 22 einer weiteren Kristallstrukturanalyse und die Anordnung der Moleküle zueinander.	179
Abbildung 3.129: Schematische Darstellung der Komproportionierung von 17 mit 21.	181
Abbildung 3.130: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 17 mit 21 in THF-d_8 .	182
Abbildung 3.131: Vergrößerter Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung in THF-d_8 .	183
Abbildung 3.132: Molekülstruktur des Stannans 27.	184
Abbildung 3.133: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .	185
Abbildung 3.134: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .	185
Abbildung 3.135: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF-d_8 .	186
Abbildung 3.136: ^1H -NMR-Spektrum der Waschlösung von 17 mit 21 in <i>n</i> -Pentan in C_6D_6 .	187
Abbildung 3.137: ^{29}Si -NMR-Spektrum der <i>n</i> -Pentan-Lösung in C_6D_6 .	188
Abbildung 3.138: ^{13}C -NMR-Spektrum der <i>n</i> -Pentan-Lösung in C_6D_6 .	189
Abbildung 3.139: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der <i>n</i> -Pentan-Lösung in C_6D_6 .	189
Abbildung 3.140: Schematische Darstellung der Oxidation von 21 mit 7.	190
Abbildung 3.141: ^1H -NMR-Spektrum der Oxidation von 21 mit 7 in THF-d_8 .	191
Abbildung 3.142: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Oxidation von 21 mit 7 in THF-d_8 .	193
Abbildung 3.143: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Oxidation von 21 mit 7 in THF-d_8 .	193
Abbildung 3.144: Schematische Darstellung der Ein-Elektronen-Reduktion von 17 mit CoCp_2^* .	195
Abbildung 3.145: ^1H -NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .	196
Abbildung 3.146: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .	197
Abbildung 3.147: ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .	198
Abbildung 3.148: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reduktion von 17 mit CoCp_2^* in THF-d_8 .	198
Abbildung 4.1: a) Reduktion von Monohalogenstannanen und b) Oxidation von Lithiumstannaniden zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikalen.	200
Abbildung 4.2: Komproportionierung von Monohalogenstannanen mit Lithiumstannaniden zu Zinn(III)-Radikalen.	201
Abbildung 4.3: a) Reduktion von Bishalogenstannanen zur Darstellung von ferrocenylsubstituierten Zinn(III)-radikalen.	202
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Synthese von silyl- und ferrocenylsubstituierten Iodstannanen.	203
Abbildung 4.5: Kristallstruktur von 17.	204
Abbildung 4.6: Molekülstruktur der Bisstannane 19 und 20.	205
Abbildung 4.7: Kristallstruktur von 19.	205
Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Synthese von silyl- und ferrocenylsubstituierten Lithiumstannaniden.	207
Abbildung 4.9: Kristallstruktur von 21 (links) und 22 (rechts).	208
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung zur Komproportionierung von 17 mit 21.	209
Abbildung 4.11: Molekülstruktur von Verbindung 27.	209
Abbildung 4.12: Molekülstruktur eines ferrocenyl- und Bis[(Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silyl]-substituierten Iodstannans.	210
Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Umsetzung von Monoiodferrocen mit Bis(hypersilyl)blei.	212
Abbildung 6.1: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF-d_8 .	253

6. Anhang

Abbildung 6.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF- d_8 .	254
Abbildung 6.3: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF- d_8 .	254
Abbildung 6.4: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in THF- d_8 .	255
Abbildung 6.5: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF- d_8 .	255
Abbildung 6.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF- d_8 .	256
Abbildung 6.7: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF- d_8 .	256
Abbildung 6.8: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in THF- d_8 .	257
Abbildung 6.9: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in C_6D_6 .	257
Abbildung 6.10: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 13 in C_6D_6 .	258
Abbildung 6.11: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 13 in THF- d_8 .	258
Abbildung 6.12: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 13 in THF- d_8 .	259
Abbildung 6.13: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6 .	259
Abbildung 6.14: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in C_6D_6 .	260
Abbildung 6.15: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in THF- d_8 .	260
Abbildung 6.16: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in THF- d_8 .	261
Abbildung 6.17: ^1H -NMR-Spektrum von 17 in THF- d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	261
Abbildung 6.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von 17 in THF- d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	262
Abbildung 6.19: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 17 in THF- d_8 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung.	262
Abbildung 6.20: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 17 in C_6D_6 .	263
Abbildung 6.21: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in C_6D_6 .	263
Abbildung 6.22: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 18 in C_6D_6 .	264
Abbildung 6.23: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C_6D_6 .	264
Abbildung 6.24: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 20 in C_6D_6 .	265
Abbildung 6.25: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 21 in THF- d_8 .	265
Abbildung 6.26: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung 22 in THF- d_8 .	266
Abbildung 6.27: Molekülstruktur von Verbindung 17 mit kokristallisierten Lösungsmittelmolekül <i>n</i> -Pentan inklusive Lagefehlordnung (C01-C05).	303
Abbildung 6.28: Molekülstruktur von 21 mit kokristallisierten Diethylether inklusive Lagefehlordnung eines Diethylethermoleküls und eines [12]Krone-4 Ethers.	333
Abbildung 6.29: Molekülstruktur von 22 mit kokristallisierten Diethylether inklusive Lagefehlordnung eines [12]Krone-4 Ethers.	351

6.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bindungsenergien ausgewählter Element-Elementbindungen (kJ/mol).	15
Tabelle 2.2: Elektronegativitäten ausgewählter Elemente.	15
Tabelle 2.3: Bindungslängen ausgewählter Element-Elementbindungen (pm).	16
Tabelle 2.4: Ausgewählte Reduktionspotentiale mit Fc/Fc^+ als Referenz.	30
Tabelle 3.5: Redoxpotentiale einiger Ferrocenylhalogenide; $E_{1/2}$ vs. $[\text{FcH}]^+ / [\text{FcH}]$.	72
Tabelle 3.6: Gitterparameter von Monoiodferrocen (13).	76
Tabelle 3.7: Extraktion des Rohproduktes 14 mit einer 0.5 M Eisen(III)-chlorid-Lösung (je 60 mL).	81
Tabelle 3.8: Verwendetes Säulenmaterial für die Aufreinigung von 17 – BioBeads S-X12.	107
Tabelle 3.9: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von 17 mit 0.5 kokristallisierten <i>n</i> -Pentan.	115
Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 17.	118
Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 17.	118
Tabelle 3.12: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 19.	143
Tabelle 3.13: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von 21 mit 1.0 kokristallisierten Diethylether.	161
Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 21.	162
Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 21.	163
Tabelle 3.16: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 22 mit 2.5 kokristallisierten Diethylethermolekülen.	176
Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Verbindung 22.	177
Tabelle 3.18: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 22.	178
Tabelle 6.19: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 17 mit 0.5 kokristallisierten Molekül <i>n</i> -Pentan.	290
Tabelle 6.20: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 17.	291
Tabelle 6.21: Bindungslängen (Å) für Verbindung 17.	292
Tabelle 6.22: Bindungswinkel (°) für Verbindung 17.	294
Tabelle 6.23: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 17.	299
Tabelle 6.24: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 17.	300
Tabelle 6.25: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 21 mit einem kokristallisierten Diethylethermolekül.	304
Tabelle 6.26: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 21.	305
Tabelle 6.27: Bindungslängen (Å) für Verbindung 21.	310
Tabelle 6.28: Bindungswinkel (°) für Verbindung 21.	313
Tabelle 6.29: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 21.	320
Tabelle 6.30: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 21.	325
Tabelle 6.31: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 22 mit 2.5 kokristallisierten Diethylethermolekülen.	334
Tabelle 6.32: Atomkoordinaten (Faktor 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für Verbindung 22.	335
Tabelle 6.33: Bindungslängen (Å) für Verbindung 22.	338
Tabelle 6.34: Bindungswinkel (°) für Verbindung 22.	340
Tabelle 6.35: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 22.	343
Tabelle 6.36: Koordinaten der Wasserstoffatome (Faktor 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Verbindung 22.	346

6.8 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Ar	Aryl
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
C ₆ D ₆	Hexadeuterobenzol
Cp	Cyclopentadien (C ₅ H ₅)
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (C ₅ Me ₅)
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
δ	chemische Verschiebung
dept	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DME	1,2-Dimethoxyethan
<i>E</i> _{1/2}	Halbstufenpotential
ESR	Elektronenspinresonanz
eq.	Äquivalente
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl, Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₅)
GOF	Goodness of Fit
h	Stunde(n)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hyp	Hypersilyl, -Si(SiMe ₃) ₃
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
ⁿ <i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante
K	Kelvin
KHMDS	Kalium-bis(trimethylsilyl)amid
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
KZ	Koordinationszahl
LM	Lösungsmittel
LHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molarität

6. Anhang

mbar	Millibar
Me	Methyl
Min	Minute
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-tertiär-Butylether, <i>tert</i> -Butylmethylether
NMR	Kernspinresonanz, Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhouser Effect
NOESY	Nuclear Overhouser Enhancement Spectroscopy
o-, m-, p-	ortho-, meta-, para-
PE 40-60 °C	Petrolether Siedepunkt 40-60 °C
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	Rest
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
Sit	Bis(trimethylsilyl)- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl, -Si(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ ^t Bu
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
T	Temperatur
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C(CH ₃) ₃
Tetrakis	Tetrakis(trimethylsilyl)silan
THF	Tetrahydrofuran
TIPSCI	Triisopropylchlorsilan
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
η	Frequenz
V	Volt
Z	Moleküleinheiten
Å	Ångström, 1Å = 100 pm
°	Winkelgrad

7. Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1973**, 829–830.
- [2] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1973**, 317a.
- [3] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1976**, 2369–2375.
- [4] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1974**, 895–896.
- [5] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1976**, 256–257.
- [6] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1976**, 2275–2286.
- [7] M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, P. P. Power, M. J. Slade, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 330, 31–46.
- [8] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34, 1334–1336.
- [9] a) M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425–4428. b) M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 579–582.
- [10] K. Klinkhammer, *Polyhedron* **2002**, 21, 587–598.
- [11] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9250–9251.
- [12] Förster Christoph, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, **2007**.
- [13] C. Förster, K. W. Klinkhammer, B. Tumanskii, H.-J. Krüger, H. Kelm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1174–1177.
- [14] M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9965–9978.
- [15] Johannes Hartrath, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, **2013**.
- [16] D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsivitsky, J. Lewis, P. Shenkin, *J. Chem. Educ.* **1969**, 46, 144.
- [17] C. Kim, E. Park, C. K. Song, B. W. Koo, *Synthetic Metals* **2001**, 123, 493–496.
- [18] a) D. Astruc, C. Ornelas, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 841–856. b) M.-C. Daniel, A. Sakamoto, J. Ruiz, D. Astruc, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 38–39. c) J. D. Megiatto, K. Li, D. I. Schuster, A. Palkar, M. A. Herranz, L. Echegoyen, S. Abwandner, G. de Miguel, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14408–14419. d) A. Labande, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 1782–1789.
- [19] a) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc* **1996**, 118, 12683–12695. b) A. Gul, Z. Akhter, A. Bhatti, M. Siddiq, A. Khan, H. M. Siddique, N. K. Janjua, A. Shaheen, S. Sarfraz, B. Mirza, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, 719, 41–53. c) R. Teimuri-Mofrad, K. D. Safa, K. Rahimpour, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 758, 36–44.
- [20] D. Astruc, C. Ornelas, J. Ruiz Aranzaes, *J Inorg Organomet Polym* **2008**, 18, 4–17.
- [21] a) C. S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, P. J. Dyson, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 1–10. b) M. F. R. Fouda, M. M. Abd-Elzaher, R. A. Abdelsamaia, A. A. Labib, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, 613–625. c) C. Ornelas, *New J. Chem.* **2011**, 35, 1973. d) L. V. Snegur, V. N. Babin, A. A. Simenel, Y. S. Nekrasov, L. A. Ostrovskaya, N. S. Sergeeva, *Russian Chemical Bulletin* **2010**, 59, 2167–2178.
- [22] C. Elschenbroich, *Organometallchemie [Elektronische Ressource]*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [23] G. Fritz, E. Matern, *Carbosilanes. Syntheses and reactions*, Springer, Berlin, **1986**.
- [24] W. Kutzelnigg, *Angewandte Chemie* **1984**, 96, 262–286.

7. Literaturverzeichnis

- [25] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [26] a) H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 413–415. b) J. Frey, E. Schottland, Z. Rappoport, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Nakash, M. Botoshansky, M. Kaftory, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2555–2562.
- [27] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221–226.
- [28] Gilman H, Holmes J.M, Smith C.L, *Chem. Ind. (London)* **1965**, *20*, 848–849.
- [29] K. W. Klinkhammer, Habilitation, **1998**.
- [30] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777–1789.
- [31] Z. Rappoport, *Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Volume 2*, John Wiley Sons Ltd, Chichester, **2002**.
- [32] V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651.
- [33] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262. b) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silvet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286–2290.
- [34] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [35] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 373–381.
- [36] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1448–1451.
- [37] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1209–1222.
- [38] T. J. KEALY, P. L. PAUSON, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [39] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [40] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [41] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 3121–3124.
- [42] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie*. Eisen-Organische Verbindungen, Teil A. Ferrocen 1, Ferrocen und einkernige monosubstituierte Derivate mit Substituenten aus C, H und/oder Halogen, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstrasse, **1974**.
- [43] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [44] Chi-san W, *Handbook of size exclusion chromatography*, Dekker, New York, **1995**.
- [45] Bio Beads S-X Beads, Gel Permeation Chromatography instruction manual, (www.bio-rad.com).
- [46] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [47] C. J. Pedersen, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 1053–1059.
- [48] J.-M. Lehn, J. L. Atwood, Eds, *Comprehensive supramolecular chemistry*, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [49] M. Hiraoka, *Crown compounds*. Their characteristics and applications, Kodansha, Tokyo, **1982**.
- [50] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16–25.
- [51] N. van Well, *Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2016**.
- [52] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893.
- [53] J. M. Bartolin, A. Kavara, J. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2006**, *25*, 4738–4740.
- [54] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454.
- [55] Norbert Auner, Wolfgang A. Herrmann, Uwe Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [56] H. Gilman, C. L. Smith, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *8*, 245–253.
- [57] K. W. Klinkhammer, *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 1418–1431.
- [58] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030.
- [59] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.
- [60] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [61] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639–641.

7. Literaturverzeichnis

- [62] Orlov I. S, Moiseeva A. A, Butin K.P, Egorov M.P **2002**, 51, 1961–1962.
- [63] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7160–7162.
- [64] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans* **2013**, 42, 2813–2816.
- [65] K. Sünkel, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, 696, 1536–1540.
- [66] Nesmeyanov A.N, Perevalova E.G, Nesmeyanova O. A, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, 100, 1099.
- [67] R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1253–1254.
- [68] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502–2505.
- [69] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 512, 219–224.
- [70] J. C. Goeltz, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2011**, 30, 3908–3910.
- [71] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4325–4336.
- [72] A. S. Romanov, J. M. Mulroy, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **2009**, 65, m426.
- [73] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 10, 127–136.
- [74] R. Brückner, W. Zettlmeier, *Reaktionsmechanismen*. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [75] a) R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4025–4026. b) Nesmeyanov A.N, Perevalova E.G, Golovnya R. V, Nesmeyanova O. A, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1954**, 97, 459.
- [76] S. I. Goldberg, L. H. Keith, T. S. Prokopov, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 850–851.
- [77] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 51, 1–11.
- [78] D. Seyferth, H. P. Hofmann, R. Burton, J. F. Helling, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 227–231.
- [79] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Letters* **1969**, 10, 4011–4012.
- [80] J. W. Huffman, L. H. Keith, R. L. Asbury, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1600–1604.
- [81] M. BAUSCH, M. VOGEL, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 900–903.
- [82] M. Malessa, J. Heck, J. Kopf, M. H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 857–867.
- [83] C. Förster, K. Heinze, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641, 517–520.
- [84] A. S. Perucha, J. Heilmann-Brohl, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, 27, 6170–6177.
- [85] Ian R. Butler, William R. Cullen, Jijin. Ni, Stephen J. Rettig, *Organometallics* **1985**, 4, 2196–2201.
- [86] Marco Becker, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, **2010**.
- [87] R. H. Walker, K. A. Miller, S. L. Scott, Z. T. Cygan, J. M. Bartolin, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2009**, 28, 2744–2755.
- [88] a) N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, P. Jutzi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 619, 74–87. b) S. W. Ng, *Acta Crystallographica Section C* **1995**, 51, 629–631.
- [89] B. M. Yamin, H.-K. Fun, B.-C. Yip, O. B. Shawkataly, S.-G. Teoh, *Acta Crystallographica Section C* **1994**, 50, 1551–1555.
- [90] C. Kleeberg, *Dalton Trans* **2013**, 42, 8276–8287.
- [91] G. Laus, K. Wurst, W. Stolz, H. Schottenberger, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2005**, 220.
- [92] Elena Gringer, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, **2011**.
- [93] a) D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angewandte Chemie* **1991**, 103, 1539–1540. b) H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 462, 1–6.
- [94] H. Stenger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 606, 109–117.
- [95] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [96] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [97] T. Kottke, D. Stalke **1993**, 26, 615–619.
- [98] Sheldrick, G. M, *SHELXTL V 5.1*, Bruker, Madison, **1998**.
- [99] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42–55.