

Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

– *Dr. rer. nat.* –

vorgelegt dem
Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der
Universität Kassel

von

Jan Oetzel
aus Kassel

September 2015

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2012 bis September 2015 an der Universität Kassel im Fachgebiet Metallorganische Chemie (Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften) bei Prof. Dr. Ulrich Siemeling angefertigt.

Tag der Disputation: 10. Dezember 2015
Erster Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Rudolf Pietschnig

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in Form von Vorträgen oder Postern auf wissenschaftlichen Fachtagungen präsentiert (†), welche zur Wahrung der Priorität im Folgenden aufgelistet sind.

Poster

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Silylenes – Main-Group Elements as Transition Metals*, 11th Ferrocene Colloquium, Hannover/D, **2013**.

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Silylenes and Germylenes – Main-group Elements as Transition Metals*, 12th Ferrocene Colloquium, Innsbruck/A, **2014**.

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Silylenes – Main-group Elements as Transition Metals*, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVII), Berlin/D, **2014**.

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Silylenes – Main-group Elements as Transition Metals*, Posterwettbewerb der Universität Kassel, Kassel/D, **2014**.

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Tetrylenes – Main-group Elements as Transition Metals*, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-14), Regensburg/D, **2015**.

Vorträge

J. Oetzel,† C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based Tetrylenes – Main-group Elements as Transition Metals*, 13th Ferrocene Colloquium, Leipzig/D, **2015**.

U. Siemeling,† C. Färber, J. Oetzel, M. Leibold, C. Bruhn, *Stable N-heterocyclic Carbenes with a 1,1'-Ferrocenediyl Backbone and Their Heavier Homologues*, The European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) 21st Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI), Bratislava/SK, **2015**.

U. Siemeling,† C. Färber, J. Oetzel, M. Leibold, C. Bruhn, *Stable N-heterocyclic Carbenes with a 1,1'-Ferrocenediyl Backbone and Their Heavier Homologues*, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-14), Regensburg/D, **2015**.

Danksagung

Meinem Doktorvater gilt besonderer Dank, da er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Bedanken möchte ich mich außerdem für das spannende Thema, die exzellente Betreuung sowie für die Möglichkeit, an vielen internationalen Tagungen teilnehmen zu können.

Prof. Dr. Ulrich Siemeling

Für hilfreiche Anmerkungen und Kommentare zu meiner Arbeit vor allem im Rahmen der Seminarvorträge danke ich dem Zweitgutachter (*) dieser Dissertation sowie meinen Prüfern.

Prof. Dr. David-S. Di Fuccia, Prof. Dr. Thomas Fuhrmann-Lieker, Prof. Dr. Rudolf Pietschnig*

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Universität Kassel, welche die Analytik zu dieser Dissertation durchgeführt haben und mir bei Fragen immer geduldig zur Verfügung standen.

Dr. Martin Maurer, Daniel Čas (NMR-Spektroskopie)

Dr. Clemens Bruhn, Astrid Pilz (Röntgenkristallstrukturanalyse)

Dr. Sven Fürmeier, Ute Ramus (Massenspektrometrie)

Martina Frühling-Schwalm (Elementaranalyse)

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Kooperationspartnern, die durch unterschiedliche Tätigkeiten die Ergebnisse dieser Arbeit bereichert haben.

Prof. Dr. Max C. Holthausen, Dr. Robin Panisch, Timo Porsch (Theoretische Rechnungen)

Prof. Dr. Rudolf Pietschnig, Daniel Čas (Collmans Reagenz & SiBr₄)

Prof. Dr. Rainer Pöttgen, Dr. Birgit Gerke (Mößbauer-Spektroskopie)

Prof. Dr. Stephan Schulz, Dr. Raphaela Schäper ([Mes-NacNac-Zn^I]₂)

Mein Dank gilt allen Praktikanten, die ich betreuen durfte. Sie haben einen wichtigen Beitrag zur Vorstufenchemie geleistet. Besonders hervorzuheben sind drei Forschungs- und Synthesepraktikanten, die an der Blei-, Germanium- und Silicium-Front mitgewirkt haben.

Robin Guthardt, Robin Schumann, Nadine Weyer

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen (*) Mitgliedern des Arbeitskreises Metallorganische Chemie, die allesamt angenehme Kollegen sind und unzählige Mittags- und Kaffeepausen sowie Grillabende zu dem gemacht haben, was sie waren; nicht zu vergessen sind die vielen Fachsimpeleien zu allen möglichen chemischen und nichtchemischen Angelegenheiten. An

dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Lektoren (†) bedanken, die diese Arbeit durch viele Bemerkungen besser gemacht haben.

Dr. Clemens Bruhn, Dr. Christian Färber,* Sybille Funke, Dr. Ulrich Glebe,* Robin Guthardt, Sandra Hitzel,† Dr. Lutz R. R. Klapp,*† Michael Krug, Dr. Michael Leibold, Michél Liebscher, Dr. Alexander Petrov,* Astrid Pilz, Philipp M. Reintanz, Michael Ritte,* Dr. Stefan Rittinghaus,* Veronika Rödiger, Dr. Tim Schulz,* N. Charlotte Thie,† Dr. Susanne Völker, Lars Wallbaum,† Cornelia Weigelt, Dr. Daniel Weismann,† Nadine Weyer

Meiner Familie und allen Freunden danke ich für die Zeit, die ich mit ihnen außerhalb des Labors verbringen durfte und für alle Plaudereien, welche nichts mit Chemie zu tun hatten. Denjenigen, denen ich hin und wieder mehr erzählt habe, soll besonders gedankt werden.

Christina H. Oetzel, Lisa Oetzel, H. Walter Oetzel
Benjamin Renner, Dr. Daniel Heinze, Marcus Korb

Abschließend möchte ich mich bei meinen Geldgebern erkenntlich zeigen, die diese Promotion an unterschiedlichen Stellen unterstützt haben.

Universität Kassel (Promotionsstipendium 2013 – 2015)
Fonds der Chemischen Industrie (Nobelpreisträgertagung 2013)
Gesellschaft Deutscher Chemiker (ISOS-Tagung 2014)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	4
2.1	<i>Tetrylene</i>	4
2.1.1	Was sind Tetrylene?.....	4
2.1.2	Stabilität und elektronische Struktur der Tetrylene	5
2.2	<i>Kohlenstoff</i>	9
2.2.1	Kurzer geschichtlicher Rückblick.....	9
2.2.2	Ferrocen-basierte N-heterocyclische Carbene	10
2.3	<i>Silicium</i>	12
2.3.1	Kurzer geschichtlicher Rückblick.....	12
2.3.2	Literaturbekannte stabile Silylene.....	14
2.3.3	Möglichkeiten zur Darstellung von Silylenen	21
2.3.4	Reaktivität von Silylenen	24
2.4	<i>Germanium</i>	26
2.4.1	Literaturbekannte Germylene	26
2.4.2	Möglichkeiten zur Darstellung von Germylenen.....	29
2.4.3	Reaktivität von Germylenen	31
2.5	<i>Zinn</i>	32
2.5.1	Literaturbekannte Stannylene	32
2.5.2	Möglichkeiten zur Darstellung von Stannylenen.....	37
2.6	<i>Blei</i>	38
2.6.1	Literaturbekannte Plumbylene	38
2.6.2	Möglichkeiten zur Darstellung von Plumbylenen	41
3	Ergebnisse und Diskussion	43
3.1	<i>Auswahl verschiedener Substituenten</i>	43
3.2	<i>Silicium</i>	47
3.2.1	„Klassische“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Reduktion)	47
3.2.2	„Neuere“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Dehydrochlorierung)	62
3.2.3	„Neue“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Salzmetathese).....	67
3.2.4	„Historische“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene ([TMS] ₂ -Abspaltung)	74
3.2.5	Ferrocen-basierte acyclische Bissilylene	76
3.2.6	Abschließende Bemerkungen	78
3.3	<i>Germanium</i>	79
3.3.1	Ferrocen-basierte N-heterocyclische Germylene.....	79
3.3.2	Auslotung der Reaktivität der Ferrocen-basierten NHGe.....	81
3.3.3	Abschließende Bemerkungen	88
3.4	<i>Zinn</i>	88
3.4.1	Ferrocen-basierte N-heterocyclische Stannylene.....	88
3.4.2	Sn- und Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie	97
3.4.3	Hydrolyse- und Oxidationsprodukt des Stannylens.....	107
3.4.4	Abschließende Bemerkungen	109
3.5	<i>Blei</i>	109
3.5.1	Versuche zur Synthese freier Plumbylene	110

3.5.2	Versuche zur Donor-Stabilisierung von Plumbylenen	116
3.5.3	Abschließende Bemerkungen	123
3.6	<i>Ausgangsverbindungen</i>	123
3.6.1	1,1'-Diaminoferrocen.....	124
3.6.2	<i>N,N'</i> -Disubstituierte 1,1'-Diaminoferrocen-Derivate	125
4	Zusammenfassung und Ausblick	130
5	Experimenteller Teil.....	138
5.1	<i>Arbeitsmethoden und Chemikalien</i>	138
5.2	<i>Angaben zur Analytik</i>	138
5.3	<i>Ausgangsverbindungen</i>	140
5.3.1	1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid.....	141
5.3.2	1,1'-Diaminoferrocen.....	142
5.3.3	<i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen.....	143
5.3.4	<i>N,N'</i> -Bis(neopentyliden)-1,1'-diaminoferrocen	143
5.3.5	<i>N,N'</i> -Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen	144
5.3.6	Lithium- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen	145
5.3.7	<i>N,N'</i> -Dideutero- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen.....	146
5.3.8	<i>N,N'</i> -Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,1'-diaminoferrocen	146
5.4	<i>Silicium</i>	147
5.4.1	<i>Si,Si</i> -Dichlor- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	148
5.4.2	<i>Si,Si</i> -Dibrom- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	149
5.4.3	<i>Si,Si</i> -Diamino- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	150
5.4.4	<i>N,N'</i> -Bis(tribromsilyl)- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen	150
5.4.5	<i>Si,Si</i> -Dichlor- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	151
5.4.6	<i>Si,Si</i> -Dibrom- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	152
5.4.7	<i>Si,Si</i> -Dibrom- <i>N,N'</i> -bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan ...	153
5.4.8	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)- <i>N,N'</i> -bis(chlordimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen ...	154
5.4.9	<i>Si</i> -Chlor- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	155
5.4.10	<i>Si</i> -Chlor- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	155
5.4.11	<i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan.....	156
5.4.12	<i>Si</i> -Chlor- <i>Si</i> -lithium- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	157
5.4.13	<i>Si</i> -Chlor- <i>Si</i> -(trichlorsilyl)- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan	158
5.5	<i>Germanium</i>	158
5.5.1	<i>N,N'</i> -Bis(neopentyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan	159
5.5.2	<i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan	160
5.5.3	<i>Ge,Ge</i> -Bis(phenylselanyl)- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan....	161
5.5.4	<i>Ge</i> -Thioxo- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan-Dimer	162
5.5.5	<i>Ge</i> -Thioxo- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan-Dimer	162
5.5.6	<i>Ge</i> -Iod- <i>Ge</i> -methyl- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan.....	163
5.5.7	<i>Ge</i> -Iod- <i>Ge</i> -methyl- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan	164
5.6	<i>Zinn</i>	164
5.6.1	Zinn(IV)- <i>N,N'</i> -bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen	165
5.6.2	<i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazastannylena[3]ferrocenophan	166
5.7	<i>Blei</i>	167
5.7.1	<i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -neopentyliden-1,1'-diaminoferrocen	167
5.7.2	<i>Pb</i> -(NHC ^{Me})- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaplumbylena[3]ferrocenophan	168
5.7.3	<i>Pb</i> -(DMAP)- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaplumbylena[3]ferrocenophan.....	169
6	Verzeichnisse.....	171
6.1	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	171

6.2	<i>Verbindungsverzeichnis</i>	172
6.2.1	Neue Verbindungen	172
6.2.2	Transiente Verbindungen	175
6.2.3	Literaturbekannte Verbindungen	175
7	Literatur	177
8	Anhang	IX
8.1	<i>RÖNTGENkristallstrukturanalysen</i>	<i>IX</i>
8.1.1	Silicium	<i>IX</i>
8.1.2	Germanium	<i>XXII</i>
8.1.3	Zinn	<i>XXVII</i>
8.1.4	Blei	<i>XXXI</i>
8.1.5	Ausgangsverbindungen.....	<i>XXXV</i>
8.2	<i>Erklärung</i>	<i>XXXIX</i>

1 Einleitung

Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei und Flerovium^[1] bilden die IV. Hauptgruppe des Periodensystems.^[2(861)] Viele Verbindungen dieser Elemente sind für den Menschen von enormer – wenn auch manchmal nur historischer – Bedeutung. Zu nennen sind beispielsweise primäre Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas, aber auch alle Nahrungsmittel (Kohlenstoff); Edelsteine wie der Amethyst, Asbest und Sandstein zum Bauen von Gebäuden (Silicium); Teller, Becher und Orgelpfeifen (Zinn); Bleiglas, Wasserleitungen und Strahlenschutzmaterialien (Blei).^[2(861 ff.)] Gemeinsames Merkmal ist die Elektronenkonfiguration: Die Elemente besitzen vier Valenzelektronen sowie vier Valenzorbitale. Diese Tatsache macht sich auch im natürlichen Vorkommen bemerkbar. Die Verbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns kommen nur vierwertig vor. Eine Sonderstellung nimmt Blei ein, denn im Gegensatz zu den leichteren Homologen kommen Bleiverbindungen in der Natur nur zweiwertig vor,^[2(930 ff.)] was durch das Auftreten des Effekts des inerten Elektronenpaares erklärt wird.^[3(86 ff.)] Solche zweiwertigen und zweibindigen Verbindung mit der allgemeinen Formel $R-E^{II}-R'$ ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$) besitzen im Singulett-Zustand neben den zwei Bindungspartnern ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p-Atomorbital: Die Atome liegen sowohl koordinativ als auch elektronisch ungesättigt vor. Man spricht daher auch von subvalenten Verbindungen, die sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften aufweisen. Dieser Umstand erklärt letztlich ihre hohe Reaktivität.^[3(80 ff.)] Lange Zeit nahm man daher an, dass die entsprechenden Verbindungen der leichteren Homologen des Bleis – allen voran des Kohlenstoffs – nicht existieren, sondern dass diese höchstens nur als kurzlebige Intermediate bei chemischen Reaktionen auftauchen.^[4]

Diese Denkweise geriet zu Beginn der 1990er Jahre ins Wanken, denn A. J. ARDUENGO III. *et al.* gelang die Darstellung und Isolierung einer solchen Substanz sogar in kristalliner Form: Es handelt sich um ein sogenanntes Carben, eine Verbindung des zweiwertigen und zweibindigen Kohlenstoffs (**L1**, siehe Abbildung 1.1).^[5]

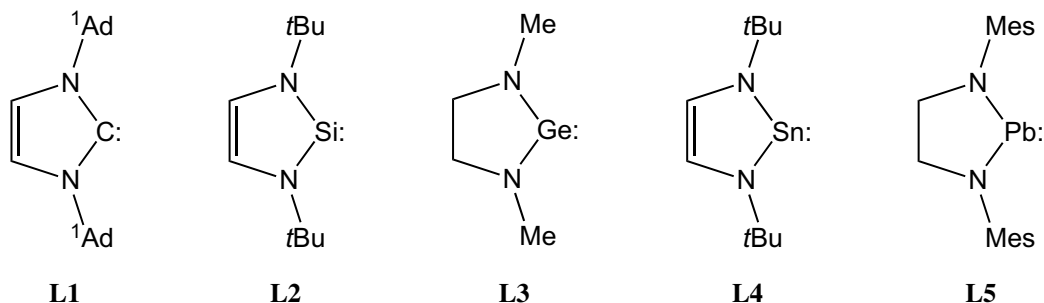
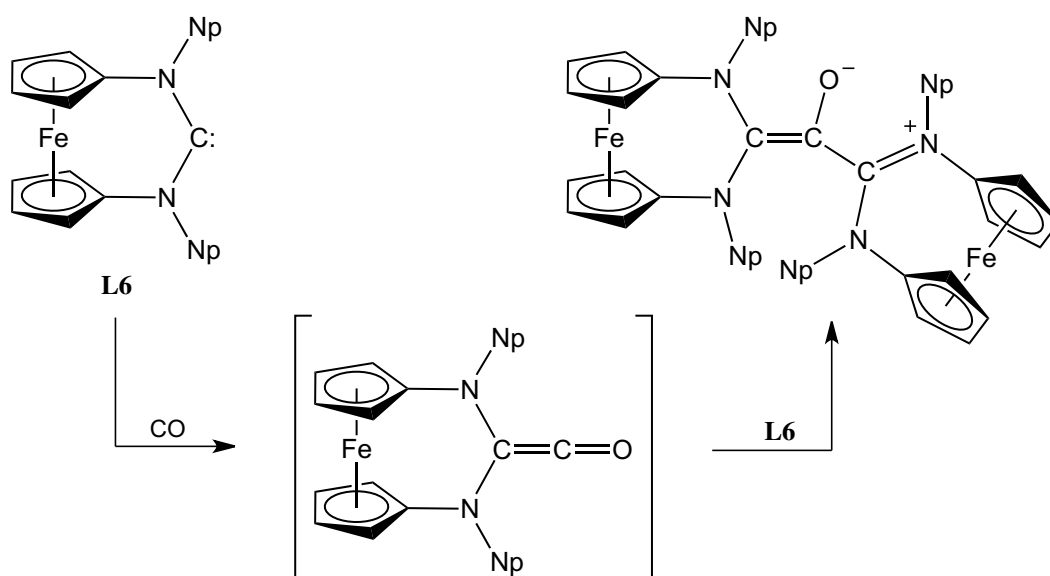


Abbildung 1.1: Verschiedene gesättigte und ungesättigte, subvalente Verbindungen mit N-heterocyclischem Fünfring: Carben (**L1**),^[5] Silylen (**L2**),^[6] Germolen (**L3**),^[7] Stannolen (**L4**)^[8] und Plumbolen (**L5**)^[9] (¹Ad = 1-Adamantyl, *t*Bu = *tert*-Butyl, Me = Methyl, Mes = Mesityl).

Die beiden Substituenten R und R' haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Verbindungen. Bei **L1** wird das Carben-Kohlenstoffatom von zwei Stickstoff-Substituenten flankiert,

die Atome befinden sich in einem cyclischen System. Man spricht daher auch von einem N-heterocyclischen Carben, oder kurz NHC.^[5] In 1994 – also bereits drei Jahre später – konnten R. WEST *et al.* ein stabiles N-heterocyclisches Silylen (**L2**) isolieren, die homologe Verbindung des ARDUENGO-Carbens **L1** (siehe Abbildung 1.1).^[6] Damit war auch die letzte Verbindung dieses Typs isoliert worden, denn ähnliche Stickstoff-substituierte Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis waren schon einige Jahre zuvor dargestellt worden.^[10] Bis heute entwickelte sich vor allem die Chemie stabiler Carbene sehr schnell weiter, sodass eine Fülle an verschiedenen N-heterocyclischen Carbenen oder acyclischen Diaminocarbenen dargestellt und deren Reaktivität intensiv studiert werden konnte. Waren NHC Anfang der 1990er Jahre noch Laborkuriositäten, so sind diese mittlerweile Arbeitspferde mit vorhersagbarer und verlässlicher Chemie.^[11]

Dass die Reaktivität von NHC und verwandten Diaminocarbenen zum Teil stark unterschätzt wird, zeigen vor allem Publikationen der letzten fünf Jahre. Auf der Suche nach redoxaktiven Carbenen auf Basis des Ferrocens konnten zwei NHC isoliert werden, welche ein 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat tragen.^[12] Diese Carbene zeigen eine vollkommen unerwartete Reaktivität vor allem gegenüber kleinen, fundamental wichtigen Molekülen wie Ammoniak oder Kohlenmonoxid,^[13] Schema 1.1 zeigt beispielhaft die eindrucksvolle Reaktion des NHC **L6** mit CO.

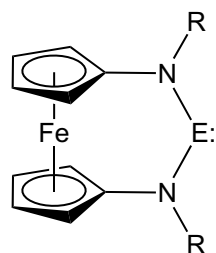


Schema 1.1: Die Carbonylierung des Ferrocen-basierten NHC **L6** von U. SIEMELING *et al.* liefert zunächst ein intermediäres Diaminoketen, welches anschließend sofort von einem weiteren Äquivalent **L6** nukleophil angegriffen wird und zu einer zwitterionischen Enolatspezies reagiert (Np = Neopentyl).^[13]

Diese Reaktion war vor allem deshalb erstaunlich, weil bislang angenommen wurde, dass NHC nicht mit kleinen Molekülen wie Ammoniak, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff reagieren. Diese Reaktion war nur von Alkylaminocarbenen bekannt.^[14] Schnell zeigte sich, dass auch andere Diaminocarbene eine ähnliche Reaktivität zeigen,^[15] die ursprünglich nur von Übergangsmetallverbindungen bekannt war.^[16] Dies führt mittlerweile zu einem Paradigmenwechsel in der Chemie der Carbene.

Zusammen mit einer wachsenden Anzahl an stabilen Carbenen seit Beginn der 1990er Jahre wuchs ebenfalls das Interesse an deren schweren Homologen. Da die Elemente der IV. Hauptgruppe des Pe-

riodensystems auch als Tetrele bezeichnet werden,^[2(930 ff.)] nennt man die Tetrel(II)-Verbindungen – also die Carbene, Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene – auch Tetrylene. Es zeigte sich, dass auch Silylene und Germylene in der Lage sind, kleine Moleküle wie zum Beispiel Ammoniak zu aktivieren.^[17] Es liegt auf der Hand, dass die schweren Homologen der Ferrocen-basierten NHC von SIEMELING und Mitarbeitern (siehe Schema 1.1) ebenfalls für Überraschungen gut sein sollten. An dieser Stelle schließt sich die Fragestellung an, welche im Rahmen dieses Dissertationsprojekts behandelt werden soll: Das Ziel besteht in der Darstellung Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Tetrylene, deren Reaktivität es anschließend zu untersuchen gilt (siehe Abbildung 1.2).



E = Si, Ge, Sn, Pb

Abbildung 1.2: Das Ziel dieses Dissertationsprojekts sind schwere Homologe zu SIEMELINGS NHC (**L6**).^[12] Ferrocen-basierte N-heterocyclische Silylene (E = Si), Germylene (E = Ge), Stannylene (E = Sn) und Plumbylene (E = Pb). Denkbar sind verschiedene Substituenten R, die sich in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden (z. B. R = Neopentyl, Trimethylsilyl etc.).

2 Kenntnisstand

An dieser Stelle soll der aktuelle Kenntnisstand rund um das Themengebiet der Tetrylene, also Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene, beschrieben werden. Da die Hauptaufgabe dieser Arbeit in der synthetischen Darstellung von Silylenen lag, wird der Schwerpunkt des Kenntnisstandes die Synthese, Struktur und Reaktivität der nächst schwereren Carben-Homologen sein (Kapitel 2.3). Um den Kenntnisstand einfach zu gestalten, werden die einzelnen Kapitel der Reihe im Periodensystem der Elemente nach mit „Kohlenstoff“, „Silicium“, „Germanium“, „Zinn“ und „Blei“ benannt. Begonnen werden soll allerdings mit einem allgemeinen Kapitel über Tetrylene (siehe folgendes Kapitel 2.1).

2.1 Tetrylene

Bevor in den folgenden Kapiteln des Kenntnisstands genauer auf verschiedene subvalente Verbindungen der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems eingegangen wird, soll zunächst kurz allgemein in das Themengebiet eingeführt werden. Dieses Kapitel ist daher in zwei Kapitel gegliedert: Kapitel 2.1.1 behandelt allgemein die Begrifflichkeit „Tetrylen“, woraufhin Kapitel 2.1.2 die Stabilität und elektronische Struktur dieser Verbindungsklasse behandelt. Als allgemeiner Einstieg in die Thematik bieten sich vor allem drei Lehrbuchkapitel an.^[18]

2.1.1 Was sind Tetrylene?

Die 14. Gruppe des Periodensystems wird Kohlenstoffgruppe genannt und fasst die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei und Flerovium^[1] mit den Elementensymbolen C, Si, Ge, Sn, Pb und Fl zusammen. Während Flerovium ein künstliches Element mit kurzer Halbwertszeit ist und in der Chemie (noch) keine wesentliche Rolle spielt, kommen die anderen Elemente zu 0.02 (C), 26.3 (Si), 1.4×10^{-4} (Ge), 2×10^{-4} (Sn) und 12×10^{-4} (Pb) Gewichtsprozent in der Erdhülle vor und sind damit potenziell für den Menschen nutzbar;^[2(861)] vor allem der außergewöhnlich hohe Anteil an Silicium unterstreicht dessen Bedeutung nicht nur für die Forschung.

Da man die 14. Gruppe des Periodensystems auch als IV. Hauptgruppe bezeichnet, werden deren Elemente auch als Tetrele bezeichnet.^[2(861)] Mit Ausnahme von Blei (siehe Kapitel 2.1.2) kommen die leichteren Tetrele auf Grund ihrer vier Valenzelektronen normalerweise vierwertig und vierbindig vor. Davon heben sich die hypo- bzw. subvalenten Verbindungen^[2(930 ff.)] der Tetrele ab: Es handelt sich um Verbindungen, die weniger als vier kovalente Bindungspartner haben und somit die Oktettregel nicht erfüllen; die Verbindungen sind ungesättigt und infolgedessen hoch reaktiv.^[18a] In dieser Arbeit geht es speziell um zweiwertige und zweiwertige Tetrele-Verbindungen. Diese haben die allgemeine Formel $R-E^{II}-R'$ und heißen allgemein Tetrylene. Der Name leitet sich von denen der einzelnen Tetrele(II)-Verbindungen ab: Carbene, Methylene oder Methandiyle (für $E = C$), Silylene oder Silandiyle (für $E =$

Si), Germylene oder Germandiyle (für $E = \text{Ge}$), Stannylene oder Stannandiyle (für $E = \text{Sn}$) und Plumbylene oder Plumbandiyle (für $E = \text{Pb}$). Am zweiwertigen Tetrel sind zwei Substituenten kovalent gebunden und außerdem tragen sie ein freies Elektronenpaar (siehe auch Kapitel 2.1.2). Somit befinden sich sechs Elektronen in der Valenzschale; sie sind elektrisch neutral.^[2(930 ff.),18a,18b(148 ff.)]

2.1.2 Stabilität und elektronische Struktur der Tetrylene

Die IV. Hauptgruppe des Periodensystems ist im Vergleich zu den restlichen Gruppen eine außergewöhnliche, da sich die Elemente allesamt stark unterscheiden: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des klassischen Nichtmetalls Kohlenstoff haben nicht mehr viel mit denen des klassischen Metalls Blei gemeinsam. Dies liegt vor allem an der Zunahme des metallischen Charakters der Elemente vom Kohlenstoff zum Blei hin: Die Trennungslinie zwischen Nichtmetallen und Metallen im Periodensystem mitten durch die Kohlenstoffgruppe verläuft.^[2(861),19] Diese Tatsache macht sich auch in der Stabilität der Tetrel(II)-Verbindungen, die vom Kohlenstoff zum Blei hin zunimmt, bemerkbar.^[18b(148 ff.)] Während das CCl_2 (Dichlorcarben) nicht isolierbar ist, können sowohl SiCl_2 als auch GeCl_2 als σ -Donor-stabilisierte Komplexe isoliert werden.^[20] SnCl_2 und PbCl_2 sind unter Normalbedingungen beständig.^[2(930 ff.)]

Die subvalenten Tetrylene sind an sich thermodynamisch instabil, sie streben den vierwertigen Oxidationszustand an. Dieses Bestreben nimmt jedoch vom Kohlenstoff zum Blei hin ab.^[3(86 ff.)] Das macht sich auch im natürlichen Vorkommen der Tetrel-Verbindungen bemerkbar: C, Si, Ge und Sn kommen nur vierwertig vor, Pb hingegen nur zweiwertig.^[2(930 ff.)] Blei nimmt hierbei eine Sonderstellung ein, da der subvalente Zustand durch relativistische Effekte zusätzlich bevorzugt wird.^[3(86 ff.)]

Dem zentralen Atom E der Tetrylene des Typs $\text{R}-\text{E}^{\text{II}}-\text{R}'$ ($E = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$) stehen sechs Valenzelektronen zur Verfügung, wobei vier den beiden kovalenten Bindungen zuzuordnen sind. Die anderen beiden Elektronen können entweder ungepaart oder gepaart vorkommen. Dies führt bei Carbenen zu zwei verschiedenen geometrischen Optionen: Carbene können linear (Triplett-Zustand) oder gewinkelt (Singulett- oder Triplett-Zustand) vorkommen.^[11] Für die schweren Homologen der Carbene hingegen ist die Situation anders: Während beispielsweise das einfachste Tetrylen – das Methylen ($:\text{CH}_2$) – einen Triplett-Grundzustand aufweist, stellt man bereits für das Silylen ($:\text{SiH}_2$) einen Singulett-Grundzustand fest,^[18b(148 ff.),21] die schweren Homologen des Kohlenstoffs begünstigen den Singulett-Zustand.^[18a] Aus diesem Grund beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf Singulett-Tetrylene, obwohl ein Triplett-Silylen – $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}$ – literaturbekannt ist,^[22] außerdem sei an dieser Stelle noch auf einige andere Publikationen zum Themengebiet der Triplett-Silylene hingewiesen.^[23] Singulett-Tetrylene besitzen eine gewinkelte Struktur und haben ein freies Elektronenpaar in einem (Hybrid-)Orbital und darüber hinaus ein vakantes Atomorbital.^[24] Speziell für Carbene lässt sich die Orbitalsituation folgendermaßen beschreiben: Das Carben-Kohlenstoff-Atom ist sp^2 -hybridisiert, womit drei 2sp^2 -Hybridorbitale und ein 2p -Orbital zur Verfügung stehen. Die drei 2sp^2 -Hybridorbitale befinden sich in einer Ebene und spannen zueinander Winkel von 120° auf. Senkrecht dazu befindet sich das unhybridisierte 2p -Orbital. Die beiden Substituenten R bzw. R' sind über die Hybridorbitale

gebunden, was zu einem $R-C^{II}-R'$ -Bindungswinkel von theoretisch 120° führt. Das freie Elektronenpaar ist im dritten $2sp^2$ -Hybridorbital lokalisiert, es ist das energetisch höchstliegende, besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital* oder HOMO). Man nennt dieses Orbital auch σ -Orbital, wohingegen man beim unbesetzten $2p$ -Orbital auch vom p_π -Orbital spricht; das p_π -Orbital ist das energetisch niedrigstliegende, unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital* oder LUMO; siehe Abbildung 2.1).^[11f,11g,11w]

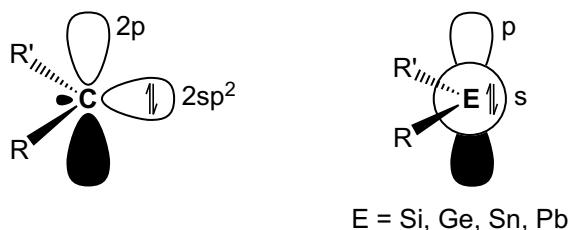
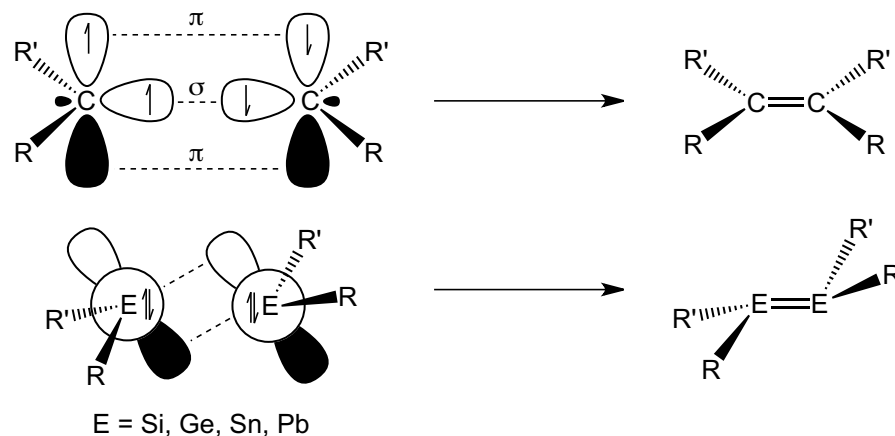


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung der Frontorbital- und Bindungssituation von Tetrylenen im Singulett-Zustand. Die sp^2 -hybridisierten Carbene des Typs $R-C^{II}-R'$ haben ein unbesetztes $2p$ -Orbital (p_π -Orbital) und ein freies Elektronenpaar im $2sp^2$ -Hybridorbital (σ -Orbital). Der Bindungswinkel beträgt formal 120° (links). Die unhybridisierten schweren Homologen der Carbene des Typs $R-E^{II}-R'$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) haben ein unbesetztes p -Orbital und ein freies Elektronenpaar im s -Atomorbital. Der Bindungswinkel beträgt formal 90° (rechts). Verändert nach Literatur.^[2(930 ff.),11w,18b(148 ff.)]

Beim Übergang vom Kohlenstoff zu den schweren Homologen nimmt die Hybridisierungswilligkeit der s -Atomorbitale mit den drei p -Atomorbitalen kontinuierlich ab.^[2(361 ff.)] Als Grenzfall lässt sich daher ein völlig unhybridisiertes Tetrylen formulieren: Es stehen drei p -Atomorbitale und ein s -Atomorbital zur Verfügung. Die drei p -Atomorbitale stehen auf den Achsen eines kartesischen Koordinatensystems in einem Winkel von 90° zueinander. Die beiden Substituenten R bzw. R' sind über zwei p -Atomorbitale gebunden, was zu einem formalen $R-E^{II}-R'$ -Bindungswinkel ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) von 90° führt. Das dritte p -Atomorbital bleibt unbesetzt (LUMO). Das freie Elektronenpaar populierte das s -Atomorbital (HOMO; siehe rechts in Abbildung 2.1).^[2(930 ff.),18b(148 ff.)] Die beiden abgebildeten Modelle sind allerdings als Grenzfälle zu betrachten.

Der Grund für die Abnahme der Hybridisierungswilligkeit der s - mit den p -Atomorbitalen in der Reihe vom C zum Pb ist hauptsächlich in den wachsenden Größenunterschieden zu finden: Die $2s$ - und $2p$ -Atomorbitale des Kohlenstoffs sind in etwa gleich groß, sodass diese gut linearkombiniert werden können, da das Vorhandensein des $1s$ -Orbitals das $2s$ -Orbital größer werden lässt, während die $2p$ -Orbitale davon unbeeinflusst bleiben. Beim Silicium werden sowohl die $3s$ - als auch die $3p$ -Atomorbitale größer, da $2s$ - und $2p$ -Orbitale vorhanden sind.^[2(361 ff.)] Hinzu kommt, dass in der Reihe C, Si, Ge, Sn, Pb die s -Elektronen auf Grund der zunehmenden Kernladung stärker angezogen werden und damit ebenfalls immer weniger bereit sind, Hybridorbitale zu bilden.^[2(930 ff.)] Vor allem beim Blei kommen noch weitere Effekte hinzu: Es kommt zu einer relativistischen s -Orbitalkontraktion, da die Geschwindigkeit und damit die Masse dieser Elektronen stark ansteigt. Als Folge ist das freie Elektronenpaar nahezu inert: Man spricht vom Effekt des inerten Elektronenpaars.^[2(340 ff.)] Zusätzlich dazu nimmt außerdem der energetische Abstand zwischen s - und p -Orbitalen der schwereren Elemente zu.^[18b(148 ff.)]

Eine der Folgen der unterschiedlichen elektronischen Konfiguration der Carbene im Vergleich zu den schweren Homologen (siehe Abbildung 2.1) ist die *trans*-Faltung bei der Ausbildung von Doppelbindungen: Man spricht bei Disilenen, Digermenen, Distannen und Diplumbenen von nichtklassischen Doppelbindungen (siehe Schema 2.1).^[18b(148 ff.),25]



Schema 2.1: Zwei Triplett-Carbene bilden eine planare Doppelbindung unter Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung (oben). Die schweren Homologen der Carbene überlappen auf Grund ihrer elektronischen Struktur unter Ausbildung nichtklassischer Doppelbindungen mit gewinkelter Struktur (*trans*-Faltung; unten). Verändert nach Literatur.^[18b(148 ff.),25]

Die Substituenten R bzw. R' der Tetrylene des Typs R–E^{II}–R' (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung des Singulett-Zustands: So bewirken elektronegative Substituenten wie Amino-Gruppen, dass Elektronendichte des HOMO auf Grund des induktiven Effekts (–I-Effekt) abgezogen wird, was zu einer energetischen Absenkung und damit zu einer Stabilisierung führt. Der zweite Vorteil der Amino-Funktionen ist das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares: Als π -Donor-Substituent kann Elektronendichte ins LUMO übertragen werden, was zu einer energetischen Anhebung führt. Dieser mesomere Effekt (+M-Effekt) stabilisiert die Tetrylene ebenfalls. Insgesamt vergrößert sich der energetische Abstand des HOMO und des LUMO, was zu stabilen Singulett-Tetrylenen führt (siehe Abbildung 2.2).^[18a,24] Aus diesem Grund konnten bereits in den 1970er Jahren stabile Diaminotetrylene isoliert werden.^[26]

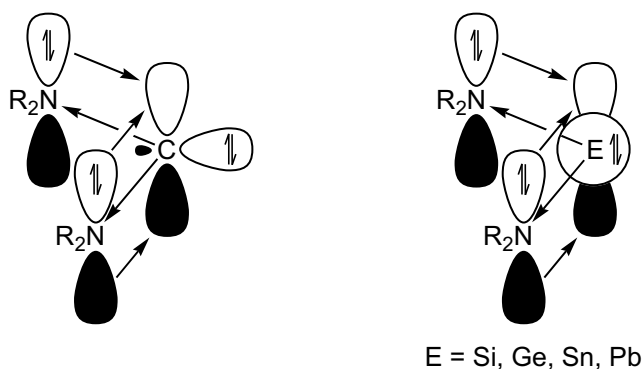
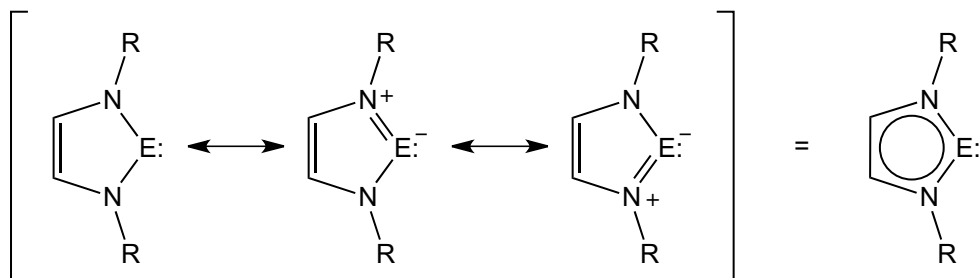


Abbildung 2.2: Allgemeine Darstellung der elektronischen Struktur von Diaminocarbenen (links) bzw. schwereren Diaminotetrylenen (rechts). Die Stickstoffatome bewirken auf Grund ihrer Elektronegativität (induktiver Effekt) zusammen mit ihren freien Elektronenpaaren (mesomere Effekt) eine Stabilisierung der Tetrylene. Verändert nach Literatur.^[24,27]

Besonders stabile Diaminotetrylene konnten erhalten werden, indem die N–E^{II}–N-Einheit in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden wurde, der ein ungesättigtes Rückgrat trägt. Da zusammen mit den freien Elektronenpaaren der flankierenden Stickstoffatome sechs π -Elektronen zur Verfügung stehen, sind die Regeln für die Aromatizität erfüllt; die Verbindungen sind wegen der in Schema 2.2 abgebildeten mesomeren Grenzstrukturen besonders stabil. Allerdings ist dieser Effekt nicht ausschlaggebend für die Isolierbarkeit von Diaminotetrylenen^[18a,24,28]



Schema 2.2: Mesomere Grenzstrukturen der Diaminotetrylene, welche in einen fünfgliedrigen Heterocyclus eingebunden sind und Darstellung mit delocalisiertem π -Elektronensystem (E = C, Si, Ge, Sn). Verändert nach Literatur.^[18a,24,28]

Neben den bis hierhin beschriebenen Möglichkeiten, Tetrylene thermodynamisch zu stabilisieren, lassen sich diese durch sterisch möglichst anspruchsvolle Substituenten auch kinetisch stabilisieren, sodass nukleophile bzw. elektrophile Angriffe oder Oligomerisierungen verhindert werden können.^[29]

Das erste stabile, isolierbare Diaminocarbon ist ein solches Fünfringcarben.^[5] Man nennt diese auch N-heterocyclische Carbene oder kurz NHC. In Anlehnung daran werden die schweren Homologen der NHC von vielen Autoren als N-heterocyclische Silylene (NHSi), Germylene (NHGe), Stannylene (NHSn) und Plumbylene (NHPb) bezeichnet, wenngleich das „C“ der Abkürzung NHC für „Carben“ steht und nicht für das Elementsymbol des Kohlenstoffs. Meint man alle diese Verbindungen, so kann man von N-heterocyclischen Tetrylenen sprechen: Im Folgenden wird dafür die Abkürzung NHT verwendet.

Wie bereits erwähnt, sind Tetrylene auf Grund ihres Elektronenmangels reaktive Verbindungen. Da sie ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes Orbital aufweisen (im Singulett-Fall; vgl. Abbildung 2.1), können sie im Allgemeinen Reaktionen mit Nucleophilen und Elektrophilen eingehen: Tetrylene sind Ambiphile und können daher prinzipiell Komplexe mit LEWIS-Basen, LEWIS-Säuren und Übergangsmetallen bilden (siehe Abbildung 2.3).^[3(86 ff.),24,30] Betrachtet man speziell die Diaminocarbone, so ist auf Grund der induktiven und mesomeren Effekte der flankierenden Stickstoffatome die energetische Lage des LUMO so hoch, dass diese in der Regel eher nukleophil reagieren. Wegen des inerten Elektronenpaars^[2(340 ff.)] reagieren Diaminoplumbylene allerdings eher elektrophil.^[3(86 ff.)]

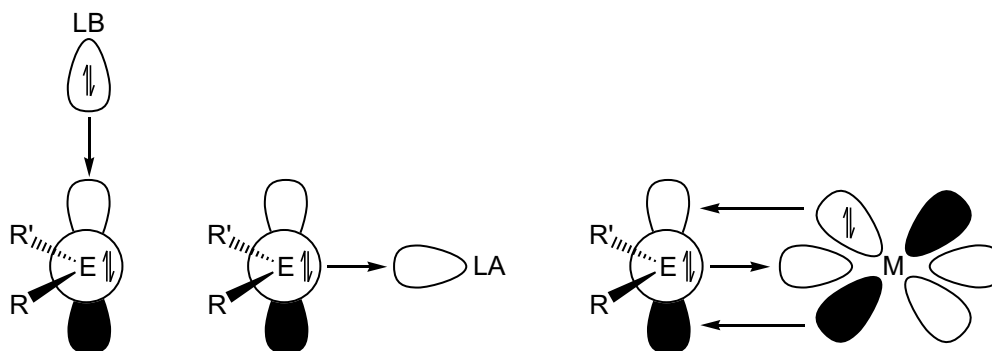


Abbildung 2.3: Tetrylene (E = Si, Ge, Sn, Pb) können beispielsweise mit LEWIS-Basen (LB; links) oder LEWIS-Säuren (LA; Mitte) Bindungen eingehen. Als Liganden in Übergangsmetallkomplexen können σ -Hin- und π -Rückbindungen mit den d-Orbitalen des Metallatoms formuliert werden (M; rechts) Verändert nach Literatur.^[24,27]

2.2 Kohlenstoff

Die erfolgreiche Synthese des ARDUENGO-Carbens^[5] (**L1**, siehe Schema 2.3) war nicht nur eine Revolution für die Carben-Chemie, sondern auch für die Chemie der schweren Homologen (siehe Kapitel 2.3 bis 2.6). In dieser Arbeit geht es zwar primär nicht um die Synthese stabiler Carbene, dennoch soll vor allem der Vollständigkeit halber dieses Thema nicht unterschlagen werden; außerdem wurden N-heterocyclische Carbene für synthetische Zwecke genutzt. Ebenfalls war SIEMELINGS Ferrocen-basiertes NHC (**L6**)^[12] der zentrale Aufhänger für diese Arbeit.

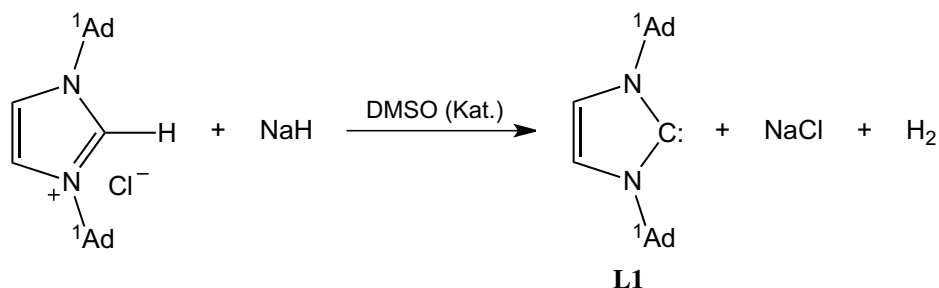
Das Kapitel rund um die Carbene gliedert sich daher in zwei kurze Kapitel. Es folgt zunächst ein knapper geschichtlicher Rückblick rund um das Themengebiet stabiler Carbene (siehe folgendes Kapitel 2.2.1) und anschließend ein Abschnitt rund um die besondere Reaktivität des Ferrocen-basierten Carbens **L6** von U. SIEMELING *et al.* (siehe Kapitel 2.2.2).

Die Chemie stabiler Carbene entwickelte sich in den letzten zwei Jahrzehnten rasant weiter, sodass bis heute eine nahezu unüberschaubare Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen entstanden ist. Eine Auswahl verschiedener Übersichtsartikel ist der Literatur zu entnehmen.^[11]

2.2.1 Kurzer geschichtlicher Rückblick

Schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts wurde versucht, freie Carbene zu isolieren. Dabei wurde von DUMAS und PÉGLIOT – aus heutiger Sicht betrachtet eher naiv – versucht, aus Methanol mit Hilfe von wasserentziehenden Reagenzien (z. B. Phosphorpentoxid) das Methylen ($:\text{CH}_2$) herzustellen; es entstand allerdings nicht das Carben, sondern Dimethylether.^[31] Ebenso wichtig ist das Dichlorcarben ($:\text{CCl}_2$); A. GEUTHER fasste bereits 1862 Chloroform als HCl-Addukt des Dichlorcarbena ($\text{CCl}_2 \times \text{HCl}$) auf.^[32] Mittlerweile hat sich das Dichlorcarben als wichtiges Intermediat in zahlreichen Reaktionen – vor allem der Organischen Chemie – etabliert. Es kann leicht durch Umsetzung von Chloroform mit geeigneten Basen erhalten werden.^[33]

Als Meilenstein in der Chemie stabiler Carbene allerdings gelten zu Recht Arbeiten von A. J. ARDUENGO III. und Mitarbeitern, die 1991 erstmals über die Darstellung und Isolierung eines Carbens berichteten: Ein Imidazoliumsalz wurde mit Hilfe von Natriumhydrid als Base deprotoniert, dabei entsteht direkt das entsprechende Carben (**L1**; siehe Schema 2.3). Das Carben-C-Atom befindet sich dabei zwischen zwei flankierenden N-Atomen in einem fünfgliedrigen Heterocyclus. Man spricht daher auch von N-heterocyclischen Carbenen – oder kurz: NHC.^[5]



Schema 2.3: 1991 publizierten A. J. ARDUENGO III. *et al.* die Synthese des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens (**L1**) ausgehend von einem Imidazoliumchlorid und NaH als Base; als Katalysator wurden geringe Mengen Dimethylsulfoxid (DMSO) eingesetzt. Verändert nach Literatur.^[5]

Betrachtet man die Geschichte stabiler Carbene, so fällt auf, dass **L1** nicht das erste isolierte Carben war. Bereits drei Jahre zuvor gelang es G. BERTRAND *et al.*, eine Diazoverbindung zu synthetisieren, welche sich durch z. B. Erhitzen unter Abspaltung von Distickstoff in das entsprechende Carben überführen ließ;^[34] das entstehende Phosphinosilylcarben $(iPr_2N)_2P-C:-SiMe_3$ ($iPr = iso\text{-Propyl}$) wird trotz der untypischen ^{13}C -NMR-Verschiebung des Carben-C-Atoms in Richtung hohem Feld ($\delta = 143 \text{ ppm}$)^[34] mittlerweile als das erste isolierte Carben angesehen.^[11w,35]

Von diesem Zeitpunkt an entwickelte sich die Chemie stabiler Carbene in großem Tempo weiter, so dass bis heute eine Vielzahl verschiedener Carbene, wie zum Beispiel N-heterocyclische Carbene oder acyclische Diaminocarbene, isoliert und ihre Reaktivität ausgiebig untersucht werden konnte. Dies gipfelte im Jahr 2005 in der Verleihung des NOBELpreises für Chemie und zwar für Y. CHAUVIN, R. H. GRUBBS und R. R. SCHROCK;^[36] GRUBBS nutzte einen Ruthenium-Komplex mit NHC-Ligand als Katalysator für die Olefinmetathese (GRUBBS-Katalysator der zweiten Generation). Waren stabile Carbene Anfang der 90er Jahre noch Phänomene im Laboralltag, so sind diese mittlerweile Arbeitspferde mit beinahe biederem Charakter geworden: Ihre Chemie gilt als vorhersagbar und verlässlich.^[11]

2.2.2 Ferrocen-basierte N-heterocyclische Carbene

Gegen Ende der 2000er Jahre waren die beiden Arbeitsgruppen um C. BIELAWSKI und U. SIEMELING auf der Suche nach isolierbaren Diaminocarbene mit formal sechsgliedrigem Ringsystem, die ein 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat tragen; damit handelt es sich im Gegensatz zu den *standard* ARDUENGO-Carbene wie **L1**^[5] um *non-standard* Verbindungen (siehe Abbildung 2.4).

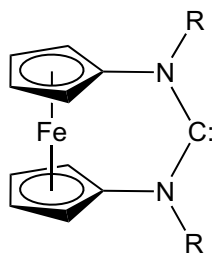
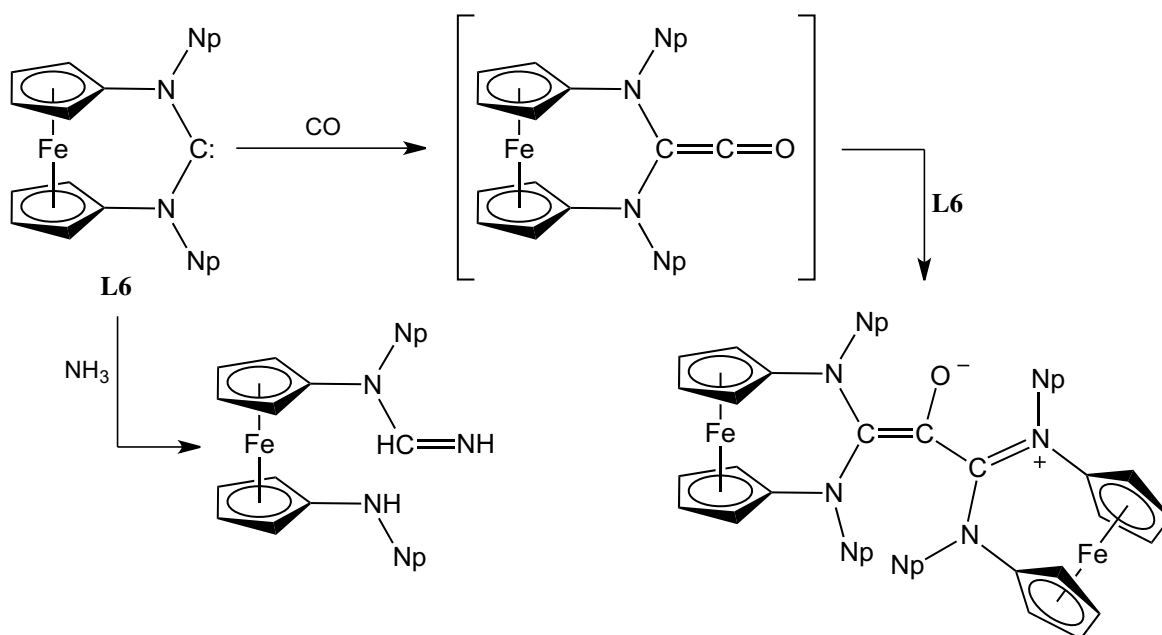


Abbildung 2.4: Während SIEMELING *et al.* die abgebildeten NHC (R = Neopentyl, 2-Adamantyl) mit formal sechsgliedrigem Ringsystem darstellen und isolieren konnten,^[12] gelang es BIELAWSKI und Mitarbeitern zwar nicht, die entsprechenden NHC (R = Phenyl, *iso*-Butyl, Methyl) zu isolieren, allerdings konnten sie diese *in situ* generieren und als Metallkomplexe abfangen.^[37]

BIELAWSKI *et al.* nutzten zunächst die beiden *N*-Substituenten Phenyl und *iso*-Butyl,^[37a,37b] später wurde das Repertoire noch auf Methyl ausgeweitet.^[37c] In keinem der Fälle konnten sie das freie NHC isolieren. Hingegen gelang es SIEMELING *et al.* direkt, das entsprechende Carben zu isolieren, und zwar nicht nur mit Neopentyl (**L6**), sondern auch mit 2-Adamantyl als *N*-Substituent.^[12] Kürzlich konnte die Palette sogar noch um zwei weitere, freie NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat erweitert werden, nämlich einerseits *N,N'*-unsymmetrisch substituiert (Neopentyl/2-Adamantyl)^[38] und andererseits durch Substitution zweier H-Atome des 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrats durch *tert*-Butyl-Gruppen.^[15d]

Nicht allein die Darstellung und Isolierung dieser Carbene war außergewöhnlich, sondern auch deren Reaktivität: Es zeigte sich schnell, dass z. B. das Ferrocen-basierte NHC **L6** in der Lage ist, kleine Moleküle wie Kohlenmonoxid oder Ammoniak zu aktivieren.^[13,39]



Schema 2.4: Das NHC **L6** bindet zunächst Kohlenmonoxid unter Bildung eines intermediären Ketens (oben rechts), woraufhin dasselbe von einem weiteren Äquivalent **L6** abgefangen wird. Es entsteht eine zwitterionische Enolat-Verbindung (unten rechts). Unter Ringöffnung reagiert das NHC mit Ammoniak (unten links).^[13]

Ursprünglich waren diese Reaktionen nicht von Diaminocarbenen bekannt, sondern nur von den verwandten Alkylaminocarbenen, die auf Grund ihres hohen nukleophilen und elektrophilen Charakters

beispielsweise mit CO oder elementarem Wasserstoff reagieren. Für gleiche Reaktionen seien Diaminocarbene vor allem nicht elektrophil genug.^[14] Es stellte sich heraus, dass das Ferrocen-basierte NHC von SIEMELING und Mitarbeitern dieses Kriterium erfüllt: Es hat ambiphilen Charakter.^[13]

Außerdem konnte festgestellt werden, dass auch andere Diaminocarbene, wie beispielsweise das Bis(diisopropylamino)carben CO addieren kann,^[13] was letztlich zu einem Paradigmenwechsel in der Carben-Chemie führte. Mittlerweise ist eine ganze Reihe an Carbenen bekannt, die ähnliche Reaktionen eingehen, was den Schluss nahe legt, dass die Verbindungsklasse der Carbene *in puncto* Reaktivität und Synthesepotential stark unterschätzt wurde.^[15a-c,16,40] Es stellt sich also die Frage, ob sich die schweren Homologen des Ferrocen-basierten Diaminocarbens aus Abbildung 2.4 – das Silylen, Germylen, Stannylen und Plumbylen – darstellen lassen und wie sie sich gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern verhalten.

2.3 Silicium

Da der Hauptfokus der praktischen Arbeiten dieser Dissertation in der Darstellung von N-heterocyclischen Silylenen lag, ist das Kapitel rund um Silicium zugleich das umfangreichste. Das Kapitel ist in vier Abschnitte gegliedert, wobei zunächst ein kurzer geschichtlicher Rückblick rund um das Themengebiet der Silylene gegeben wird (siehe folgendes Kapitel 2.3.1). Anschließend folgt eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Silylene (siehe Kapitel 2.3.2) und deren Synthese (siehe Kapitel 2.3.3). Das Kapitel wird von einer kurzen Übersicht über die Reaktivität von Silylenen abgeschlossen (siehe Kapitel 2.3.4).

Als Einstieg in das Thema Silylene bieten sich Übersichtsartikel von R. WEST,^[41] N. TOKITOH,^[29] H. W. ROESKY^[42] und C. JONES & M. DRIEB^[43] oder ein Buchkapitel von P. P. GASPAR und R. WEST an.^[44] Eine zum gesamten Themengebiet passende Monographie wurde von V. YA. LEE und A. SEKIGUCHI verfasst.^[45]

Im Folgenden werden sowohl zweiwertige und -bindige Siliciumverbindungen als auch höherkoordinierte zweiwertige Siliciumverbindungen als „Silylene“ bezeichnet, wenngleich letztere von verschiedenen Autoren entweder als „Silylene“ oder als „höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen“ bezeichnet werden. Davon abzugrenzen sind die „Silylenoide“.

2.3.1 Kurzer geschichtlicher Rückblick

Versuche zur Synthese von zweiwertigen Silicium-Verbindungen gehen bereits auf den Beginn des 20. Jahrhunderts zurück. 1938 publizierten R. SCHWARZ und G. PIETSCH die ersten Versuche, Siliciumdichlorid (SiCl_2 ; Dichlorsilylen) zu synthetisieren. Die Autoren konnten bereits zuvor ausgehend von gasförmigem SnCl_4 in einer Wasserstoffatmosphäre durch Glimmentladung SnCl_2 herstellen. Sie übertragen ihre Erfahrungen im Zusammenhang mit der Synthese von Zinn(II)-chlorid auf die Silicium-Chemie: Gleiche Experimente lieferten jedoch viele Reaktionsprodukte und nicht das gewünschte

SiCl_2 . Ein Jahr später wurden die ersten spektroskopischen Daten des Dichlorsilylens in der Gasphase veröffentlicht.^[46]

Die Chemie der Carbene entfachte zudem das Interesse an ähnlichen Verbindungen, sodass in den 1960er Jahren zwei Übersichtsartikel erschienen; in diesen wurden Silylene noch als hoch reaktive Intermediate chemischer Reaktionen angesehen. O. M. NEFEDOW und M. N. MANAKOW berichten von allen schweren Homologen der Carbene und außerdem von ähnlichen Verbindungen z. B. des Phosphors.^[47] Der zweite Artikel von W. H. ATWELL und D. R. WEYENBERG behandelt fokussiert Silylene.^[48]

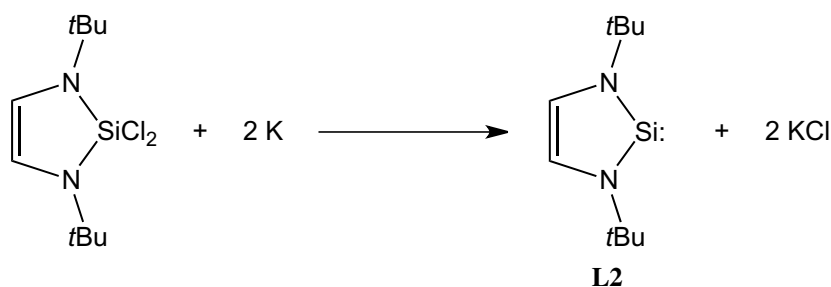
Die erste „unter Normalbedingungen stabile“, zweiwertige Verbindung des Siliciums publizierten P. JUTZI *et al.* in 1986. Durch Reduktion einer Si^{IV} -Vorstufe mit Hilfe von Lithium-, Natrium- oder Kaliumnaphthalinid in THF erhält man Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)silandiyl, welches in Anlehnung an Ferrocen auch Decamethylsilicocen (Cp^*_2Si) genannt wird (siehe Schema 2.5).^[49]



Schema 2.5: Synthese des Decamethylsilicocens (Cp^*_2Si), der ersten stabilen zweiwertigen Verbindung des Siliciums durch Reduktion einer Si^{IV} -Vorstufe mit Alkalimetallnaphthalinid (M = Li, Na, K; Nph = Naphthalinid). Nach Literatur.^[49]

Das entstehende Decamethylsilicocen kann unter inerten Bedingungen gut gehandhabt und sogar im Vakuum sublimiert werden und ist bis $\sim 170^\circ\text{C}$ thermisch stabil. Das Si^{II} -Atom des Decamethylsilicocens ist allerdings auf Grund der beiden Cyclopentadienyl-Substituenten jeweils pentahapto-gebunden, was sich auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt: Die Verbindung weist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -577 ppm auf (vgl. dazu auch Kapitel 2.3.2.8).^[49] Es handelt sich daher also eher um einen π -Komplex als um ein „klassisches“ Silylen. Dennoch reagiert das Decamethylsilicocen im Sinne eines Silylens: Cp^*_2Si insertiert beispielsweise in Element-Wasserstoff-Bindungen. Dies ist wohl auf eine η^5 - η^1 -haptotrope Umlagerung des Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten zurückzuführen.^[50] Kurze Zeit später gelang H. H. KARSCH *et al.* die Synthese eines tetrakoordinierten Silylens;^[51] ein weiterer Schritt in Richtung divalenter Si^{II} -Verbindungen.

Die erfolgreiche Darstellung des ersten stabilen Carbens durch ARDUENGO III. *et al.* im Jahr 1991 (**L1**; siehe auch Schema 2.3)^[5] war nicht nur ein Meilenstein in der Chemie der Carbene, sondern stellte letztlich auch die Weichen für die Silylen-Chemie. Nur etwa drei Jahre danach gelang es R. WEST und Mitarbeitern, die entsprechende Verbindung des zweiwertigen Siliciums zu synthetisieren. Wie bei JUTZIS Decamethylsilicocen wurde ebenfalls von einer Silicium(IV)-Vorstufe ausgegangen, die mit Hilfe von elementarem Kalium zum Silylen reduziert werden konnte (siehe Schema 2.6).^[6]



Schema 2.6: R. WEST und Mitarbeiter publizierten 1994 die Synthese des ersten stabilen N-heterocyclischen Silylens (**L2**) durch Reduktion einer Si^{IV} -Vorstufe mit elementarem Kalium in THF. Nach Literatur.^[6]

L2 ist erstaunlich stabil gegenüber thermischer Zersetzung: Es kann sublimiert werden und liegt auch nach vier Monaten gelöst in Toluol bei einer Temperatur von 150 °C unverändert vor.^[6] Damit schloss das WEST-Silylen (**L2**) nach dem ARDUENGO-Carben (**L1**) die letzte Lücke zweiwertiger Verbindungen von Elementen der vierten Hauptgruppe, denn solche Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis waren schon länger bekannt (siehe dazu auch Kapitel 2.4, 2.5 und 2.6).^[43]

Die erfolgreiche Darstellung des WEST-Silylens war Ausgangspunkt für die Synthese weiterer Silylene, welche anschließend intensiv studiert werden konnten. Die folgenden beiden Kapitel beschäftigen sich daher mit der Synthese und der Reaktivität von Silylenen.

2.3.2 Literaturbekannte stabile Silylene

Wurde bis *dato* eine nahezu unübersichtliche Menge an stabilen Carbenen publiziert,^[11] so ist die Anzahl der dargestellten stabilen Silylene zwar überschaubarer, aber dennoch beachtlich. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese von N-heterocyclischen Silylenen, weswegen an dieser Stelle die wichtigsten Vertreter der Vierring-, Fünfring- und Sechsringsilylene vorgestellt werden sollen. Um dieses Kapitel zu vervollständigen, sollen außerdem einige acyclische Silylene, Silicocene und Bis-silylene gezeigt werden. Manche der abgebildeten Silylene unterscheiden sich nicht im Aufbau ihres Grundgerüsts, sondern besitzen unterschiedliche Substituenten. Auf eine genaue Unterscheidung wird der Übersicht halber verzichtet. BENEDEK und SZILVÁSI publizierten kürzlich einen Artikel, in dem es um die Frage geht, ob Silylene gute Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind. In diesem Artikel ist eine kompakte Auflistung vieler Silylene zu finden.^[27] Anschließend folgt ein Kapitel zum Themengebiet der Silylenoide. Das Kapitel wird mit einer Übersicht der NMR-Verschiebungen verschiedener Silylene abgeschlossen.

2.3.2.1 Vierringsilylene

Die Anzahl an Silylenen, welche einen viergliedrigen Heterocyclus aufweisen, beschränkt sich im wesentlichen auf Vertreter mit den in Abbildung 2.5 gezeigten Grundgerüsten, welche allerdings zum Teil eine breite Variation an Substituenten zulassen.

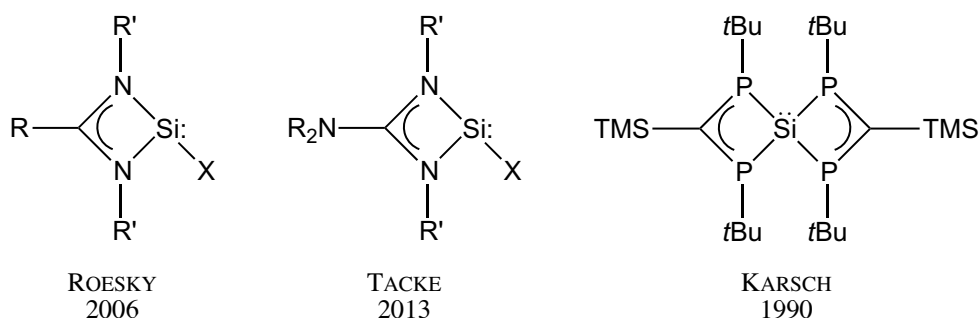


Abbildung 2.5: Verschiedene Vierring-Silylene. Diese lassen teilweise eine breite Variation an Substituenten zu, z. B.: R = Ph, R' = *t*Bu, X = Cl (links).^[52] TACKE variierte dieses Silylen ebenfalls, z. B.: R = Me, R' = Dipp, X = N(TMS)₂ (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; Mitte).^[53] KARSCH publizierte ein P-heterocyclische Silylen (rechts).^[51]

Es handelt sich bei den gezeigten Vertretern allerdings um höherkoordinierte Spezies. Das von ROESKY im Jahr 2006 publizierte Silylen lässt sich formal auch als Imin-stabilisiertes Aminochlorsilylen formulieren. Im Jahr 2012 zeigten Tacke *et al.*, dass sich die Substituenten R variieren lassen.^[52] Dieser zeigte auch, dass sich das Silylen mit einem Guanidinato-Liganden und ebenfalls mit unterschiedlichen Substituenten R, R' und X darstellen lässt.^[53] Im Jahr 2012 zeigten ROESKY *et al.*, dass sich bei diesem Silylen X durch Salzmetathese substituieren lässt.^[54] In Kapitel 2.3.1 wurde bereits auf das von KARSCH *et al.* publizierte Silylen verwiesen, welches höher koordiniert ist.

2.3.2.2 Fünfringsilylene

Der Siegeszug der Silylene begann zweifelsohne mit der Darstellung des WEST-Silylens **L2**,^[6] dem schweren Homologen des ARDUENGO-Carbens **L1**.^[5] Das zweiwertige Silicium-Atom ist hierbei in einen fünfgliedrigen N-Heterocyclus mit ungesättigtem Rückgrat eingebaut (siehe Abbildung 2.6).

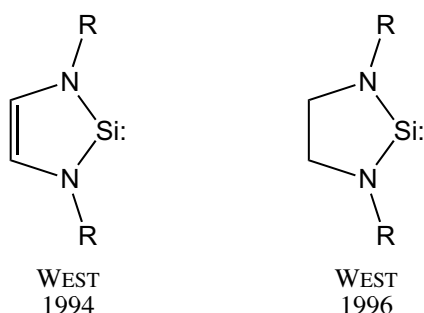


Abbildung 2.6: Ungesättigte (**L2**, R = *t*Bu; links)^[6] und gesättigte Variante des WEST-Silylens (R = *t*Bu; rechts).^[55]

Das ungesättigte WEST-Silylen wurde ursprünglich mit *tert*-Butyl-Substituenten synthetisiert. 15 Jahre später gelang es CUI *et al.*, aromatische Substituenten (R = Mes oder Dipp) einzuführen.^[56] Die in Abbildung 2.6 gezeigte Variante des gesättigten WEST-Silylens^[55] ist jedoch nur in Lösung monomer. Je konzentrierter die Lösung wird, desto eher insertiert ein Silylen in die N–Si-Bindung eines zweiten Silylens unter Bildung eines Aminosilasilylens; zwei dieser Aminosilasilylene dimerisieren schließlich zu einem Silen. Dies ist ein reversibler Prozess.^[57] Variiert man die Wasserstoff-Atome des Rückgrats (*tert*-Butyl oder Methyl), so tetramerisieren diese Silylene nicht mehr.^[58]

Entsprechend den NHC auf Basis des Benzimidazols^[59] finden sich solche Vertreter auch unter den NHSi (siehe Abbildung 2.7).

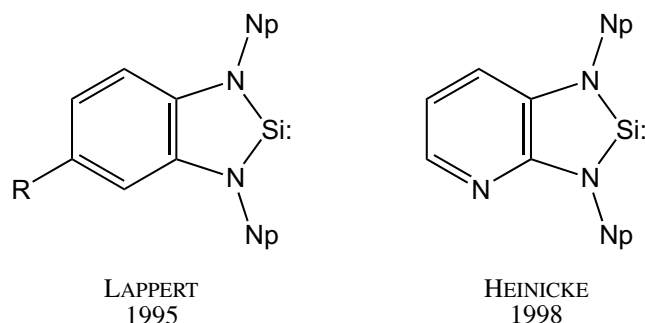


Abbildung 2.7: Benzol- bzw. Pyridin-annelierte NHSi von LAPPERT (R = H oder Me; links)^[60] und HEINICKE (rechts).^[61]

Darüber hinaus wurden drei weitere Silylene mit fünfgliedrigen Ring – allerdings ohne Heteroatome – publiziert, die in folgender Abbildung 2.8 zu sehen sind.

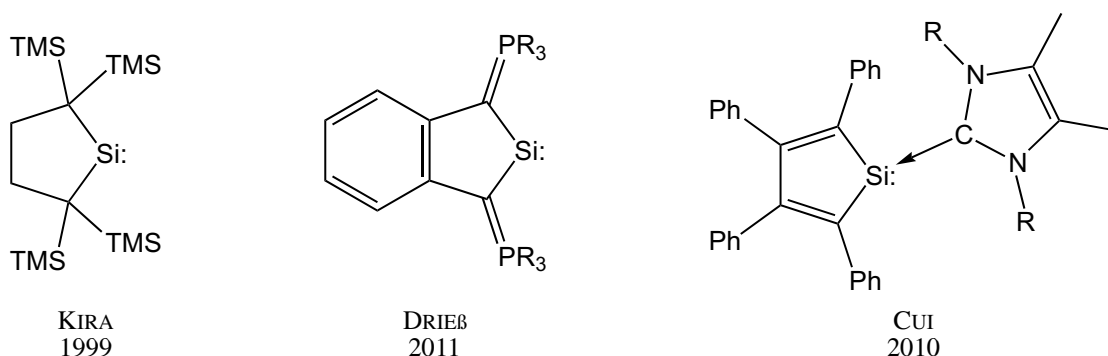


Abbildung 2.8: Carbocyclische Silylene von KIRA,^[62] DRIEB (R = Ph oder 3-Methylphenyl = *mTol*)^[63] und NHC-stabilisiertes Silylen von CUI (R = Me oder *iPr*).^[64]

2.3.2.3 Sechsringsilylene

Die Anzahl der Silylene mit sechsgliedrigem Ring beschränkt sich auf ein Minimum von nur einem klassischen und einem höher koordinierten Vertreter (siehe Abbildung 2.9).

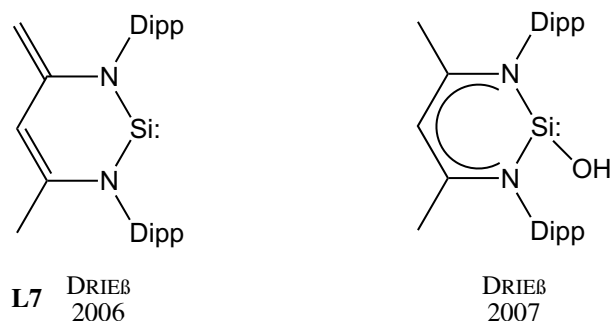


Abbildung 2.9: Das einzige NHSi mit sechsgliedrigem Ring auf Basis des β -Diketiminato-Liganden (**L7**)^[65] und dessen höherkoordinierte Variante (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; rechts).^[66]

Sowohl das β -Diketiminato-Rückgrat, als auch die *N*-Substituenten (Dipp) des klassischen DRIEB-Silylens (**L7** in Abbildung 2.9) können nicht variiert werden. Versuche aus dem gleichen Arbeitskreis,

das Silylen mit *tert*-Butyl^[67] oder 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten^[68] zu generieren, scheiterten.^[43,67] **L7** addiert H₂O unter Bildung des rechts abgebildeten Hydroxo-Silylens.^[66]

2.3.2.4 Silicocene

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, war das Decamethylsilicocen das erste stabile Silylen; dieses wurde 1986 von JUTZI *et al.* publiziert (siehe Abbildung 2.10).^[49]

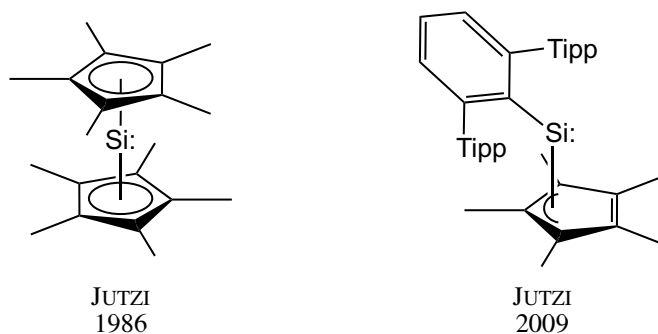


Abbildung 2.10: Die Methyl-Gruppen der Cp*-Liganden des Decamethylsilicocens (links)^[49] lassen sich durch z. B. *i*Pr oder TMS variieren.^[69] Ebenfalls von JUTZI *et al.* ist das rechts abgebildete Silylen mit Aryl-Substituent (Tipp = 2,4,6-Triisopropylphenyl).^[70]

Die Methyl-Substituenten eines der beiden Cyclopentadienyl-Liganden lassen sich durch unterschiedliche Gruppen (*i*Pr, TMS oder H) ersetzen.^[69] Außerdem ist es möglich, einen der beiden Cp*-Liganden durch Aryl-Reste zu substituieren, was mit einer Änderung der Haptizität des verbleibenden Cp*-Liganden von ⁵η nach ³η einhergeht (siehe Abbildung 2.10).^[70] Zwei umfassende Übersichtsartikel speziell zu diesem Thema hat JUTZI selbst erstellt.^[71]

2.3.2.5 Acyclische Silylene

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Silicocene sind zweiwertige Silicium-Verbindungen, deren Silicium-Atom nicht in einem cyclischen System eingebettet sind. Außerdem sind weitere acyclische Silylene von Interesse, allen voran das Bis[bis(trimethylsilyl)amino]silicium(II) mit der Formel Si[N(TMS)₂]₂, denn die entsprechenden Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis sind schon seit den 1970er Jahren bekannt.^[26] WEST *et al.* zeigten 2003, dass diese Verbindung persistent ist: Für kurze Zeit kann Bis[bis(trimethylsilyl)amino]silicium(II) in der Kälte gehandhabt und umgesetzt werden, allerdings lässt sich die Verbindung nicht isolieren und lagern.^[72] Von großem Interesse sind außerdem die Silicium(II)-halogenide wie zum Beispiel SiCl₂. Während PbCl₂, SnCl₂ und [GeCl₂(1,4-Dioxan)]^[20c] schon lange für Synthesen zur Verfügung stehen, gehen fruchtlose Syntheseveruche des Silicium(II)-chlorids bis zu den 1930er Jahre zurück,^[46b] wie bereits in Kapitel 2.3.1 geschildert wurde. Diese Lücke konnte 2009 durch die Darstellung des NHC-stabilisierten Silicium(II)-chlorids durch ROESKY *et al.*^[20a,20b] bzw. -bromids durch FILIPPOU *et al.*^[73] geschlossen werden (siehe Abbildung 2.11); im Folgenden wird hierfür auch die Formel [SiCl₂(IPr)]^[74] verwendet.

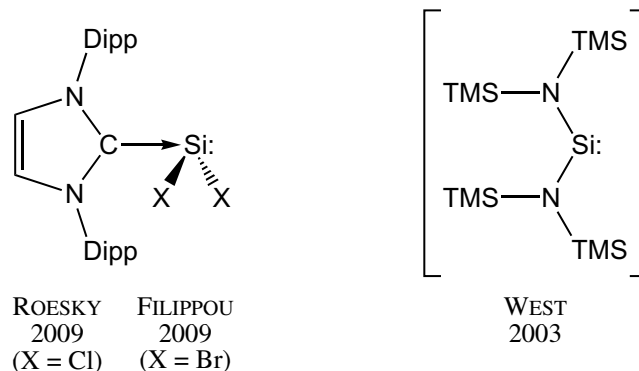


Abbildung 2.11: Während WEST *et al.* zeigten, dass das $\text{Si}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ nur bis zu einer Temperatur von $\sim 0^\circ\text{C}$ in Lösung stabil ist (rechts),^[72] konnten ROESKY *et al.*^[20a,20b] und FILIPPOU *et al.*^[73] die Silicium(II)-halogenide (X = Cl, Br) NHC-stabilisiert isolieren (NHC = z. B. IPr; links).

Das NHC, welches ROESKYs Dichlorsilylen stabilisiert, kann statt der Dipp-Substituenten auch Mesityl-Substituenten tragen.^[20a,20b] Neben diesen äußerst wichtigen acyclischen Silylenen sind noch einige weitere publiziert, die in der folgenden Abbildung 2.12 zu sehen sind.

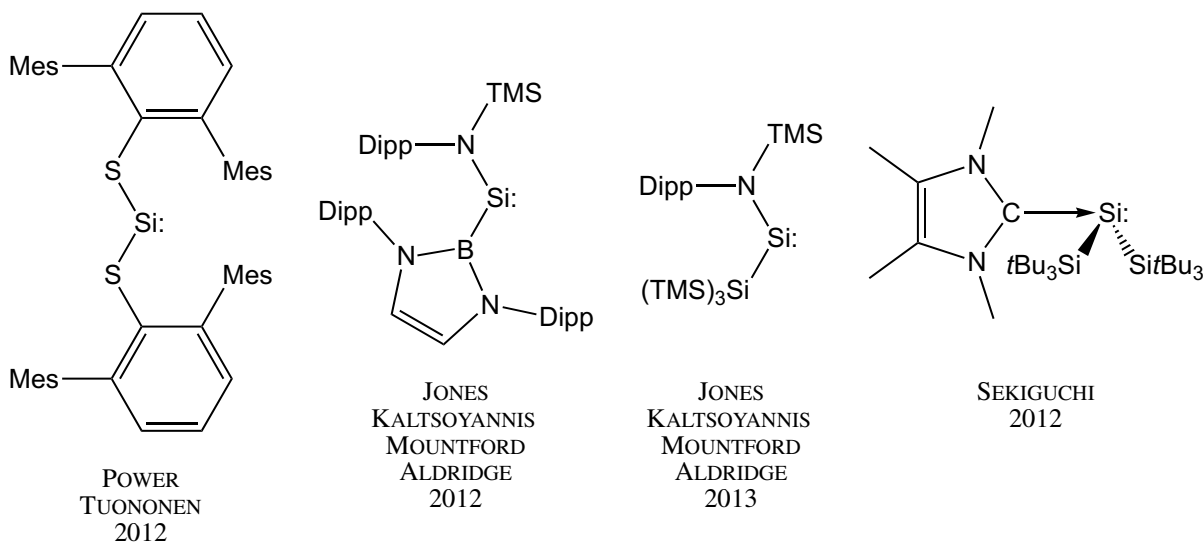


Abbildung 2.12: Einige weitere acyclische Silylene von POWER und TUONONEN,^[75] JONES, KALTSOYANNIS, MOUNTFORD und ALDRIDGE^[76] und SEKIGUCHI.^[22]

2.3.2.6 Bissilylene

Abgeschlossen werden soll das Kapitel über literaturbekannte Silylene mit Beispielen einiger Bissilylene. Ganz allgemein lassen sich zwei Gruppen unterscheiden, nämlich solche Bissilylene, bei denen zwei Si^{II} -Atome direkt miteinander verknüpft sind (*interconnected*) und solche, bei denen andere Atome als Abstandshalter dienen (*spacer separated*).^[77] Abbildung 2.13 zeigt drei Vertreter der ersten Gruppe. Anschließend werden Beispiele der zweiten Gruppe gezeigt (siehe Abbildung 2.14).

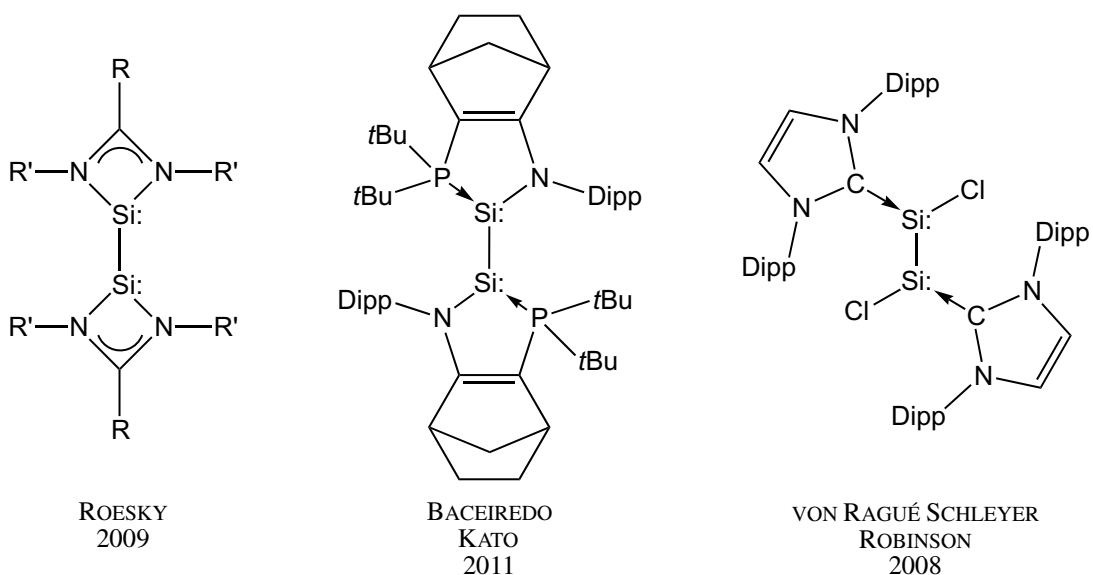


Abbildung 2.13: Verschiedene Bissilylene (*interconnected*) von ROESKY (entweder $R = \text{Ph}$, $R' = t\text{Bu}$ oder $R = 4\text{-}(tert\text{-Butyl})\text{phenyl}$, $R' = \text{Dipp}$),^[78] BACEIREDO & KATO^[79] und VON RAGUÉ SCHLEYER & ROBINSON.^[80]

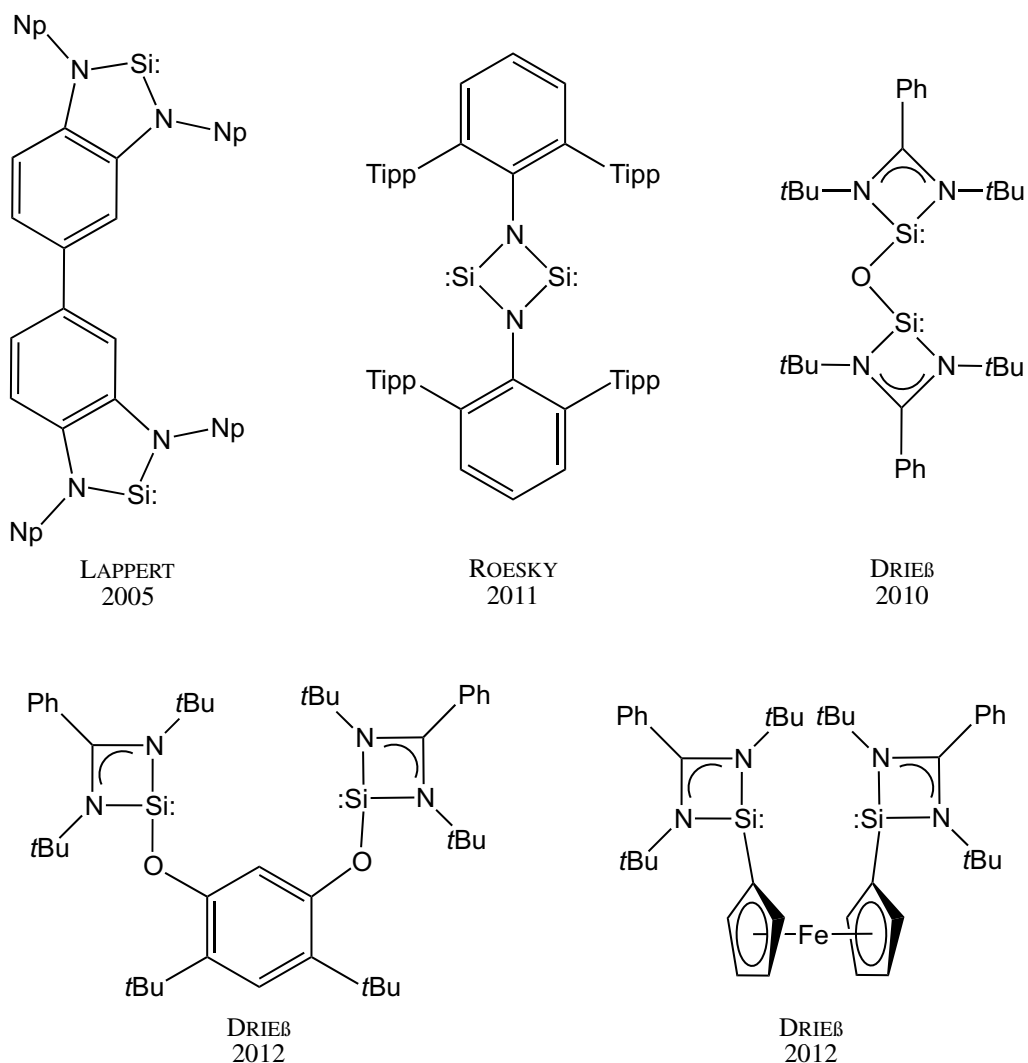


Abbildung 2.14: Verschiedene Bissilylene (*spacer separated*) von LAPPERT,^[81] ROESKY,^[82] und DRIEB.^[77,83]

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das von DRIEB *et al.* publizierte Bissilylen aus Abbildung 2.14 das einzige Ferrocen-basierte Silylen ist.^[77] Die Verbindung wird durch Umsetzung zweier Äquivalente von ROESKYs Vierringsilylen^[52e,52f] (links in Abbildung 2.5 auf S. 15) mit $[\text{FcLi}_2(\text{TMEDA})_2]$ (Fc = 1,1'-Ferrocendiyl; TMEDA = Tetramethylethyldiamin) erhalten.^[77]

2.3.2.7 Silylenoide

Als Silylenoid bezeichnet man das Silicium-Analogon eines Carbenoids. Das formal zweiwertige Silicium-Atom ist höher koordiniert und besitzt formal zwei charakteristische Substituenten: Zum einen ist ein elektropositives Metallatom (häufig ein Alkalimetall) und zum anderen eine Abgangsgruppe (meist ein Halogen) gebunden.^[84] Dies führt in der Regel zu ambiphilen Eigenschaften, wobei die Reaktivität der Silylenoide denen der Silylene ähnelt.^[52c,52d,85] Ursprünglich wurden Silylenoide hauptsächlich als reaktive Intermediate beispielsweise bei der Reduktion von Dihalogensilanen mit Alkalimetallen angenommen,^[86] mittlerweile sind einige wenige sowohl persistente als auch isolierbare Vertreter publiziert worden, von denen zwei Beispiele in der Abbildung 2.15 zu sehen sind.

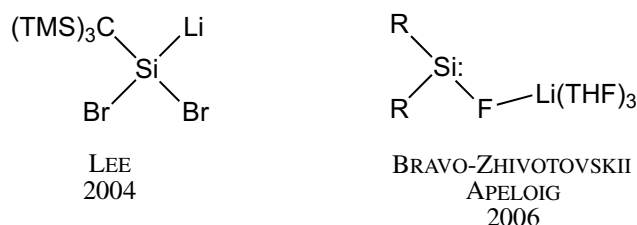


Abbildung 2.15: Zwei Silylenoide: LEE publizierte in 2004 das links abgebildete persistente Bromsilylenoid.^[85a] Durch RÖNTGENkristallstrukturanalyse konnte die Struktur des stabilen Silylenoids von BRAVO-ZHIVOTOVSKII & APELOIG bestätigt werden (R = *t*Bu₂MeSi, THF = Tetrahydrofuran; rechts).^[87]

GEHRHUS und LAPPERT konnten durch Umsetzung des benzanellierten NHSi (siehe Abbildung 2.7) bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Hypersilyllithium $\text{LiSi}(\text{TMS})_3$ ein N-heterocyclisches Silylenoid des Typs $\text{R}_2\text{SiLi}[\text{Si}(\text{TMS})_3]$ generieren (siehe auch Schema 3.23 auf S. 73).^[88]

2.3.2.8 Chemische Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum von Silylenen

Da ^{29}Si NMR-aktiv ist, bietet es sich an, Silylene NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Dabei liefert die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum relativ gegen Tetramethylsilan einen eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein eines Silylens. Klassische, zweibindige N-heterocyclische Silylene, wie die gesättigten bzw. ungesättigten WEST-Silylene (siehe Abbildung 2.6), die benzanellierten LAPPERT-Silylene (siehe Abbildung 2.7) oder das DRIEB-Silylen (siehe Abbildung 2.9) zeigen chemische Verschiebungen etwa im Bereich von +70 bis +130 ppm; die Signale entsprechender Silicium(IV)-Vorstufen sind in Richtung hohem Feld etwa im Bereich von -60 bis -10 ppm zu finden.^[6,55,60,65]

Höherkoordinierte Si^{II} -Verbindungen, die in dieser Arbeit auch als Silylene bezeichnet werden, liefern Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum, die im Vergleich zu klassischen zweibindigen Silylenen zu hohem Feld verschoben sind. So zeigt beispielsweise ROESKYs Vierringsilylen (R = Ph, R' = *t*Bu; siehe Abbildung 2.5) eine chemische Verschiebung von +15 ppm^[52e,52f] und das NHC-stabilisierte Dichlorsilylen $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ (siehe Abbildung 2.11) eine von +19 ppm.^[20a,20b] Mit zunehmender Koordination rü-

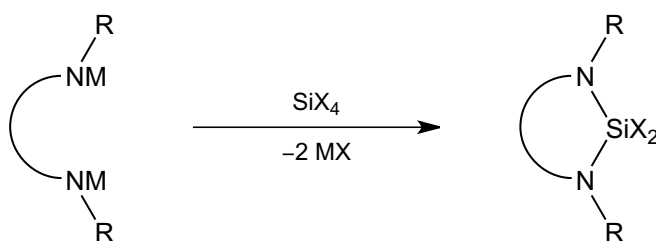
cken die ^{29}Si -NMR-Signale der Silylene weiter gen hohes Feld. Eindrucksvolles Beispiel ist das formal zehnfach koordinierte Decamethylsilicocen von JUTZI (siehe Abbildung 2.10): Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei -577 ppm detektiert. Auch die Substituenten haben einen Einfluss auf die chemische Verschiebung von Silylenen. Beispielsweise wurde das ^{29}Si -NMR-Signal von FILIPOUS NHC-stabilisiertem Dibromsilylen $[\text{SiBr}_2(\text{IPr})]$ (siehe Abbildung 2.11) bei $+11$ ppm detektiert,^[73] was einer Hochfeldverschiebung von ~ 8 ppm im Vergleich zum Chlor-substituierten Derivat $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ entspricht.

2.3.3 Möglichkeiten zur Darstellung von Silylenen

Transiente Silylene wurden früher üblicherweise reduktiv durch Eliminierung kleiner organischer Fragmente (z. B. Alkene oder Alkine) bei hohen Temperaturen oder aber auch photolytisch durch Abspaltung von Disilanen dargestellt.^[29,48,89] Fast alle der im vorherigen Kapitel 2.3.2 vorgestellten stabilen Silylene werden hingegen über eine von drei möglichen Syntheserouten dargestellt. Zu nennen sind die Darstellungen durch Reduktion, Dehydrochlorierung und Salzmetathese. Dabei stellt die Reduktion die klassische Syntheseroute dar, denn sowohl JUTZIs Decamethylsilicocen,^[49] als auch das WEST-Silylen (**L2**)^[6] werden auf diese Weise generiert. Neuere Veröffentlichungen zeigen, dass die Methode der Dehydrochlorierung eine mildere Variante der Synthese stabiler Silylene ist.^[20a,20b,90] Sehr wenige Beispiele – unter anderem das Ferrocen-basierte Bissilylen von M. DRIEB – wurden durch Salzmetathese gewonnen.^[77] Im Folgenden sollen diese drei Methoden etwas genauer betrachtet werden. Eines der Ziele dieser Arbeit bestand in der Darstellung N-heterocyclischer Silylene, weswegen sich die folgenden Kapitel auf diese Substanzklasse beschränken.

2.3.3.1 Reduktion

Bereits das erste Silylen – Decamethylsilicocen – von P. JUTZI^[49] und auch das erste N-heterocyclische Silylen (**L2**) von R. WEST^[6] wurden durch Reduktion entsprechender Vorstufen der allgemeinen Form R_2SiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) generiert. Die Vorstufen für NHSi werden gemäß folgendem Schema 2.7 einfach durch Umsetzung einer diamidischen Spezies mit Tetrachlor- oder Tetrabromsilan gewonnen.

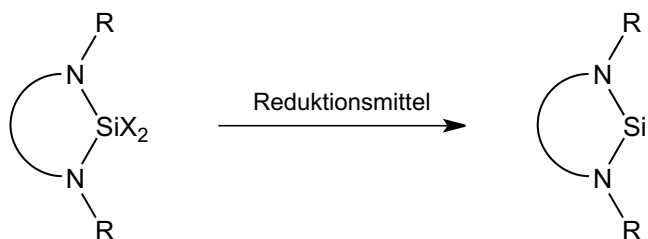


Schema 2.7: Allgemeiner Syntheseweg zu NHSi-Vorstufen. Durch Salzmetathese entstehen aus den diamidischen Spezies ($\text{M} = \text{z. B. Li oder K}$) und Tetrahalogensilan (SiX_4 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) N-heterocyclische Diaminodihalogensilan-Derivate.

Die diamidischen Derivate werden durch Metallierung der N,N' -disubstituierten Diamine mit z. B. *n*-Butyllithium gewonnen und können entweder *in situ* generiert oder vorher isoliert und in der *Glovebox*

aufbewahrt werden. In der Regel vermeidet man durch langsames Zutropfen des Tetrahalogensilans zur diamidischen Spezies eine doppelte Substitution ohne Ringschluss. Durch gründliches Trocknen der Rohsubstanz *in vacuo* lässt sich überschüssiges SiX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) entfernen und mittels anschließender Extraktion beispielsweise mit *n*-Hexan lässt sich die NHSi-Vorstufe von anfallenden anorganischen Salzen trennen.

Im zweiten Schritt folgt die eigentliche Schwierigkeit dieses Syntheseweges: Die Reduktion der so erhaltenen Si^{IV} -Vorstufe zum zweiwertigen N-heterocyclischen Silylen (siehe Schema 2.8).



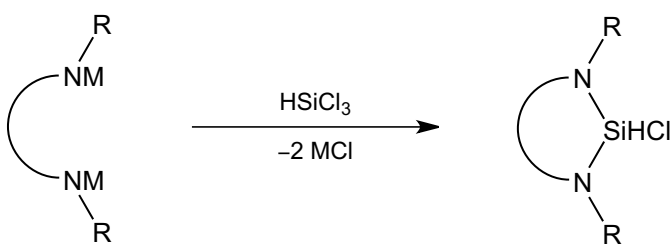
Schema 2.8: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Silylen. Durch Reduktion der Diaminodihalogenosilan-Derivate mit einem geeigneten Reduktionsmittel (Kaliumgraphit C_8K , geschmolzenes Kalium etc.) erhält man das NHSi.

Die Aufarbeitung des Silylens entspricht derjenigen der Vorstufe: Nach dem Eindunsten der Reaktionslösung kann das Silylen mit einem geeigneten Lösemittel von anorganischen Salzen, die beispielsweise bei der Reduktion mit Kalium anfallen (KCl), extrahiert werden. Häufig werden die Silylen-Vorstufen harschen Bedingungen ausgesetzt, indem geschmolzenes Kalium,^[6] Kaliumgraphit C_8K ,^[65] Natrium/Kalium-Legierung^[91] oder Alkalimetallnaphthalinide^[49] als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Etwas milderen Bedingungen wird die Vorstufe des acyclischen Dithiosilylens von TUONONEN & POWER ausgesetzt; diese wird mit einer Magnesium(I)-Verbindung von C. JONES reduziert (siehe Abbildung 2.12).^[75]

2.3.3.2 Dehydrochlorierung

In aktuelleren Publikationen ist zur Darstellung von NHSi eine mildere Methode zu finden. Es zeigte sich, dass sich beispielsweise das WEST-Silylen **L2** durch Umsetzung einer Diaminochlorsilan-Vorstufe mit einem NHC als Base unter Dehydrochlorierung zum NHSi darstellen lässt.^[90] Darüber hinaus wurde ROESKYs Dichlorsilylen $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ auf genau diese Weise synthetisiert.^[20a,20b]

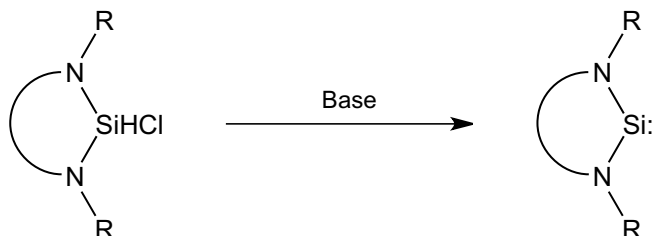
Für diese Syntheseroute werden zunächst Vorstufen der allgemeinen Form R_2SiHCl benötigt. Diese werden nach dem folgenden allgemeinen Schema synthetisiert (siehe Schema 2.9).



Schema 2.9: Allgemeiner Syntheseweg zu NHSi-Vorstufen. Durch Salzmetathese entstehen aus den diamidischen Spezies ($M = \text{z. B. Li oder K}$) und Trichlorsilan N-heterocyclische Diaminochlorsilan-Derivate.

Die Synthesebedingungen und Aufarbeitung unterscheidet sich dabei in der Regel nicht von denen der Diaminodihalogenosilan-Derivaten (vgl. vorheriges Kapitel 2.3.3.1).

Nun folgt auch hierbei der eigentliche Schritt zum Silylen: Die Dehydrochlorierung der so erhaltenen NHSi-Vorstufe mit Hilfe einer geeigneten Base, wie in Schema 2.10 zu sehen ist.



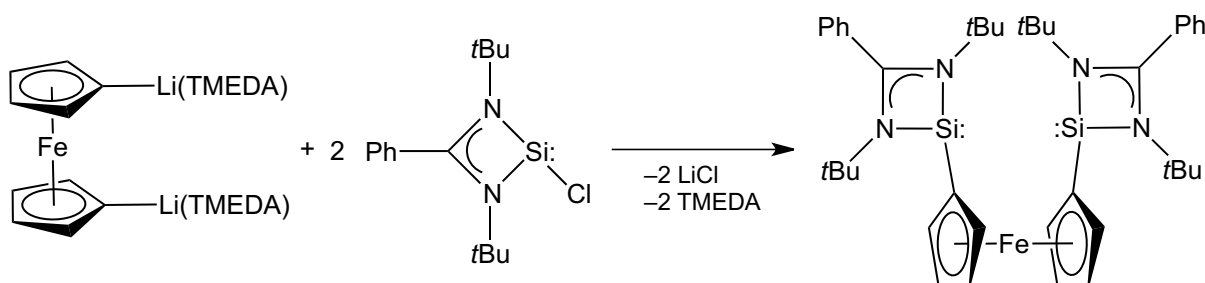
Schema 2.10: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Silylen. Durch Dehydrochlorierung der Diaminochlorsilan-Derivate mit einer geeigneten Base (z. B. N-heterocyclisches Carben) erhält man das NHSi.

Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man das N-heterocyclische Silylen (vgl. vorheriges Kapitel 2.3.3.1).

Es hat sich gezeigt, dass besonders N-heterocyclische Carbene des ARDUENGO-Typs als Basen geeignet sind (**L1**; siehe auch Schema 2.3). Die dabei entstehenden Imidazoliumchloride sind in der Regel schwer löslich und können daher durch Filtration einfach abgetrennt werden.^[20a,20b,90] Denkbar sind auch andere Basen, wie zum Beispiel Lithiumdiisopropylamid (LDA), was an die Synthese der NHC erinnert. ROESKY nutzte $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ ^[52g,92] oder Hypersilylkalium zur Dehydrochlorierung eines NHSi,^[92-93] welches ursprünglich durch Reduktion mit Kalium erhalten wurde.^[52e,52f,92]

2.3.3.3 Salzmetathese

Noch in den Kinderschuhen steckt die Möglichkeit, NHSi durch Salzmetathese zu gewinnen; das besondere hierbei ist, dass bereits ein Silylen als Edukt eingesetzt wird. Es konnte gezeigt werden, dass das Ferrocen-basierte Bissilylen von M. DRIEB genau so dargestellt werden kann: Durch Umsetzung zweier Äquivalente von ROESKYs Vierringsilylen mit $[\text{FcLi}_2(\text{TMEDA})_2]$ für 12 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Bissilylen erhalten (siehe Schema 2.11).^[77]



Schema 2.11: Durch Umsetzung von $[\text{FcLi}_2(\text{TMEDA})_2]$ mit zwei Äquivalenten NHSi in der Kälte entsteht das Ferrocen-basierte Bissilylen. Verändert nach Literatur.^[77]

Diese Route, Silylene zu generieren, erscheint besonders elegant, da man komplett auf harsche Bedingungen (Umsetzung mit geschmolzenem Kalium in siedendem THF; ggf. im Ultraschallbad) verzichten kann. Die Reaktion kann in der Kälte durchgeführt werden, was den Vorteil hat, dass man persis-

tente Verbindungen normalerweise für längere Zeit zur Verfügung hat und so die Möglichkeit bekommt, diese Verbindungen spektroskopisch zu untersuchen und/oder Chemie mit ihnen zu betreiben. Gerade die Synthese der SiX_2 -Derivate $[\text{SiX}_2(\text{IPr})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durch ROESKY^[20a,20b] bzw. FILIPPOU^[73] (siehe auch Kapitel 2.3.2.5) bietet die Möglichkeit, Silylene durch Salzmetathese zu generieren. Standardmäßig werden so nämlich Germylene, Stannylene und Plumbylene mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$, SnCl_2 und PbCl_2 synthetisiert.^[43] Nicht zuletzt die Synthese des ersten Siladicarbon (Silylon) – einer Verbindung, bei der ein Biscarben ein einzelnes Silicium(0)-Atom stabilisiert – unterstreicht das Potential der Dihalogensilylene (siehe Abbildung 2.16).^[94]

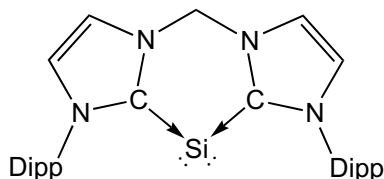
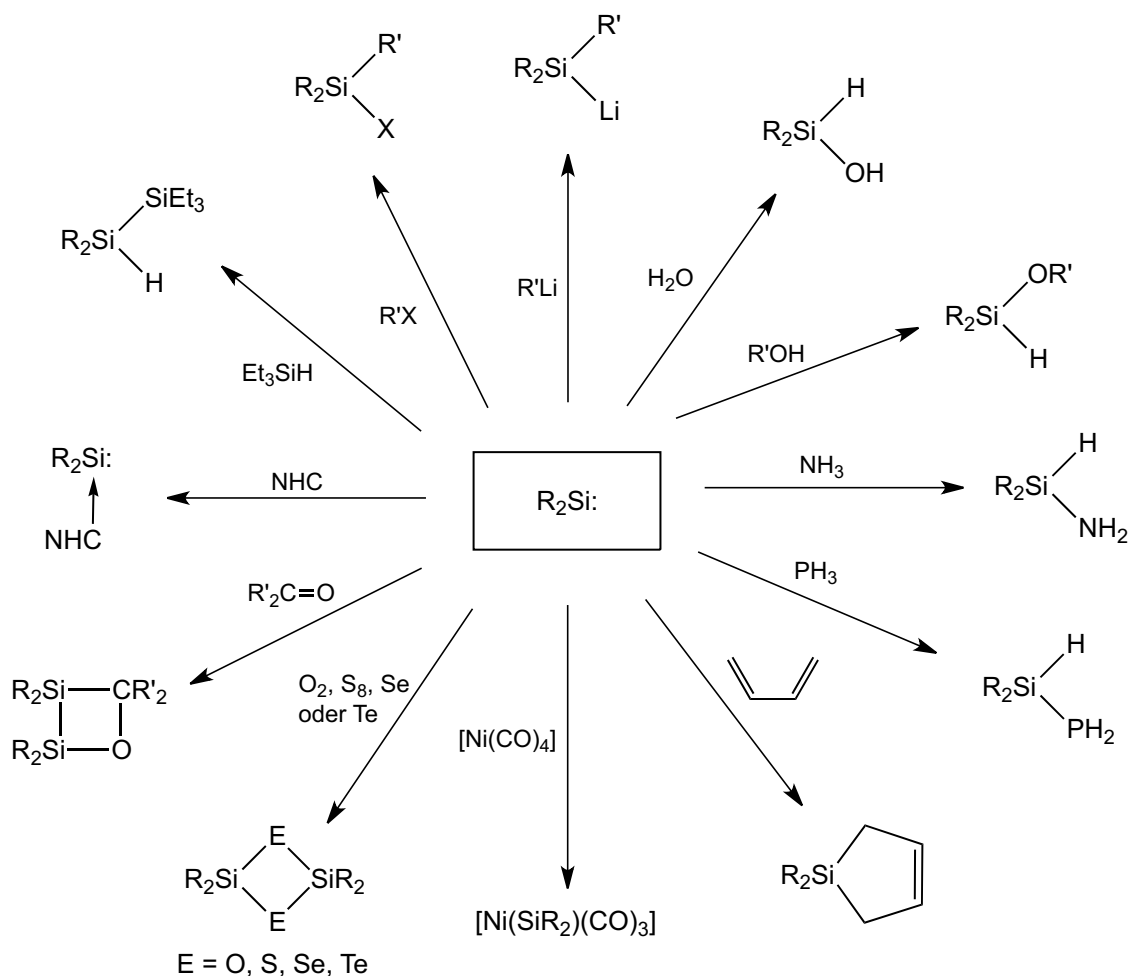


Abbildung 2.16: Das erste Silylon (Siladicalcarben): M. DRIEB *et al.* publizierten 2013 dieses Biscarben-stabilisierte Silicium(0)-Atom. Verändert nach Literatur.^[94]

2.3.4 Reaktivität von Silylenen

Einige etwas allgemeinere Übersichtsartikel zur Reaktivität von Silylenen sind z. B. von R. WEST^[41a] oder M. DRIEB,^[43] aber auch von anderen Autoren publiziert worden.^[41b,95] Silylene gehen demnach eine Reihe typischer Reaktionen ein, von denen eine Auswahl an dieser Stelle schematisch dargestellt (siehe Schema 2.12) und anschließend kurz besprochen werden sollen. Eine genauere Betrachtung der einzelnen Umsetzungen soll der Übersicht halber nicht stattfinden. Einige der gezeigten Reaktionen werden als chemischer Nachweis für kurzlebige Silylene herangezogen (sog. „Abfangreaktionen“; vgl. dazu auch Kapitel 3.2.1.3 auf S. 53). Die folgenden kurzen Beschreibungen starten bei der Reaktion mit H_2O (siehe Schema 2.12 auf S. 25 oben rechts) und werden im Uhrzeigersinn weiter ausgeführt.

Silylene sind hoch reaktive Verbindungen, die bereits mit geringen Mengen an Feuchtigkeit unter Insertion in eine der beiden H–O-Bindungen reagieren. Es kann außerdem dazu kommen, dass ein weiteres Silylen in die zweite H–O-Bindung insertiert.^[58a,66,83a,96] Auf ähnliche Weise reagieren Silylene mit Alkoholen wie Ethanol oder Methanol.^[58a,60,72,96a,96c,97] Erstaunlicherweise sind Silylene auch dazu in der Lage, kleine Moleküle wie NH_3 oder PH_3 zu aktivieren: Dies geschieht ebenfalls unter Insertion.^[17,98] In Schema 2.12 ist eine Cycloadditionsreaktion eines Silylens an Buta-1,3-dien gezeigt. Vielfältig untersucht wurden außerdem die Reaktivität von Silylenen gegenüber Doppelbindungen (Olefine, Imine) oder Dreifachbindungen (Acetylene).^[42,96a,97a,99] Nahezu unübersichtlich ist die Anzahl an unterschiedlichen Silylen-Metallkomplexen. Abgebildet ist lediglich die Reaktion des WEST-Silylens **L2** mit Tetracarbonylnickel(0). Es gibt in der Literatur viele verschiedene Beispiele solcher Komplexe mit anderen Metallen, wie zum Beispiel Eisen, Rhodium oder Mangan.^[30c,42,56,83a,92,100]



Schema 2.12: Schematische Übersicht typischer Reaktionen von Silylenen ($R_2Si:$) mit unterschiedlichen Verbindungsklassen.

Eine für N-heterocyclische Carbene typische Reaktion ist die Bildung von Thioharnstoffderivaten durch Reaktion mit elementarem Schwefel. Dies führt bei Silylenen zunächst zu analogen Silicium-Verbindungen (Thiosilahnstoffderivate), die allerdings unter Vierring-Bildung dimerisieren. Andere Chalkogene reagieren ähnlich mit Silylenen.^[58a,96b,97b] Silylene gehen auch Reaktionen mit Ketonen ein. Dabei entstehen in der Regel zunächst dreigliedrige Oxasiliran-Ringe. Anschließend insertiert ein weiteres Äquivalent des Silylens, sodass es zu den in Schema 2.12 abgebildeten Oxadisiletan-Vierringen kommt.^[101] LAPPERT *et al.* konnten zeigen, dass Silylene auch mit N-heterocyclischen Carbenen Donor-Akzeptor-Komplexe bilden können.^[102] Silylene reagieren auch mit Triethylsilan unter Insertion in die Si-H-Bindung.^[99g] Beim Arbeiten mit Silylenen sollte man beachten, dass diese bereitwillig in R-X-Bindungen (X = Halogen) insertieren, weswegen man sie beispielsweise nicht in Dichlormethan handhaben sollte.^[58b,60,97b] Die in Kapitel 2.3.2.7 beschriebenen Silylenoide lassen sich ausgehend von Silylenen generieren, indem man diese mit Lithiumorganyle umsetzt.^[58b,99g] Die Reaktivität der Silylenoide entspricht weitestgehend den in Schema 2.12 abgebildeten Reaktionen.^[85-87] Nicht abgebildet ist die Dimerisierung zweier Silylene zu einem Disilen des Typs $R_2Si=SiR_2$, was vor allem mit der geringeren Tendenz der schwereren Tetrylene zusammen hängt, Doppel- bzw. Dreifach-

bindungen auszubilden. Nichtsdestoweniger gibt es einige Publikationen rund um das Thema Disilene.^[57,99f,103]

2.4 Germanium

Da sich ein weiterer Aspekt dieser Arbeit rund um das Themengebiet der Germylene – also zweiwertige und zweiwertige Verbindungen des Germaniums – dreht, behandelt dieses Kapitel zunächst ebenfalls eine Bestandsaufnahme der für diese Arbeit wichtigsten Germylene (siehe folgendes Kapitel 2.4.1), deren allgemeine Darstellungsmöglichkeiten (siehe Kapitel 2.4.2) und Reaktivität (siehe Kapitel 2.4.3). Auf einen geschichtlichen Rückblick, wie bei den beiden Kapiteln über Carbene bzw. Silylene (siehe Kapitel 2.2.1 bzw. 2.3.1), wird verzichtet, da stabile Germylene, wie beispielsweise das Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germanium(II),^[26] schon länger bekannt sind.

Häufig werden Germylene nicht einzeln, sondern zusammen mit anderen schweren Homologen der Carbene beschrieben, weswegen sich als Einstieg in dieses Themengebiet ebenfalls die beiden Übersichtsartikel von N. TOKITOH^[29] und C. JONES & M. DRIEB^[43] anbieten. Lesenswert sind außerdem zwei Artikel von A. V. ZABULA & F. E. HAHN^[24] und von W. P. NEUMANN.^[104] Die vormals genannte Monographie von V. YA. LEE und A. SEKIGUCHI bietet sich ebenfalls an.^[45]

2.4.1 Literaturbekannte Germylene

Die Anzahl stabiler Germylene ist sehr hoch und soll daher nicht in Gänze dargestellt werden, wenngleich an dieser Stelle auf eine Handvoll verschiedener höherkoordinierter Germylene,^[105] Bisgermylene^[105e,105f,106] oder heterocyclischer Germylene mit von N verschiedenen Heteroatomen^[107] hingewiesen werden soll. Da es in dieser Arbeit unter anderem um die Synthese N-heterocyclischer Germylene geht, werden im folgenden Kapitel einige Vertreter dieser Klasse mit unterschiedlichen Ringgrößen und anschließend einige erwähnenswerte Germylene vorgestellt.

2.4.1.1 N-heterocyclische Germylene

Bereits 1982 publizierten M. GROSSER und M. VEITH ein N-heterocyclisches Germylen.^[10a] Wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist, handelt es sich dabei um einen Vertreter mit viergliedrigem Ringsystem.

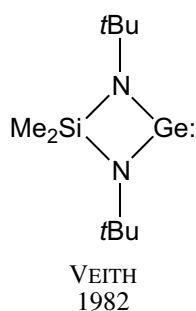


Abbildung 2.17: Bereits im Jahr 1982 publizierten M. VEITH *et al.* dieses N,Si-heterocyclische Vierringgermylen.^[10a]

Erst kürzlich stellte sich heraus, dass dieses Germylen nur im Festkörper eine monomere Struktur zeigt, in Lösung hingegen durch schwache LONDON-Kräfte ein lose gebundenes Dimer bildet.^[108]

Die weitaus größte Variation stabiler N-heterocyclischer Germylene findet man in der Gruppe der Fünfringgermylene, womit die Reihe des ARDUENGO-Carbens (**L1**)^[5] und des WEST-Silylens (**L2**)^[6] weitergeführt wird; folgende Abbildung 2.18 zeigt sowohl die ungesättigte als auch die gesättigte Variante.

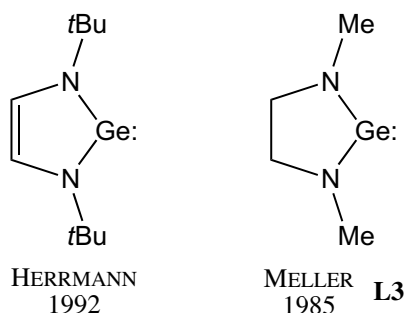


Abbildung 2.18: 1992 publizierten W. A. HERRMANN und Mitarbeiter das NHGe mit ungesättigtem Rückgrat,^[109] wohingegen die gesättigte Variante bereits sieben Jahre zuvor von A. MELLER *et al.* veröffentlicht wurde (**L3**).^[7]

Erstaunlicherweise publizierten A. MELLER *et al.* schon in 1985 die gesättigte Variante dieses Fünfringgermylens sowohl mit Methyl (**L3**) als auch Phenyl als *N*-Substituenten. Letztere Verbindung zersetzt sich allerdings beim Sublimieren.^[7] R. WEST *et al.* zeigten, dass sich dieses Germylen auch mit z. B. Methyl- oder *tert*-Butyl-substituiertem Rückgrat darstellen lässt.^[110] 1992 konnten W. A. HERRMANN *et al.* sowohl das gesättigte als auch das ungesättigte NHGe aus Abbildung 2.18 mit *tert*-Butyl-Substituenten an den N-Atomen isolieren.^[109]

Eine Vielfalt an N-heterocyclischen Germylenen ist in der folgenden Abbildung 2.19 zu sehen, bei denen es sich um Benzol- bzw. Pyridin-anellierte Vertreter handelt.

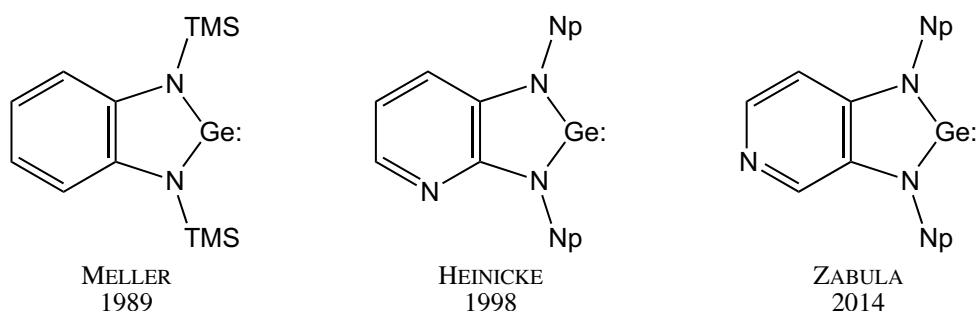


Abbildung 2.19: Benzol- bzw. Pyridin-anellierte NHGe von MELLER,^[111] HEINICKE,^[61,112] und ZABULA.^[113]

Das benzanellierte NHGe von MELLER *et al.* (siehe links in Abbildung 2.19) lässt eine breite Modifikation an *N*-Substituenten zu. So publizierten MELLER *et al.* dieses System nicht nur Trimethylsilyl-substituiert,^[111] sondern auch mit Methyl-Substituenten^[111] oder sogar mit H-Atomen.^[114] Außerdem ist diese Verbindung mit Neopentyl-^[115] und Pentafluorphenyl-Substituenten^[105g] bekannt.

Dass sich das Rückgrat der fünfgliedrigen NHGe variieren lässt, zeigen abschließend die beiden folgenden Germylene in Abbildung 2.20.

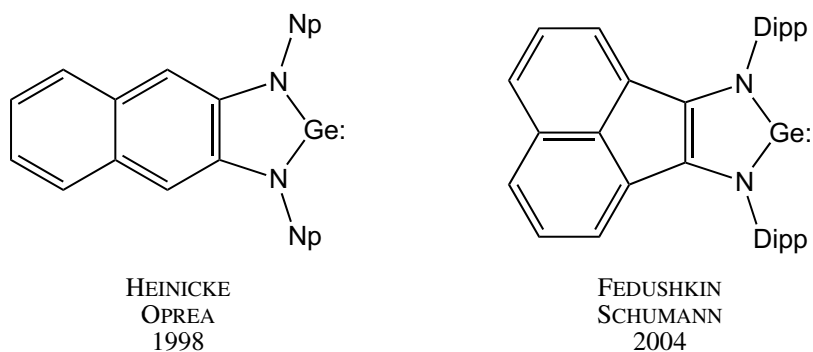


Abbildung 2.20: Naphthalin-anneliertes NHGe von HEINICKE & OPREA (links)^[112] und Acenaphthen-anneliertes NHGe von FEDUSHKIN & SCHUMANN (rechts).^[116]

Selbstverständlich wurde auch bei den N-heterocyclischen Germylenen versucht, das Ringsystem von fünf auf sechs oder mehr Glieder zu erhöhen. Abbildung 2.21 zeigt drei Vertreter von M. DRIEB *et al.*^[117] und D. S. RICHESON *et al.*^[118] mit sechsgliedrigem Ringsystem.

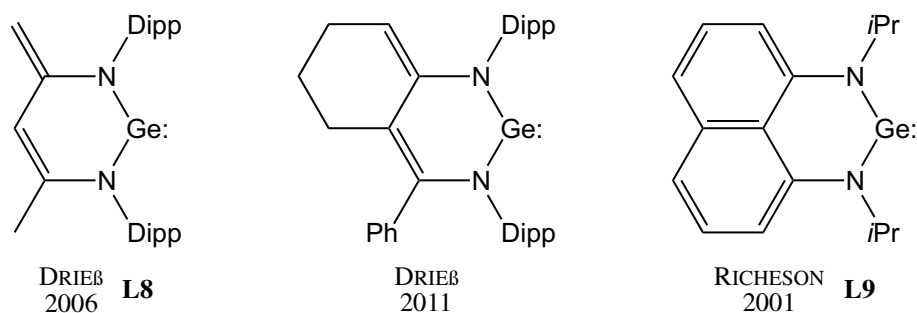


Abbildung 2.21: M. DRIEB *et al.* konnten zwei Nacnac-basierte NHGe isolieren (links und Mitte).^[117] RICHESON *et al.* konnten ein Sechsringgermylen auf Basis des Perimidins generieren (rechts).^[118]

Ein N-heterocyclisches Germylen mit siebengliedrigem Ring wurde 2012 von K. MOCHIDA und Mitarbeitern publiziert; die in Abbildung 2.22 gezeigte Struktur spiegelt allerdings nicht die Realität wider, denn das Molekül ist nicht planar: Die beiden aromatischen Ringe sind mit einem Winkel von 62° gegeneinander verdreht.^[119]

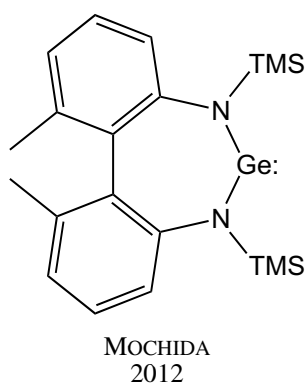


Abbildung 2.22: Siebengliedriges NHGe von K. MOCHIDA *et al.*, welches allerdings nicht wie abgebildet planar ist, sondern eine verdrehte Struktur aufweist.^[119]

2.4.1.2 Weitere Germylene

Das Kapitel über literaturbekannte Germylene soll mit einigen wenigen weiteren Beispielen abgeschlossen werden, die zwar keine N-heterocyclischen Verbindungen sind, aber dennoch einen Bezug zu dieser Arbeit haben. Wie in Kapitel 2.3.2.5 beschrieben wurde, sind die Element(II)-chloride des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis wichtige Reaktanden in der Chemie der Tetrylene. Das Germanium(II)-chlorid („Dichlorgermylen“) ist beispielsweise als 1,4-Dioxan-Komplex [GeCl₂(1,4-Dioxan)] isolierbar und schon Jahrzehnte bekannt.^[20c,120] Ausgehend davon lassen sich die meisten im vorherigen Kapitel beschriebenen N-heterocyclischen Germylene synthetisieren. Vor allem für Stannylene und Plumbylene gewinnen die Bis[bis(trimethylsilyl)amino]element(II)-Verbindungen an Bedeutung. M. F. LAPPERT *et al.* publizierten 1974 die Synthesen der drei Verbindungen M^{II}[N(TMS)₂]₂ (M = Ge, Sn, Pb) ausgehend von [GeCl₂(1,4-Dioxan)], SnCl₂ oder PbCl₂ und LiN(TMS)₂-Etherat.^[20c,26,121] Abbildung 2.23 zeigt unter anderem das Ge[N(TMS)₂]₂.

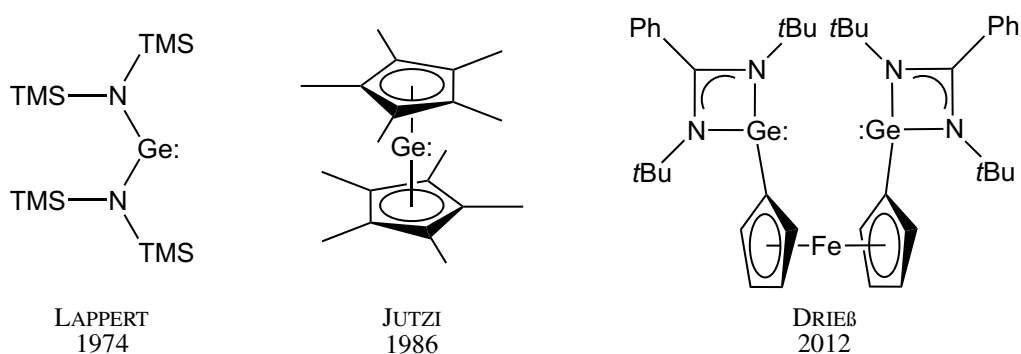


Abbildung 2.23: Links zu sehen ist das acyclische Diaminogermylene Ge[N(TMS)₂]₂ von LAPPERT.^[20c,26,121] JUTZI publizierte zusammen mit der entsprechenden Zinn(II)-Verbindung das Decamethylgermanocen Cp*₂Ge: (Mitte).^[122] Rechts zu sehen ist das Ferrocen-basierte Bisgermylen von M. DRIEB *et al.*, welches bis *dato* das einzige Ferrocen-basierte Germylene ist.^[77]

Kurz bevor JUTZI das Decamethylsilicocen isolieren konnte (vgl. Kapitel 2.3.2.4), publizierte er die beiden schweren Homologen dieser Verbindung mit Germanium und Zinn: Das Decamethylgermanocen (siehe mittig in Abbildung 2.23) und -stannocen (Cp*₂Ge: bzw. Cp*₂Sn:).^[122] Das unmethylierte Analogon (Germanocen; Cp₂Ge:) wurde bereits 1973 durch J. V. SCIBELLI und M. D. CURTIS beschrieben, jedoch polymerisiert das Germanocen innerhalb weniger Stunden.^[123] Zusammen mit der analogen Silicium(II)-Verbindung konnten M. DRIEB *et al.* das rechts abgebildete Bisgermylen isolieren, welches 1,1'-Ferrocendiyl-verbrückt ist. Dieses ist bislang das einzige Ferrocen-basierte Germylene.^[77]

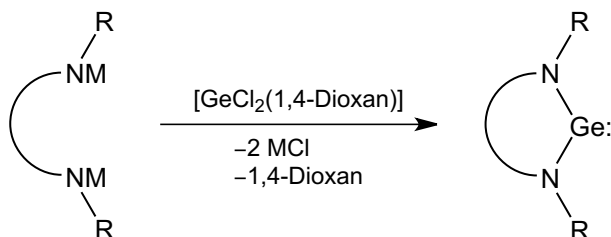
2.4.2 Möglichkeiten zur Darstellung von Germylenen

Für die Synthese N-heterocyclischer Germylene haben sich zwei Wege etabliert, nämlich entweder die Salzmetathese oder die Transaminierung. Viele dieser Germylene lassen sich auf beiden Wegen synthetisieren. Nicht durchgesetzt hat sich die Darstellung von NHGe durch Reduktion von Ge^{IV}-Vorstufen, wie dies bei NHSi üblich ist (vgl. auch Kapitel 2.3.3.1), wengleich beispielsweise das

MELLER-Germylen (**L3**) oder JUTZIS Cp^*_2Ge : (siehe Abbildung 2.23) so hergestellt werden können bzw. werden.^[109,122]

2.4.2.1 Salzmetathese

Die gängigste Methode, N-heterocyclische Germylene zu generieren, ist die Salzmetathese aus diamidischen Spezies und $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$.^[24,124] So konnten etwa das MELLER- und das HERRMANN-Germylen aus Abbildung 2.18 synthetisiert werden.^[7,109] Folgendes Schema 2.13 stellt die Reaktion allgemein vor.

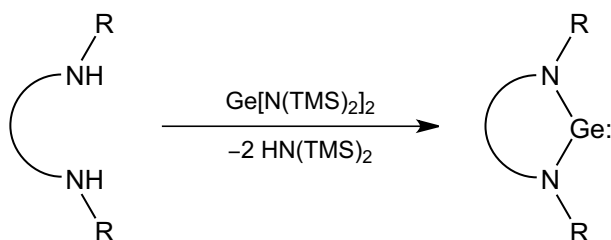


Schema 2.13: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Germylen. Durch Salzmetathese entsteht aus den diamidischen Spezies ($M = \text{z. B. Li oder K}$) und $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ direkt das NHGe .

Die diamidischen Derivate werden durch Metallierung der N,N' -disubstituierten Diamine mit geeigneten Reagenzien gewonnen und können entweder *in situ* generiert oder vorher isoliert und unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Durch gründliches Trocknen der Rohsubstanz *in vacuo* und anschließender Extraktion mit einem geeigneten Solvens lässt sich das NHGe leicht von freigesetztem 1,4-Dioxan und anfallenden anorganischen Salzen trennen.

2.4.2.2 Transaminierung

Der zweite Syntheseweg, bei dem das NHGe direkt dargestellt werden kann, ist die Methode der Transaminierung. Wie Schema 2.14 zeigt, wird hierbei das Diamin mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-germanium(II)^[20c,26,121] umgesetzt.^[24] Auf diesem Weg lässt sich beispielsweise eine ganze Reihe an benzenellierten NHGe (siehe auch Abbildung 2.19) darstellen.^[124]

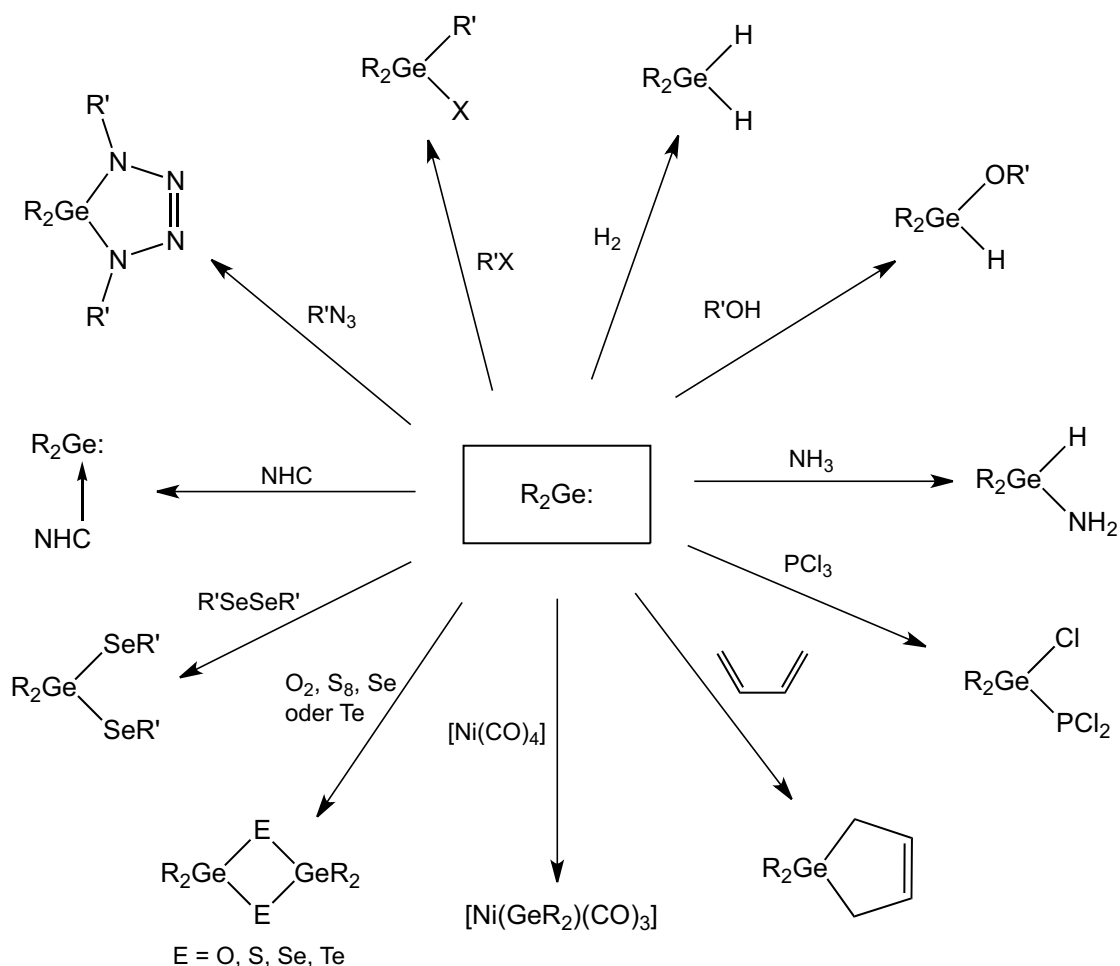


Schema 2.14: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Germylen. Durch Transaminierung entsteht aus Diamin und $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ direkt das NHGe .

Die Aufarbeitung der so generierten NHGe gestaltet sich denkbar einfach: Nachdem die Reaktion beendet ist, können sowohl das verwendete Solvens als auch das bei der Reaktion entstehende Hexamethyldisilazan (HMDS) *in vacuo* entfernt werden und man erhält direkt das Germylen.

2.4.3 Reaktivität von Germylenen

Da Germylene wie alle Tetrylene Elektronenmangelverbindungen sind (vgl. auch Kapitel 2.1) gehen sie viele verschiedene Reaktionen ein, die in etwa den Reaktionen der Silylene, welche in Kapitel 2.3.4 beschrieben wurden, entsprechen. Dennoch sollen einige Reaktionen vorgestellt werden, die allgemein in Schema 2.15 zusammengefasst sind.



Schema 2.15: Schematische Übersicht verschiedener Reaktionen von Germylenen ($R_2Ge:$) mit unterschiedlichen Reaktanden.

Germylene reagieren beispielsweise unter Insertion in die O–H-Bindung mit verschiedenen Alkoholen (siehe oben rechts in Schema 2.15).^[125] Bemerkenswert ist die nächste Reaktion, nämlich die Aktivierung kleiner Moleküle wie NH_3 : Manche Germylene sind in der Lage, diese zu aktivieren; dies ist auch von manchen Silylenen bekannt.^[17a,126] Schon in den 1980er Jahren beschreiben M. VEITH *et al.* die Aktivierung von P–Cl-Bindungen durch Germylene.^[127] Bekannt sind Cycloadditionsreaktionen mit verschiedenen Dienen, wie zum Beispiel dem Buta-1,3-dien.^[127-128] Germylene reagieren ebenfalls mit zahlreichen Übergangsmetallen zu den entsprechenden Komplexen; in Schema 2.15 unten zu sehen ist ein Nickel(0)-Komplex, der beispielsweise vom *tert*-Butyl-substituiertem MELLER-Germylem (**L3**) gebildet wird.^[109] Darüber hinaus sind weitere Komplexe dieser Art mit beispielsweise Molybdän oder Kupfer bekannt.^[24,30c,105a,107,129] Germylene reagieren – ähnlich wie Silylene – auch mit Chalkogenen zunächst zu Chalkogermaharnstoff-Derivaten, die dann zu den abgebildeten Vierringen dimerisie-

ren, sofern keine sperrigen Substituenten eine Dimerisierung verhindern.^[118,130] Darüber hinaus sind Reaktionen von Germylenen mit Diaryl- oder Dialkyldiseleniden unter Insertion in die Se–Se-Bindung bekannt.^[108]

Beschrieben wurden auch Reaktionen von Germylenen mit N-heterocyclischen Carbenen, welche als σ -Donor fungieren und damit das unbesetzte Orbital der Germylene befüllen.^[131] Interessant ist auch die Umsetzung von Germylenen mit Aziden. Beispielsweise reagiert das benzanellierte Germylen von MELLER (siehe links in Abbildung 2.19 auf S. 27) mit TMS-N₃ nach dem abgebildeten Muster.^[111] Im Vergleich dazu ist die oxidative Addition von Germylenen in R'–X-Bindungen (X = Halogen) beinahe unspektakulär.^[132] Abschließend ist anzumerken, dass manche Germylene neben Ammoniak auch elementaren Wasserstoff^[126a] oder CO^[133] aktivieren können. Vermutlich wird dieses Feld in Zukunft noch wichtiger werden.^[16a]

2.5 Zinn

Folgt man der IV. Hauptgruppe des Periodensystems, so reiht sich nach Kohlenstoff, Silicium und Germanium das Element Zinn an. Folgerichtig behandelt dieses Kapitel das Themengebiet der Stannylene, den zweiwertigen und zweibindigen Verbindungen des Zinns. Wie bei den vorherigen Kapiteln wird zunächst mit einer Bestandsaufnahme der wichtigsten Stannylene begonnen (siehe folgendes Kapitel 2.5.1) und anschließend deren allgemeine Darstellungsmöglichkeiten besprochen (siehe Kapitel 2.5.2). Im Vergleich zu den leichteren Homologen der Stannylene ist deren Reaktivität weit weniger gründlich untersucht worden, wohl auch auf Grund der Zunahme der Stabilität zweiwertiger Verbindungen hin zum Blei (vgl. auch Kapitel 2.1). Oftmals wird lediglich die Synthese und Charakterisierung von Stannylene publiziert, weswegen auf ein Kapitel rund um die Reaktivität der Stannylene verzichtet wird.

Stannylene sind schon seit den 1970er Jahren bekannt, weswegen es eine Reihe an Übersichtsartikeln gibt. Wie bereits aufgeführt wurde, werden Stannylene häufig zusammen mit anderen Tetrylenen beschrieben, weshalb sich meist die gleichen Übersichtartikel, wie die von N. TOKITOH,^[29] C. JONES & M. DRIEB,^[43] A. V. ZABULA & F. E. HAHN^[24] und W. P. NEUMANN,^[104] sowie die Monographie von V. YA. LEE und A. SEKIGUCHI^[45] anbieten.

2.5.1 Literaturbekannte Stannylene

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit interessantesten Stannylene vorgestellt werden (siehe Kapitel 2.5.1.1 und 2.5.1.3) und knapp auf deren chemische Verschiebung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum eingegangen werden (siehe Kapitel 2.5.1.2); auf eine Beschreibung σ -Donor-stabilsierter N-heterocyclischer Stannylene wird verzichtet. Das vierte Kapitel behandelt die Versuche von B. WRACKMEYER *et al.*, ein N-heterocyclisches Stannylene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat zu synthetisieren (siehe Kapitel 2.5.1.4),^[134] welches eine der Zielverbindungen dieser Arbeit darstellt.

2.5.1.1 *N*-heterocyclische Stannylene

Eines der ersten *N*-heterocyclischen Stannylene wurde in 1975 von M. VEITH beschrieben.^[10b,10c] Es handelt sich um einen viergliedrigen Heterocyclus, wie in Abbildung 2.24 zu sehen ist.

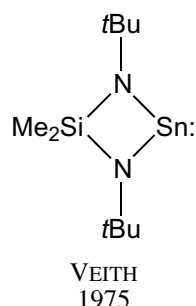


Abbildung 2.24: Im Jahr 1975 publizierten M. VEITH und Mitarbeiter dieses *N,Si*-heterocyclische Vierringstannylene.^[10b,10c]

Je nach Variation des *N*-Substituenten liegt dieses Stannylene in Lösung bzw. im Feststoff monomer oder dimer vor.^[10a,135] In der Zwischenzeit konnten beispielsweise auch die *Si*-Substituenten des Rückgrats (Phenyl statt Methyl etc.) variiert werden.^[136] Ebenfalls wurde das Silicium-Atom des Rückgrats erfolgreich durch Bor ausgetauscht.^[137]

Die Reihe an ungesättigten und gesättigten *N*-heterocyclischen Fünfring-Tetrylenen wurde durch die entsprechenden Zinn-Analoga fortgeführt, allerdings erst ein Jahrzehnt nach der Darstellung des ARDUENGO-Carbens (**L1**): GUDAT *et al.* publizierten die ungesättigte Variante (**L4**) im Jahr 2002;^[8] das gesättigte System wurde 2008 von RUSSELL *et al.* veröffentlicht.^[136] Bereits 1986 glückte B. WRACKMEYER die Synthese eines Fünfringstannylens gänzlich ohne Kohlenstoff im Ringsystem^[138] (siehe folgende Abbildung 2.25).

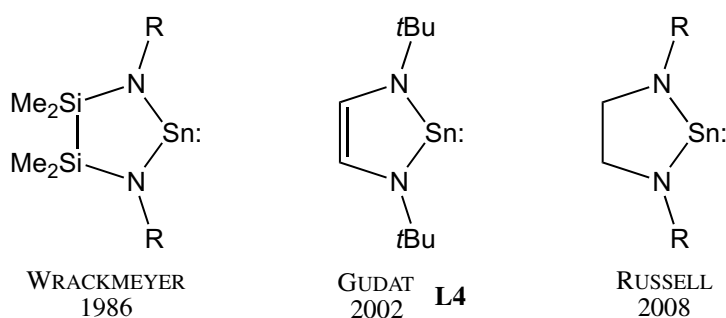


Abbildung 2.25: Das erste Fünfringstannylene wurde 1986 von B. WRACKMEYER publiziert ($R = \textit{sec}$ -Butyl, *t*Bu, *i*Pr, *tert*-Octyl).^[138] GUDAT *et al.* publizierten im Jahr 2002 das ungesättigte NHSn mit fünfgliedrigem Ring (**L4**). Überdies ist **L4** mit Mesityl-Substituenten bekannt.^[8] RUSSELL *et al.* gelang die Darstellung des gesättigten Derivats im Jahr 2008 ($R = \textit{Dipp}$, Mes).^[136]

L4 zeigt eine erstaunliche Reaktivität: Während beispielsweise das WEST-Silylen (**L2**) mit Diazabutadienen ($\text{RN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}$) zu entsprechenden Spiro-Verbindungen reagiert (vgl. auch Kapitel 2.3.4), kommt es bei der Reaktion von **L4** zur Transaminierung: Es entsteht ein neues Stannylene und aus **L4** wird das entsprechende Diazabutadien.^[8,139] RUSSELLS *Dipp*-substituierte, gesättigte Variante ist im Gegensatz zum analogen Mesityl-substituierten NHSn monomer.^[136]

Durch Anellierung lassen sich die eben vorgestellten Fünfringstannylene variieren: So gibt es beispielsweise Benzol-, Pyridin- oder Naphthalin-anellierte NHSn (siehe Abbildung 2.26).

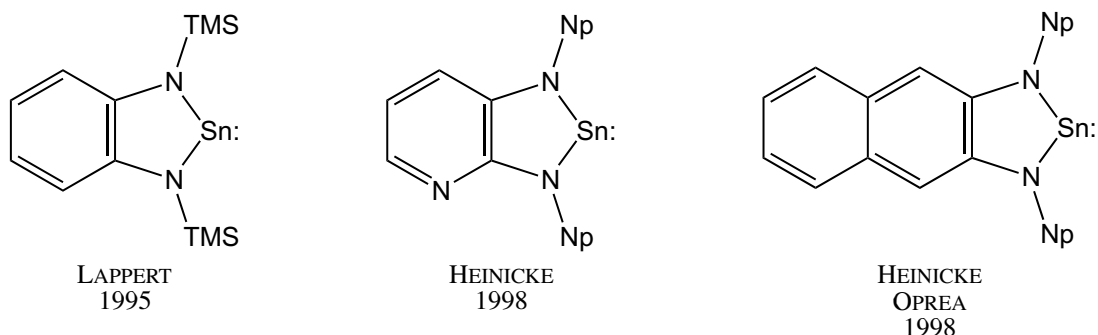


Abbildung 2.26: Benzanelliertes NHSn von LAPPERT *et al.*,^[140] Pyridin-anelliertes NHSn von HEINICKE *et al.*^[61] und Naphthalin-anelliertes NHSn von HEINICKE & OPREA.^[112]

Das benzanellierte NHSn von LAPPERT *et al.*^[140] lässt eine breite Variation an *N*-Substituenten zu. So sind, neben dem abgebildeten TMS-substituierten Derivat, weitere NHSn mit Alkyl-Substituenten wie Neopentyl oder Methyl isoliert worden.^[141] HEINICKE und OPREA publizierten die beiden anderen abgebildeten Stannylene zusammen mit den entsprechenden Germylenen.^[61,112]

Selbstverständlich lassen sich auch die Ringgrößen ausdehnen: LAPPERT^[142] und SITA^[143] publizierten verschiedene sechs- bzw. siebengliedrige N-heterocyclische Stannylene, die in der folgenden Abbildung 2.27 gezeigt sind. Die beiden NHSn von SITA *et al.* zeigen ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer in Lösung;^[143] RUSSELL *et al.* gelang die Variation des *N*-Substituenten beim gesättigten Sechsringstannylene hin zu Dipp.^[136]

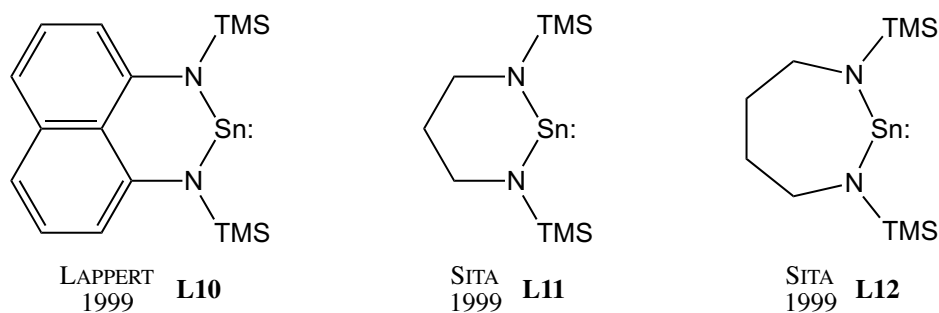


Abbildung 2.27: N-heterocyclische Stannylene mit erhöhter Ringgröße. LAPPERT *et al.* gelang die Darstellung des NHSn auf Basis des Perimidins (**L10**).^[144] Ein Analogon von **L10** mit Np-Substituenten ist ebenfalls bekannt.^[142] SITA *et al.* konnten sowohl sechs- als auch siebengliedrige NHSn mit gesättigtem Rückgrat isolieren (**L11** & **L12**).^[143] Ein Analogon von **L11** mit Dipp-Substituenten ist ebenfalls bekannt.^[136]

Zu Anfang dieses Kapitels wurde das Vierringstannylene von VEITH vorgestellt (siehe Abbildung 2.24). Dieses NHSn wurde im Jahr 1975 publiziert und gilt als das erste vollständig charakterisierte N-heterocyclische Stannylene. Bereits ein Jahr zuvor wurden fünf der in diesem Kapitel vorgestellten NHSn publiziert, nämlich die gesättigten NHSn mit Ringgrößen von fünf bis sieben (siehe rechts in Abbildung 2.25 sowie **L11** und **L12** in Abbildung 2.27), das benzanellierte NHSn (siehe links in Abbildung 2.26) und das NHSn auf Perimidin-Basis (**L10**; Abbildung 2.27).^[145] Die beiden Autoren C. D.

SCHAEFFER und J. J. ZUCKERMAN charakterisierten diese hauptsächlich an Hand von ^{119}Sn -MÖßBAUER-spektroskopischen Daten.^[145]

2.5.1.2 Chemische Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Stannylenen

Praktischerweise lassen sich NHSn auf Grund des NMR-aktiven ^{119}Sn -Kerns entsprechend NMR-spektroskopisch charakterisieren. Alle in diesem Kapitel vorgestellten N-heterocyclischen Stannylene zeigen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen im Bereich von etwa +200 bis +500 ppm. Auch andere NHSn, wie beispielsweise Trisstannylene (*spacer-separated*), zeigen solche Verschiebungen.^[146] Eine (teilweise) Absättigung des vakanten p-Orbitals durch σ -Donoren wie THF führt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals.^[136,141] Die Si-heterocyclischen NHSn (siehe Abbildung 2.24 und Abbildung 2.25) treten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum etwas weiter im Tieffeld mit chemischen Verschiebungen im Bereich von +600 bis +800 ppm auf.^[138,147]

2.5.1.3 Weitere Stannylene

Eines der ersten literaturbekannten Stannylene überhaupt ist das Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zinn(II) (oder Stannocen; Cp_2Sn), welches bereits 1956 von E. O. FISCHER und H. GRUBERT isoliert werden konnte;^[148] Stannocen ist nur kurze Zeit monomer: Innerhalb von etwa fünf Tagen polymerisiert Stannocen nahezu vollständig.^[149] Die decamethylierten Analoga – Cp^*Si , Cp^*Ge und Cp^*Sn – sind indes gegenüber Polymerisierung stabil: Wie bereits beschrieben wurde (siehe Kapitel 2.3.2.4 & 2.4.1.2), gelang JUTZI *et al.* die Synthese des Decamethylstannocens (siehe oben links in Abbildung 2.28).^[122]

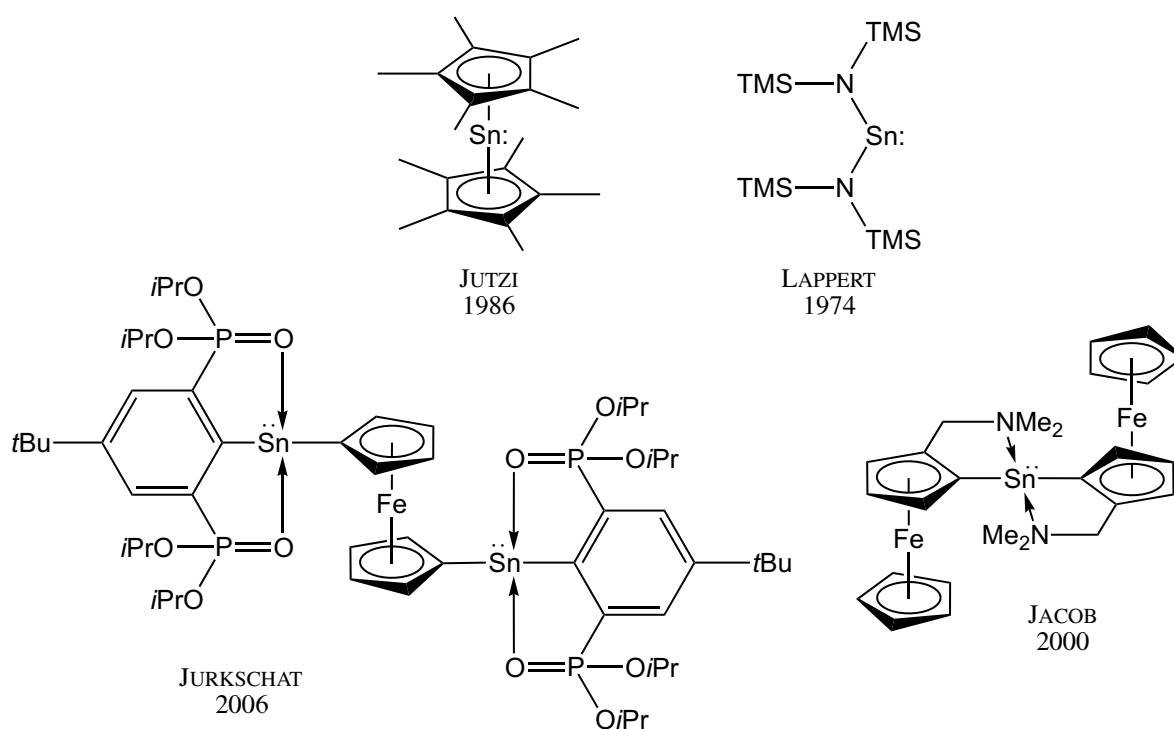
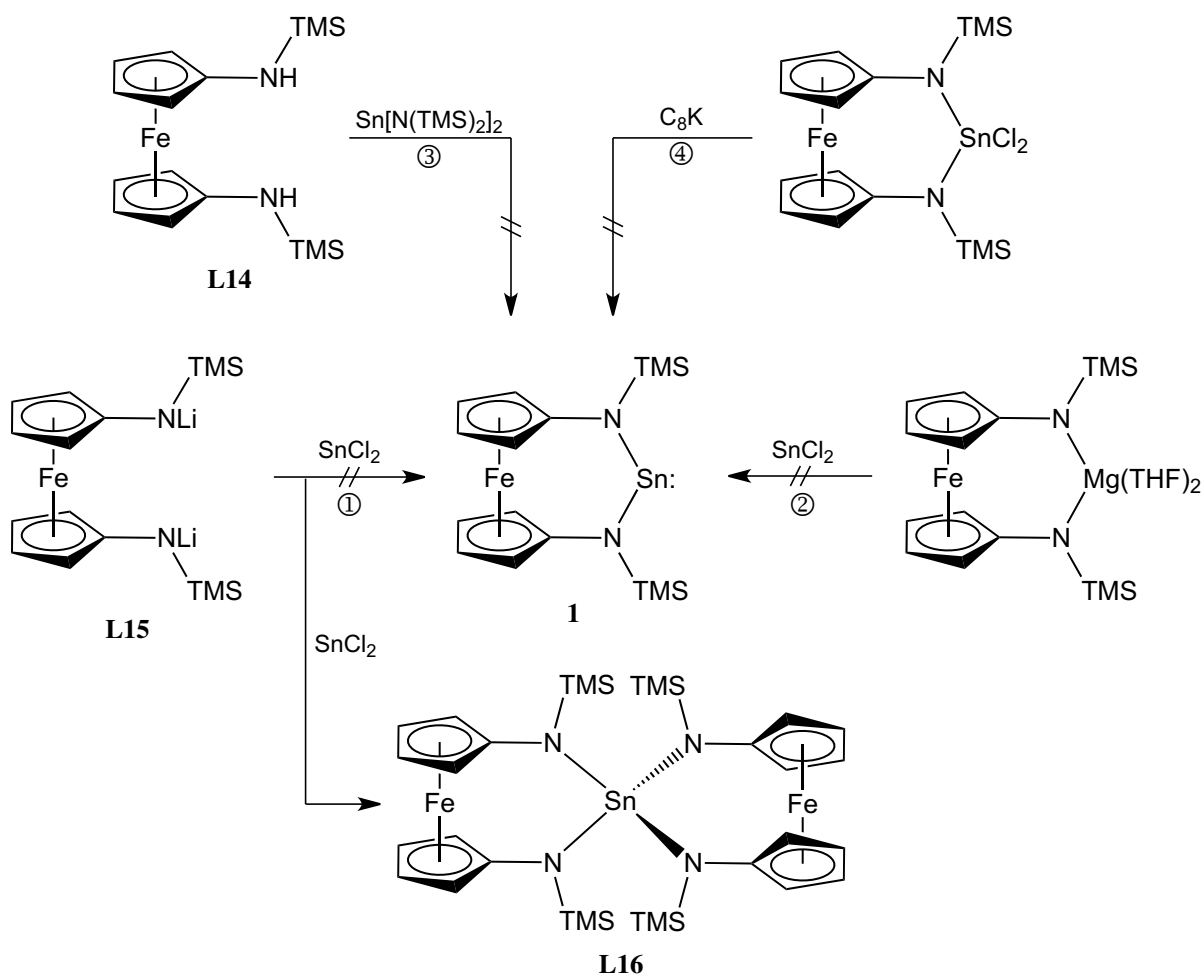


Abbildung 2.28: JUTZI publizierte – zusammen mit Cp^*Ge – das Decamethylstannocen (oben links).^[122] Rechts oben ist das acyclische Diaminostannylene $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ von LAPPERT abgebildet.^[20c,26,121] JACOB und JURKSCHAT veröffentlichten die beiden unten abgebildeten Ferrocen-basierten Stannylene.^[150]

Ebenfalls in Abbildung 2.28 zu sehen ist das im Jahr 1974 von LAPPERT *et al.* publizierte $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$,^[20c,26,121] welches – neben SnCl_2 – eine wichtige Ausgangsverbindung für Stannylene darstellt (vgl. dazu auch Kapitel 2.5.2). Darüber hinaus wurden im Jahr 2000 von JACOB *et al.*^[150a] sowie im Jahr 2006 von JURKSCHAT *et al.*^[150b] zwei Ferrocen-basierten Stannylene publiziert. Bei beiden handelt es sich um offenkettige, σ -Donor-stabilisierte Verbindungen. Diese sind bis *dato* die einzigen Ferrocen-basierten Stannylene.

2.5.1.4 N-heterocyclische Stannylene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat

Schon seit den 1980er Jahren beschäftigte sich B. WRACKMEYER mit der Synthese stabiler Stannylene.^[138,147,151] Aufbauend auf eine im Jahr 2000 von ARNOLD und Mitarbeitern beschriebene ausbeutestärke Synthese von 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**),^[152] startete er die Suche nach einem N-heterocyclischen Stannylene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat, eine der zentralen Zielverbindungen dieser Arbeit. Jedoch scheiterten alle durchgeführten Syntheseveruche (siehe Schema 2.16).^[134]



Schema 2.16: Erfolgreiche Versuche B. WRACKMEYERS, das Ferrocen-basierte NHSn **1** zu synthetisieren (Salzmetathese ① & ②, Transaminierung ③, Reduktion ④). Das einzige isolierbare Produkt war die Ferrocen-basierte Zinn(IV)-Spiroverbindung **L16**. Verändert nach Literatur.^[134]

Im Jahr 2003 beschrieb Wrackmeyer, dass sich **1** nicht durch Salzmetathese aus SnCl_2 und dem Lithium- (**L15**) bzw. Magnesium-Amid generieren lässt (siehe ① & ② in Schema 2.16).^[134b] Diese Ergebnisse publiziert er erneut im Jahr 2006, allerdings werden zwei weitere Syntheseveruche beschrieben,

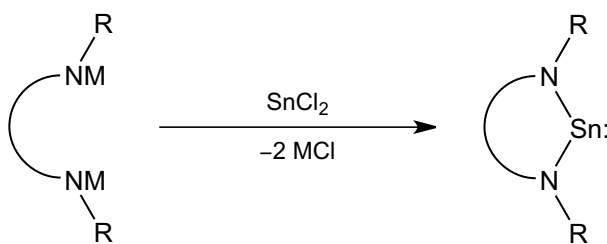
nämlich erstens die Transaminierung ③ durch Umsetzung von $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) mit LAPPERTS Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) und zweitens die Reduktion ④ einer Zinn(IV)-Verbindung mit Kaliumgraphit. WRACKMEYER beschreibt, dass bei den erfolglosen Syntheseversuchen nicht identifizierbares Material zusammen mit unterschiedlichen Mengen von **L14** gebildet wurde.^[134a] Das einzige Produkt, welches isoliert werden konnte, war die in Schema 2.16 abgebildete Spiro-Verbindung **L16**, welche nach Zugabe von Pyridin entstand.^[134a] WRACKMEYER vermutete, dass das Ferrocen-basierte Stannylene **1** nicht stabil ist, da auf Grund des 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrats ein N–Sn–N-Winkel $\geq 109^\circ$ vorgegeben ist; der größte Winkel eines stabilen Diaminostannylens sei derjenige von LAPPERTS Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) mit $104.7(2)^\circ$.^[134a,153]

2.5.2 Möglichkeiten zur Darstellung von Stannylenen

Für die Synthese der im vorherigen Kapitel vorgestellten N-heterocyclischer Stannylene haben sich Synthesewege analog zu denjenigen etabliert, die weiter oben für die entsprechenden NHGe beschrieben wurden (vgl. Kapitel 2.4.2), nämlich einerseits die Salzmetathese und andererseits die Transaminierung. Viele der im vorherigen Kapitel gezeigten Stannylene können wiederum durch beide Wege synthetisiert werden. Unüblich ist die Darstellung durch Reduktion von Sn^{IV} -Vorstufen (vgl. auch Kapitel 2.3.3.1), obwohl beispielsweise JUTZIS Decamethylstannocen (siehe Abbildung 2.28) so hergestellt wurde.^[122] Auch KIRA hatte Erfolg, ein Stannylene durch Reduktion einer Zinn(IV)-Vorstufe zu generieren.^[154] B. WRACKMEYER versuchte, das NHSn **1** auf diesem Weg zu synthetisieren, scheiterte jedoch (siehe dazu auch Kapitel 2.5.1.4).^[134a]

2.5.2.1 Salzmetathese

N-heterocyclische Stannylene lassen sich einfach durch Salzmetathese aus diamidischen Spezies und SnCl_2 darstellen (siehe Schema 2.17).^[24,124]

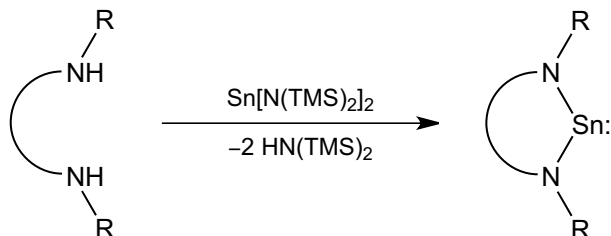


Schema 2.17: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Stannylene. Durch Salzmetathese entsteht aus den diamidischen Spezies (M = z. B. Li oder K) und Zinn(II)-chlorid direkt das NHSn.

Die diamidischen Derivate werden durch Metallierung der N,N' -disubstituierten Diamine gewonnen und können entweder *in situ* generiert oder vorher isoliert und unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Durch Trocknen der Rohsubstanz *in vacuo* und anschließender Extraktion mit einem geeigneten Solvens lässt sich das NHSn von anfallenden anorganischen Salzen trennen.

2.5.2.2 Transaminierung

Die zweite etablierte Route zu N-heterocyclischen Stannylene ist die Transaminierung. Ein Diamin wird mit LAPPERTs Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II)^[26,121a] zur Reaktion gebracht (siehe Schema 2.18).^[24,124]



Schema 2.18: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Stannylene. Durch Transaminierung entsteht aus einem Diamin und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ direkt das NHSn .

Die Aufarbeitung der so generierten NHSn ist ebenfalls sehr einfach, da sowohl das verwendete Solvens als auch das bei der Reaktion entstehende Bis(trimethylsilyl)amin *in vacuo* entfernt werden können und man so direkt das Stannylene erhält.

2.6 Blei

Der Kenntnisstand soll mit einem Kapitel über Plumbylene – den zweiwertigen und zweibindigen Verbindungen des Bleis – abgeschlossen werden. Die Anzahl an Veröffentlichungen über die Synthese und Charakterisierung stabiler N-heterocyclischer Plumbylene ist im Vergleich zu allen anderen Tetrylenen verschwindend gering. Vor allem sind kaum Publikationen über die Reaktivität der NHPb bekannt; an dieser Stelle soll jedoch beispielhaft auf die Reaktivität von Diarylplumbylenen mit AlMe_3 bzw. GaMe_3 hingewiesen werden.^[155] In den folgenden beiden Kapiteln werden verschiedene literaturbekannte NHPb (siehe Kapitel 2.6.1) und deren Synthesen (siehe Kapitel 2.6.2) vorgestellt.

Die Übersichtartikel von N. TOKITOH,^[29] C. JONES & M. DRIEB,^[43] A. V. ZABULA & F. E. HAHN^[24] und W. P. NEUMANN^[104] und die Monographie von V. YA. LEE und A. SEKIGUCHI^[45] behandeln kurz das Themengebiet der Plumbylene.

2.6.1 Literaturbekannte Plumbylene

In diesem Kapitel werden die wenigen für diese Arbeit interessanten Plumbylene vorgestellt, wobei zunächst auf N-heterocyclische Derivate (siehe Kapitel 2.6.1.1) und anschließend auf andere Plumbylene (siehe Kapitel 2.6.1.2) eingegangen wird; auf eine Beschreibung σ -Donor-stabilsierter Plumbylene wird verzichtet.

2.6.1.1 N-heterocyclische Plumbylene

Die Geschichte N-heterocyclischer Plumbylene beginnt in den 1980er Jahren mit der Synthese eines viergliedrigen NHPb von M. VEITH (siehe Abbildung 2.29).^[10a]

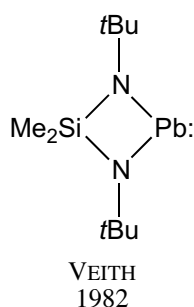


Abbildung 2.29: 1982 gelang M. VEITH die Synthese des ersten NHPb, welches eine SiMe_2 -Einheit als Rückgrat trägt.^[10a]

Daran anschließend konnte die Reaktivität dieser Verbindung zusammen mit derjenigen ihrer homologen Zinn(II)-Verbindung (siehe Abbildung 2.24) untersucht werden. Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum wurde eine chemische Verschiebung von +4260 ppm detektiert. Interessanterweise gelang es, ein analoges Plumbylen mit einer $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Einheit als Rückgrat statt der SiMe_2 -Einheit zu synthetisieren.^[135,151,156]

L5, das gesättigte Blei-Homologon des ARDUENGO-Carbens **L1** (siehe Schema 2.3), wurde 2008 von HAHN & RUSSELL publiziert; ein Analogon von **L5** mit Dipp- statt Mes-Substituenten ist ebenfalls bekannt (siehe links in Abbildung 2.30). Für diese wurde eine chemischen Verschiebung im ^{207}Pb -NMR-Spektrum von +3504 ppm gefunden. Es zeigte sich, dass das Mesityl-substituierte NHPb im Kristall als Dimer vorliegt, wohingegen bei steigendem sterischen Anspruch des *N*-Substituenten ($\text{R} = \text{Dipp}$) die Verbindung monomer kristallisiert.^[9]

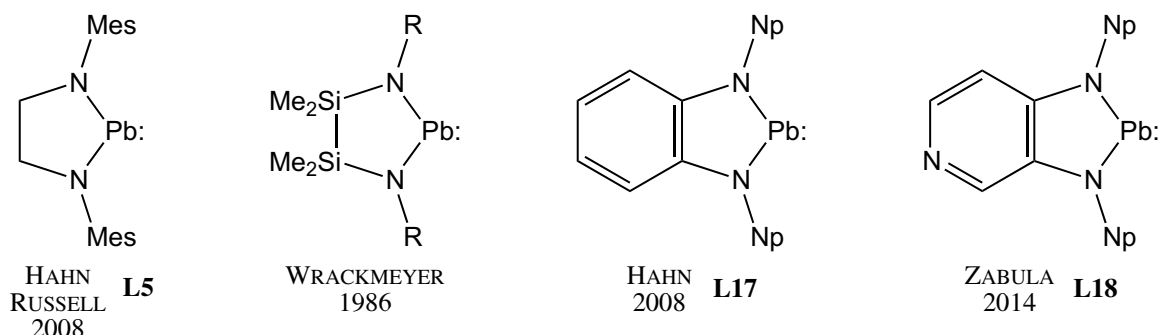


Abbildung 2.30: Verschiedene NHPb mit fünfgliedrigem Heterocyclus. HAHN & RUSSELL publizierten 2008 das gesättigte Homologon des ARDUENGO-Carbens sowohl mit Mes- (**L5**) als auch mit Dipp-Substituenten.^[9] WRACKMEYER konnte bereits 1986 die N,Si-heterocyclischen Plumbylene isolieren ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{tert-Octyl}$).^[138,151] Das benzanellierte NHPb wurde bereits 2000 von LAPPERT erwähnt,^[131] allerdings erst 2008 durch HAHN eindeutig charakterisiert (**L17**). Darüber hinaus sind zu **L17** analoge Verbindungen mit Me-, Et- und *i*Bu-Substituenten bekannt (*t*Bu = iso-Butyl).^[157] ZABULA gelang die Synthese des Pyridin-anellierten NHPb **L18** durch Transaminierung.^[113]

Erstaunlicherweise wurde bislang die ungesättigte Variante des links in Abbildung 2.30 zu sehenden NHPb nicht publiziert und ist damit das einzige der zehn ARDUENGO-homologen NHT, welches noch fehlt. B. WRACKMEYER konnte 1986 die N,Si-heterocyclischen Plumbylene ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{tert-Octyl}$) sowie das entsprechende Stannylen (vgl. dazu Abbildung 2.25) isolieren und charakterisieren; das *t*Bu-substituierte NHPb zeigt eine chemische Verschiebung im ^{207}Pb -NMR-Spektrum von +4900 ppm (siehe mittig links in Abbildung 2.30).^[138,151]

Darüber hinaus sind verschiedene Benzol- bzw. Pyridin-anellierte NHPb bekannt. Obwohl die Synthese von **L17** bereits 2000 von LAPPERT *et al.* knapp beschrieben wurde,^[131] geht eine eindeutige Charakterisierung von **L17** sowie analoger NHPb mit anderen Substituenten (R = Me, Et, *i*Bu) auf HAHN *et al.* im Jahr 2008 zurück. Die Verbindungen liegen im Kristall als Dimere vor, wobei es zu Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Aromaten und dem vakanten p-Orbital des Blei-Atoms kommt.^[157] An dieser Stelle sei noch auf Palladium- bzw. Platin-Komplexe dieses Typs von NHPb hingewiesen.^[158] Kürzlich wurde zusammen mit den homologen Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen das Pyridin-anellierte NHPb **L18** von ZABULA *et al.* durch Transaminierung dargestellt. Jeweils vier dieser N-heterocyclischen Tetrylene liegen im Kristall als Oligomer vor, wobei es zu Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridin-Stickstoff-Atoms und dem vakanten p-Orbital des Tetrylens kommt.^[113]

Zusammen mit **L5** publizierten HAHN & RUSSELL 2008 ein gesättigtes NHPb (**L19**) mit sechsgliedrigem Ring (siehe folgende Abbildung 2.31).^[9]

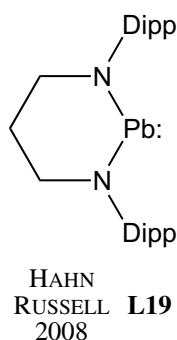


Abbildung 2.31: HAHN & RUSSELL konnten die Ringgröße stabiler NHPb auf sechs erweitern und publizierten dieses Derivat (**L19**) im Jahr 2008.^[9]

Im Kristall liegt diese Verbindung als lose gebundenes Dimer vor; die Autoren beschreiben eine schwache Wechselwirkung zwischen dem π -System der Dipp-Substituenten und dem unbesetzten p-Orbital des Blei-Atoms.^[9]

2.6.1.2 Weitere Plumbylene

E. O. FISCHER und H. GRUBERT beschäftigten sich mit der Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-blei(II) (oder Plumbocen; Cp_2Pb); es gelang ihnen 1956, diese Verbindung zu synthetisieren.^[159] Im Festkörper liegt Plumbocen in polymeren Kettenstrukturen vor, wohingegen in polaren Solventia wie THF oder Diethylether Dissoziation zu η^5 -Cyclopentadienylblei(II)-Kationen und Cyclopentadienid-Anionen eintritt.^[160] JUTZI & NÖTH konnten das decamethylierte Analogon in monomerer Form generieren, welches rechts in Abbildung 2.32 zu sehen ist.^[160b] Abschließend soll das in Abbildung 2.32 gezeigte acyclische Diaminoplumbylen, das Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II), von LAPPERT *et al.* nicht vergessen werden,^[26,121a,153] da es als wirkungsvolles Transaminierungsreagenz für die Synthese von N-heterocyclischen Plumbylenen verwendet wird (siehe dazu auch folgendes Kapitel 2.6.2).

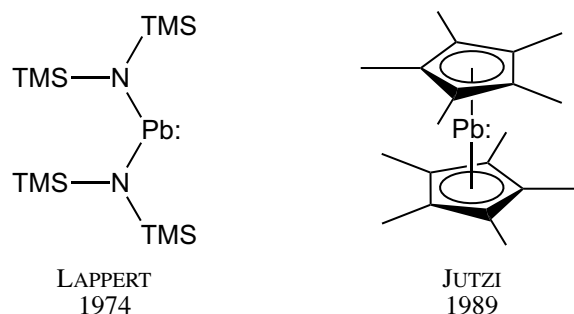


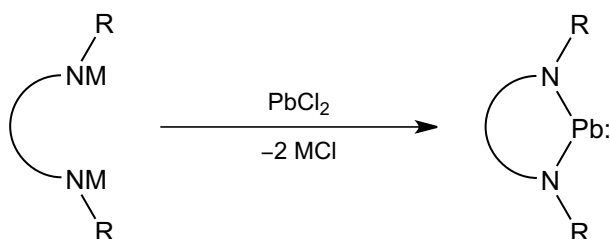
Abbildung 2.32: Links abgebildet ist LAPPERTs acyclisches Diaminoplumbylen $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$.^[26,121a,153] JUTZI gelang die Darstellung des Decamethylplumbocens, welches im Gegensatz zum unmethylierten Analogon auch im Festkörper monomer vorliegt (rechts).^[160b]

2.6.2 Möglichkeiten zur Darstellung von Plumbylenen

Der Kenntnisstand dieser Arbeit mit einem Kapitel über die Darstellungsmöglichkeiten von N-heterocyclischen Plumbylenen abgeschlossen. Die im vorherigen Kapitel 2.6.1 vorgestellten Plumbylene werden – wie auch ihre leichteren Homologen – entweder durch Salzmetathese oder Transaminierung hergestellt, wobei sich letzterer Syntheseweg häufig als der bessere herausgestellt hat. In den folgenden beiden Kapiteln 2.6.2.1 und 2.6.2.2 werden beide Synthesewege der Vollständigkeit halber aufgeführt.

2.6.2.1 Salzmetathese

Wie Schema 2.19 allgemein zeigt, werden einige der im vorherigen Kapitel vorgestellten NHPb durch Salzmetathese aus diamidischen Spezies und PbCl_2 hergestellt.^[24,124]

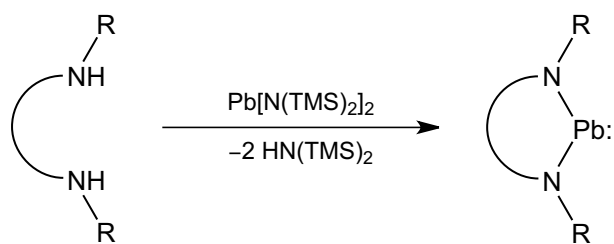


Schema 2.19: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Plumbylen. Durch Salzmetathese entsteht aus den diamidischen Spezies ($M = \text{z. B. Li oder K}$) und Blei(II)-chlorid direkt das NHPb.

Die diamidischen Derivate werden durch Metallierung der N,N' -disubstituierten Diamine mit geeigneten Reagenzien, wie zum Beispiel n -Butyllithium oder Kaliumhydrid gewonnen und können entweder *in situ* generiert oder vorher isoliert und unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Durch Trocknen der Rohsubstanz *in vacuo* und anschließender Extraktion lässt sich das N-heterocyclische Plumbylen von anfallenden anorganischen Salzen trennen.

2.6.2.2 Transaminierung

Durch Reaktion von LAPPERTs Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II)^[26,121a] und einem Diamin mit gewünschtem Rückgrat und N -Substituenten R kann das N-heterocyclische Plumbylen durch Transaminierung gewonnen werden (siehe Schema 2.20).^[24,124]

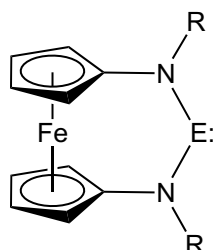


Schema 2.20: Allgemeiner Syntheseweg zum N-heterocyclischen Plumbylen. Durch Transaminierung entsteht aus einem Diamin und $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ direkt das NHPb.

Die Aufarbeitung entspricht denen der NHGe bzw. NHSn, die auf analogem Weg synthetisiert werden: Das verwendete Lösemittel und das bei der Reaktion entstehende HMDS können durch gründliches Trocknen *in vacuo* entfernt werden und man erhält direkt das N-heterocyclische Plumbylen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Dissertation bestand in der Darstellung verschiedener Substanzen, die die Palette an Ferrocen-basierten NHC um schwere Homologe erweitern (siehe Abbildung 3.1).



E = C, Si, Ge, Sn, Pb

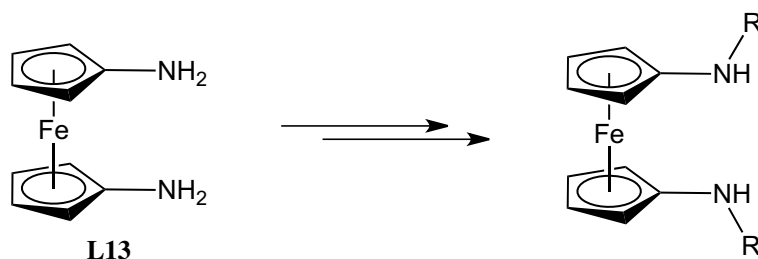
Abbildung 3.1: Das Ziel dieses Dissertationsprojekts sind schwere Homologe zu SIEMELINGs NHC wie **L6** (E = C, R = Np; oder R = ²Ad):^[12] Ferrocen-basierte N-heterocyclische Silylene (E = Si), Germylene (E = Ge), Stannylene (E = Sn) und Plumbylene (E = Pb). Denkbar sind verschiedene Substituenten R, die sich in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden (z. B. R = Neopentyl, Trimethylsilyl etc.).

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die auf dem Weg zu den gesuchten Verbindungen erhalten wurden, vorgestellt und anschließend diskutiert. Die einzelnen Kapitel sind der Reihe nach schlicht mit den Namen der Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei benannt (Kapitel 3.2 – 3.5), wobei sie alle Ergebnisse, die im Zusammenhang mit der Synthese z. B. des Silylens („Silicium“; Kapitel 3.2) erzielt wurden, beinhalten. Da sich die Verbindungen – neben den Elementen der vierten Hauptgruppe – in den *N,N'*-Substituenten R unterscheiden, werden zunächst Überlegungen dazu vorgestellt (folgendes Kapitel 3.1). Nicht weniger wichtig sind die Ergebnisse, welche rund um die Synthese der unterschiedlich substituierten Ausgangsverbindungen, der *N,N'*-disubstituierten 1,1'-Diaminoferrrocen-Derivate, erhalten wurden; da sie allerdings im Rahmen dieser Arbeit das Mittel zum Zweck waren, werden die Ergebnisse hinten an gestellt (Kapitel 3.5).

3.1 Auswahl verschiedener Substituenten

Entscheidend für eine erfolgreiche Synthese und Isolierung eines stabilen NHC (bzw. eines schweren Homologen) im Singulett-Zustand sind einerseits das Rückgrat und andererseits die Substituenten, die an den beiden flankierenden N-Atomen gebunden sind. Diese haben einen direkten Einfluss auf die elektronische Umgebung des zweiwertigen Zentrums.^[11f,11g] So haben beispielsweise σ -elektronenziehende Substituenten einen direkten Einfluss auf das HOMO der Verbindung, sodass dieses in der Regel energetisch abgesenkt wird, was zu einer Stabilisierung beiträgt; im Gegensatz dazu haben π -elektronenschiebende Substituenten einen Einfluss auf das LUMO der Verbindung: Eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit dem unbesetzten Orbital des Tetrylens führt zu einer energetischen Anhe-

bung des LUMO; auch das trägt zur Stabilisierung bei.^[11f,11g] So lassen sich durch unterschiedliche Substituenten die elektronischen Eigenschaften besonders einfach einstellen. Einen weiteren Beitrag können sperrige Substituenten leisten, da sie das hochreaktive Zentrum sterisch abschirmen können. Glücklicherweise lassen sich die *N,N'*-Substituenten an 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) besonders einfach variieren. Aktuell ist eine breite Palette an entsprechenden Derivaten literaturbekannt, die allesamt ausgehend von der Schlüsselverbindung 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**)^[152,161] dargestellt werden (siehe Schema 3.1).



Schema 3.1: Ausgehend vom literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**)^[152,161] können verschiedene *N,N'*-substituierte Derivate dargestellt werden.

Im Folgenden sollen der Übersicht halber die gängigsten literaturbekanntesten *N*-Substituenten des 1,1'-Diaminoferrrocens abgebildet und anschließend eine begründete Auswahl verschiedener Substituenten getroffen werden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese für *N*-heterocyclische Tetrylene auf Basis des 1,1'-Diaminoferrrocens herangezogen wurden. Es lassen sich drei Klassen von Substituenten finden, nämlich Aryl-,^[162] Alkyl-^[12,37,161,163] und Silyl-Substituenten^[164] (siehe Abbildung 3.3 bis Abbildung 3.4).

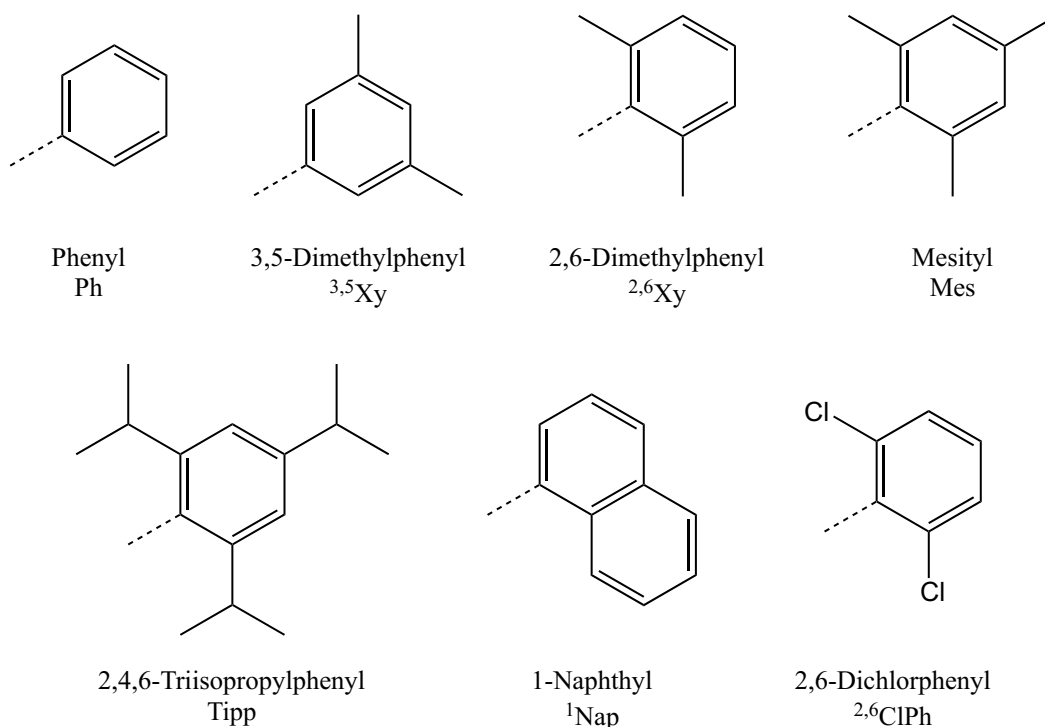


Abbildung 3.2: Literaturbekannte *N,N'*-Diaryl-substituierte 1,1'-Diaminoferrrocen-Derivate. Gezeigt sind nur die Substituenten R mit Namen und Abkürzung. Entnommen aus Literatur.^[162]

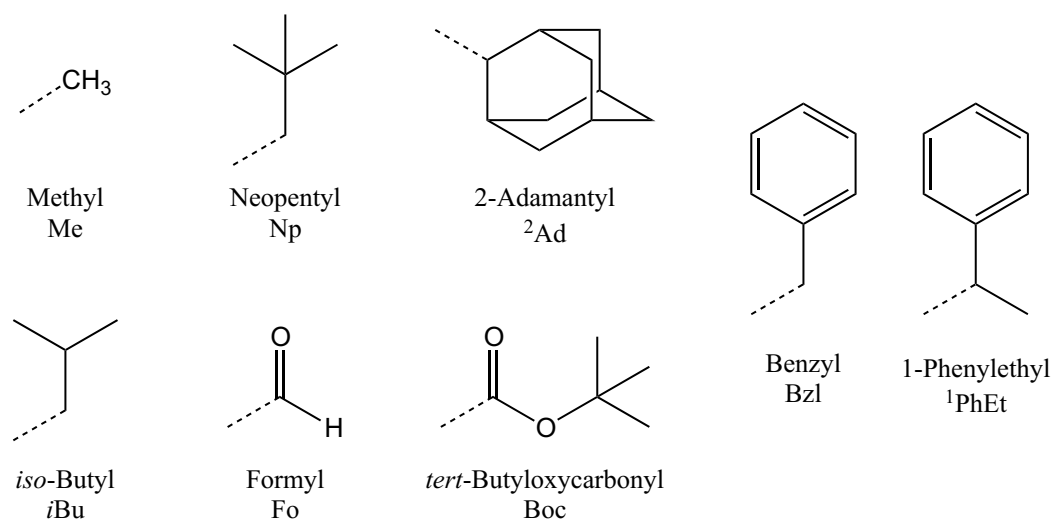


Abbildung 3.3: Literaturbekannte N,N' -Dialkyl-substituierte 1,1'-Diaminoferrocen-Derivate. Gezeigt sind nur die Substituenten R mit Namen und Abkürzung. Entnommen aus Literatur.^[12,37,161,163]

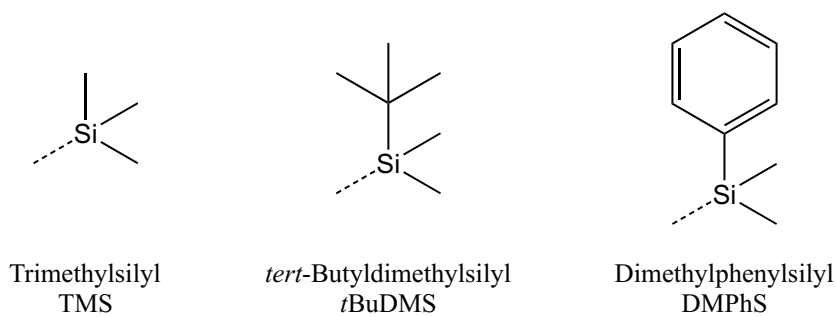
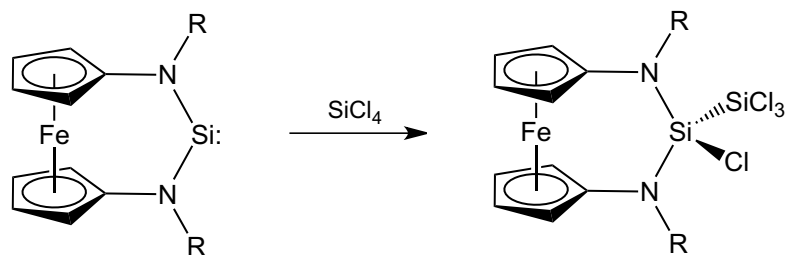


Abbildung 3.4: Literaturbekannte N,N' -Disilyl-substituierte 1,1'-Diaminoferrocen-Derivate. Gezeigt sind nur die Substituenten R mit Namen und Abkürzung. Entnommen aus Literatur.^[164]

Während SIEMELING *et al.* die Ferrocen-basierten NHC mit den Substituenten Neopentyl (**L6**) sowie 2-Adamantyl isolieren konnten,^[12] scheiterten BIELAWSKI *et al.* an analogen NHC mit den Substituenten Methyl, *iso*-Butyl und Phenyl.^[37] Aus diesem Grund wurde zunächst Neopentyl^[12a] als geeigneter Alkyl-Substituent für die Isolierung eines stabilen Tetrylens gewählt.

Zusätzlich zu diesen Überlegungen wurden theoretische Rechnungen von TIMO PORSCH aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. C. HOLTHAUSEN (Computational Chemistry, JOHANN WOLFGANG GOETHE-Universität Frankfurt am Main) durchgeführt, um vor allem für ein Ferrocen-basiertes NHSi geeignete Substituenten auszuwählen. Als Grundlage wurde die Barriere der Reaktion des Ferrocen-basierten NHSi und zum Vergleich die identische Reaktion des WEST-Silylens (**L2**) mit Tetrachlorsilan (SiCl_4) berechnet [B3LYP(V)-D/SVP (G09 D.01)] (siehe Schema 3.2); diese Methode hat sich bereits für die Insertion von Silylenen in die Si-Cl-Bindung bewährt.^[165] Tabelle 3.1 zeigt anschließend die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen, nämlich die Aktivierungsenergie dieser Reaktion in Abhängigkeit der Substituenten R (siehe Tabelle 3.1).



Schema 3.2: Grundlage der theoretischen Rechnungen: Reaktion des Silylens (mit unterschiedlichen Substituenten R) mit Tetrachlorsilan.

Tabelle 3.1: Barriere der Reaktion von Ferrocen-basierten NHSi in Abhängigkeit vom Substituenten R und der entsprechenden Reaktion des WEST-Silylens (**L2**) [B3LYP(V)-D/SVP (G09 D.01)].

R	–Np	–Me	–Ph	–TMS	–CCl ₃	L2
Barriere [kcal/mol]	14.2	17.4	18.4	20.1	21.5	24.3

Die Barriere der Reaktion des stabilen WEST-Silylens (**L2**) mit SiCl₄ beträgt 24.3 kcal/mol und ist damit ~10 kcal/mol höher als die entsprechende des Ferrocen-basierten Silylens mit Neopentyl-Substituenten; je höher die Barriere, desto stabiler sollte das Silylen sein. Deutlich wird außerdem, dass das Silylen mit Phenyl-Substituenten nur unwesentlich stabiler als das Methyl-substituierte Derivat sein sollte. Erstaunlicherweise entpuppte sich der TMS-Substituent im Vergleich zu den berechneten Alkyl-Substituenten als vorteilhafter; dies ist der Grund, weshalb – neben Neopentyl – Trimethylsilyl als weiterer Substituent für die Isolierung stabiler Tetrylene herangezogen wurde. Noch besser wäre laut den durchgeführten Rechnungen Trichlormethyl (–CCl₃); auf Grund der hohen Reaktivität der Silylene gegenüber C–Cl-Bindungen (siehe auch Kapitel 2.3.4) und synthetischer Hürden wurde dieses Ziel nicht in Angriff genommen. Da offensichtlich elektronenziehende Substituenten für die Isolierung eines Ferrocen-basierten Silylens erfolgreich sein sollten, wurde als dritter Kandidat 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl (XyF₆) gewählt. Dieser Substituent konnte erstmals an 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) gebunden werden und erweitert damit die verschiedenen *N,N'*-substituierten 1,1'-Diaminoferrocene (siehe dazu auch Kapitel 3.6.2).

Ebenfalls berechnet – aber nicht Gegenstand dieser Arbeit – wurde eine Variation der Substituenten des 1,1'-Diaminoferrocen-Rückgrates. Auch hierbei zeigte sich, dass elektronenziehende Substituenten (–Cl, –CCl₃) gegenüber elektronenschiebenden (–Me, –*t*Bu) von Vorteil sind. Gerade die Variation des Rückgrates stellt eine besondere Herausforderung dar und ist synthetisch nicht einfach zu realisieren;^[15d] dies würde den Rahmen dieser Arbeit sowohl zeitlich als auch thematisch sprengen.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass es auch einige literaturbekannte Vertreter *N,N'*-substituierter 1,1'-Diaminoferrocene gibt, welche mit verschiedenen Substituenten ausgestattet sind. Zu nennen sind vor allem Vertreter von SIEMELING *et al.* (²Ad/Np, Np/Ph, 9-Anthracenylmethyl/Np)^[38] und DIACONESCU *et al.* (*t*BuDMS/^{3,5}Xy).^[162a]

3.2 Silicium

Das Hauptaugenmerk dieser Dissertation liegt auf den Verbindungen des zweiwertigen und zweibindigen Siliciums, welche sich Silylene nennen. Aus diesem Grund ist das erste Kapitel auch insgesamt das umfangreichste. Es beschäftigt sich mit unterschiedlichen Versuchen, stabile oder persistente Si^{II} -Spezies zu generieren bzw. abzufangen; die folgenden Kapitel beschreiben sowohl erfolgreiche Umsetzungen als auch Experimente mit ungewissem Ausgang. In zwei Kapiteln werden zunächst Umsetzungen zu den „klassischen“ Routen, N-heterocyclische Silylene zu generieren, beschrieben (siehe Kapitel 3.2.1 & 3.2.2; vgl. dazu auch Kapitel 2.3.3). Anschließend folgt ein Kapitel mit einer neuen Methode, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde (siehe Kapitel 3.2.3). Abschließend folgen zwei Kapitel mit weiteren Ergebnissen, die im Zusammenhang mit dem Themengebiet der Silylene erzielt wurden (siehe Kapitel 3.2.5 & 3.2.6). Der Abschnitt „Silicium“ endet mit einem kurzen Fazit (siehe Kapitel 3.2.6).

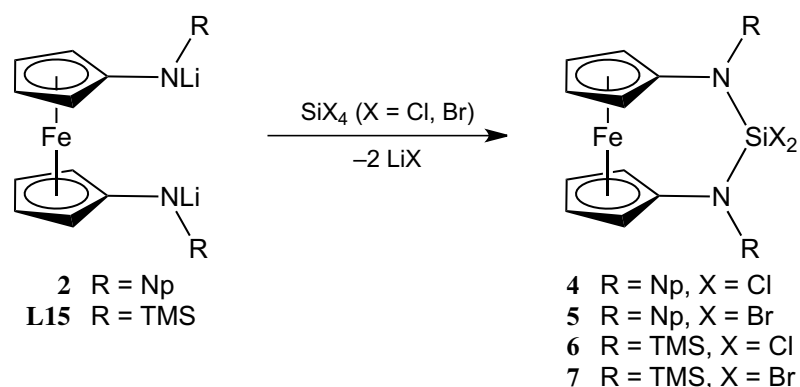
3.2.1 „Klassische“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Reduktion)

In diesem Kapitel werden die Synthesen bzw. Versuche zur Synthese der Vorstufen Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene beschrieben; es folgen die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen der anschließenden Reduktionen dieser Vorstufen zum Silylen hin. Außerdem werden zusätzliche Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen dieser Experimente erhalten wurden.

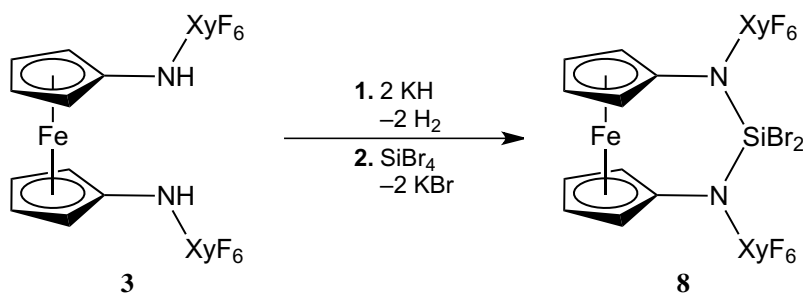
3.2.1.1 Vorstufen Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene

Wie bereits in Kapitel 2.3.3.1 beschrieben, werden standardmäßig zunächst Silicium(IV)-Vorstufen synthetisiert, welche anschließend zum Silylen reduziert werden müssen. Die Vorstufen können recht einfach durch Salzmetathese aus diamidischen Systemen und der äquivalenten Menge an Tetrahalogenilan (SiX_4 , X = z. B. Cl, Br) gewonnen werden; dies wurde im Rahmen dieser Arbeit mit den Neopentyl- und Trimethylsilyl-substituierten, Ferrocen-basierten Systemen durchgeführt. Literaturbekannt sind das TMS-substituierte Diamin $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) und dessen dilithiierte Spezies $\text{Fc}(\text{NLiTMS})_2$ (**L15**)^[164c] sowie das Neopentyl-substituierte Diamin $\text{Fc}(\text{NHNP})_2$ (**L20**).^[12a] Nicht literaturbekannt ist die entsprechende dilithiierte Verbindung $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ (**2**), welche allerdings einfach durch Umsetzung von **L20** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi in *n*-Hexan bei Raumtemperatur in 90%iger Ausbeute gewonnen werden konnte. **2** lässt sich unter inerten Bedingungen lagern. Die genaue Synthesevorschrift ist in Kapitel 5.3.6 zu finden. Außerdem wurde auf Grund seiner elektronischen Eigenschaften ein weiterer Substituent erfolgreich an 1,1'-Diaminoferrocen gebunden, nämlich 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl (XyF_6 ; siehe dazu auch Kapitel 3.1). Auf die Synthese und Eigenschaften von $\text{Fc}(\text{NHXyF}_6)_2$ (**3**) wird am Ende des Ergebnisteils in Kapitel 3.6.2 genauer eingegangen.

Bei literaturbekannten Silylenen fällt auf, dass manche aus Vorstufen des Typs R_2SiCl_2 ^[6,60] und manche aus den Brom-Derivaten R_2SiBr_2 ^[65,75] gewonnen werden. Aus diesem Grund wurden sowohl für das Np- als auch für das TMS-substituierte Derivat beide Varianten dargestellt. Folgende Reaktionsschemata zeigen die durchgeführten Umsetzungen zu den erhaltenen Vorstufen **4** – **8**.



Schema 3.3: Synthese der vier Vorstufen Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene **4**, **5**, **6** und **7** durch Umsetzung der entsprechenden Diamid-Spezies **2** bzw. **L15** mit SiX_4 (X = Cl, Br).



Schema 3.4: Synthese der Silylen-Vorstufe **8** ausgehend von **3**. Als Deprotonierungsreagenz funktionierte nur superaktives Kaliumhydrid,^[166] alle anderen Reagenzien, wie zum Beispiel *n*BuLi, waren erfolglos.

Die Silylen-Vorstufen **4** – **8** sind allesamt Feststoffe, welche in guten bis sehr guten Ausbeuten (60 – 90 %) erhalten werden; unter inerten Bedingungen sind sie unbegrenzt lagerbar. Die Synthesevorschriften sind in den Kapiteln 5.4.1, 5.4.2 und 5.4.5 bis 5.4.7 zu finden. Das 3,5-Bis(trifluormethyl)-phenyl-Derivat **3** lässt sich im Gegensatz zu den beiden 1,1'-Diaminoferrocen-Derivaten mit Neopentyl- und Trimethylsilyl-Resten (**2** & **L15**) nicht einfach mit *n*BuLi zum entsprechenden Amid umsetzen; es ist inert gegenüber *n*BuLi. Als einzig mögliches Deprotonierungsreagenz erwies sich letztlich superaktives Kaliumhydrid;^[166] die Kristallstruktur von **3** zeigt eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen dem N–H-Proton und einem der Fluor-Atome der CF_3 -Gruppen. Dies könnte der Grund sein, weshalb die N–H-Protonen von **3** nicht einfach mit *n*BuLi abstrahiert werden können, sondern reaktivere Reagenzien – wie eben das superaktive Kaliumhydrid – genutzt werden müssen (siehe dazu auch Kapitel 3.6.2 auf S. 125).

Alle fünf Silylen-Vorstufen sind hoch empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, wobei sie sofort zu den entsprechenden Aminen **3**, **L14** und **L20** hydrolysieren. Von allen fünf Verbindungen konnten für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die Ergebnisse sind in den folgenden drei Abbildungen dargestellt. Alle Mess- und Atomlageparameter der RÖNTGENkristallstrukturanalysen dieser Arbeit sind Kapitel 8.1 zu entnehmen. Sofern nicht anders angegeben, stellen alle abgebildeten RÖNTGENkristallstrukturen die Schwingungsellipsoide der Atome mit 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Der Übersicht halber wurden die C–H-Wasserstoffatome nicht gezeigt; alle gezeigten Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet.

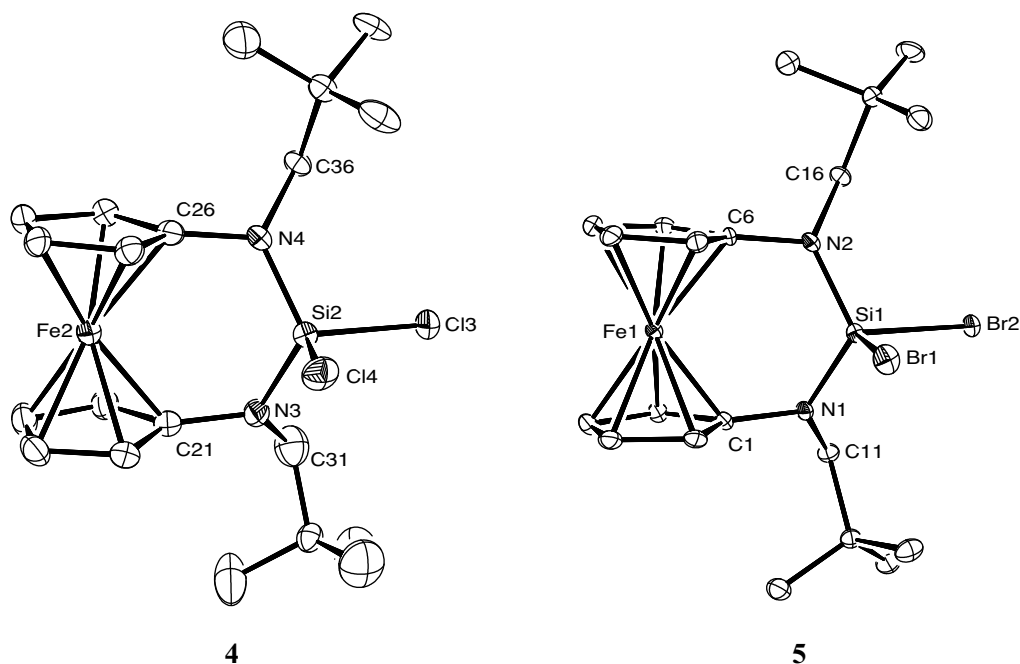


Abbildung 3.5: Molekülstrukturen der Neopentyl-substituierten Silylen-Vorstufen **4** und **5** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**: N3–C21 1.439(9), N3–C31 1.57(1), N3–Si2 1.710(5), N4–C26 1.434(8), N4–C36 1.489(8), N4–Si2 1.694(5), Si2–Cl3 2.066(2), Si2–Cl4 2.074(3), N3–Si2–N4 116.7(3), Cl3–Si2–Cl4 104.1(1). Winkelsummen [°] von **4**: N3 356, N4 359. Dargestellt ist nur eines der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **5**: N1–C1 1.429(5), N1–C11 1.486(5), N1–Si1 1.704(3), N2–C6 1.429(5), N2–C16 1.523(7), N2–Si1 1.704(4), Si1–Br1 2.241(1), Si1–Br2 2.219(1), N1–Si1–N2 116.8(2), Br1–Si1–Br2 103.29(5). Winkelsummen [°] von **5**: N3 358, N2 357. Dargestellt ist nur eines der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind. Die obere Np-Gruppe ist fehlgeordnet, weswegen nur eine der beiden fehlgeordneten Positionen abgebildet ist.

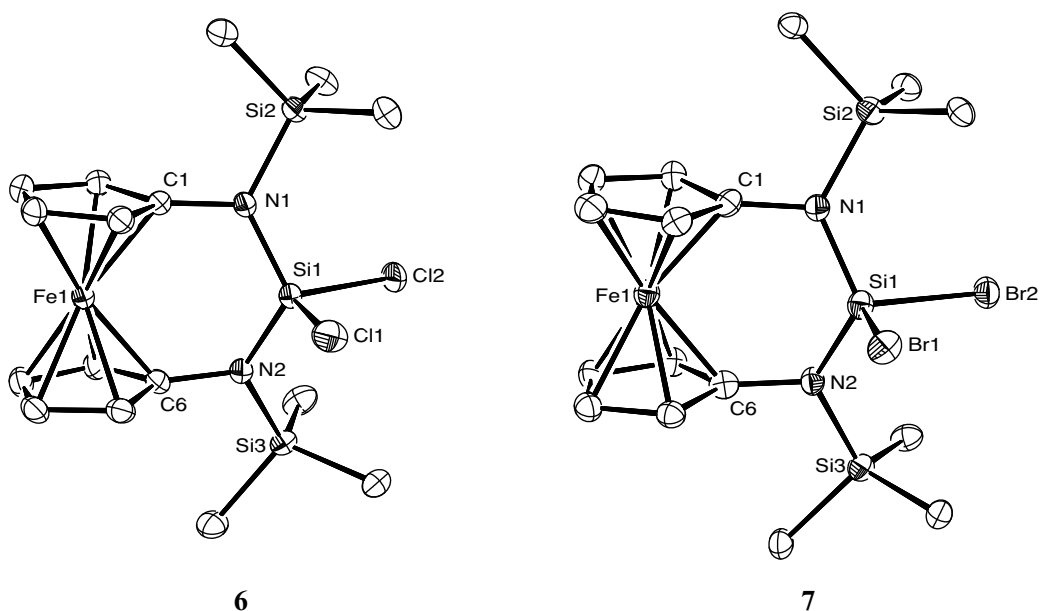


Abbildung 3.6: Molekülstrukturen der TMS-substituierten Silylen-Vorstufen **6** und **7** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6**: N1–C1 1.438(3), N1–Si1 1.696(2), N1–Si2 1.772(2), N2–C6 1.434(3), N2–Si1 1.696(2), N2–Si3 1.772(1), Si1–Cl1 2.0620(9), Si1–Cl2 2.0484(9), N1–Si1–N2 119.09(9), Cl1–Si1–Cl2 104.12(4). Winkelsummen [°] von **6**: N1 359, N2 360. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7**: N1–C1 1.428(8), N1–Si1 1.707(6), N1–Si2 1.772(6), N2–C6 1.439(8), N2–Si1 1.699(4), N2–Si3 1.789(4), Si1–Br1 2.242(2), Si1–Br2 2.219(2), N1–Si1–N2 119.1(2), Br1–Si1–Br2 103.94(7). Winkelsummen [°] von **7**: N1/N2 359.

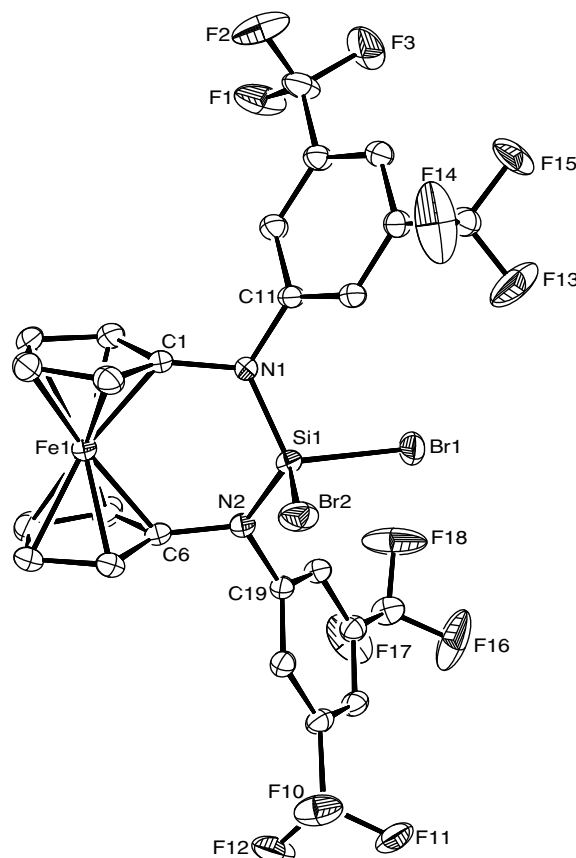
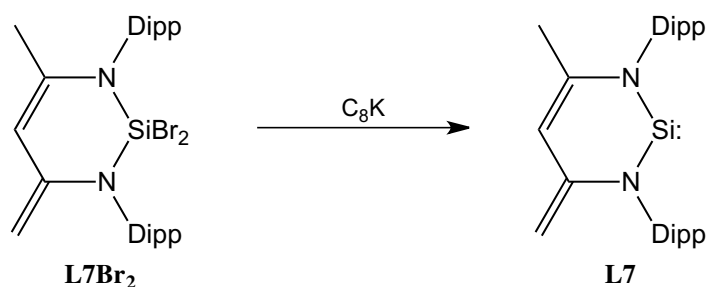


Abbildung 3.7: Molekülstruktur der XyF_6 -substituierten Silylen-Vorstufe **8** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.429(6), N1–C11 1.438(6), N1–Si1 1.708(4), N2–C6 1.435(6), N2–C19 1.439(6), N2–Si1 1.697(4), Si1–Br1 2.192(2), Si1–Br2 2.228(1), N1–Si1–N2 114.4(2), Br1–Si1–Br2 105.76(6). Winkelsummen [°]: N1 358, N2 357. Die CF_3 -Gruppen sind fehlgeordnet, weswegen nur eine der beiden fehlgeordneten Positionen abgebildet ist.

Tabelle 3.2 auf S. 51 fasst die wichtigsten Ergebnisse der RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSEN von den fünf erhaltenen Silylen-Vorstufen zusammen. Darüber hinaus werden zum Vergleich die entsprechenden Daten der Vorstufe L7Br_2 des sechsgliedrigen DRIEB-Silylens **L7** angegeben (siehe Schema 3.5).



Schema 3.5: Synthese des DRIEB-Silylens (**L7**) ausgehend von dessen Silicium(IV)-Vorstufe L7Br_2 durch Umsetzung mit Kaliumgraphit. Nach Literatur.^[65]

Vergleicht man die fünf Silylen-Vorstufen **4** – **8** untereinander, so fällt auf, dass diese sich strukturell sehr ähnlich sind. Die N–Si-Bindungslängen unterscheiden sich nicht signifikant und liegen alle etwa bei 1.70 Å. Diese Bindungslängen entsprechen damit denjenigen von L7Br_2 , der Vorstufe des DRIEB-Silylens **L7**. Die Winkelsummen der flankierenden Stickstoffatome verdeutlichen deren nahezu perfekte Planarität (356 – 360°), damit unterscheiden sich die Vorstufen nicht von **L7**.

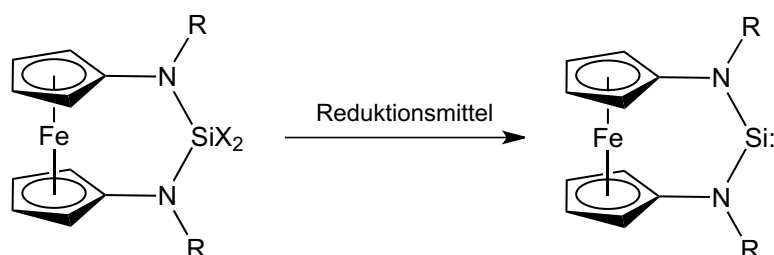
Tabelle 3.2: Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalysen von **4 – 8** und **L7Br₂**^[65] und Angabe der chemischen Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum (Solvens jeweils C₆D₆); jeweils im Bezug auf das zentrale Silicium-Atom R₂SiX₂.

Verbindung	4	5	6	7	8	L7Br₂ ^[65]
$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	-41.4	-50.4	-36.8	-53.5	-57.3	-57.7
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	8	4	4	4	8	4
R ₁ [%]	6.53	4.16	3.17	6.74	4.41	2.38
N–Si-Bindungslängen [Å]	1.710(5) 1.694(5)	1.704(3) 1.704(4)	1.696(2) 1.696(2)	1.707(6) 1.699(4)	1.708(4) 1.697(4)	1.704(2) 1.711(1)
N–Si–N-Bindungswinkel [°]	116.7(3)	116.8(2)	119.09(9)	119.1(2)	114.4(2)	107.53(6)
N-Winkelsummen [°]	356 359	357 358	359 360	359 359	357 358	359 360

Bemerkenswert sind die N–Si–N-Bindungswinkel der fünf Silylen-Vorstufen **4 – 8**, denn diese liegen im Bereich von ~114 bis ~119°. Die gefundenen Winkel unterscheiden sich maßgeblich von dem entsprechenden Winkel der Silylen-Vorstufe **L7Br₂**, denn hierfür wurde ein signifikant kleinerer Bindungswinkel von ~107.5° bestimmt. Dies ist wohl letztlich dem Ferrocen-Rückgrat geschuldet, welches eine entsprechende Geometrie vorgibt (N···N-Abstand). Anzumerken ist außerdem, dass die N–Si–N-Bindungswinkel nicht vom gebundenen Halogen abhängig sind, denn diese unterscheiden sich bei **4 & 5** (~117°) bzw. bei **6 & 7** (~119°) nicht signifikant. Eine Abhängigkeit des N–Si–N-Bindungswinkels vom gebundenen *N*-Substituenten [XyF₆ < Np < TMS] ist jedoch festzustellen: Dies könnte auf einen steigenden sterischen Anspruch der Substituenten [XyF₆ < Np < TMS] und/oder auf deren elektronische Eigenschaften [EN(sp²-C) > EN(sp³-C) > EN(Si)] zurückzuführen sein.

3.2.1.2 Versuche zur Reduktion der Vorstufen zum NHSi

Nach der erfolgreichen Synthese der fünf Silylen-Vorstufen **4 – 8** (siehe Kapitel 3.2.1.1) wurden sogleich systematische Versuche zur Reduktion durchgeführt, um das entsprechende Silylen zu generieren (siehe Schema 3.6).



Schema 3.6: Reduktion der Silylen-Vorstufen **4 – 8** zum entsprechenden Silylen (entweder R = Np, TMS; X = Cl, Br oder R = XyF₆; X = Br).

Zunächst wurden zur Reduktion Standard-Reagenzien wie Alkalimetalle (Natrium, Kalium, Natrium/Kalium-Legierung, Kaliumgraphit^[167]) eingesetzt; dies wurde bei unterschiedlichen Temperaturen

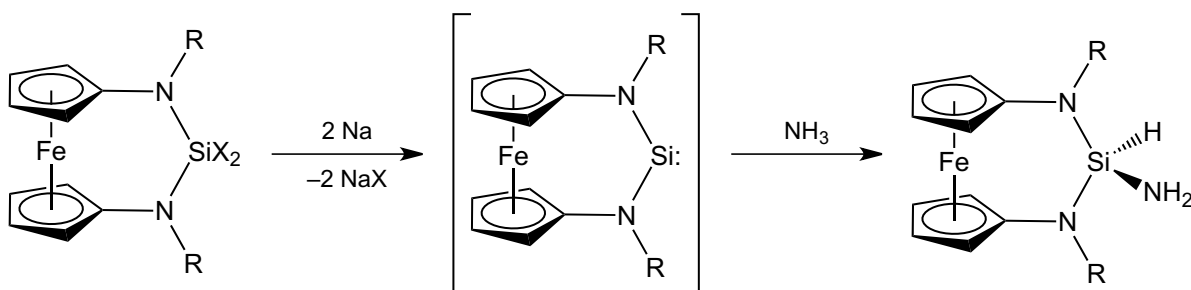
(z. B. Kalium in siedendem THF, Natrium/Kalium-Legierung bei Raumtemperatur oder Kaliumgraphit bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Beispielhaft soll an dieser Stelle ein Experiment geschildert werden, welches typischerweise durchgeführt wurde: 100 mg (0.22 mmol) $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiCl}_2$ (**4**) wurden in 5 mL THF gelöst und für 30 min auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Hierzu wurde langsam eine Suspension von 60 mg (0.44 mmol) Kaliumgraphit (C_8K)^[167] in 5 mL THF gegeben und für drei Stunden gerührt. Während dieser Zeit veränderte sich die Farbe des Kaliumgraphits nicht. Nun wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei einer Badtemperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde aus der bronzefarbenen Suspension (Kaliumgraphit) eine schwarze (Graphit) Suspension. Anschließend wurde von einem schwarzen Feststoff filtriert und die so erhaltene gelbe Lösung *in vacuo* getrocknet. Es wurden 89 mg eines dunkelgelben Feststoffs erhalten, der sich vollständig in Benzol- d_6 löste. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben den vier Signalen von **4** über 30 neue, teilweise breite Signale, welche nicht interpretierbar waren. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum konnten zwei Signale detektiert werden, nämlich das von **4** und ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von -70.0 ppm . Der Farbwechsel belegt zwar eine Reaktion des C_8K , letztlich entstehen jedoch keine definierten Reaktionsprodukte.

Der Einsatz von Alkalimetallen (Na, K, Li) und Na/K-Legierung als Reduktionsmittel bewirkte meist eine komplette Zerstörung der Ausgangsverbindung. Nur ein kleiner Teil der Ausgangsverbindung wurde durch die Reduktionsmittel C_8K , Lithium- und Kaliumnaphthalinid,^[168] Magnesium, sowie BOGDANOVIĆ-Magnesium (Magnesiumanthracenid)^[169] zersetzt; ein Teil des Edukts blieb jeweils nachweisbar. Außerdem konnte beobachtet werden, dass manche Reduktionsmittel nicht mit den eingesetzten Silylen-Vorstufen reagierten. Dieser Fall trat bei Samarium(II)-iodid,^[170] $\text{KSi}(\text{TMS})_3$ (Hypersilylkalium)^[171] und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (COLLMANS Reagenz) auf; letzteres wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis um Prof. Dr. R. PIETSCHNIG (Chemische Hybridmaterialien, Universität Kassel) zur Verfügung gestellt. In keinem der zahlreichen Reduktionsexperimente konnten konkrete Reaktionsprodukte isoliert werden; ebenfalls wurde nie ein für N-heterocyclische Silylene charakteristisches Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum detektiert.

Ursachen für das Scheitern dieser Experimente können vielfältig sein. Ist das Reduktionsmittel zu schwach, tritt keine Reaktion ein. Bei einem passenden Reduktionsmittel könnte ein Silylen entstanden sein. Da kein Silylen identifiziert werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass ein eventuell entstandenes Silylen entweder undefiniert zerfällt oder mit anderen Substanzen (unumgesetzte Silylen-Vorstufen oder Reduktionsmittel etc.) in Lösung reagiert. Bei einem zu starken Reduktionsmittel könnte außerdem das Ferrocen-Rückgrat angegriffen werden und so das Eisen(II)-Zentrum (teilweise) reduziert werden. Es können auch verschiedene Szenarien in Kombination auftreten, was letztlich eine teilweise Umsetzung der Vorstufen mit dem kompletten Reduktionsmittel erklärt. Einfach zu beobachten ist das vor allem bei Umsetzungen mit den farbigen Kalium- bzw. Natriumnaphthaliniden, die beim Zutropfen zur gelösten Silylenvorstufe ihre Farbe verlieren, was ein Abreagieren dieser hoch reaktiven Verbindungen belegt. Letztlich bleibt unklar, welche konkreten Reaktionen auftraten. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde versucht, ein solches NHSi *in situ* abzufangen. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel 3.2.1.3 beschrieben.

3.2.1.3 Reduktion einer NHSi-Vorstufe in Anwesenheit eines Abfangreagenz

Im Zuge der Versuche, ein Silylen durch Reduktion zu erzeugen und zu isolieren, entstand der Plan, ein NHSi durch Reduktion zu generieren und *in situ* abzufangen. Wie bereits in Kapitel 2.3.4 auf S. 24 beschrieben wurde, können dazu verschiedene Abfangreagenzien herangezogen werden. Als möglicherweise geeignete Verbindungen wurden elementarer Schwefel, $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$,^[172] Ethanol, Dichlormethan, Chlortrimethylsilan, Tetrachlorsilan, COLLMANS Reagenz,^[173] 2,3-Dimethylbutadien und 1,4-Diphenylbutadien verwendet. In keinem Fall konnte ein Silylen-Abfangprodukt erhalten werden. Wie bereits im Kenntnisstand beschrieben wurde, sind N-heterocyclische Silylene darüber hinaus in der Lage, kleine Moleküle wie Ammoniak zu aktivieren (vgl. Kapitel 2.3.4). Dies legt den Schluss nahe, dass eine Reduktion einer der Silylen-Vorstufen **4**, **5**, **6**, **7** & **8** mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium zum entsprechenden Silylen nebst anschließendem Abfangen des Silylens mit Ammoniak möglich sein könnte (siehe Schema 3.7).



Schema 3.7: Geplante Umsetzung einer Silylen-Vorstufe mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium. Zunächst könnte durch Reduktion das entsprechende Silylen entstehen, welches möglicherweise anschließend mit Ammoniak zu einer Triamminosilan-Verbindung reagiert ($\text{R} = \text{Np}$, TMS ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br oder $\text{R} = \text{XyF}_6$; $\text{X} = \text{Br}$).

Zwei Äquivalente elementares Natrium wurden mit THF überschichtet und anschließend NH_3 einkondensiert. Das Natrium löste sich vollständig unter Ausbildung einer dunkelblauen Lösung. Hierzu wurde eine Lösung von $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiBr}_2$ (**5**) in THF getropft. Sofort konnte ein Farbwechsel von dunkelblau nach gelb beobachtet werden. Nach Extraktion mit *n*-Hexan konnte ein gelber Feststoff erhalten werden. Es handelte sich dabei allerdings nicht um das vermutete Produkt aus Schema 3.7; die mittels RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSE aufgeklärte Molekülstruktur des Produkts ist in Abbildung 3.8 auf der folgenden Seite zu sehen.

Bei dieser Reaktion ist letztlich ein Tetraamminosilan entstanden. Das Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass das Reduktionsmittel Natrium nicht mit **5** reagiert hat, sondern dass **5** direkt mit zwei Äquivalenten Ammoniak unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Bromwasserstoff zu **9** umgesetzt wurde. Das entstehende HBr reagiert vermutlich mit Natrium zu elementarem Wasserstoff und Natriumbromid. Das erklärt das Entfärben der Lösung und damit das Verschwinden des Natriumelektrids.

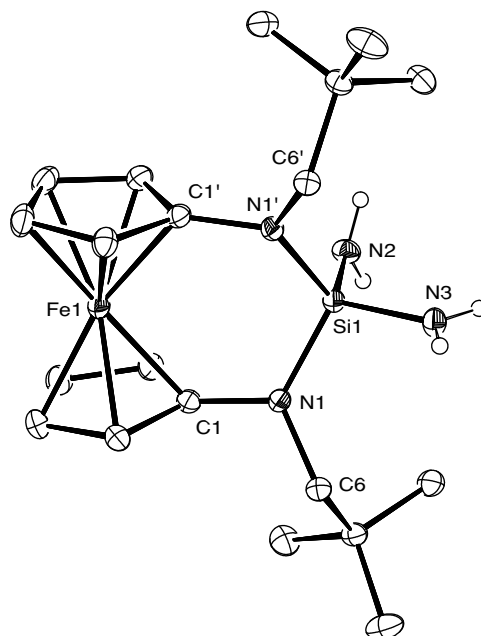
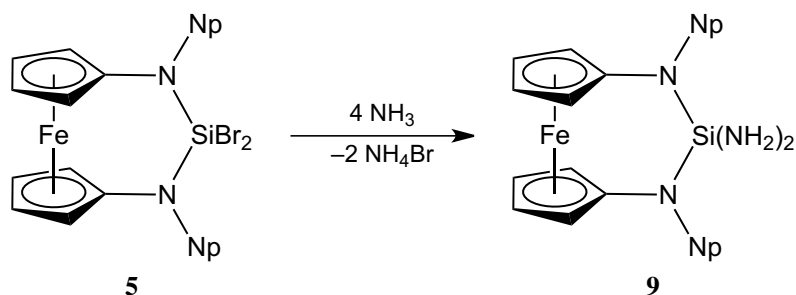


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von **9** im Kristall (30 % Ellipsoide; die N–H-Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.424(2), N1–C6 1.478(2), N1–Si1 1.737(1), N2–Si1 1.709(2), N3–Si1 1.702(2), N1–Si1–N1' 112.00(7), N2–Si1–N3 112.25(10). Winkelsummen [°]: N1 360, N2 352, N3 360. Die N–H-Wasserstoffatome wurden detektiert.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Reaktion bei gleichem Ausgang ohne Natrium wiederholt. Letztlich kann die Reaktion auch mit gasförmigem Ammoniak durchgeführt werden. Die genaue Synthesevorschrift ist in Kapitel 5.4.3 beschrieben. Folgendes Schema 3.8 stellt die Reaktion dar.



Schema 3.8: Reaktion von **5** mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak zum Tetraaminosilan **9**. Der entstehende Bromwasserstoff reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Ammoniumbromid.

Anzumerken ist, dass die beiden NH₂-Stickstoffatome N2 und N3 von **9** mit Winkelsummen 352 bzw. 360° nahezu planar sind (siehe Abbildung 3.8). Dies erscheint zunächst erstaunlich, beruht allerdings auf Hyperkonjugation. Mit diesem Begriff werden allgemein intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einem besetzten und einem benachbarten, unbesetzten Orbital bezeichnet.^[3(63 f.)] In diesem speziellen Fall kommt es zu einer Wechselwirkung des nichtbindenden Elektronenpaares der Stickstoffatome N2 und N3 mit antibindenden σ^* -Molekülorbitalen der Si–N-Bindungen zu N1/N1'. Da Elektronendichte in ein antibindendes Molekülorbital doniert wird, spricht man auch von *negativer* Hyperkonjugation (siehe Abbildung 3.9).^[18b(136 f.)] Als Folge wird die Umgebung der N-Atome N2 und N3 zunehmend planarer.

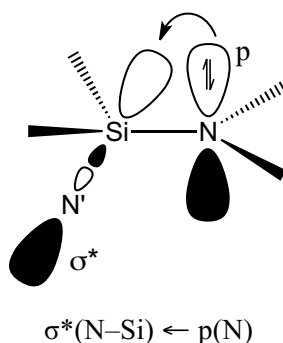


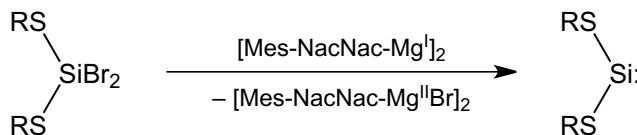
Abbildung 3.9: Konzept der negativen Hyperkonjugation. Das freie Elektronenpaar im p-Orbital des N-Atoms kann Elektronendichte in Richtung des antibindenden σ^* -Molekülorbitals der Si–N'-Bindung donieren. Als Folge wird die Umgebung des N-Atoms zunehmend planarer. Verändert nach Literatur.^[3(63 f.),18b(136 f.)]

Die negative Hyperkonjugation macht sich auch in den N1–Si1/N1'–Si1-Bindungslängen bemerkbar: Diese sind bei **9** (~1.74 Å) signifikant länger als bei dessen Ausgangsverbindung **5** (~1.70 Å; siehe Tabelle 3.2 auf S. 51). Eine *positive* Hyperkonjugation, also eine Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare von Stickstoffatomen mit einem 3d-Orbital des Siliciums, ist auf Grund der ungünstigen energetischen Lage der 3d-Orbitale des Siliciums unwahrscheinlich.^[18b(136 f.)]

Abschließend ist zu sagen, dass diese Methode, Ferrocen-basierte NHSi zu synthetisieren, offensichtlich ungeeignet ist. H. W. ROESKY *et al.* publizierten ähnliche Tetraaminosilane, die beispielsweise zu Titankomplexen umgesetzt worden sind.^[174] Weitere Umsetzungen waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

3.2.1.4 Erste Hinweise auf ein Ferrocen-basiertes Silylen

Nach vielen erfolglosen Reduktionsversuchen der Silylen-Vorstufen **4**, **5**, **6**, **7** & **8** (vgl. dazu auch die beiden vorherigen Kapitel 3.2.1.2 & 3.2.1.3) mit den üblichen Reduktionsmitteln (vgl. Kapitel 2.3.3.1), wurden ungewöhnlichere Reagenzien, welche zunächst eine längere Synthese erforderten, attraktiv. Den Anstoß dazu gab eine Veröffentlichung von H. M. TUONONEN und P. P. POWER, die ein acyclisches Silylen des Typs R–S–Si^{II}–S–R mit Hilfe einer Magnesium(I)-Verbindung auf Basis des β -Diketiminato-Liganden (Nacnac), auf welche später genauer eingegangen wird, generierten (siehe Schema 3.9).^[75]



Schema 3.9: Synthese eines acyclischen Silylens durch Umsetzung einer Si^{IV}-Vorstufe mit dem Reduktionsmittel [Mes-NacNac-Mg^I]₂; das bei der Reaktion entstehende [Mes-NacNac-Mg^{II}Br]₂^[175] ist im verwendeten Solvens (Toluol) unlöslich und kann durch Filtration vom Silylen getrennt werden (R = 2,6-Bismesitylphenyl). Verändert nach Literatur.^[75]

Bei dem verwendeten Reduktionsmittel handelt es sich um die von C. JONES 2007 publizierte Verbindung, die ein Dimer aus zwei Mg^I-Komplexen ist (siehe Abbildung 3.10).^[176] Bei der Reduktion zum Silylen entsteht – wie in Schema 3.9 zu sehen ist – die oxidierte Form des JONES' Komplexes: [Mes-NacNac-Mg^{II}Br]₂ (siehe auch Abbildung 3.10). Führt man die Reaktion zum Beispiel in Toluol

durch, so erweist sich das Reagenz als sehr elegant: Während $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ gut löslich ist, fällt das bei der Reaktion entstehende $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ aus und kann durch Filtration vom Produkt getrennt werden.^[75,175] H. M. TUONONEN und P. P. POWER waren allerdings nicht die ersten, die $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ erfolgreich zur Darstellung eines Silylens eingesetzt haben. M. DRIEB *et al.* berichten von einem carbocyclischen Fünfringsilylen, welches sich zwar durch Reduktion mit Kaliumgraphit herstellen lässt, allerdings mit geringerer Ausbeute als bei Verwendung von $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$.^[63] Mittlerweile haben sich solche Mg^{I} -Verbindungen zu nützlichen Reagenzien entwickelt. Wie A. STASCH und C. JONES berichten, gibt es inzwischen eine Vielzahl ähnlicher Verbindungen, unter anderem auch mit anderen Elementen wie Zink;^[177] $[\text{Mes-NacNac-Zn}^{\text{I}}]_2$ wurde kurze Zeit nach der entsprechenden Magnesium(I)-Verbindung von S. SCHULZ publiziert (siehe Abbildung 3.10).^[178]

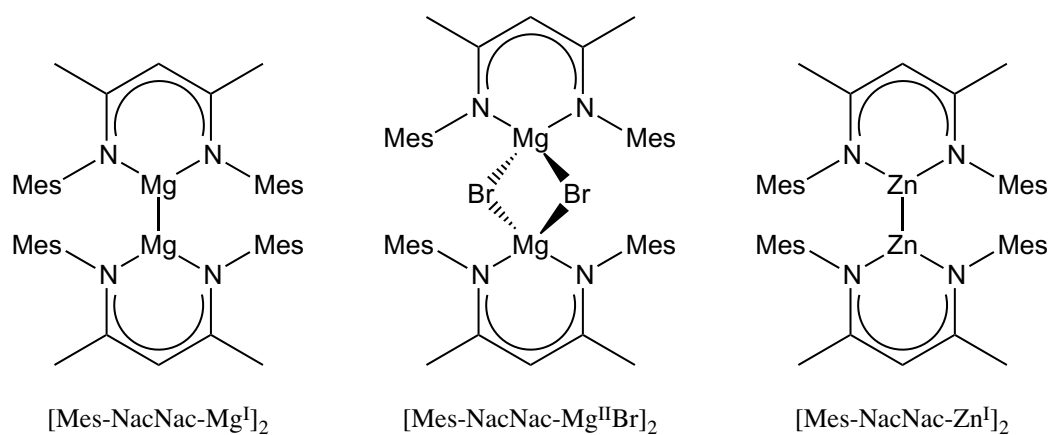


Abbildung 3.10: C. JONES publizierte die abgebildete Magnesium(I)-Verbindung $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ (links);^[176] $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ (mitte) entsteht bei der Reduktion von Silylen-Vorstufen des Typs R_2SiBr_2 mit JONES' Komplex;^[75,175] S. SCHULZ veröffentlichte die Zink(I)-Verbindung $[\text{Mes-NacNac-Zn}^{\text{I}}]_2$ (rechts).^[178]

Die in Abbildung 3.10 gezeigten Magnesium(I)- bzw. Zink(I)-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit als Reduktionsmittel eingesetzt. Die Mg^{I} -Verbindung wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert (Mes-NacNac-H ,^[179] $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}(\text{OEt}_2)]$,^[180] $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ ^[180]); die entsprechende Zink(I)-Verbindung $[\text{Mes-NacNac-Zn}^{\text{I}}]_2$ wurde freundlicherweise von Dr. R. SCHÄPER aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. SCHULZ (Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen) zur Verfügung gestellt. Die Reaktion wurde entsprechend der Literaturvorschrift^[75] (siehe Schema 3.9) bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt: Zunächst wurde $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiBr}_2$ (**5**) in Toluol vorgelegt und mit einer Lösung von $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ im gleichen Solvens versetzt. Die Lösung veränderte ihre gelbe Farbe nicht, allerdings fiel über Nacht ein weißer Feststoff aus, der von der Lösung getrennt wurde. Der weiße Feststoff wurde NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht; es handelte sich zweifelsfrei um das Produkt, welches bei der Reduktion der Silylen-Vorstufe **5** entstehen soll: $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ (siehe auch Schema 3.9 und Abbildung 3.10). Auffällig ist, dass diese Verbindung bei allen durchgeführten Versuchen immer nur zu einer Ausbeute von knapp unter 50 % entstand. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab stets ein Spektrum mit vielen Signalen, welche nicht zugeordnet werden konnten. Lediglich ein Rest der Ausgangsver-

bindung **5** und Mes-NacNac-H^[179] konnten eindeutig zugeordnet werden. Folgende Abbildung 3.11 zeigt das ²⁹Si-NMR-Spektrum der Lösung.

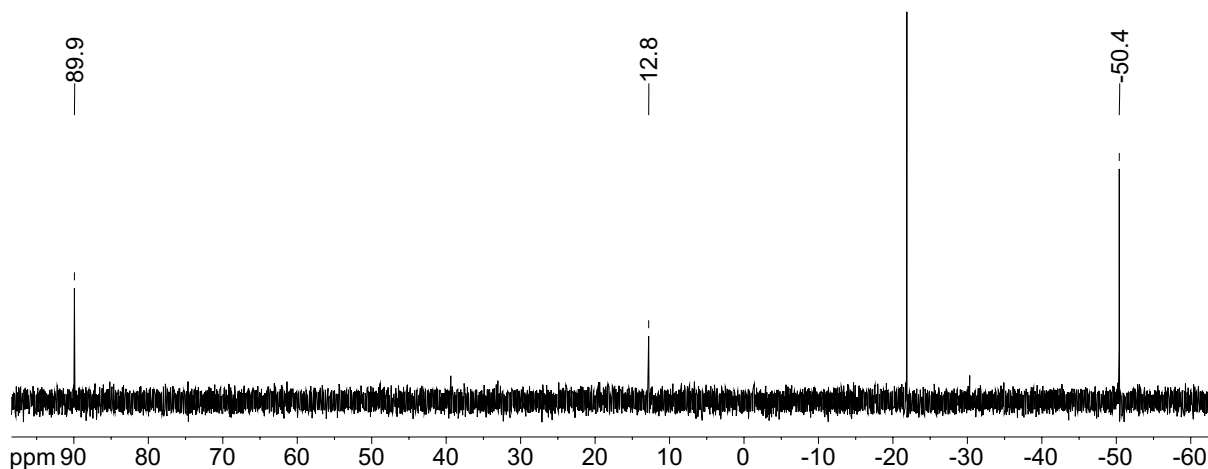


Abbildung 3.11: ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte, welche bei der Reduktion von Fc(NNp)₂SiBr₂ (**5**) mit [Mes-NacNac-Mg]^I₂ entstehen; aufgenommen in C₆D₆.

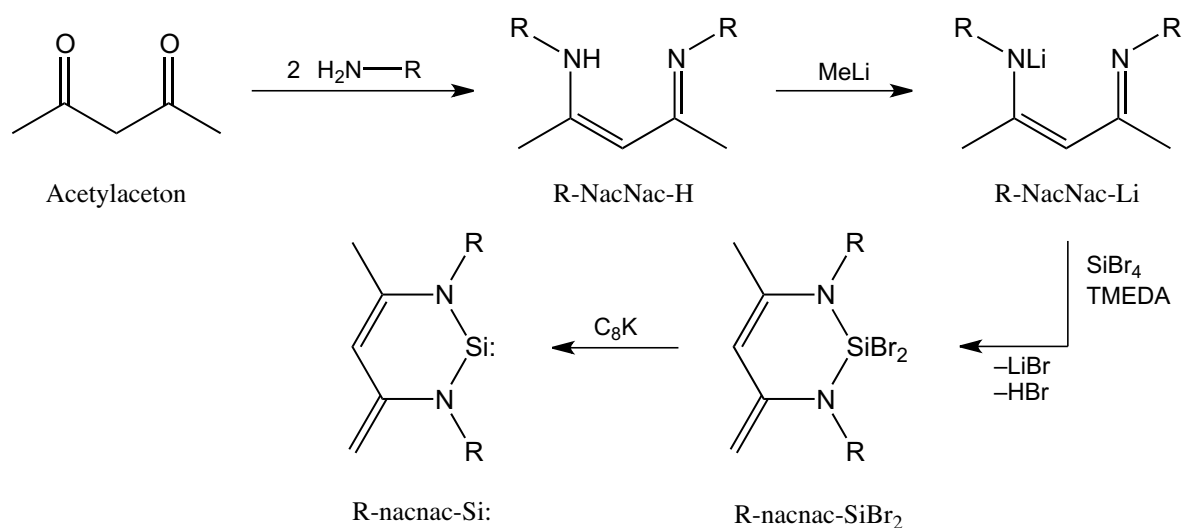
Neben dem Signal der Ausgangsverbindung **5** bei $\delta = -50.4$ ppm und dem Signal für Schliff fett bei $\delta = -21.8$ ppm sind zwei weitere Signale zu detektieren, nämlich eines bei $\delta = +12.8$ ppm und ein besonders interessantes Signal bei $\delta = +89.9$ ppm. Letzteres liegt eindeutig im Bereich N-heterocyclischer Silylene (vgl. dazu auch Kapitel 2.3.2.8). Alle Versuche, letztere zu isolieren bzw. abzufangen, scheiterten. Theoretischen Rechnungen von R. PANISCH aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. C. HOLTHAUSEN (Computational Chemistry, JOHANN WOLFGANG GOETHE-Universität Frankfurt am Main) zu Folge handelt es sich bei dieser Verbindung allerdings nicht um ein Ferrocen-basiertes N-heterocyclisches Silylen, sondern höchst wahrscheinlich um ein dem DRIEB-Silylen (**L7**) analoges mit Mesityl-Substituenten. Tabelle 3.3 fasst die berechneten bzw. gefundenen chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-NMR-Signale einiger Silylene zusammen; nach einer Optimierung der zu berechnenden Molekülstrukturen und Tetramethylsilan [M06L/6-31+G(d,p) (G09 D.01)] wurden die chemische Verschiebungen relativ zu Tetramethylsilan gelöst in Benzol berechnet [BLYP/TZ2P (ADF 2013.01)].

Tabelle 3.3: Berechnete und gefundene chemische Verschiebungen [$\delta(^{29}\text{Si})/\text{ppm}$] verschiedener Silylene relativ zu Tetramethylsilan gelöst in Benzol. Die Molekülstrukturen der Silylene und die von SiMe₄ wurden zunächst optimiert [M06L/6-31+G(d,p) (G09 D.01)]. Danach wurden die chemischen Verschiebungen relativ zu SiMe₄ gelöst in Benzol berechnet [BLYP/TZ2P (ADF 2013.01)].

ber.	142.4 (TMS = 11.1)	130.3	96.5	88.4 ^[65]	73.9
gef.					78.3 ^[6]

Auffällig ist, dass die Signale der beiden Ferrocen-basierten Silylene laut den Berechnungen bei $\delta = +142.4$ bzw. $+130.3$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu finden seien; letzteres weicht damit deutlich von dem gefundenen Signal ($\delta = +89.9$ ppm; siehe Abbildung 3.11) ab. Vielmehr könnte dieses Signal eher von einem dem DRIEB-Silylen (**L7**; $\delta = +88.4$ ppm)^[65] analogen Silylen mit Mesityl-Substituenten herrühren; dieses Signal sollte etwas in Richtung tiefen Feldes verschoben sein (ber. $\delta = +96.5$ ppm; gef. $\delta = +89.9$ ppm). Abschließend wurde die chemische Verschiebung des WEST-Silylens (**L2**)^[6] zur Kontrolle der Methode berechnet (ber. $\delta = +73.9$ ppm; gef. $\delta = +78.3$ ppm).

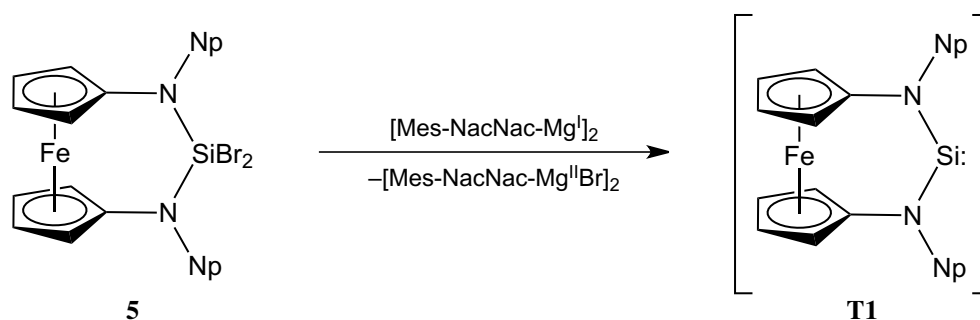
Um diese Vermutung zu verifizieren, wurde versucht, das dem DRIEB-Silylen (**L7**) analoge Silylen mit Mesityl-Substituenten darzustellen. Folgendes Reaktionsschema stellt die allgemeine Synthesesequenz für beide Silylene dar (siehe Schema 3.10).



Schema 3.10: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese des DRIEB-Silylens (**L7**) Dipp-nacnac-Si: (R = Dipp) bzw. geplante Synthese des Mesityl-substituierten Derivats Mes-nacnac-Si: (R = Mes). Die Reaktion von Acetylaceton mit R-NH₂ liefert Dipp-NacNac-H^[181] bzw. Mes-NacNac-H.^[179] Durch Umsetzung von Dipp-NacNac-H mit MeLi gelangt man zur lithiierten Spezies Dipp-NacNac-Li,^[182] welche anschließend in Gegenwart von TMEDA mit SiBr₄ zur Silylen-Vorstufe Dipp-nacnac-SiBr₂^[65] umgesetzt werden kann; durch Reduktion letzterer mit Kaliumgraphit^[183] erhält man **L7**.^[65] Das entsprechende Silylen mit Mesityl-Substituenten Mes-nacnac-Si: ließ sich auf diesem Weg nicht herstellen.

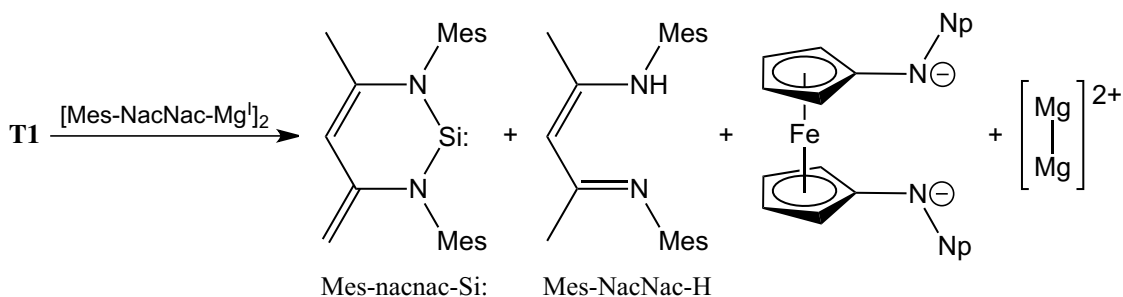
Erstaunlicherweise scheiterte bereits die Synthese der Vorstufe Mes-nacnac-SiBr₂ (siehe Schema 3.10). Obwohl eine Reaktion des Mes-NacNac-H mit Methyllithium und weiter mit Tetrabromsilan zu beobachten war, konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. **L7** konnte hingegen nach Literaturvorschrift^[65,181-182] mit selbst hergestelltem Kaliumgraphit^[183] sogar in höherer Ausbeute isoliert werden. Dieses Scheitern ist im Einklang mit der Aussage von M. DRIEB, dass zu **L7** analoge NHSi mit anderen Substituenten nicht isolierbar seien.^[43] Ergebnisse aus dem gleichen Arbeitskreis zeigten, dass zwar zwei weitere Vorstufen R-nacnac-SiBr₂ (R = *t*Bu, 2,6-Dimethylphenyl) darstellbar sind, die entsprechende Silylene allerdings nicht.^[67-68]

Es stellt sich also die Frage, welche Reaktion letztlich abläuft. Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass JONES' Magnesium(I)-Verbindung mit **5** zum Silylen **T1** reagiert, dieses aber nicht stabil ist (siehe Schema 3.11).



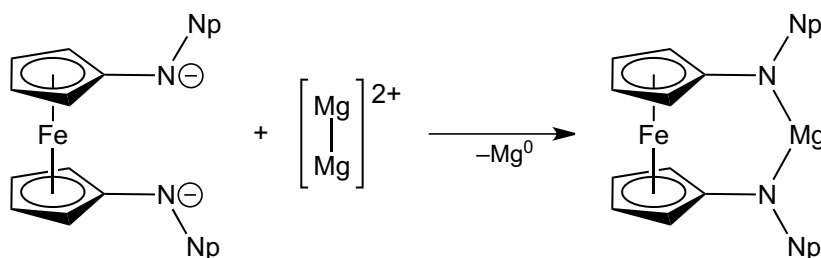
Schema 3.11: Vermutete Reaktion des JONES' Komplexes mit der Silylen-Vorstufe **5** zum instabilen Silylen **T1**. Eindeutig nachgewiesen werden konnte $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ als eines der Produkte.

Diese Reaktion ist offenbar langsam. $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ konnte erst nach Rühren über Nacht als weißer Niederschlag gefunden werden. Vermutlich reagiert **T1** in einer sehr schnellen Reaktion mit noch vorhandenem $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$, wie Schema 3.12 darstellt; eine ähnliche Transmetallierung ist beispielsweise von N-heterocyclischen Stannylene bekannt.^[139]



Schema 3.12: Vermutete Reaktion des instabilen Silylens $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Si}$: (**T1**) mit JONES' Komplex. Dabei entsteht vermutlich das Mesityl-substituierte Silylen und Mes-NacNac-H (experimentell nachgewiesen). Außerdem entstehen weitere Produkte, die nicht identifiziert werden konnten.

Entsteht das instabile Silylen $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Si}$: (**T1**) in einer sehr langsamen Reaktion, so wird es vermutlich mit einem weiteren Äquivalent des Reduktionsmittels schnell reagieren. Dies erklärt zunächst, warum die Umsetzung nur zu 50 % stattfindet und anschließend noch etwas der Silylen-Vorstufe **5** zurück bleibt: **5** reagiert sehr langsam mit einem Äquivalent $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ zum Silylen und einem Äquivalent $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$; das instabile Silylen **T1** reagiert sehr schnell mit einem weiteren Äquivalent $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$, wobei das Si^{II} -Atom seinen Bindungspartner austauscht und im Nacnac-System landet. Dabei entsteht vermutlich erstens das Silylen Mes-nacnac-Si: und zweitens – unter Deprotonierung des Silylen-Rückgrats – Mes-NacNac-H. Das NHSi Mes-nacnac-Si: ruft vermutlich das Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta = +89.9$ ppm hervor. Mes-NacNac-H konnte im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden. Abschließend kann nur spekuliert werden, was mit den beiden formal entstehenden Verbindungen, nämlich dem diamidischen Rückgrat $\text{Fc}(\text{NNp})_2^{2-}$ und der $[\text{Mg-Mg}]^{2+}$ -Spezies, passiert. Möglich wäre beispielsweise – unter Disproportionierung der $[\text{Mg-Mg}]^{2+}$ -Spezies zu Mg^0 und Mg^{2+} – die Bildung des Magnesiumamids $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Mg}$ (siehe folgendes Schema 3.13); eine analoge Verbindung mit TMS-Substituenten wurde 2001 von J. ARNOLD und Mitarbeitern publiziert.^[164c]



Schema 3.13: Mögliche Reaktion des diamidischen Rückgrats mit $[\text{Mg-Mg}]^{2+}$ unter Bildung eines Magnesiumamids.

Letztlich bleibt unklar, welche Reaktionen die Produkte eingehen. Das erklärt im Endeffekt auch die unübersichtlichen ^1H -NMR-Spektren. Nicht zugeordnet werden konnte auch das im ^{29}Si -NMR-Spektrum auftretende Signal bei $\delta = +12.8$ ppm (siehe Abbildung 3.11). Dabei könnte es sich beispielsweise auch, dem NHC-stabilisierten Dichlorsilylen von H. W. ROESKY $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]^{[20\text{a},20\text{b}]}$ entsprechend, um ein σ -Donor-stabilisiertes Silylen handeln. Dieses weist eine ähnliche chemische Verschiebung von $+19.1$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum auf. Letzten Endes können keine genauen Aussagen getroffen werden.

Mehrere Umsetzungen des TMS-substituierten Derivats $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{SiBr}_2$ (**7**) mit JONES' Komplex $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ lieferten ähnliche Ergebnisse: Nach längerer Zeit fällt als eines der Produkte $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ aus. Wie im vorherigen Fall zeigen ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen kein definiertes Produkt, sondern eine Vielzahl an unidentifizierbaren Verbindungen. Im Gegensatz zum Neopentyl-substituierten Derivat **5** konnte bei einer Reduktion von **7** mit $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ kein entsprechendes Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa $+90$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum erhalten werden. Letztlich kann nur bestätigt werden, dass beide Verbindungen reagieren und dass $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{II}}\text{Br}]_2$ als eines der Produkte entsteht. Ganz anders verhalten sich die beiden Silylen-Vorstufen **5** und **7** gegenüber der zu JONES' Komplex analogen Zink(I)-Verbindung $[\text{Mes-NacNac-Zn}^{\text{I}}]_2$: Beide Verbindungen reagieren auch nach längerer Zeit bzw. bei höherer Temperatur nicht mit dem Reduktionsmittel, sondern liegen unverändert in Lösung vor.

Als Zwischenfazit kann an dieser Stelle gesagt werden, dass sehr wahrscheinlich JONES' Magnesium(I)-Verbindung $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ geeignet ist, Silylen-Vorstufen mit 1,1-Ferrocendiyl-Rückgrat des Typs $\text{Fc}(\text{NR})_2\text{SiBr}_2$ zu reduzieren. Allerdings sind die beiden im Rahmen dieser Arbeit eingehender studierten Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl wohl nicht in der Lage, das entstehende N-heterocyclische Silylen zu stabilisieren. Hier gilt es weitere Substituenten zu finden, welche vorteilhaft für die Isolierung eines solchen Silylens sind.

3.2.1.5 Weitere Syntheserversuche mit anderen Substituenten

Neben den in Kapitel 3.2.1.1 vorgestellten fünf Silylen-Vorstufen wurde weiterhin versucht, Vorstufen mit anderen Substituenten, nämlich 2-Adamantyl und 2,4,6-Triisopropylphenyl, herzustellen (siehe auch Kapitel 3.1). Beide Amine sind literaturbekannte Verbindungen,^[12b,162b] die leicht zugänglich sind. Da sowohl das Neopentyl- als auch das 2-Adamantyl-substituierte NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat stabile Verbindungen sind,^[12] wurde neben den erfolgreichen Synthesen der Neopentyl-

substituierten Vorstufen **4** und **5** (vgl. Kapitel 3.2.1.1) mit 2-Adamanyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrrocen^[12b] (**L21**) gearbeitet. Schnell stellte sich heraus, dass sich diese Verbindung anders verhält, als das entsprechende Neopentyl-substituierte Derivat **L20**: Lässt sich **L20** einfach mit *n*BuLi zum Amid **2** umsetzen, so ist dies mit dem 2-Adamantyl-substituierten Derivat **L21** nicht möglich. Auch andere Basen, wie zum Beispiel LOCHMANN-SCHLOSSER-Base (KO*t*Bu + *n*BuLi im Verhältnis 1:1) oder *tert*-Butyllithium, führen nicht zur Deprotonierung des Amins. Eine Behandlung mit Natrium/Kalium-Legierung bzw. flüssigem Kalium im Ultraschallbad und auch mit superaktivem Kaliumhydrid^[166] hingegen führt schon rein optisch zur Reaktion: Es entsteht eine tief violette Lösung in THF; um zunächst eine doppelte Deprotonierung der Verbindung bestätigen zu können, wurde das entstehende Kalium-Salz mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Es konnte NMR-spektroskopisch zwar kein definiertes Produkt identifiziert werden, allerdings wurde massenspektrometrisch sowohl Edukt (**L21**) als auch mono- und disubstituiertes Produkt gefunden (siehe Abbildung 3.12).

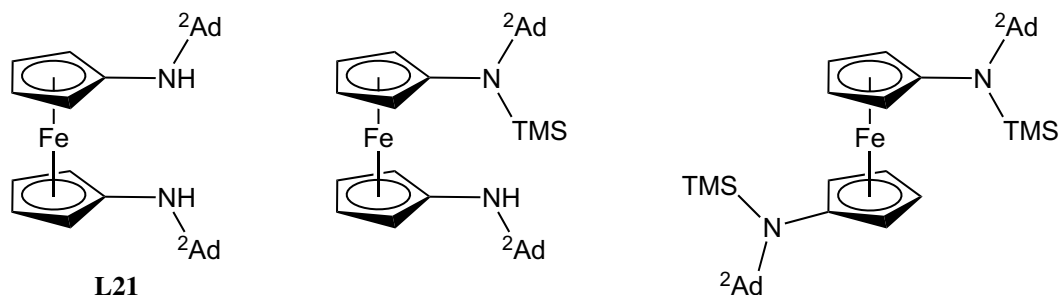
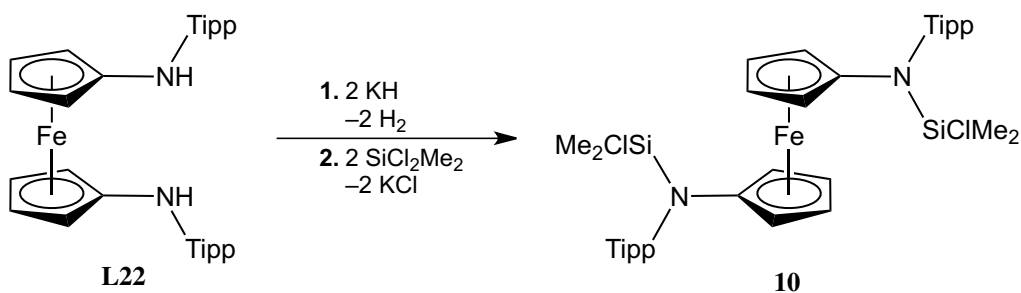


Abbildung 3.12: Massenspektrometrisch detektierte Produkte der Deprotonierungsversuche des 2-Adamantyl-substituierten 1,1'-Diaminoferrrocens **L21** nach Abfangen mit Trimethylchlorsilan.

Umsetzungen der metallierten Verbindung **L21** mit SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) scheiterten jedoch und lieferten keine Silylen-Vorstufen (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Die gleichen Probleme ergaben sich mit der 2,4,6-Triisopropylphenyl-substituierten Verbindung **L22**. Nach der ersten erfolglosen Umsetzung von **L22** mit *n*BuLi wurde sogleich superaktives Kaliumhydrid^[166] verwendet. Nach dreistündigem Rühren entstand aus einer orangefarbenen Lösung in THF eine kirschrote Suspension, was als Zeichen für eine erfolgreiche Umsetzung des Amins mit KH gewertet wurde. Um zunächst einen Ringschluss zu erreichen, wurde das vermutete Amid nun mit einem Überschuss an Dichlordimethylsilan umgesetzt; allerdings entstand im Gegensatz zu den Erwartungen ein offenkettiges, disubstituiertes Derivat, wie Schema 3.14 zeigt. Die genaue Synthesevorschrift ist in Kapitel 5.4.8 zu finden.



Schema 3.14: Umsetzung des 2,4,6-Triisopropylphenyl-substituierten 1,1'-Diaminoferrrocens (**L22**) mit Kaliumhydrid und anschließende Reaktion mit Dichlordimethylsilan zu **10**.

Für die RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE geeignete Einkristalle von **10** konnten durch Eindampfen einer Lösung des Produkts aus Toluol erhalten werden; die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.13 zu sehen. Da diese Kristallstruktur mit $R_1 = 16.3\%$ einen recht großen Fehlerwert besitzt, sollen an dieser Stelle keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden; allerdings können die Verknüpfungen der einzelnen Atome miteinander bestätigt werden.

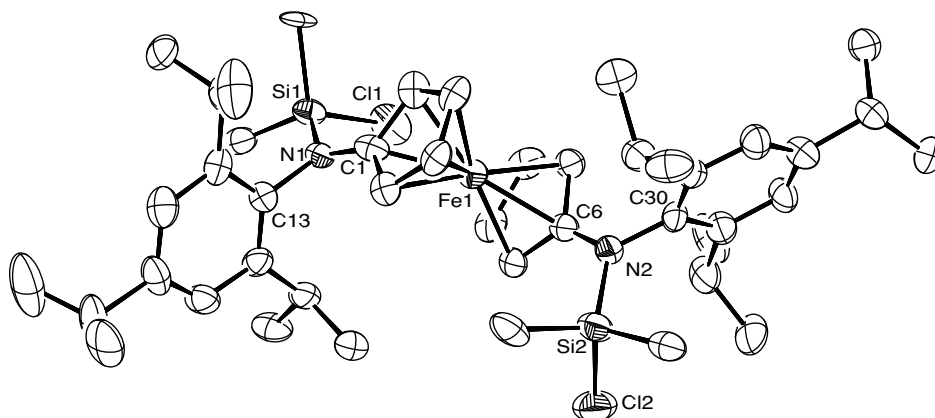


Abbildung 3.13: Molekülstruktur von **10** im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 30 % Wahrscheinlichkeit; die C–H-Protonen sind der Übersicht halber nicht dargestellt).

Ähnlich den Versuchen, den Ringschluss mit 2-Adamantyl-Substituenten zu erreichen, scheiterten auch hierbei Umsetzungen des metallierten Amins **L22** – ergo Amid – mit SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und lieferten keine isolierbaren Silylen-Vorstufen (vgl. Kapitel 3.2.1.1).

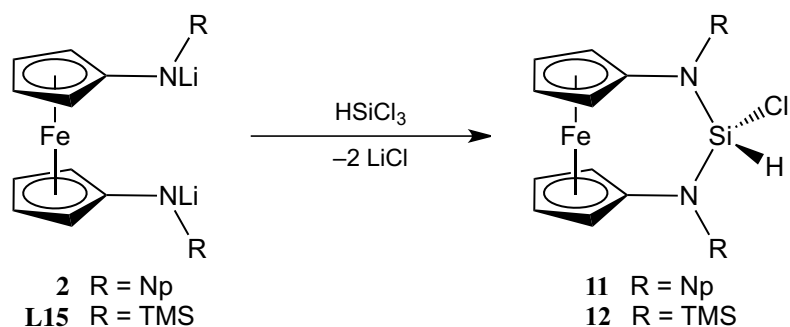
Auf Grund der mit den unterschiedlich substituierten 1,1'-Diaminoferrocen-Derivaten **L14**, **L20** und **3** gemachten Erfahrungen kann abschließend gesagt werden, dass es aller Wahrscheinlichkeit nach möglich sein wird, cyclische NHSi-Vorstufen des Typs $\text{Fc}(\text{NR}_2)\text{SiX}_2$ ($\text{R} = {}^2\text{Ad}$ bzw. Tipp; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) darzustellen, was allerdings im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

3.2.2 „Neuere“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Dehydrochlorierung)

Nachdem sich herausgestellt hat, dass die klassische Route, Silylene durch Reduktion zu gewinnen (vgl. Kapitel 2.3), für die in dieser Arbeit verwendeten Ferrocen-basierten Systeme nicht aussichtsreich ist, wurden neue Synthesewege gesucht, um klassische Reduktionsmittel zu umgehen. Eine weitere Möglichkeit, Silylene zu generieren, besteht in der Synthese einer R_2SiHCl -Vorstufe, welche anschließend mit einer Base unter HCl-Eliminierung zum Silylen umgesetzt werden kann (siehe auch Kapitel 2.3.3.2). Die folgenden Kapitel stellen die Ergebnisse für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme vor.

3.2.2.1 Vorstufen Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene

Die Silylen-Vorstufen können – ähnlich wie die „klassischen“ Vorstufen (vgl. Kapitel 3.2.1.1) – durch Salzmetathese aus diamidischen Systemen und Trichlorsilan (HSiCl_3) dargestellt werden. Dies wurde zunächst mit den Ferrocen-basierten Systemen mit den Substituenten Neopentyl (**2**) und Trimethylsilyl (**L15**) durchgeführt; Schema 3.15 auf der folgenden Seite zeigt die durchgeführten Synthesen.



Schema 3.15: Synthese der Silylen-Vorstufen **11** und **12** durch Umsetzung der diamidischen Derivate **2** bzw. **L15** mit Trichlorsilan.

11 und **12** sind Feststoffe, die gegenüber Hydrolyse empfindlich sind. Die Ausbeuten sind jeweils über 80 %; die Synthesevorschriften sind in den Kapiteln 5.4.9 und 5.4.10 zu finden. Beide Substanzen zeigten keine Tendenz, für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu bilden. Parallel dazu wurde versucht, die zu **11** und **12** analoge Vorstufe mit den XyF_6 -Substituenten zu generieren. Wie bereits in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wurde, lässt sich das entsprechende Amin **3** lediglich mit superaktivem Kaliumhydrid^[166] in die entsprechende Amid-Spezies überführen. Eine Umsetzung mit HSiCl_3 führte zwar zur Reaktion, allerdings konnte keine zu **11** und **12** analoge Vorstufe isoliert werden. Es gelang allerdings, eines der entstehenden Produkte als Einkristall zu erhalten; das Ergebnis der RÖNTGENkristallstrukturanalyse ist in folgender Abbildung zu sehen (siehe Abbildung 3.14).

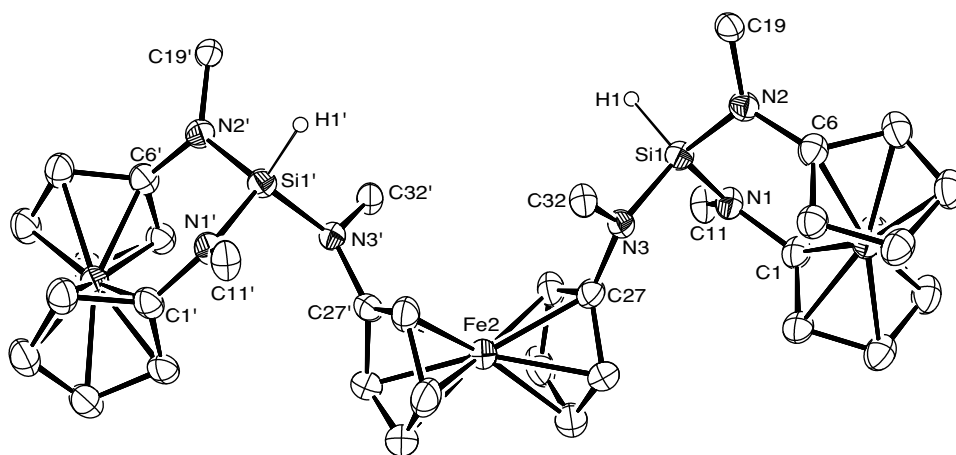
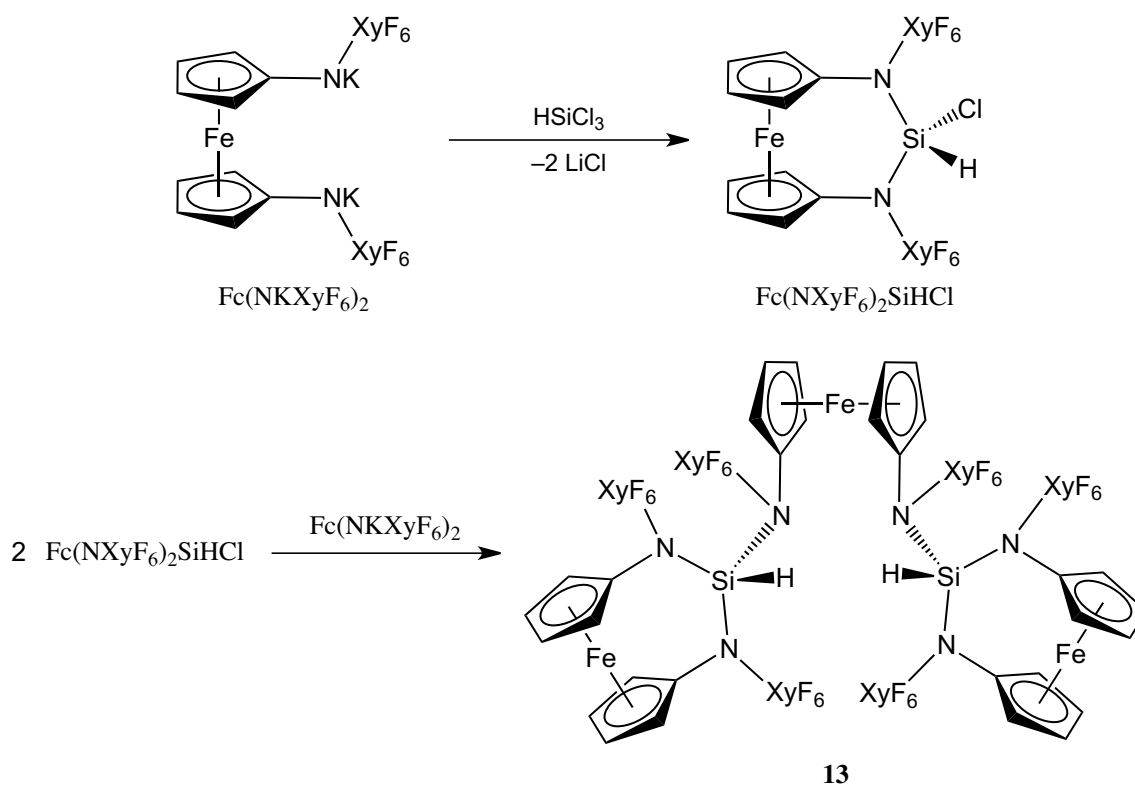


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von **13** im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind von den sechs XyF_6 -Gruppen lediglich die *ipso*-Kohlenstoff-Atome C11, C19 & C32 gezeigt und die Si–H-Wasserstoffatome wurden als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2–C19 1.416(5), N2–Si1 1.727(4), N2–C6 1.434(6), N1–C1 1.434(6), N1–C11 1.422(5), N1–Si1 1.707(4), N3–Si1 1.730(3), N3–C27 1.427(5), N3–C32 1.429(5), N1–Si1–N2 112.7(2), N2–Si1–N3 108.0(2), N3–Si1–N1 110.2(2). Winkelsummen [°]: N1 360, N2 359, N3 358. Die Si–H-Wasserstoffatome wurden detektiert. **13** kristallisiert mit $2 \times \text{C}_6\text{H}_6$.

Zunächst sind wohl einige Moleküle der zu **11** und **12** analogen Silylen-Vorstufe mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Substituenten – $\text{Fc}(\text{NXyF}_6)_2\text{SiHCl}$ – entstanden; zwei dieser Moleküle haben offensichtlich mit einer noch nicht umgesetzten Amid-Spezies – $\text{Fc}(\text{NKXyF}_6)_2$ – reagiert, wobei letztlich **13** entstanden ist (siehe Schema 3.16 auf der folgenden Seite).

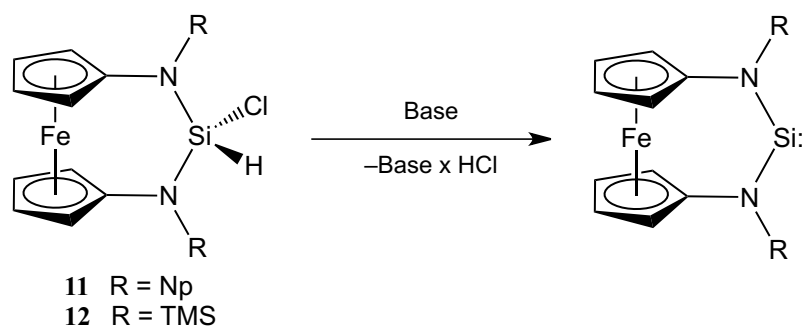


Schema 3.16: Reaktion des Kalium-Amids mit Trichlorsilan zur Silylen-Vorstufe (oben) und anschließend die direkte Weiterreaktion zu **13** (unten).

Offensichtlich sind die XyF_6 -Substituenten sterisch nicht anspruchsvoll genug, um eine solche Reaktion zu unterbinden. Außerdem könnte die im Vergleich zu den Lithium-Amid-Spezies höhere Reaktivität der Kalium-Salze zu einer solchen Reaktion beigetragen haben. Eine Optimierung der Reaktionsführung hin zu einer Isolierung der Silylen-Vorstufe war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Auf Grund der Erfahrungen mit der Dehydrochlorierung der Silylen-Vorstufen **11** und **12** (siehe auch folgendes Kapitel 3.2.2.2) ist dies vermutlich auch nicht zielführend. Auf Grund der Erkenntnisse im Zusammenhang mit den XyF_6 -substituierten Verbindungen wird eine erfolgreiche Isolierung allerdings nicht für ausgeschlossen gehalten.

3.2.2.2 Versuche zur Dehydrochlorierung der Vorstufen zum NHSi

Im vorherigen Kapitel 3.2.2.1 wurden die Synthesen der beiden Silylen-Vorstufen **11** und **12** beschrieben. Im folgenden Schritt müssen die Vorstufen mit einer Base zum Silylen umgesetzt werden (siehe Schema 3.17 auf der folgenden Seite). Es wurden Lithiumdiisopropylamid (LDA), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Natriumhexamethyldisilazanid, Hypersilylkalium und das N-heterocyclische Carben *N,N'*-Diisopropyl-3,4-dimethylimidazolin-2-yliden^[184] als Basen verwendet. Das genannte NHC und LDA wurden außerdem jeweils zusammen mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) umgesetzt; dabei sollte DMAP als σ -Donor dienen, um ein gegebenenfalls entstehendes – aber instabiles – Ferrocen-basiertes NHSi zu stabilisieren.

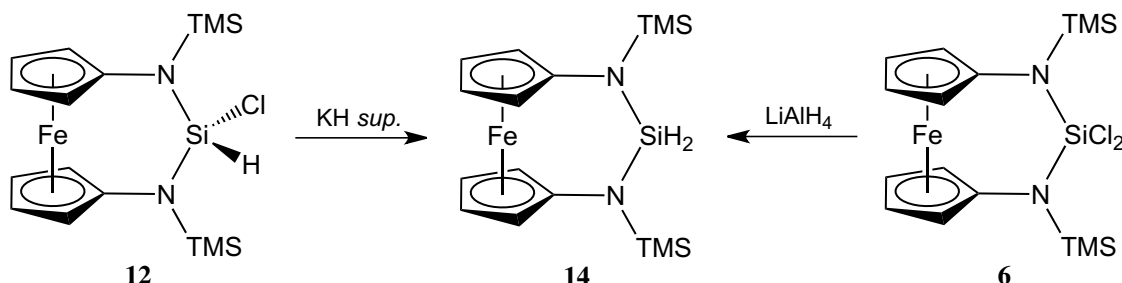


Schema 3.17: Geplante Dehydrochlorierung der Silylen-Vorstufen **11** bzw. **12** mit einer geeigneten Base hin zum Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Silylen.

In allen durchgeführten Umsetzungen konnte keine Reaktion beobachtet werden; immer konnten sowohl die Silylen-Vorstufe **11** bzw. **12** als auch die gelöste Base NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Auch ein Erhitzen führte nicht zur Reaktion der Verbindungen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass mit anderen Basen und/oder anderen *N*-Substituenten eine Dehydrochlorierung zum Ferrocen-basierten NHSi möglich ist.

3.2.2.3 Umsetzung mit superaktivem Kaliumhydrid

Neben den im vorherigen Kapitel verwendeten Basen zur Dehydrochlorierung von **11** bzw. **12** zum Silylen (vgl. auch Schema 3.17), wurde auch superaktives $\text{KH}^{[166]}$ eingesetzt. Dieses reagiert glatt mit **12**; entgegen den Erwartungen entsteht allerdings kein Silylen, sondern durch einen Chlorid/Hydrid-Austausch der Substituenten ein Diaminosilan (siehe Schema 3.18).



Schema 3.18: Reaktion der Silylen-Vorstufe **12** mit superaktivem Kaliumhydrid zum Diaminosilan **14** (links) und gezielte Synthese des gleichen Derivats ausgehend von **6** und LiAlH_4 .

Derartige Austauschreaktionen sind für Si^{IV} -Verbindungen nicht unbekannt, daher wurde diese Verbindung ebenfalls ausgehend von der Diaminodichlorsilan-Verbindung **6** gezielt dargestellt; LiAlH_4 dient dabei als Reagenz. **14** kann so quantitativ hergestellt werden; die Vorschriften sind in Kapitel 5.4.11 zu finden. Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **14** konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produkts aus Dichlormethan erhalten werden. Abbildung 3.15 auf der folgenden Seite zeigt das Ergebnis.

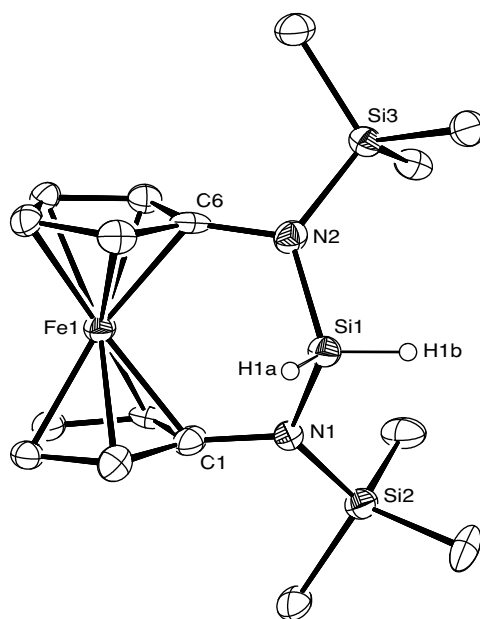
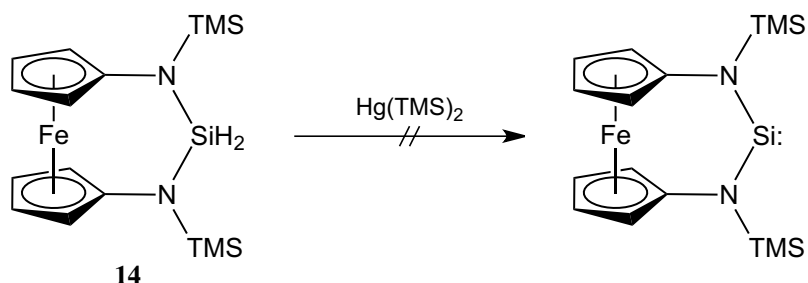


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **14** im Kristall (30 % Ellipsoide; die Si–H-Wasserstoffatome wurden als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.43(2), N1–Si1 1.73(1), N1–Si2 1.76(1), N2–C6 1.43(2), N2–Si1 1.72(1), N2–Si3 1.76(1), N1–Si1–N2 113.9(6), H1a–Si1–H1b 113(9). Winkelsummen [°]: N1/N3 360. Die Si–H-Atome H1a und H1b wurden detektiert.

Die Längen der N1–Si1/N2–Si1-Bindungen liegen mit ~ 1.7 Å im erwarteten Bereich; sie unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Ausgangsverbindung **6** (vgl. Tabelle 3.2 auf S. 51). Auch die N-Atome sind weiterhin planar. Auffällig ist der kleinere N1–Si1–N2-Bindungswinkel von **14** ($\sim 114^\circ$) im Vergleich zum entsprechenden Winkel von **6** ($\sim 119^\circ$). Dieser Unterschied kommt sehr wahrscheinlich durch den geringeren sterischen Anspruch der H-Atome im Vergleich zu den vormals gebundenen Cl-Atomen zu Stande: Die TMS-Substituenten können so näher in Richtung Peripherie des zentralen Si-Atom rücken. Die RÖNTGENkristallstruktur von **14** weist sonst keine weiteren Besonderheiten auf. Im Zuge der unterschiedlichen Reduktionsexperimente (vgl. auch Kapitel 3.2.1) wurde versucht, die im Rahmen dieser Ergebnisse entstandene Verbindung **14** zum N-heterocyclischen Silylen umzusetzen. Dabei wurde versucht, **14** mit einem Äquivalent Bis(trimethylsilyl)quecksilber $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ ^[185] zu reduzieren. **14** reagiert allerdings auch nach vier Tagen nicht mit $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ (siehe Schema 3.19).



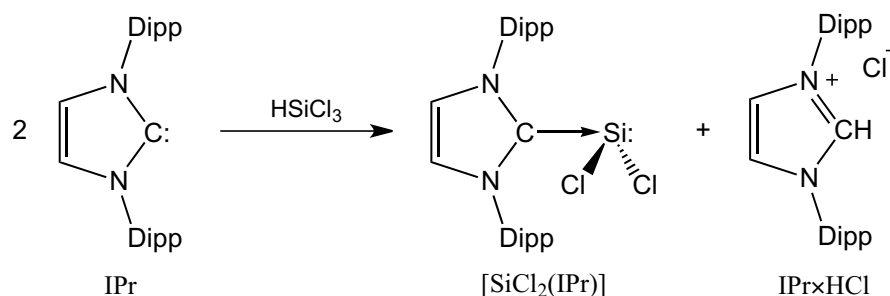
Schema 3.19: **14** reagiert auch nach vier Tagen nicht mit $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ zum Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Silylen.

Die Umsetzung einer entsprechenden Dihalogen-Vorstufe, wie zum Beispiel $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{SiBr}_2$ (**7**), mit $\text{Hg}(\text{TMS})_2$ wird als nicht vorteilhaft angesehen. Da bei dieser Reaktion Bromtrimethylsilan entstehen

würde, kann davon ausgegangen werden, dass ein Silylen sofort in die Silicium–Brom-Bindung inseriert, sodass es direkt abgefangen wird und nicht isolierbar wäre (vgl. auch Kapitel 2.3.4). Da auch eine Ligandensubstitution von Brom nach TMS denkbar wäre, könnte man letztlich keine Aussagen treffen, ob ein Silylen vorgelegen hat oder nicht.

3.2.3 „Neue“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene (Salzmetathese)

Betrachtet man insgesamt die in dieser Arbeit durchgeführten Syntheseveruche hin zu einem Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Silylen, so fällt auf, dass die in der Literatur etablierten Synthesewege der Reduktion und der Dehydrohalogenierung bei den verwendeten Systemen nicht erfolgreich sind. Dies führte zu dem Vorhaben, neue und für NHSi bisher ungewöhnliche Synthesewege zu finden. Schaut man über den Tellerrand der Silylene hinweg, so fällt auf, dass bei allen schwereren Homologen wegen der Verfügbarkeit geeigneter zweiwertiger Vorstufen die Salzmetathese als besonders geradliniger Syntheseweg etabliert ist. Durch Umsetzung einer diamidischen Spezies (bzw. zwei Äquivalenten Alkalimetallamid im Falle der acyclischen Diaminogermylene, -stannylene und -plumbylene) mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ bzw. MCl_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) kommt man direkt zu den gewünschten N-heterocyclischen Tetrylenen (siehe dazu auch die Kapitel 2.4.2.1, 2.5.2.1 und 2.6.2.1). Diese Methode ist besonders elegant, da man sowohl eine Dehydrohalogenierung als auch eine vor allem für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Systeme ungünstige Reduktion umgeht, da man bereits mit einer M^{II} -Spezies ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) arbeitet; praktischerweise lassen sich $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$, SnCl_2 sowie PbCl_2 als hochreine, wasserfreie Feststoffe käuflich erwerben. Im Jahr 2009 publizierten ROESKY *et al.* das Silicium(II)-chlorid als NHC-stabilisiertes Addukt $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$).^[20a,20b] Die entsprechende Brom-Verbindung $[\text{SiBr}_2(\text{IPr})]$ wurde im gleichen Jahr von FILIPPOU *et al.* publiziert.^[73] Da für die Synthese der Ferrocen-basierten Germylene, Stannylene und Plumbylene die Salzmetathesereaktion mit dem entsprechenden Metall(II)-chlorid ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) erfolgreich war (vgl. Kapitel 3.3, 3.4 & 3.5), wurde zunächst $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ hergestellt. Schema 3.20 zeigt die durchgeführte Reaktion, die auf Grund ihrer Eleganz etwas näher betrachtet werden soll.

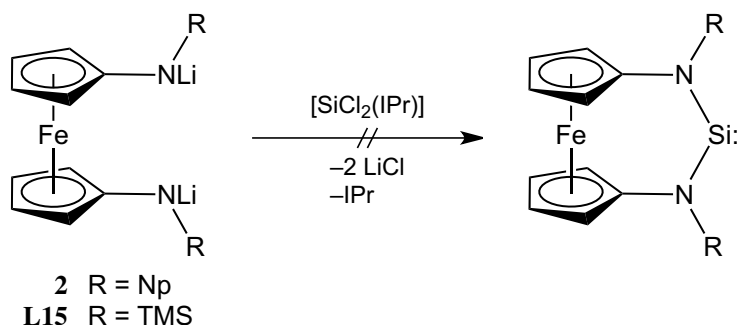


Schema 3.20: Synthese des NHC-stabilisierten Dichlorsilylens $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$; dies wurde 2009 von ROESKY *et al.* publiziert. Das entstehende $\text{IPr} \times \text{HCl}$ kann isoliert und wieder zum IPr umgesetzt werden. Verändert nach Literatur.^[20a,20b]

Bei dieser Reaktion werden zwei Äquivalente IPr mit Trichlorsilan bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt. Zunächst reagiert IPr als Base mit dem Trichlorsilan in einer Dehydrochlorierungsreaktion. Es entsteht Dichlorsilylen und außerdem das Imidazolium-Salz $\text{IPr} \times \text{HCl}$. Letzteres ist in Toluol unlöslich und fällt daher als weißer Feststoff aus. Das SiCl_2 wird direkt mit dem zweiten Äquivalent IPr abgefangen, sodass das IPr-stabilisierte Dichlorsilylen $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ entsteht. Es ist im Gegensatz zum Imidazolium-Salz gut in Toluol löslich. Durch Filtration können beide Produkte getrennt und isoliert werden. Das $\text{IPr} \times \text{HCl}$ kann nun wiederum mit $\text{KO}t\text{Bu}$ zum freien Carben umgesetzt und für eine erneute Synthese des $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ eingesetzt werden.^[20a,20b] Das Dichlorsilylen–NHC-Addukt konnte entsprechend der oben angegebenen Literatur in gleicher Ausbeute hergestellt werden.

3.2.3.1 Experimente zur Synthese und Isolierung des Silylens

Nachdem das NHC-stabilisierte Dichlorsilylen $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ erfolgreich synthetisiert werden konnte, wurde sogleich versucht, das Ferrocen-basierte N-heterocyclische Silylen zu generieren. Dazu wurden die beiden amidischen Spezies **2** und **L15** bei Raumtemperatur in THF mit einem Äquivalent $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ umgesetzt. In beiden Fällen fand rein optisch eine Reaktion statt: Die Lösungen veränderten ihre Farbe von orange hin nach braun. Auf diese Weise konnte kein Silylen isoliert werden; jedoch reagiert das Dichlorsilylen-Addukt offensichtlich mit den beiden Verbindungen **2** bzw. **L15**, es entstand allerdings kein stabiles Produkt (siehe Schema 3.21).



Schema 3.21: Versuche zur Erzeugung Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene durch Umsetzung der diamidischen Spezies **2** bzw. **L15** mit ROESKYs Dichlorsilylen-Addukt $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$. Die entstehenden Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Interessant an dieser Stelle ist auch, dass das IPr, welches vormals das SiCl_2 stabilisierte, nun augenscheinlich nicht mehr in der Lage ist, das möglicherweise entstehende Silylen zu stabilisieren. Dies könnte sterische Gründe haben, denn die 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten sind sterisch recht anspruchsvoll. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde die Reaktion mit dem Neopentyl-substituierten Derivat **2** genauer untersucht. Da bei Raumtemperatur kein eindeutiges Produkt entstand, wurde die Reaktion aus Schema 3.21 bei tiefer Temperatur durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine Lösung von **2** in THF vorgelegt. Die tiefrote Lösung wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Kühlung wurde hierzu eine gelbe Lösung von $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ in THF getropft. Die Farbe änderte sich dabei praktisch nicht. Das Reaktionsgemisch wurde nun langsam aufgewärmt. Ab etwa $-40\text{ }^\circ\text{C}$ veränderte sich die Farbe hin zu einem hellen orange; die Farbänderung war bei rund $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Die sehr helle orangefarbene Lösung änderte ihre Farbe bis zu einer Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr. Oberhalb dessen ent-

stand die oben erwähnte braune Farbe. Allein vom Farbverlauf kann darauf geschlossen werden, dass eine Reaktion stattfand: Das Verschwinden der tiefroten Farbe legt den Schluss nahe, dass die Dilithio-Spezies $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ (**2**) nun nicht mehr vorlag. Da – außer dem Dichlorsilylen-Addukt – keine weiteren Substanzen dem Reaktionsgeschehen zugefügt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass beide Verbindungen gemäß Schema 3.21 reagiert haben. Außerdem kann an dieser Stelle schon gesagt werden, dass die entstehende Verbindung – welche sie auch sein mag – nur bis etwa 0 °C stabil ist. Um dieses Produkt zu identifizieren, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel 3.2.3.2 beschrieben.

3.2.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Identifikation des Reaktionsprodukts

Wie im vorherigen Kapitel 3.2.3.1 beschrieben wurde, reagiert die Neopentyl-substituierte Dilithio-Verbindung **2** mit ROESKYs Silicium(II)-chlorid-NHC-Addukt gemäß Schema 3.21 zu einer Verbindung, die vermutlich bis etwa 0 °C stabil ist. Um diese Verbindung zu identifizieren, wurde folgendes Experiment durchgeführt (die genaue Vorschrift befindet sich in Kapitel 5.4.12): **2** wurde in THF- d_8 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die tiefrote Lösung wurde nun auf –120 °C gekühlt. Eine äquimolare Menge $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]^{[20a,20b]}$ wurde ebenfalls in THF- d_8 gelöst. Mit dieser wurde nun die gekühlte Lösung von **2** überschichtet. Abbildung 3.16 zeigt das NMR-Röhrchen in diesem Stadium.



Abbildung 3.16: Auf –120 °C gekühlte Lösung der Dilithio-Verbindung $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ (**2**; rot), welche mit einer Lösung von ROESKYs Dichlorsilylen-NHC-Addukt^[20a,20b] überschichtet wurde (gelb); Lösungsmittel = THF- d_8 .

Daraufhin wurde das NMR-Röhrchen in flüssigem Stickstoff sorgfältig eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Nun wurde das abgeschmolzene NMR-Röhrchen mit Hilfe von verschiedenen Kältebädern aufgewärmt. Wie schon zuvor beobachtet worden war, änderte sich ab etwa –40 °C die Farbe hin zu einem hellen orange (vgl. Kapitel 3.2.3.1). Das NMR-Röhrchen wurde nun für 20 Minuten bei einer Temperatur von –10 °C gelagert. Nach der angegebenen Zeit wurde bei einer Messtemperatur von –20 °C zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 3.17 auf der folgenden Seite).

Neben den Lösemittelsignalen bei $\delta = 3.57$ & 1.72 ppm (markiert mit \$) stechen zunächst vor allem die Signale des IPr, welches vor der Reaktion das Dichlorsilylen stabilisierte, hervor: $\delta = 7.36$ (m, 2H, *para*- C_6H_3), 7.25 (m, 4H, *meta*- C_6H_3), 6.46 (s, 2H, NCH), 2.76 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, CHMe_2), 1.19, 1.14 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $2 \times 12\text{H}$, CHMe_2). Die hier angegebenen chemischen Verschiebungen δ (mar-

kiert mit *) entsprechen den Verschiebungen des freien IPr. Dies ist zugleich auch die erste Erkenntnis dieses Experiments: Das vormalig SiCl_2 -gebundene NHC liegt nach der Reaktion aus Schema 3.21 nun frei vor. Bestätigt wird dies unter anderem auch durch die Tatsache, dass die Dubletts bei $\delta = 1.19$ & 1.14 ppm der Isopropyl-Substituenten des IPr einen geringen Abstand von nur 0.05 ppm zeigen. Im Gegensatz dazu findet man diese Signale in ROESKYs Dichlorsilylen-Addukt mit einem viel größeren Verschiebungsdifferenz von 0.19 ppm (gemessen in $\text{THF-}d_8$; 0.42 ppm gemessen in C_6D_6 ^[20a,20b]).

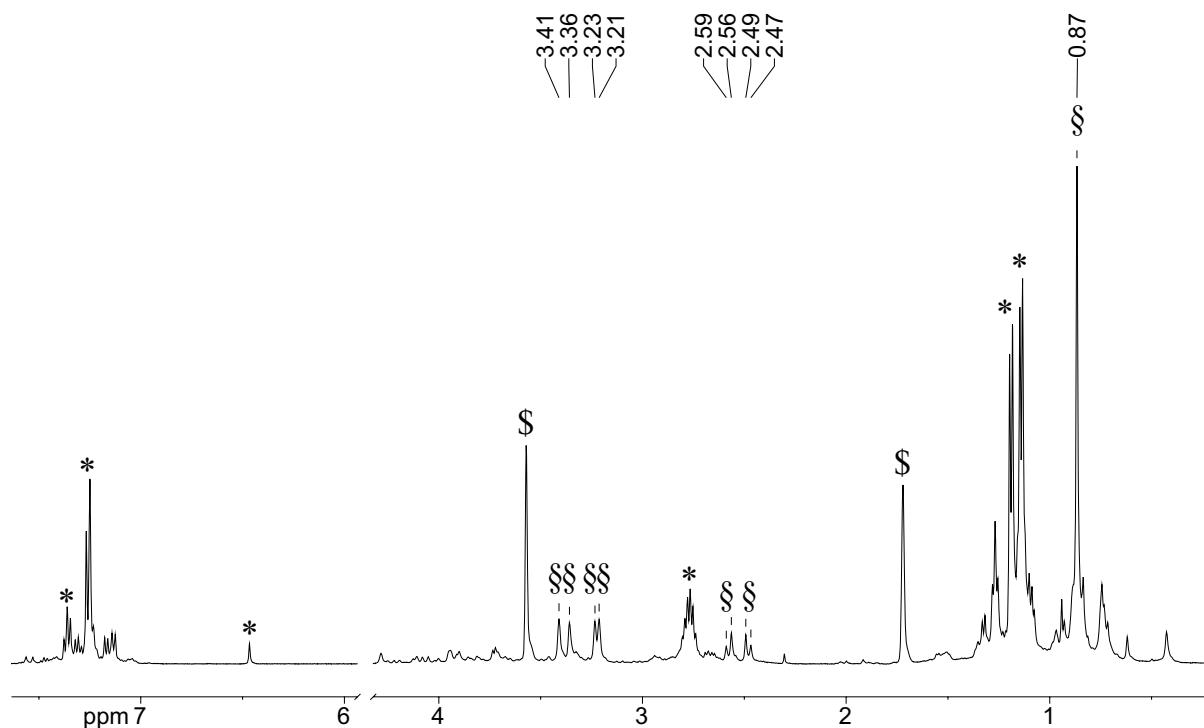
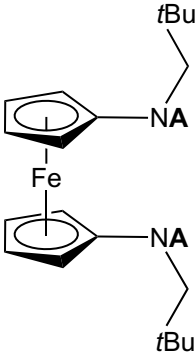
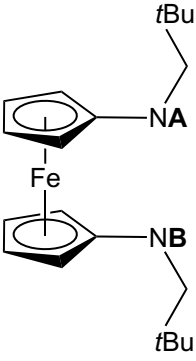
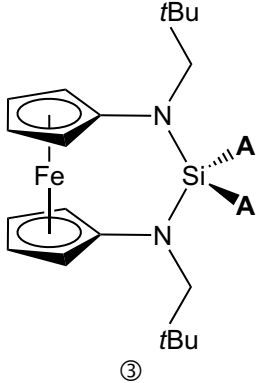
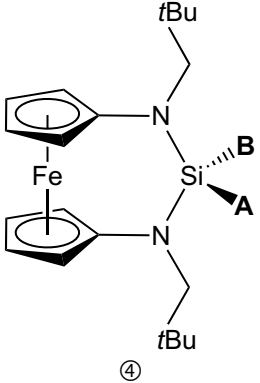


Abbildung 3.17: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen bei -20 °C in $\text{THF-}d_8$ (markiert mit §).

Neben den weiter oben beschriebenen Signalen findet man – markiert mit § – vier Signale im für Ferrocene typischen Bereich um 4.00 ppm bei $\delta = 3.41, 3.36, 3.32$ und 3.21 (4 m, $4 \times 2\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH) ppm. Die unsymmetrische Lage der vier Signale zueinander lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um ein ABCD-Spinsystem handelt. Darüber hinaus finden sich zwei von den Methylen-Protonen der Neopentyl-Substituenten herrührende Dubletts mit Dacheffekt bei 2.57 und 2.48 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $2 \times 2\text{H}$, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{CMe}_3$) ppm: Es handelt sich hierbei eindeutig um ein AB-Spinsystem; die beiden Protonen sind diastereotop. Ein letztes interpretierbares Signal ist bei 0.87 (s, 18H , CH_2CMe_3) ppm zu detektieren, welches offensichtlich durch die sechs Methyl-Gruppen der beiden Neopentyl-Substituenten herrührt.

Um die oben genannten Signale der neuen Verbindung zu diskutieren, bietet es sich an, zunächst einige grundlegende Überlegungen bezüglich der Symmetrie unterschiedlich substituierter Ferrocen-Derivate aufzustellen. Wie Tabelle 3.4 zeigt, können für das hierbei verwendete System prinzipiell vier verschiedene Ferrocen-Derivate entstehen, nämlich offenkettige bzw. cyclische Derivate, welche symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert sein können.

Tabelle 3.4: Übersicht der vier unterschiedlich substituierten Ferrocen-Derivate ① bis ④ mit den beiden willkürlich gewählten Substituenten **A** und **B**.

	symmetrisch	unsymmetrisch
offenkettig	 <p>①</p>	 <p>②</p>
cyclisch	 <p>③</p>	 <p>④</p>

Die weiter oben beschriebenen NMR-Daten sind nur mit einer Verbindung des Strukturtyps ④ in Einklang zu bringen (siehe Tabelle 3.4), da nur ④ ein ABCD-Spinsystem für die Ferrocen-Protonen und ein AB-Spinsystem für die CH₂-Protonen aufweist; auf Grund einer Spiegelebene, die parallel zu den Cyclopentadienyl-Liganden liegt und durch das Eisen-Atom des Ferrocens und das Silicium-Atom geht, liegen die beiden Spinsysteme jeweils doppelt vor. Die übrigen Fälle ①, ② und ③ besitzen jeweils AA'BB'-Spinsysteme für die Ferrocen-Protonen, welche ein spiegelsymmetrisches ¹H-NMR-Spektrum liefern. Die CH₂-Protonen bilden A₂-Spinsysteme, die im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal (Singulett) liefern.

Die ¹H-NMR-Signal-Muster von ④ sind im Rahmen dieser Arbeit auch bei zwei anderen, ganz ähnlichen Verbindungen aufgetreten, nämlich bei **11** und **15** (siehe auch Kapitel 5.4.10 und 5.5.7); Abbildung 3.18 auf der folgenden Seite zeigt beide Verbindungen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei der nach Schema 3.21 durchgeführten Reaktion nicht das Silylen entstanden ist, sondern eine unsymmetrisch substituierte Verbindung des Typs ④ (vgl. Tabelle 3.4).

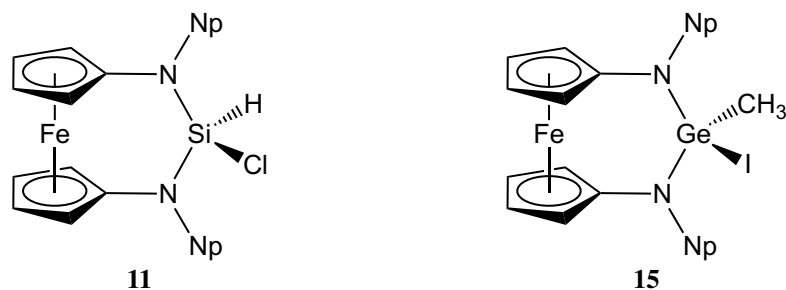
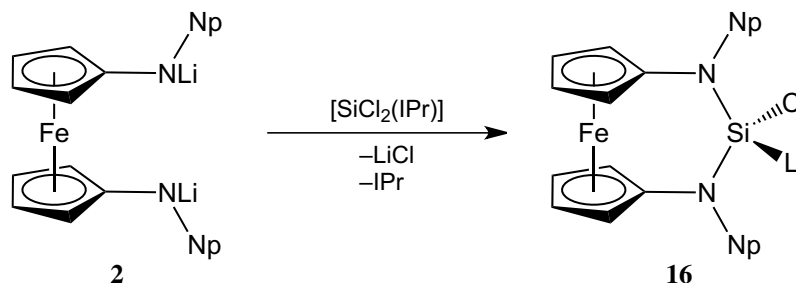


Abbildung 3.18: **11** und **15** sind cyclische, unsymmetrisch substituierte Ferrocen-Derivate, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Signale im Ferrocen-Bereich (ABCD-Spinsystem) und außerdem die beiden charakteristischen Dubletts mit Dacheffekt für die Methylen-Protonen der Neopentyl-Substituenten (AB-Spinsystem) zeigen. Die Signale entsprechen dem zuvor diskutierten Fall ④.

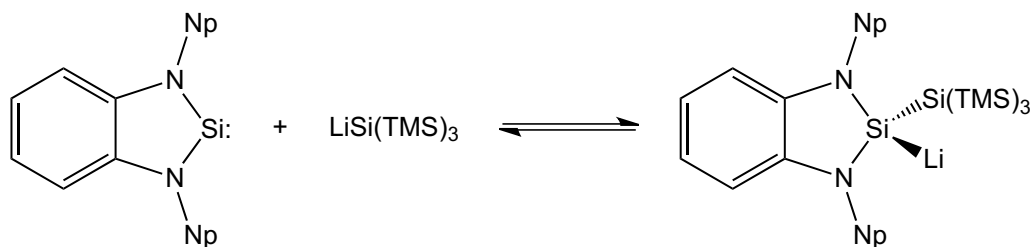
Im Anschluss an die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen wurde bei gleicher Messtemperatur ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Es konnte lediglich ein Signal bei $\delta = +23.6\text{ ppm}$ detektiert werden. Man könnte davon ausgehen, dass dieser Wert ROESKYs Dichlorsilylen-Addukt zuzuordnen ist; das kann allerdings ausgeschlossen werden, da erstens das stabilisierende NHC IPr laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nun frei vorliegt (*vide supra*) und zweitens die chemische Verschiebung von $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = +18.9\text{ ppm}$ (Lösungsmittel: $\text{THF-}d_8$) bzw. $+19.1\text{ ppm}$ (Lösungsmittel: C_6D_6)^[20a,20b] zu finden ist. Es handelt sich insgesamt betrachtet daher aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um das in Schema 3.21 gezeigte Ferrocen-basierte N-heterocyclische Silylen. Das detektierte Signal im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bestätigt diese Vermutung ebenfalls, da freie NHSi bei $\delta > 70\text{ ppm}$ detektiert werden (vgl. dazu auch Kapitel 2.3.2.8). Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um ein σ -Donor-stabilisiertes Silylen oder um ein Silylenoid handelt. Da das Carben aus $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ frei vorliegt, wird es sich vermutlich um letzteres handeln. Da nun in der Reaktionslösung – neben den Lösemittelmolekülen – noch Lithiumchlorid aus der Salzmetathesereaktion vorliegt, kann angenommen werden, dass es sich um ein Silylenoid des Typs $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiLiCl}$ (**16**) handelt. Inwiefern das Solvens noch koordinierend wirkt, kann an Hand der Spektren nicht festgestellt werden. Folgendes Reaktionsschema fasst die Erkenntnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zusammen (siehe Schema 3.22).



Schema 3.22: Reaktion des Dilithio-Salzes **2** mit ROESKYs Dichlorsilylen–NHC-Addukt^[20a,20b] unter Bildung des Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Silylenoids **16** (Solvens: $\text{THF-}d_8$; Temperatur: $-20\text{ }^\circ\text{C}$). Bei der Reaktion wird das Carben IPr frei.

Das vermutete Silylenoid **16** ist allerdings bei Raumtemperatur nicht stabil: Es zerfällt oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ rasch zu undefinierten Folgeprodukten. Einzig das freie Carben IPr kann anschließend zweifels-

frei identifiziert werden. Ähnliche Beobachtungen machten GEHRHUS und LAPPERT *et al.*, die ein NHSi mit Hypersilyllithium zum Silylenoid umsetzen (siehe folgendes Schema 3.23).^[88]

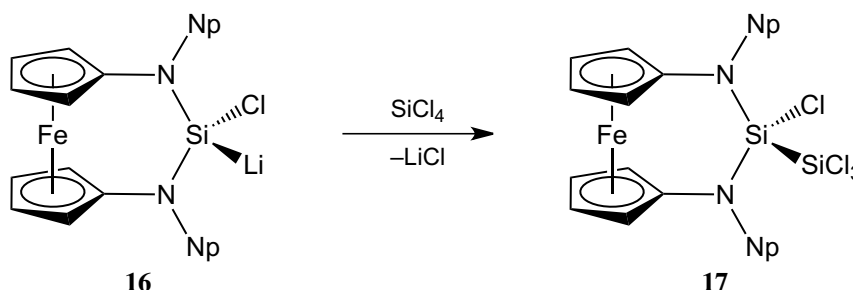


Schema 3.23: Reaktion des Benzol-anellierten NHSi mit Hypersilyllithium zum Silylenoid. Es zeigte sich, dass diese Reaktion temperaturabhängig ist: Bei +25 °C liegt das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite, wohingegen bei -60 °C vollständig das Silylenoid vorliegt. Verändert nach Literatur.^[88]

Während das Silylenoid nur bei tiefen Temperaturen vorhanden ist (-60 °C; $\delta = +60.1$ ppm in Toluol- d_8), zerfällt dieses bei Raumtemperatur zum entsprechenden NHSi (+25 °C; $\delta = +94.5$ ppm in Toluol- d_8) und Hypersilyllithium. Es wird außerdem beschrieben, dass wohl auf Grund einer nicht detektierbaren $^1J_{\text{LiSi}}$ -Kopplung eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt. Leider werden keine ^1H -NMR-spektroskopischen Daten angegeben,^[88] die auf Grund der Neopentyl-Substituenten des NHSi interessant wären.

3.2.3.3 Reaktion des Silylenoids mit SiCl_4

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurde, lässt sich vermutlich ein Ferrocen-basiertes Silylenoid (**16**) durch Reaktion des Dilithio-Salzes **2** mit $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ gewinnen (siehe Schema 3.22) und bei tiefen Temperaturen einige Zeit handhaben. Dies legt den Schluss nahe, dass bei Raumtemperatur instabile Silylenoid in der Kälte abzufangen, um so ein stabiles Produkt zu erhalten. Ähnliche Abfangreaktionen sind für andere Silylenoide bekannt.^[84-85,186] Die Wahl fiel auf Tetrachlorsilan als Abfangreagenz. Geht man nämlich davon aus, dass **2** noch nicht vollständig mit $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ reagiert hat, so entsteht – neben dem Abfangprodukt des Silylenoids – noch $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiCl}_2$ (**4**) gemäß Schema 3.3. Schema 3.24 zeigt die durchgeführte Reaktion; die genaue Synthesevorschrift ist in Kapitel 5.4.13 zu finden.



Schema 3.24: Reaktion des Silylenoids **16** mit SiCl_4 . Unter Abspaltung von LiCl entsteht das Abfangprodukt **17**.

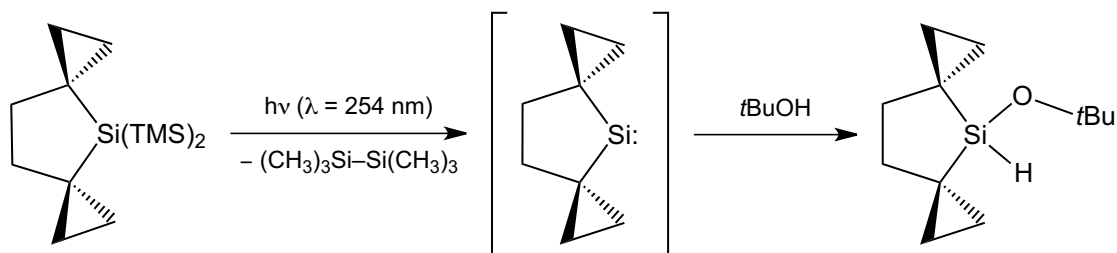
Erste ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Reaktion wie abgebildet abläuft und **17** als Produkt entsteht. Ähnlich dem Silylenoid **16** und der Silylen-Vorstufe $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiHCl}$ (**11**) zeigt **17** ein charakteristisches Set an Signalen im ^1H -NMR-Spektrum; allen vo-

ran zwei Dubletts mit Dacheffekt ($^2J_{\text{HH}} = 14.2 \text{ Hz}$, $2 \times 2\text{H}$, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{CMe}_3$) auf Grund des AB-Spinsystems für die nun nicht mehr äquivalenten geminalen Methylen-Protonen der Neopentyl-Substituenten. Außerdem wurden vier Signale im Ferrocen-Bereich detektiert (ABCD-Spinsystem; vgl. dazu auch Kapitel 3.2.3.2). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurden zwei Signale bei von $\delta = -26.7$ (SiCl_3) und -29.4 (Ferrocenophan-Si) ppm detektiert.

An dieser Stelle bleibt unklar, nach welchem Mechanismus das Produkt **17** entstanden ist. Denkbar wäre zum einen, dass eine Salzmetathese stattgefunden hat: Unter LiCl-Abspaltung wird direkt eine Si-Si-Bindung geknüpft. Zum anderen könnte zunächst – ebenfalls unter LiCl-Abspaltung – das Ferrocen-basierte NHSi entstanden sein. Dieses könnte nun in einer für Silylene typischen Reaktion unter Insertion in eine der Si-Cl-Bindungen mit SiCl_4 reagiert haben. Beide Reaktionen liefern **17**. An dieser Stelle würde es sich anbieten, weitere Abfangreaktionen mit anderen für Silylene typischen Reagenzien (Butadiene etc.) durchzuführen. Darüber hinaus könnte versucht werden, das Silylenoid **16** oder das entsprechende Brom-Derivat durch Umsetzung von **4** bzw. **5** mit Mesityllithium oder Supermesityllithium (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium) zu generieren und dieses anschließend entsprechend abzufangen. Beides war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

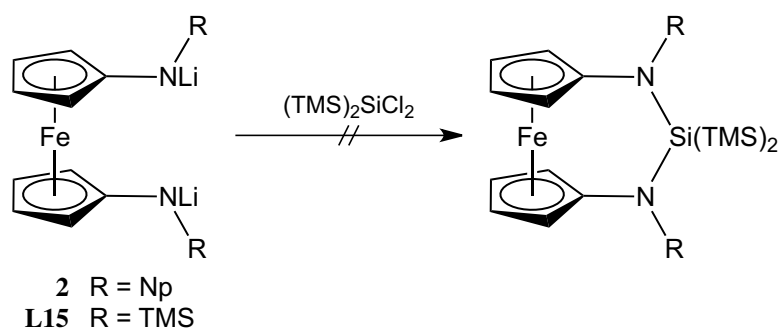
3.2.4 „Historische“ Syntheseroute Ferrocen-basierter Silylene ($[\text{TMS}]_2$ -Abspaltung)

In den letzten drei Kapiteln wurden verschiedene Synthesewege hin zu Silylenen beschrieben. Mit den bereits ausführlich vorgestellten Methoden, die üblicherweise zum Erfolg führen, konnte mit dem verwendeten System basierend auf 1,1'-Diaminoferrocen kein freies NHSi isoliert werden. Vor allem die traditionelle Methode der Reduktion stellte sich als ungeeignet heraus, da oftmals eine komplette Zerstörung der Silylen-Vorstufen des Typs $\text{Fc}(\text{NR}_2)\text{SiX}_2$ die Folge war (vgl. Kapitel 3.2.1). Eine Synthesestrategie, welche sich erheblich von den üblichen Methoden unterscheidet, publizierten M. OESTREICH *et al.* 2014. Auf dem Weg hin zu einem fünfgliedrigen Silylen auf Basis des Silolans (Silacyclopentan) scheiterte bereits die Synthese der Vorstufen, wie zum Beispiel des 1,1-Dichlor-silolans (mit Substituenten an den Stellen 2 und 5).^[96a] Stattdessen gelang es den Autoren, eine ungewöhnliche Vorstufe zu synthetisieren, nämlich ein 1,1-Bis(trimethylsilyl)silolan, welches mittels UV-Strahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) zum Silylen umgesetzt wurde. Eine Isolierung des Silylens gelang nicht, dennoch konnte das *in situ* generierte Silylen durch geeignete Abfangreagenzien, wie zum Beispiel *tert*-Butanol, abgefangen werden (siehe Schema 3.25).



Schema 3.25: Synthese eines transienten Silylens durch Bestrahlung der Silolan-Vorstufe mit UV-Licht und anschließende Abfangreaktion mit *tert*-Butanol. Verändert nach Literatur.^[96a]

Zunächst sollte eine entsprechende Vorstufe mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat hergestellt werden. Ähnlich den klassischen Silylen-Vorstufen aus Kapitel 3.2.1.1 wurde zunächst das entsprechende Silan $(\text{TMS})_2\text{SiCl}_2$ (2,2-Dichlorhexamethyltrisilan) hergestellt. Die Synthese von $(\text{TMS})_2\text{SiCl}_2$ konnte wie in der Literatur angegeben durchgeführt werden. Dabei wurde zuerst 2,2-Diphenylhexamethyltrisilan $(\text{TMS})_2\text{SiPh}_2$ ausgehend von käuflich erworbenem Dichlordiphenylsilan SiCl_2Ph_2 dargestellt,^[187] welches in einer zweiten Stufe zu $(\text{TMS})_2\text{SiCl}_2$ umgesetzt wurde.^[188] Anschließend wurden systematisch Umsetzungen mit den beiden dilithiierten Derivaten $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ sowie $\text{Fc}(\text{NLiTMS})_2$ (**2** bzw. **L15**) durchgeführt. Es zeigte sich, dass keine der durchgeführten Umsetzungen glückte. Es fand zwar – rein optisch – eine Reaktion statt, jedoch konnte kein Produkt eindeutig als das gewünschte identifiziert werden (siehe Schema 3.26).

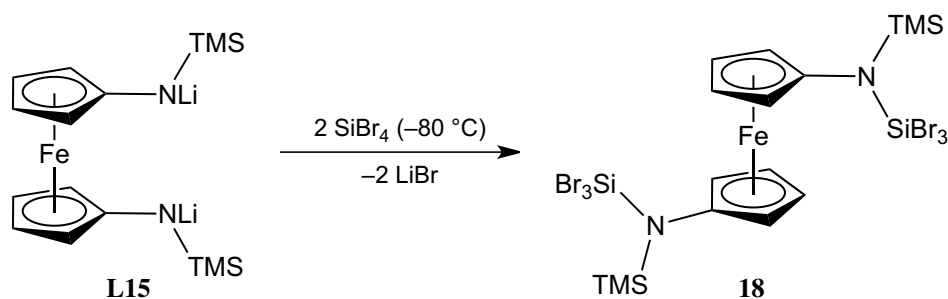


Schema 3.26: Verschiedene Umsetzungen der Dilithiospezies des Typs $\text{Fc}(\text{NLiR})_2$ (**2** bzw. **L15**) mit 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan führten nicht zum gewünschten Produkt.

Es stellt sich die Frage, wieso diese Umsetzungen nicht zum Erfolg führten. Vergleicht man die entsprechenden Umsetzungen mit SiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oder HSiCl_3 , so würde man erwarten, dass eine Reaktion stattfindet. Rein optisch hat auf jeden Fall eine Reaktion stattgefunden: Die meist intensiv gefärbten Lösungen der Dilithio-Derivate in THF entfärbten sich nach Zugabe des Silans. Vermutlich kommt es bei den durchgeführten Umsetzungen nicht zum Ringschluss, sodass – wenn überhaupt – eine nur teilweise oder doppelte Substitution stattfindet. Dies hat wahrscheinlich sterische Gründe, da die N,N' -Substituenten im Falle eines [3]Ferrocenophans angesichts des sechsgliedrigen Ringes stärker in Richtung des Silicium-Zentrums verschoben werden, als dies bei einem Fünfring wie im Falle der Verbindung von M. OESTREICH auftritt (vgl. Schema 3.25). So verhindert die räumliche Ausdehnung der N,N' -Substituenten vermutlich eine erfolgreiche Umsetzung zum [3]Ferrocenophan. Betrachtet man die verwendeten Substituenten (siehe auch Kapitel 3.1), so hat der Neopentyl-Substituent als primärer Alkylrest in diesem Fall wohl den geringsten sterischen Anspruch. Der Substituent ist frei beweglich und kann daher die *t*Bu-Untergruppe vom Reaktionszentrum weg drehen. Da schon die Umsetzung des Neopentyl-substituierten Derivats **2** mit 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan nicht erfolgreich war, kann davon ausgegangen werden, dass eine Synthese einer Ferrocen-basierten Silylen-Vorstufe des Typs $\text{Fc}(\text{NR})_2\text{Si}(\text{TMS})_2$ wohl nicht oder nur sehr schwer möglich ist.

3.2.5 Ferrocen-basierte acyclische Bissilylene

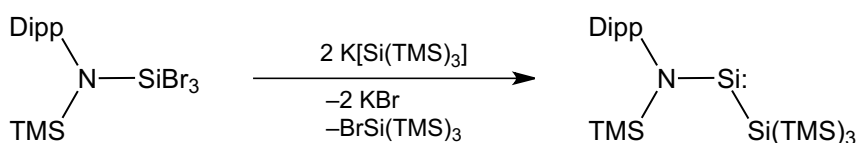
Der erste Versuch, die Silylen-Vorstufe $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{SiBr}_2$ (**7**) herzustellen, fand im NMR-Maßstab statt (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Der Vorsicht halber wurde die Synthese zunächst bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt: Das Lithium-Salz $\text{Fc}(\text{NLiTMS})_2$ (**L15**) wurde in THF gelöst und nach dem Abkühlen mit Tetrabromsilan versetzt. Auf Grund des kleinen Maßstabes und der hohen Dichte von SiBr_4 wurde dabei mit mindestens doppeltem Überschuss gearbeitet; dies war bei den Synthesen der anderen Silylen-Vorstufen **4**, **5** und **6** immer problemlos möglich. Interessanterweise konnte so nicht die gewünschte Verbindung **7** hergestellt werden, sondern ein offenkettiges Derivat, wie folgendes Reaktionsschema zeigt (siehe Schema 3.27). Führt man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durch, so erhält man – auch bei einem erheblichen Überschuss an SiBr_4 – gezielt **7** (vgl. dazu auch Kapitel 3.2.1.1).



Schema 3.27: Synthese der offenkettigen Verbindung **18**. Die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur führt gezielt zur cyclischen Verbindung **7**.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ringschlusses ist bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ offenbar zu niedrig, um dem Angriff eines zweiten Äquivalents SiBr_4 zuvorzukommen. **18** ist in allen gängigen Solventia sehr gut löslich und kristallisiert aus *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus; ein vorläufiges Ergebnis der RÖNTGENkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 3.19 auf der folgenden Seite zu sehen. Da diese Kristallstruktur mit $R_1 = 29.0\%$ einen sehr großen Fehlerwert aufweist, sollen keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden; jedoch können die Verknüpfungen der einzelnen Atome miteinander bestätigt werden.

Eine Verbindung mit zu **18** ähnlichem Strukturmotiv diente als Ausgangspunkt für die Synthese von zwei verschiedenen acyclischen Silylenen.^[76] Folgendes Reaktionsschema zeigt eine der beiden durchgeführten Synthesen (siehe Schema 3.28).



Schema 3.28: Reaktion von 1,1,1-Tribrom-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-*N*-(trimethylsilyl)-1-aminosilan mit zwei Äquivalenten Hypersilylkalium zum acyclischen Silylen. Verändert nach Literatur.^[76b,76c]

Das eingesetzte Hypersilylkalium diente einerseits der Ligandensubstitution und andererseits als Reduktionsmittel; das entstandene Silylen trägt nun eine $\text{Si}(\text{TMS})_3$ -Gruppe (Hypersilyl).

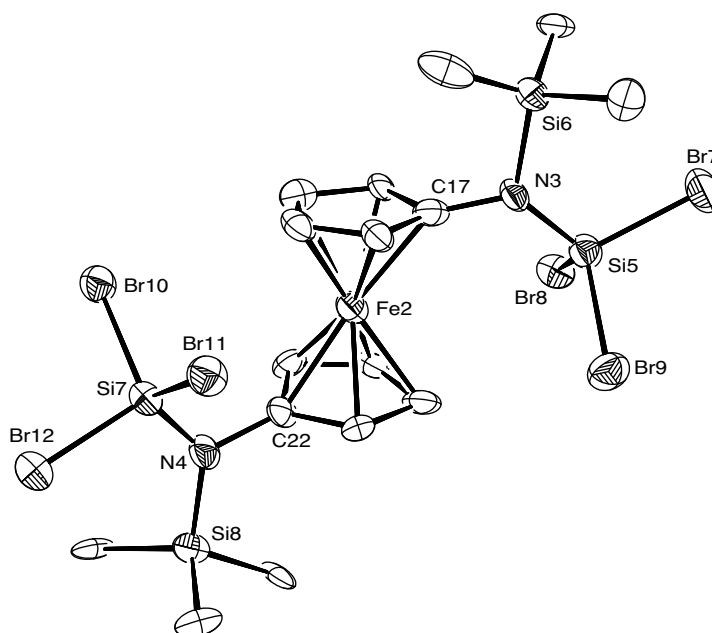
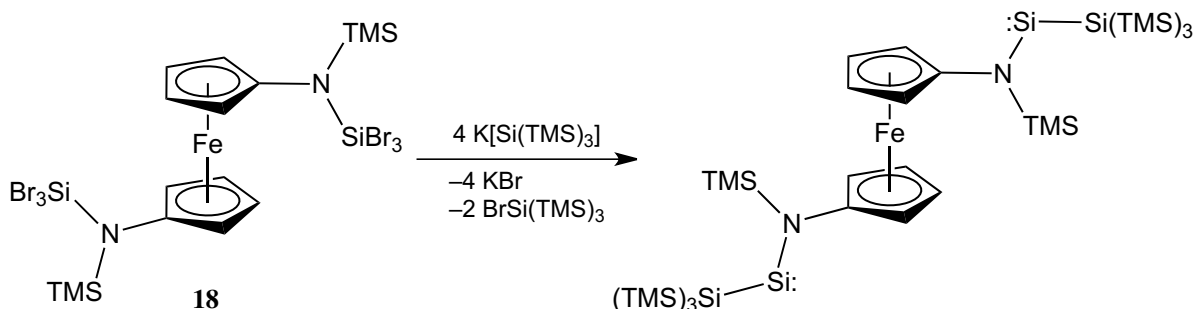


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von **18** im Kristall (30 % Ellipsoide). Dargestellt ist nur eines der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind.

Nach Schema 3.28 könnte **18** ebenfalls als Ausgangspunkt für ein acyclisches Bissilylen dienen, indem eine Umsetzung mit vier Äquivalenten Hypersilylkalium durchgeführt wird (siehe Schema 3.29).



Schema 3.29: Umsetzung von **18** mit Hypersilylkalium zum Ferrocen-basierten Bissilylen. Die Reaktionsprodukte konnten allerdings nicht identifiziert werden.

Die Reaktion wurde in der *Glovebox* bei Raumtemperatur in *n*-Hexan durchgeführt. **18** ist eine orangefarbene Verbindung, welche die gleiche Farbe gelöst in *n*-Hexan aufweist. Direkt nach der Zugabe des Hypersilylkaliums entstand eine sehr dunkelviolette Lösung/Suspension (nicht erkennbar auf Grund der dunklen Farbe), die schon nach etwa fünf Minuten zu einer hellbraunen Suspension wurde. Nach etwa einer Stunde entstand eine gelbe Suspension. Diese verändert ihre Farbe nicht mehr. Die NMR-spektroskopischen Daten liefern weder einen Hinweis auf ein Silylen, noch auf eine „einfache“ Verbindung. Es werden in ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren viele Signale detektiert, die letztlich aber nicht auswertbar sind.

An dieser Stelle könnte der Farbverlauf einen Hinweis auf eines der entstehenden Produkte liefern: Interessanterweise entsteht zunächst eine dunkelviolette Verbindung. Dies könnte das in Schema 3.29 gezeigte Ferrocen-basierte Bissilylen sein, denn das in Schema 3.28 gezeigte acyclische Silylen ist ebenfalls violett.^[76b,76c] Sollte dies der Fall sein, wäre das entstehende Bissilylen augenscheinlich nicht

stabil. Allerdings ergibt sich nach dem Generieren der violetten Verbindung ein sehr kurzes Zeitfenster, in dem ein geschicktes Abfangen der Verbindung vermutlich möglich ist; dies würde die Verbindung zumindest synthetisch attraktiv machen. Weitere Umsetzungen waren im zeitlichen Rahmen der Arbeit allerdings nicht mehr möglich, könnten aber zum Ausgangspunkt neuer Ferrocen-basierter Bissilylene und weiterer Silicium-Verbindungen dienen. Dies wäre das erste Ferrocen-basierte Bissilylen, welches zwei zweibindige und -wertige Silicium-Atome trägt; bei dem Ferrocen-basierten Bissilylen von DRIEB *et al.* handelt es sich nämlich um zwei dreibindige Si^{II}-Atome (siehe Abbildung 2.14 auf S. 19).^[77]

3.2.6 Abschließende Bemerkungen

Sehr einfach ließen sich zunächst verschiedene Ferrocen-basierte Vorstufen für NHSi vom Typ Fc(NR)₂SiX₂ (**4** – **8**) darstellen. Etwas komplizierter stellte sich die Synthese einer entsprechenden Vorstufe mit den Substituenten 2,4,6-Triisopropylphenyl sowie 2-Adamantyl heraus: Dies gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Vermutlich lassen sich jedoch zu den oben genannten Vorstufen analoge Verbindungen mit Tipp-Substituenten oder auch anderen Resten herstellen. Es stellte sich heraus, dass ein Silylen mit den Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl nicht isoliert werden konnte. Hier müssten weitere theoretische Rechnungen mit anderen *N*-Substituenten, wie zum Beispiel 2,6-Diisopropylphenyl oder *tert*-Butyl, durchgeführt werden, um einen geeigneten Substituenten auswählen zu können. Insgesamt betrachtet waren die Reduktionsexperimente nicht erfolgreich, was aber nicht heißen soll, dass diese Methode gänzlich unbrauchbar ist: Vor allem C. JONES' Magnesium(I)-Verbindung [Mes-NacNac-Mg^I]₂ hat sich als Reduktionsmittel gerade für empfindliche Verbindungen bewährt und könnte auch hierbei der Schlüssel zum Ziel sein (siehe auch 3.2.1).

Ähnliches gilt für die zweite durchgeführte Methode: Die Dehydrochlorierung zum Silylen (siehe 3.2.2). Auch hierbei ließen sich die Vorstufen **11** & **12** einfach darstellen, allerdings scheiterte eine Reaktion an den verwendeten Basen, die allesamt vermutlich zu schwach waren. Hier könnte es von Vorteil sein, die Reaktivität hinsichtlich weiterer Basen auszuloten. Denkbar wären Superbasen wie Protonenschwämme.

Der NMR-spektroskopische Nachweis des Ferrocen-basierten Silylenoids **16** eröffnet eine neue Tür zur Synthese *N*-heterocyclischer Silylene. Es würde sich anbieten, diese Methode mit anderen *N*-Substituenten neben Neopentyl zu untersuchen, um so zu stabilen bzw. σ -Donor-stabilisierten Silylenen zu gelangen. Außerdem könnten in diesem Zusammenhang verschiedene weitere Abfangreaktionen durchgeführt werden. Daneben könnte versucht werden, ein solches Silylenoid durch Umsetzung einer Silylen-Vorstufe des Typs Fc(NR)₂SiX₂ (R = gewünschter Substituent, X = Cl, Br) mit Mesityllithium oder Supermesityllithium zu generieren und dieses anschließend entsprechend abzufangen (siehe Kapitel 3.2.3).

In Kapitel 3.2.5 wurde beschrieben, dass vermutlich ein persistentes, Ferrocen-basiertes Bissilylen dargestellt werden konnte. Es würde sich an dieser Stelle lohnen, die Reaktion weiter zu studieren, um so dieses Silylen abfangen zu können. Erfolgreich könnte auch ein Substituentenwechsel hin zu Tipp

sein, da schon ein weiteres offenkettiges Derivat mit Tipp-Substituenten (**10**) dargestellt werden konnte, was letztlich zu einem acyclischen Bissilylen führen könnte.

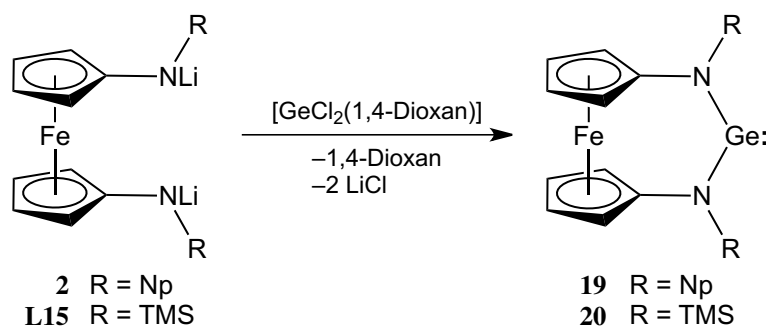
Als wenig aussichtsreich wird nach den bisherigen Erfahrungen die Darstellung eines Ferrocen-basierten NHSi durch Abspaltung von Hexamethyldisilan mittels UV-Licht eingeschätzt, da sich vor allem auf Grund des größeren N–Si–N-Bindungswinkel in sechsgliedrigen Systemen entsprechende Vorstufen nicht oder nur schwer darstellen lassen (siehe Kapitel 3.2.4).

3.3 Germanium

Um die Reihe der Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Tetrylene systematisch zu erweitern, wurde versucht, die entsprechenden Germylene zu synthetisieren. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln dargelegt und diskutiert.

3.3.1 Ferrocen-basierte N-heterocyclische Germylene

Eine der Möglichkeiten, N-heterocyclische Germylene darzustellen, liegt in der Umsetzung von diamidischen Spezies mit 1,4-Dioxan-stabilisiertem Germanium(II)-chlorid [$\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})$], wobei das entsprechende Germylene direkt entsteht (vgl. Kapitel 2.4). Dies wurde mit dem Ferrocen-basierten System mit den beiden Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl durchgeführt. Schema 3.30 stellt die Reaktion vor.

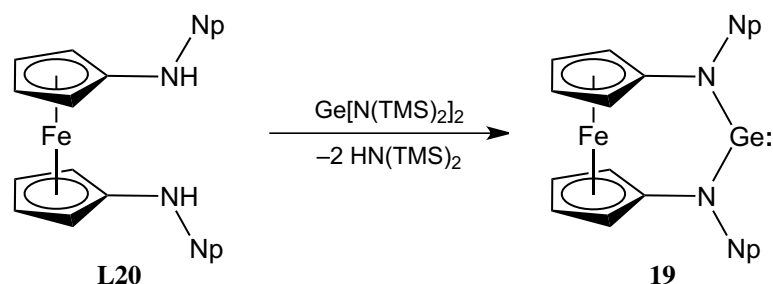


Schema 3.30: Synthese der beiden Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Germylene **19** und **20** durch Umsetzung der entsprechenden Diamid-Spezies **2** bzw. **L15** mit 1,4-Dioxan-stabilisiertem Germanium(II)-chlorid.

19 und **20** lassen sich bei entsprechend reinen Ausgangsverbindungen als gelbe Feststoffe in sehr guten Ausbeuten (jeweils ~90 %) isolieren und sind unter inerten Bedingungen lagerbar, ohne dass eine Zersetzung beobachtet werden konnte. Die genauen Synthesevorschriften sind in Kapitel 5.5.1 und 5.5.2 zu finden.

19 lässt sich außerdem durch Transaminierung aus $\text{Fc}(\text{NHNP})_2$ (**L20**) und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germanium(II)^[26] darstellen (siehe folgendes Schema 3.31); die Synthesevorschrift ist ebenfalls in Kapitel 5.5.1 zu finden. Diese Reaktion wurde durchgeführt, um **19** rein zu isolieren. Bei einigen Syntheseversuchen nach Schema 3.30 konnte **19** zwar zweifelsfrei dargestellt werden, wurde allerdings leicht verunreinigt isoliert und war in Folge dessen nicht kristallin, sondern ölig. Eine entspre-

chende Reaktion mit dem TMS-substituierten Derivat $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) wurde nicht durchgeführt, da **20** bei jeder durchgeführten Synthese stets als Feststoff isoliert werden konnte; sehr wahrscheinlich lässt sich **20** jedoch auch durch Transaminierung darstellen.



Schema 3.31: Durch Transaminierung lässt sich **19** direkt erhalten; eine komplizierte Aufarbeitung entfällt, da alle Nebenprodukte flüchtige Substanzen sind.

Die beiden NHGe **19** und **20** erweitern die Palette an Germylenen mit sechsgliedrigem Ringsystem um zwei Vertreter (vgl. Abbildung 2.21 auf S. 28). **19** und **20** bilden mit ihrem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat eine neue Klasse an Germylenen. Von beiden NHGe konnten Einkristalle gezüchtet werden; die Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalysen sind in Abbildung 3.20 zu sehen.

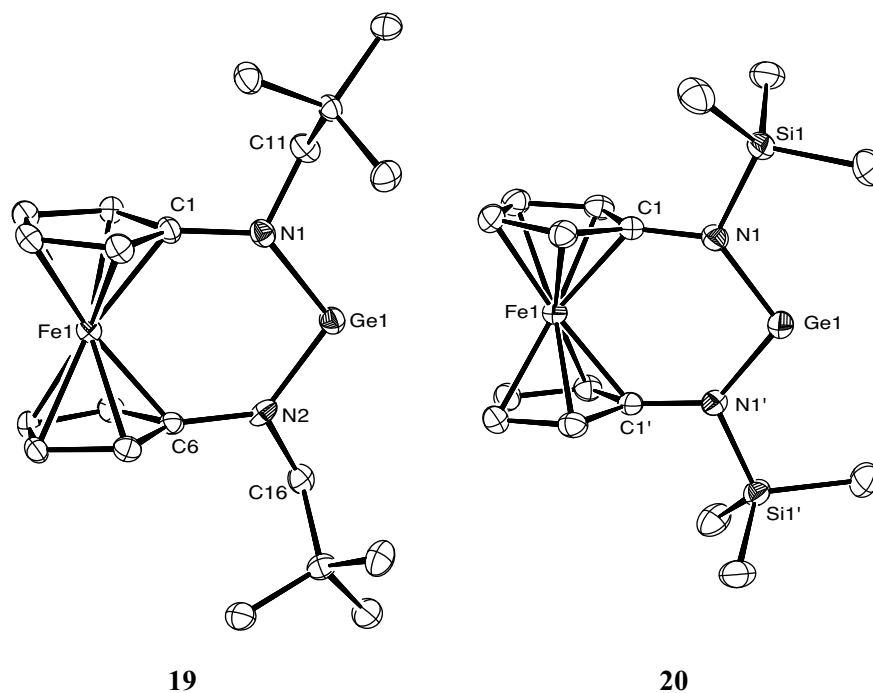


Abbildung 3.20: Molekülstrukturen von **19** und **20** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19**: N1–C1 1.465(8), N1–Ge1 1.852(5), N1–C11 1.476(9), N2–C6 1.463(8), N2–Ge1 1.834(6), N2–C16 1.480(8), N1–Ge1–N2 106.7(2). Winkelsummen [°] von **19**: N1/N2 359. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20**: N1–C1 1.421(4), N1–Ge1 1.854(2), N1–Si1 1.763(2), N1–Ge1–N1' 106.48(9). Winkelsummen [°] von **20**: N1 360.

Tabelle 3.5 auf der folgenden Seite listet die wichtigsten Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **19** und **20** auf. Außerdem werden zum Vergleich die entsprechenden Daten des NHGe mit Nacnac-Rückgrat von DRIEB (**L8**)^[117a,117b] und des sechsgliedrigen NHGe auf Basis des Perimidins von RICHESON (**L9**)^[118] aufgeführt (siehe Abbildung 2.21 auf S. 28).

Tabelle 3.5: Ausgewählte Ergebnisse der durchgeführten RÖNTGENkristallstrukturanalysen von **19** und **20**; zum Vergleich die entsprechenden Daten der sechsgliedrigen NHGe **L8**^[117a,117b] und **L9**^[118]

Verbindung	19	20	L8 ^[117a,117b]	L9 ^[118]
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P2_1/n$	$Pbca$
Z	4	4	4	8
R ₁ [%]	4.72	2.98	4.69	3.42
N–Ge-Bindungslängen [Å]	1.852(5) 1.834(6)	1.854(2) 1.854(2)	1.865(2) 1.866(2)	1.841(2) 1.842(2)
N–Ge–N-Bindungswinkel [°]	106.7(2)	106.48(9)	95.84(8)	97.3(1)
N-Winkelsummen [°]	359 359	360 360	360 360	360 360

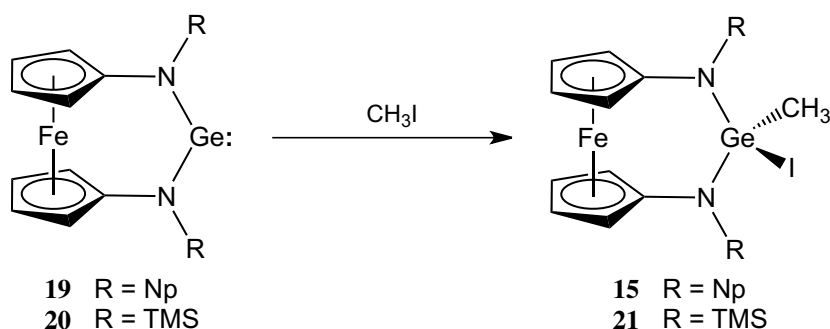
Die N–Ge-Bindungslängen von **19** und **20** entsprechen mit Werten um ~ 1.84 Å ebenso dem erwarteten Bereich wie die nahezu perfekte Planarität der Stickstoffatome. Bemerkenswert sind die N–Ge–N-Bindungswinkel von **19** und **20** von jeweils $\sim 106^\circ$, welche in etwa 10° größer sind als die von anderen Germylenen mit sechsgliedrigem Ring. Selbst das siebengliedrige NHGe aus Abbildung 2.22 (siehe S. 28) weist mit $98.13(8)^\circ$ einen erheblich kleineren N–Ge–N-Bindungswinkel auf.^[119] Größere Winkel konnten für acyclische Diaminogermylene wie LAPPERTs $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit $107.1(2)^\circ$ ^[189] oder Germanium(II)-2,2,6,6-tetramethylpiperidid mit $111.4(5)^\circ$ ^[190] gefunden werden. Die großen N–Ge–N-Bindungswinkel von **19** und **20** sind vermutlich auf das 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat zurückzuführen.

3.3.2 Auslotung der Reaktivität der Ferrocen-basierten NHGe

Nach der erfolgreichen Synthese der beiden Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Germylene **19** und **20** wurde sogleich deren Reaktivität untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 beschrieben wurde, kommen dafür unterschiedliche Substrate in Betracht. In den folgenden Kapiteln werden die erhaltenen Reaktionsprodukte vorgestellt.

3.3.2.1 Reaktion mit Methyljodid

Die Germylene **19** und **20** reagieren glatt mit Methyljodid (siehe Schema 3.32); die Ausbeute ist jeweils quantitativ. Die Synthesevorschriften finden sich in den Kapiteln 5.5.6 und 5.5.7.

**Schema 3.32:** Reaktion der beiden Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Germylene **19** und **20** mit Methyljodid.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine für Germylene typische oxidative Addition; man erhält jeweils ein zentrales Germanium(IV)-Atom (vgl. dazu auch Kapitel 2.4.3). Durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung von **21** (Acetonitril) konnten für die RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSE geeignete Einkristalle erhalten werden; Abbildung 3.21 zeigt deren Ergebnis. Die Kristallstruktur von **21** soll hier jedoch nicht genauer diskutiert werden, da sie mit $R_1 = 10.2\%$ einen recht großen Fehlerwert besitzt. Es können mit dieser Struktur jedoch die Verknüpfungen der einzelnen Atome miteinander zweifelsfrei bestimmt werden. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, das Neopentylsubstituierte Derivat **15** zu kristallisieren.

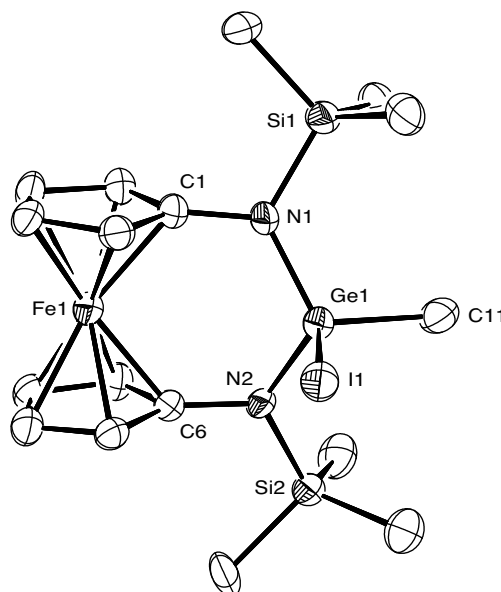
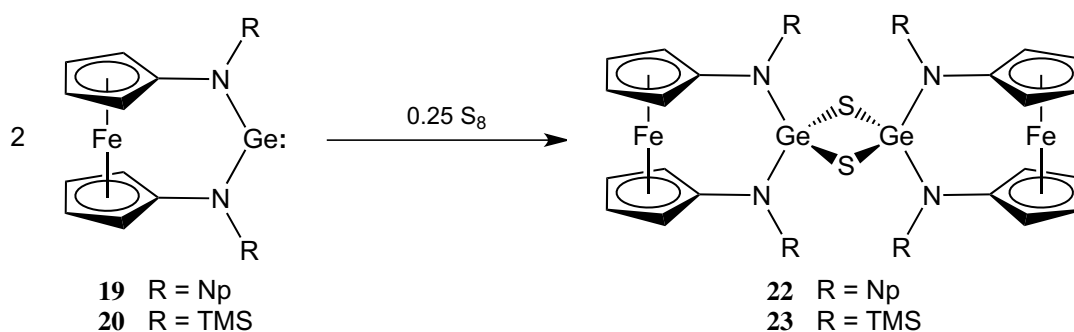


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von **21** im Kristall (30 % Ellipsoide). Dargestellt ist eines der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit kristallisieren.

3.3.2.2 Reaktion mit Schwefel

Eine weitere Standard-Reaktion von Germylenen ist die mit elementarem Schwefel, wobei zunächst ein hochreaktives Thiogerma-Harnstoff-Derivat entsteht. Sofern die Substituenten an den Stickstoffatomen nicht extrem sterisch anspruchsvoll sind, dimerisieren zwei dieser Thiogerma-Harnstoff-Derivate, wobei eine Dithiadigermetan-Struktur entsteht (vgl. dazu auch Kapitel 2.4.3). **19** und **20** reagieren mit elementarem Schwefel zu Dithiadigermetan-Derivaten (siehe Schema 3.33 auf der folgenden Seite); die Ausbeuten betragen jeweils zwischen 70 und 80 %. Die entsprechenden Synthesevorschriften finden sich in den Kapiteln 5.5.4 und 5.5.5.



Schema 3.33: Reaktion von **19** und **20** mit elementarem Schwefel zu den beiden Dithiadigermetan-Derivaten **22** und **23**.

Zunächst wurde das Neopentyl-substituierte Derivat **22** dargestellt; dieses konnte RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCH untersucht werden; diese Daten besitzen allerdings mit $R_1 = 17.8\%$ einen großen Fehlerwert. Daher dient dieses Ergebnis lediglich der Bestätigung der Struktur von **22** (siehe Abbildung 3.22).

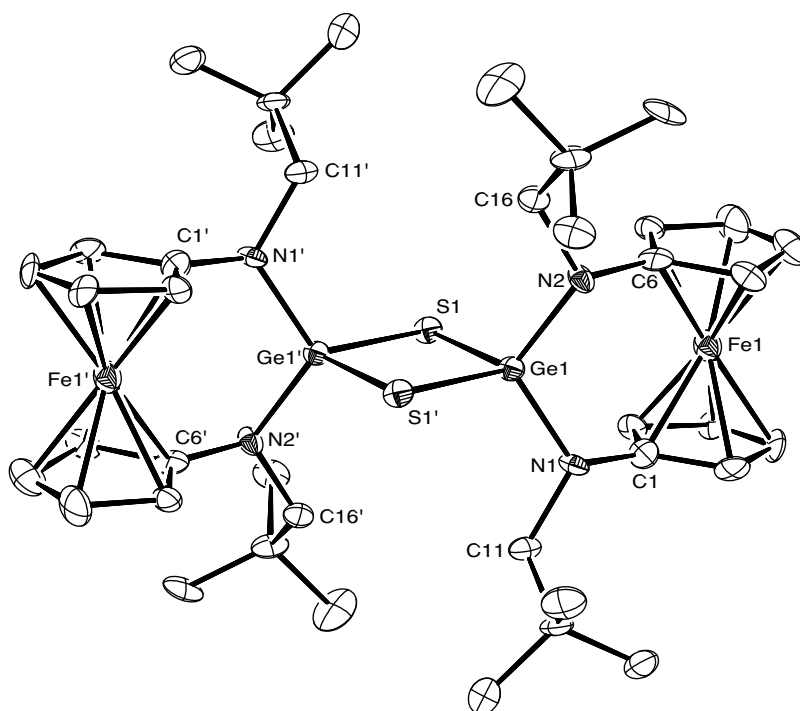


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **22** im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 30 % Wahrscheinlichkeit).

Nach der erfolgreichen Synthese von **22** wurde ebenfalls das TMS-substituierte Derivat **23** hergestellt. Interessanterweise verhält sich diese Verbindung völlig anders als erwartet. **22** ist ein gelber Feststoff, der sich mit allen gängigen organischen Solventia in Lösung bringen lässt. Der strukturelle Unterschied zwischen **22** und **23** sind die Substituenten; da im Allgemeinen die TMS-Gruppen die Löslichkeit von Substanzen erhöhen, wurde davon ausgegangen, dass **23** sich ebenso wie das Neopentyl-substituierte Derivat **22** in allen gängigen Lösungsmitteln auflösen lässt. Im Gegensatz dazu fällt schon bei der Synthese von **23** auf, dass sich diese Verbindung anders verhält: Sowohl die Germylene **19** und **20** als auch elementarer Schwefel lösen sich – bei den hierbei verwendeten Konzentrationen – vollständig in THF. Setzt man den Schwefel in leichtem Überschuss ein, so kann man das Np-

substituierte Derivat **22** nach Entfernen des THF durch anschließende Extraktion mit *n*-Hexan und Filtration isolieren. Dies braucht man beim TMS-substituierten Derivat **23** nicht, da diese Verbindung als gelber Feststoff aus THF ausfällt und einfach durch Filtration getrennt werden kann. Auf der Suche nach einem geeigneten Lösemittel für diese Substanz wurde festgestellt, dass alle gängigen Lösemittel (THF, Diethylether, Methanol, Ethanol, *n*-Hexan, Toluol, Xylol, Benzol, Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril, Propylencarbonat, DMSO, DMF, DME) ungeeignet sind, **23** bei Raumtemperatur zu lösen. Ab etwa 60 °C lässt sich **23** sowohl in Toluol als auch in Xylol in Lösung bringen und konnte daher bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht werden. Lässt man diese Lösungen nun langsam abkühlen, so kristallisiert das Produkt als quadratische Plättchen aus. Diese löschen zwar linear-polarisiertes Licht nahezu perfekt aus, eine qualitativ befriedigende RÖNTGENkristallstrukturanalyse war paradoxerweise nicht möglich, allerdings ließ sich ein Dithiadigermetan-Muster wie in **22** erkennen. Letztlich konnten massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass tatsächlich **23** vorliegt. Abbildung 3.23 zeigt eine vergrößerte Aufnahme dieser Kristalle.

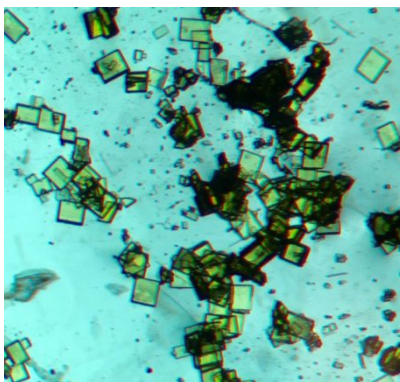


Abbildung 3.23: Aufnahme der Kristalle von **23**. Das Foto wurde durch das Okular eines Lichtmikroskops aufgenommen. Die Kantenlänge der größten Kristalle beträgt in etwa 0.5 mm.

Literaturbekannte Dithiadigermetan-Derivate zeigen in der Regel keine Auffälligkeiten hinsichtlich der Löslichkeit,^[118,191] jedoch publizierten RIVARD *et al.* 2010 zwei ähnliche Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten R (siehe Abbildung 3.24), von denen eine schlecht löslich ist.

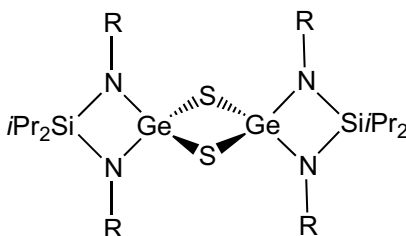


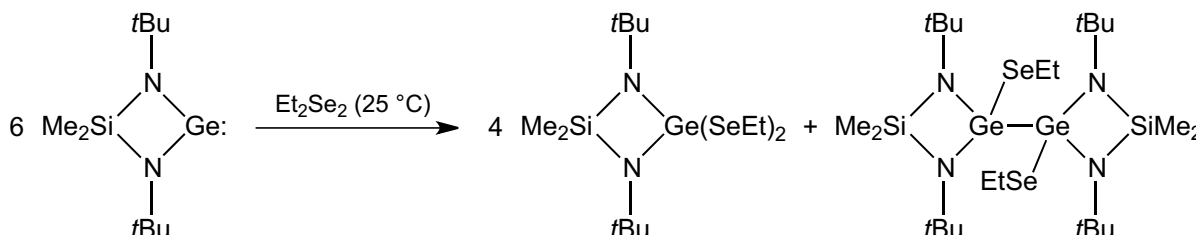
Abbildung 3.24: RIVARD *et al.* publizierten zwei Dithiadigermetan-Derivate (R = Dipp, Triphenylsilyl), von denen eines (R = Triphenylsilyl) schlecht löslich ist.^[192]

Beschrieben wird diese Tatsache allerdings nur in der Synthesevorschrift in einem Nebensatz. Schlecht löslich ist die Verbindung mit R = Triphenylsilyl, was allerdings nachvollziehbar ist, da die Verbindung mit Dipp-Resten auf Grund der zusätzlichen *i*Pr-Substituenten besser löslich sein sollte.

Die schlechte Löslichkeit bleibt allerdings unkommentiert.^[192] Offenbar ist die Löslichkeit einiger Ge_2S_2 -Derivate stark von ihren Substituenten abhängig.

3.3.2.3 Reaktion mit Diphenyldiselenid

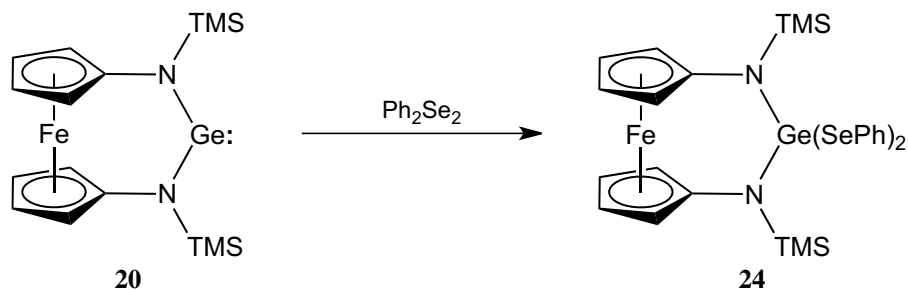
Wie bereits im Kenntnisstand und im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, reagieren Germylene mit Chalkogenen in der Regel durch oxidative Addition (siehe auch Kapitel 2.4.3 und 3.3.2.2). Wie folgendes Schema 3.34 zeigt, wurde kürzlich eine Reaktion des NHGe von VEITH mit Diethyldiselenid beschrieben, deren Verlauf sich von anderen unterscheidet.



Schema 3.34: Reaktion eines NHGe mit Diethyldiselenid (Et_2Se_2) unter Bildung zweier Produkte. Es entsteht sowohl ein German als auch ein Digerman. Verändert nach Literatur.^[108]

Wie erwartet entsteht durch Insertion in die Se-Se -Bindung ein Diselenogerman, allerdings entsteht auch ein Digerman, wie Schema 3.34 darstellt. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt und die Produkte entstehen im Verhältnis 4 : 1; für die gleiche Reaktion mit Diethyldisulfid (Et_2S_2) erhält man ein Verhältnis von 2 : 1. Erstaunlicherweise ergibt eine Umsetzung sowohl mit Dimethyldiselenid (Me_2Se_2) als auch mit Diethylditellurid (Et_2Te_2) lediglich das entsprechende German. Letztlich beschreiben die Autoren, dass das Verhältnis der beiden Verbindungsklassen (German zu Digerman) von verschiedenen Faktoren abhängt. Zu nennen sind die Reaktionstemperatur, die Stöchiometrie sowie das verwendete Dialkyldichalkogenid.^[108] Im Gegensatz zu dieser erstaunlichen Reaktivität des Germylens von VEITH *et al.* wird beschrieben, dass es sich gegenüber anderen Reagenzien, zum Beispiel 2-Methylbutadien, wie erwartet verhält.^[108,156] Als mögliche Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten geben die Autoren an, dass das NHGe durch schwache LONDON-Kräfte als lose gebundenes Dimer in Lösung vorliegen könnte, wohingegen eine monomere Struktur im Einkristall zu beobachten ist.^[108] Insgesamt lässt sich keine konkrete Systematik erkennen, ob das Chalkogen oder dessen Rest diese Reaktivität hervorruft.

Um zu überprüfen, ob die Ferrocen-basierten NHGe überhaupt mit solchen Verbindungen reagieren, wurde daraufhin die Reaktivität von **20** gegenüber Diphenyldiselenid untersucht. Schema 3.35 auf der folgenden Seite stellt die Reaktion vor.



Schema 3.35: **20** reagiert glatt mit Diphenyldiselenid (Ph_2Se_2) zum German **24**; ein Digerman, wie im vorherigen Schema gezeigt, konnte nicht beobachtet werden.

Das Germolen **20** reagiert glatt mit Diphenyldiselenid zum German **24**; die genaue Synthesevorschrift ist Kapitel 5.5.3 zu entnehmen. In der Literatur findet man nur ein weiteres Beispiel eines Germylens, welches mit Diphenyldiselenid zu einem Diselenogerman reagiert. Dieses wurde 2000 von RICHESON *et al.* publiziert (siehe Abbildung 3.25).^[193]

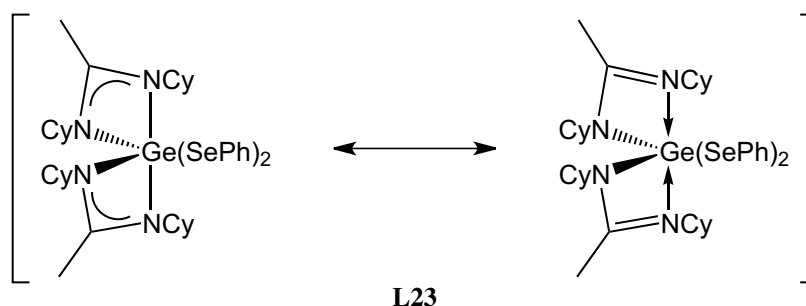


Abbildung 3.25: Die Reaktion eines Germylens mit Diphenyldiselenid führt zu **L23** (Cy = Cyclohexyl),^[193] welches auch als Imino-koordiniertes Derivat formuliert werden kann (rechts).

24 kristallisiert bereitwillig aus vielen Solventia; für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Produkts in THF durch Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet werden. Abbildung 3.26 zeigt das Ergebnis.

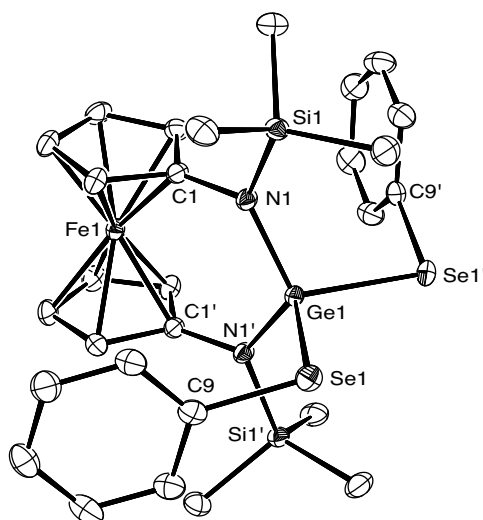


Abbildung 3.26: Molekülstruktur von **24** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.422(3), N1–Si1 1.764(2), N1–Ge1 1.832(2), Ge1–Se1 2.381(1), Se1–C9 1.928(2), N1–Ge1–N1' 115.30(8), Se1–Ge1–Se1' 104.55(1), Ge1–Se1–C9 95.10(6). Winkelsumme [$^\circ$]: N1 360.

24 und **L23** sind nur bedingt vergleichbar, da sich ihre Grundgerüste deutlich unterscheiden. Die N–Ge-Bindungslängen von **L23**^[193] sind auf Grund der Struktur unterschiedlich. Man findet für zwei N-Atome Längen von ~ 1.97 Å und für die anderen beiden ~ 2.09 Å, was zu der alternativen Formulierung als Imino-koordiniertes Derivat führt (siehe rechts in Abbildung 3.25). Für **24** wurden kürzere N–Ge-Abstände von ~ 1.83 Å gefunden, was allerdings im Bereich der Germylene **19** und **20** liegt (vgl. Tabelle 3.5). Die Ge–Se-Bindungen von **24** sind ~ 2.38 Å lang, die von **L23**^[193] sind mit ~ 2.47 Å erheblich länger, was sehr wahrscheinlich auf die höhere Koordinationszahl des Germaniumatoms zurückzuführen ist; für $\text{Ge}(\text{SePh})_4$ wurden Se–Ge-Bindungslängen von ~ 2.35 Å gefunden.^[194] Die Se–C-Bindungslängen von **24**, **L23**^[193] und $\text{Ge}(\text{SePh})_4$ ^[194] unterscheiden sich hingegen nicht (~ 1.93 Å). Die N–Ge–N-Bindungswinkel können auf Grund der unterschiedlichen Struktur zwischen **24** und **L23** nicht verglichen werden. Für das Germyle **20** beträgt dieser $\sim 106^\circ$ und ist damit signifikant kleiner als der von **24** mit $\sim 115^\circ$ (vgl. Tabelle 3.5), was sehr wahrscheinlich auf die sterisch anspruchsvollen SePh-Substituenten am Germanium-Atom zurückzuführen ist. Der Se–Ge–Se-Winkel von **24** liegt mit $\sim 105^\circ$ eher im Bereich der entsprechenden Winkel von $\text{Ge}(\text{SePh})_4$ ($106 - 116^\circ$),^[194] auf Grund der sechs Bindungspartner in **L23** ist dieser entsprechend kleiner ($\sim 94^\circ$).^[193] Auch die Ge–Se–C-Winkel von **24** ($\sim 95^\circ$) entsprechen eher denen in $\text{Ge}(\text{SePh})_4$ ($\sim 97^\circ$)^[194] als in **L23** ($\sim 106^\circ$),^[193] was wohl ebenfalls an der höheren Anzahl an Bindungspartnern in **L23** liegt. Sonst weist **24** keine weiteren Besonderheiten auf.

Bei der Reaktion des Germylens **20** mit Diphenyldiselenid zu **24** konnte die Bildung eines Digermans nicht beobachtet werden. Weitere Untersuchungen mit Reaktanden wie Dimethyldiselenid oder Diethylidiselenid waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich, könnten allerdings weitere, interessante Ergebnisse liefern.

3.3.2.4 Weitere Reaktionen mit ungewissem Ausgang

An dieser Stelle sollen noch Reaktionen mit unklarem Ausgang beschrieben werden. Das Neopentylsubstituierte Germyle **19** wurde neben den beschriebenen Reaktionen weiterhin mit den beiden Verbindungen $[\text{Mes-NacNac-Mg}^{\text{I}}]_2$ sowie $[\text{Mes-NacNac-Zn}^{\text{I}}]_2$ (siehe Abbildung 3.10) umgesetzt, um zu überprüfen, ob eine Insertion in die Metall–Metall-Bindung stattfindet. Es zeigte sich eine völlig unterschiedliche Reaktivität: Während **19** auch nach mehreren Monaten nicht mit der Zn^{I} -Verbindung reagiert und beide unverändert in Lösung nebeneinander vorliegen, kommt es sofort zu einer Reaktion mit der Mg^{I} -Verbindung. Allerdings bleibt unklar, welche Reaktion stattfindet, da kein identifizierbares Produkt entsteht. Der Grund könnte in der unterschiedlichen Stärke des Reduktionsmittels zu finden sein.

Des Weiteren wurde **19** in Kooperation mit Dr. T. SCHULZ mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Ob eine Reaktion stattfand, kann nicht eindeutig gesagt werden. Rein optisch erschien die Reaktionslösung nach etwa 15 min etwas dunkler. NMR-spektroskopisch konnte eindeutig das Amin $\text{Fc}(\text{NHNp})_2$ (**L20**) als einziges Produkt isoliert werden, was auf eine Hydrolyse des eventuell entstandenen – und vermutlich instantan abreagierenden – Diaminogermaketens oder wahrscheinlicher des Germylens **19** selbst zurückzuführen ist. In arbeitsgruppeninternen Arbeiten konnte gelegentlich beobachtet werden, dass

die hier verwendete Luftballonmethode nicht den Standards für eine trockene Reaktionsführung genügt.^[15b,195] Experimente mit anderen Versuchsaufbauten wurden nicht durchgeführt. Hierfür würden sich weitere Experimente wie *in situ*-Infrarot-Untersuchungen anbieten. Ausgeschlossen werden kann eine Reaktion des Germylens mit CO nicht, denn bereits 2009 wurde über α -Germoxyketone berichtet, die als Produkte der Carbonylierung von Diarylgermylenen entstanden sind.^[133]

19 wurde weiterhin mit Ammoniak umgesetzt. Auch hierbei zeigte sich, dass das Amin $\text{Fc}(\text{NHNp})_2$ (**L20**) als einziges Produkt isoliert werden konnte. Es stellt sich allerdings die Frage, ob Feuchtigkeit in den Versuchsaufbau eingedrungen ist oder ob die Ge–N-Bindung des Germylens **19** unter Bildung einer N–H- und einer Ge–NH₂-Bindung reagiert hat. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnte nämlich $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ (**9**) rein dargestellt werden, welches empfindlich gegenüber geringen Mengen an Feuchtigkeit unter Bildung von **L20** reagiert. Da eine Reaktivität von Germylenen gegenüber Ammoniak bekannt ist,^[17a,126] ist es nicht unwahrscheinlich, dass **19** mit ebendiesem reagiert hat.

3.3.3 Abschließende Bemerkungen

Die einfachen Synthesen der beiden Germylene **19** und **20** lassen vermuten, dass neben Neopentyl und Trimethylsilyl auch viele weitere *N*-Substituenten realisierbar sein könnten, sodass eine elektronische Feineinstellung der NHGe mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat sehr wahrscheinlich möglich ist. Erste Untersuchungen zeigen, dass diese wohl keine ungewöhnliche Reaktivität zeigen und sich wie ihre verwandten NHGe ohne 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat verhalten (vgl. dazu auch Kapitel 2.4.3). Hier würden sich ausführlichere Untersuchungen vor allem gegenüber ungewöhnlicheren Reaktanden anbieten.

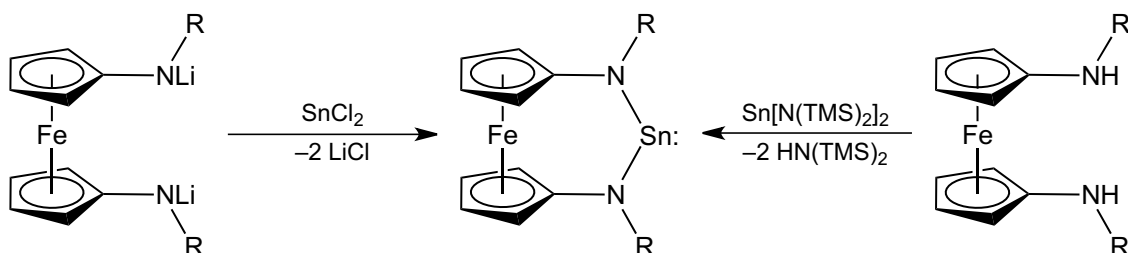
3.4 Zinn

Sieht man sich die vierte Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente an, so folgt dem Kohlenstoff, Silicium und Germanium das Zinn. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit den Versuchen, Ferrocen-basierte N-heterocyclische Stannylene herzustellen.

3.4.1 Ferrocen-basierte N-heterocyclische Stannylene

Für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme kommen prinzipiell zwei Synthesewege in Frage, die entsprechenden Stannylene zu generieren (vgl. Kapitel 2.5.2): Zum einen kann ein entsprechendes Diamin, wie zum Beispiel **L14** oder **L20**, mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II)^[26] und zum anderen kann das entsprechende Lithium-Salz **2** oder **L15** mit Zinn(II)-chlorid umgesetzt werden. Denkbar wäre außerdem – ähnlich den Synthesen von Silylenen – eine Reduktion einer Zinn(IV)-Vorläuferverbindung: Dies wurde allerdings einerseits auf Grund der Erfahrungen, die im Zusammenhang mit der Synthese der entsprechenden Silylene gemacht wurden (vgl. Kapitel 3.2.1), und andererseits auf Grund von B. WRACKMEYERS gescheiterten Versuchen, ein Ferrocen-basiertes Stannylene auf diesem

Wege zu generieren^[134a] (vgl. auch Kapitel 2.5.1.4), nicht verfolgt. Schema 3.36 stellt die beiden möglichen Synthesewege für Ferrocen-basierte N-heterocyclische Stannylene vor.



Schema 3.36: Denkbare Synthesewege Ferrocen-basierter Stannylene. Umsetzung der Lithium-Spezies mit Zinn(II)-chlorid (Salzmetathese; links) und Reaktion des Amins mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) (Transaminierung; rechts).

Elegant ist die Transaminierung zum Stannylene: Das eingesetzte Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) dient einerseits als Zinn(II)-Quelle und andererseits als deprotonierende Base. Besonders angenehm gestaltet sich bei dieser Route die Aufarbeitung, denn das entstehende HMDS kann einfach zusammen mit dem verwendeten Lösemittel *in vacuo* entfernt werden. Beide Synthesewege stoßen bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen schnell an ihre Grenzen, denn bereits seit 2003 versuchten B. WRACKMEYER *et al.* leider erfolglos, das Ferrocen-basierte, TMS-substituierte Stannylene **1** durch beide in Schema 3.36 abgebildeten Synthesewege herzustellen; außerdem versuchten sie, die Zinn(IV)-Verbindung Fc(NTMS)₂SnCl₂ durch Reduktion mit C₈K zu **1** umzusetzen, was ebenfalls nicht gelang.^[134] Dies erinnert entfernt an die Versuche, ein Ferrocen-basiertes NHSi durch Reduktion zu generieren (vgl. Kapitel 3.2.1). Ebenfalls wird beschrieben, dass das einzige isolierbare Produkt der Salzmetathese die Zinn(IV)-Spiro-Verbindung (**L16**) ist (vgl. auch Kapitel 2.5.1.4).^[134a] Als Gründe nennen B. WRACKMEYER *et al.* vor allem den N–Sn–N-Bindungswinkel der so entstehenden Sechsring-Stannylene. Es wird vermutet, dass dieser Winkel $\geq 109^\circ$ sein wird, was laut WRACKMEYER für Zinn(II)-Verbindungen ungünstig sei.^[134a] Für Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) wurde der bisher größte N–Sn–N-Bindungswinkel für Diaminostannylene gefunden: Sn[N(TMS)₂]₂ bildet im Kristall bei 140 K einen N–Sn–N-Winkel von $104.7(2)^\circ$.^[153]

3.4.1.1 Ergebnisse mit Neopentyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen

Da sich B. WRACKMEYERs Ergebnisse auf die TMS-substituierten Ferrocen-Derivate beschränken, wurden zunächst die entsprechenden Reaktionen des Neopentyl-substituierten 1,1'-Diaminoferrocens (**L20** bzw. das Lithium-Derivat **2**) untersucht. Trotz mehrerer Versuche konnte durch beide Synthesewege (vgl. Schema 3.36) kein NHSn erhalten werden. Zuerst wurde die Salzmetathese des Neopentyl-substituierten Derivats **2** mit Zinn(II)-chlorid untersucht; in keinem der durchgeführten Experimente konnte ein entsprechendes Stannylene erhalten werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von B. WRACKMEYER.^[134] Zudem konnte ebenfalls eine analoge Neopentyl-substituierte Spiro-Verbindung (**25**) erhalten werden; diese konnte NMR-spektroskopisch untersucht und durch RÖNTGENkristallstrukturanalyse charakterisiert werden; Abbildung 3.27 auf der folgenden Seite zeigt das Ergebnis. Die genaue Synthesevorschrift findet sich in Kapitel 5.6.1.

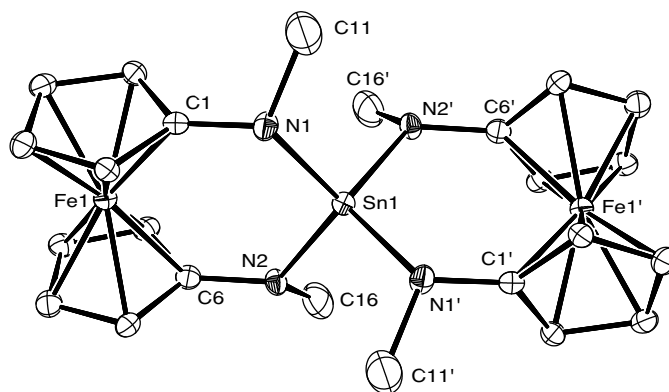
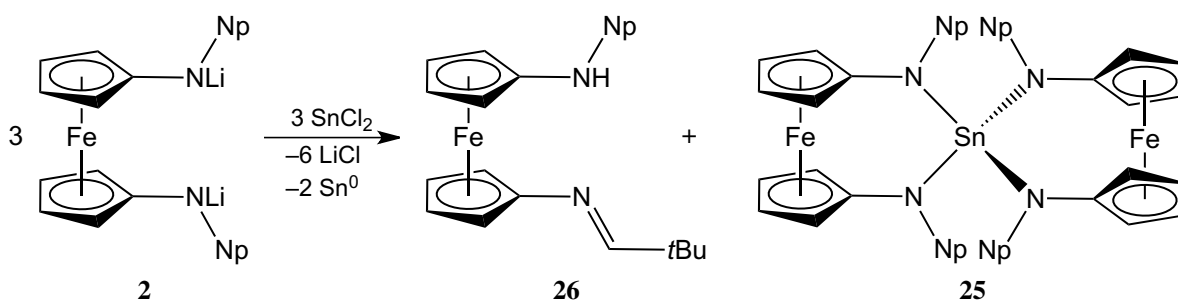


Abbildung 3.27: Molekülstruktur von **25** im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind die *t*Bu-Gruppen an C11 & C16 nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.393(12), N2–C6 1.426(13), N1–Sn1 2.045(8), N2–Sn1 2.041(3), N1–C11 1.540(18), N2–C16 1.487(17), N1–Sn1–N2 112.3(3), N1–Sn1–N2' 107.2(3), N1–Sn1–N1' 109.0(3), N2–Sn1–N2' 109.1(3). Winkelsummen [°]: N1 347, N2 350.

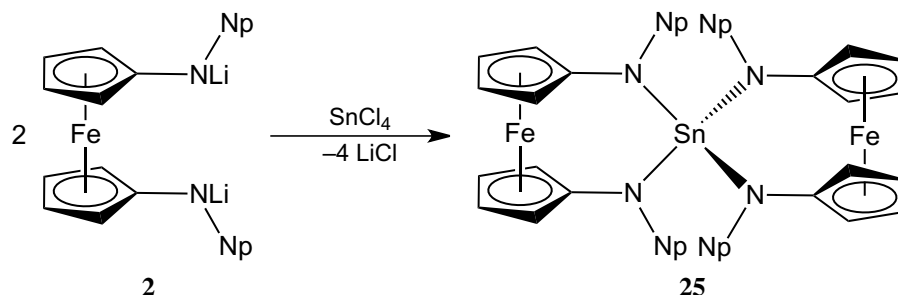
Das zentrale Spiro-Atom von **25** ist formal ein vierwertiges Zinn-Atom, welches in leicht verzerrt tetraedrischer Umgebung vorliegt; die N–Sn–N-Bindungswinkel liegen mit 107 – 112° nahe am Tetraederwinkel von 109.5° (siehe Abbildung 3.27). Entsprechende Werte finden sich auch in der TMS-substituierten Verbindung **L16**: Die N–Sn–N-Bindungswinkel betragen ~109°. [134a] Die Stickstoff–Zinn-Bindungen befinden sich mit Bindungslängen von ~2.05 Å im Einklang mit B. WRACKMEYERS Spiro-Verbindung **L16** (2.04 – 2.07 Å). [134a] Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt **25** ein Signal bei $\delta = -127$ ppm (Lösungsmittel: Benzol-*d*₆). **L16** zeigt das entsprechende Signal bei $\delta = -75$ ppm (Lösungsmittel: Toluol-*d*₈). [134a] Diese Tieffeldverschiebung ist wohl auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der beiden Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl zurückzuführen.

Interessanterweise ist **25** nicht das einzige Produkt dieser Reaktion. Es entstehen außerdem noch *N*-Neopentyl-*N'*-neopentyliden-1,1'-diaminoferrrocen (**26**; vgl. dazu auch Kapitel 3.5.1.1 und Schema 3.37) und zu einem kleinen Anteil Fc(NHNp)₂ (**L20**). Letzteres entsteht wohl durch Hydrolyse von Fc(NLiNp)₂ (**2**). Dies ist nicht ungewöhnlich, da selbst käuflich erworbenes, hochreines SnCl₂ – ebenfalls wie PbCl₂ – in geringen Spuren Feuchtigkeit enthalten kann. Da diese Verbindungen bei verschiedenen Ansätzen in unterschiedlichen Anteilen zueinander entstanden, kann die Reaktionsgleichung zwar formal ausgeglichen werden, allerdings spiegelt das Schema mit einem Verhältnis von 1:1 nicht die Realität wider.



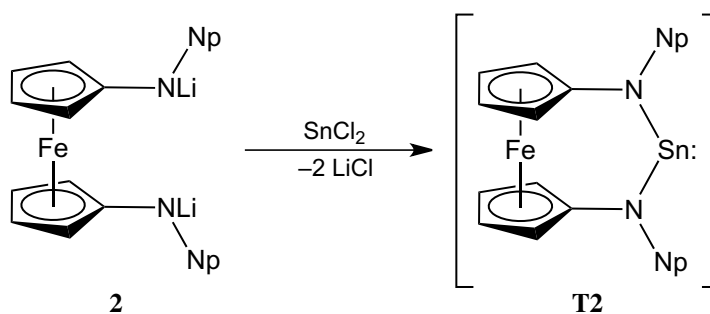
Schema 3.37: Reaktion von **2** mit SnCl₂ in THF und die dabei entstehenden Produkte Sn[Fc(NNp)₂]₂ (**25**) und Fc(NHNp)(N=CH*t*Bu) (**26**). Neben LiCl muss elementares Zinn entstehen. Da **25** und **26** immer in unterschiedlichen Verhältnissen auftraten, zeigt dieses Schema lediglich formal eine mögliche Stöchiometrie.

Um eine analytisch reine Probe von **25** zu erhalten, wurde versucht, diese Verbindung gezielt durch Umsetzung von **2** mit SnCl_4 herzustellen (siehe Schema 3.38). **25** konnte so zwar NMR-spektroskopisch nachgewiesen, allerdings nie völlig rein erhalten werden. B. WRACKMEYER stellt ähnliche Probleme bei der Synthese von **L16** fest.^[134a]



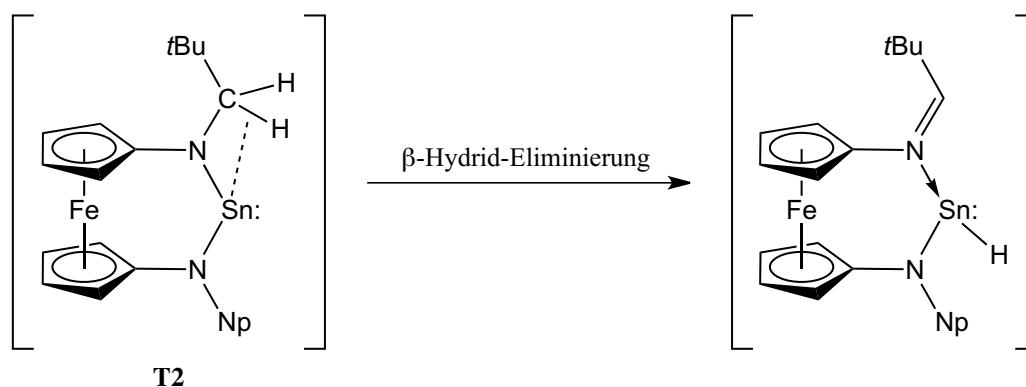
Schema 3.38: Direkte Synthese der Neopentyl-substituierten Zinn(IV)-Spiro-Verbindung **25** durch Umsetzung des Lithium-Salzes **2** mit SnCl_4 .

Um auf die erfolglose Isolierung des Neopentyl-substituierten Stannylens mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat zurückzukommen, bei der neben **25** noch **26** entsteht (siehe Schema 3.37), so ist zu sagen, dass beide Verbindungen sehr wahrscheinlich als Folgeprodukte des vermutlich extrem reaktiven, Neopentyl-substituierten Ferrocen-basierten NHSn **T2** auftreten. Im ersten Schritt der Reaktion wird **2** mit Zinn(II)-chlorid umgesetzt, wobei wahrscheinlich unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Lithiumchlorid das Stannylen **T2** entsteht (siehe Schema 3.39). **T2** konnte allerdings nie isoliert werden, da es vermutlich instantan weiterreagiert.

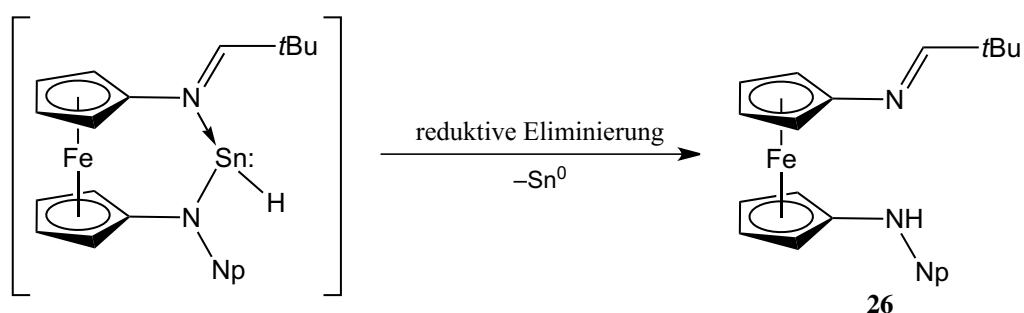


Schema 3.39: Mutmaßliche Erzeugung des Neopentyl-substituierten N-heterocyclischen Stannylens **T2** mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat. **T2** ist bei Raumtemperatur nicht stabil.

Wahrscheinlich kommt es anschließend zu einer Wechselwirkung des Sn^{II} -Atoms mit den Elektronen der C–H-Bindung einer der beiden Neopentyl-Substituenten (agostische Wechselwirkung), wodurch eine β -Hydrid-Eliminierung stattfindet. Vermutlich entsteht zunächst intermediär ein weiteres Stannylen, welches trotz der formulierten σ -Donor-Stabilisierung des Imino-Stickstoffatoms offenbar hoch reaktiv ist (siehe Schema 3.40 auf der folgenden Seite). Unter Freisetzung elementaren Zinns entstünde im nächsten Schritt **26** (siehe Schema 3.41 auf der folgenden Seite). Diese intramolekulare Redoxreaktion (reduktive Eliminierung) ist nicht unbekannt: Die identische Reaktion tritt ebenfalls bei Versuchen zur Synthese des analogen Plumbylens auf (vgl. Kapitel 3.5.1.1).

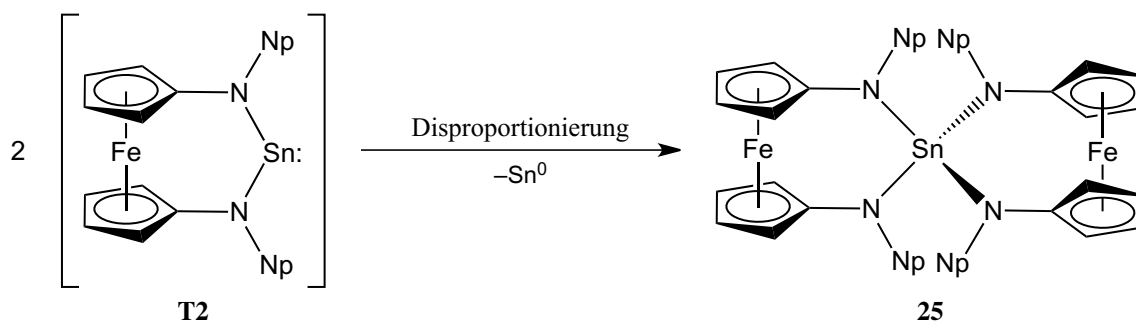


Schema 3.40: Das Zinn(II)-Atom von **T2** wechselwirkt vermutlich mit der C–H-Bindung eines Neopentyl-Substituenten (agostische Wechselwirkung). Es kommt daher möglicherweise unter Bildung eines weiteren, hoch reaktiven Stannylens zu einer β -Hydrid-Eliminierung.



Schema 3.41: Intramolekulare Redoxreaktion (reduktive Eliminierung) unter Freisetzung elementaren Zinns und **26**.

In Konkurrenz zur intramolekularen Redoxreaktion steht die intermolekulare Disproportionierung von **T2** (siehe Schema 3.42 auf der folgenden Seite). Hierbei reagieren zwei der Stannylene **T2** ebenfalls unter Freisetzung elementaren Zinns zur Spiro-Verbindung **25**. Auf Grund der unterschiedlichen Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl kann in B. WRACKMEYERS Fall der Pfad β -Hydrid-Eliminierung / reduktive Eliminierung nicht stattfinden, da keine β -H-Atome vorhanden sind; es entsteht somit durch Disproportionierung ausschließlich **L16**. Eine Zugabe von Pyridin bewirkte keine Stabilisierung des Stannylens, sondern ebenfalls eine Bildung von **L16**.^[134a]



Schema 3.42: Intermolekulare Redoxreaktion (Disproportionierung) zweier Stannylene **T2** unter Bildung elementaren Zinns und **25**.

In der Literatur ist das Auftreten von Zinn(IV)-Spiro-Verbindungen bei der Synthese von Stannylenen nicht nur von WRACKMEYERS Ergebnissen bekannt. Arbeiten beispielsweise von A. TZSCHACH, M. SCHEER & K. JURKSCHAT zeigen ähnliche Ergebnisse, wie folgende Abbildung 3.28 zeigt.^[196]

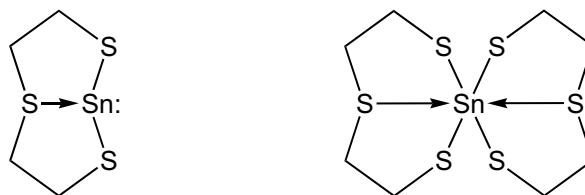
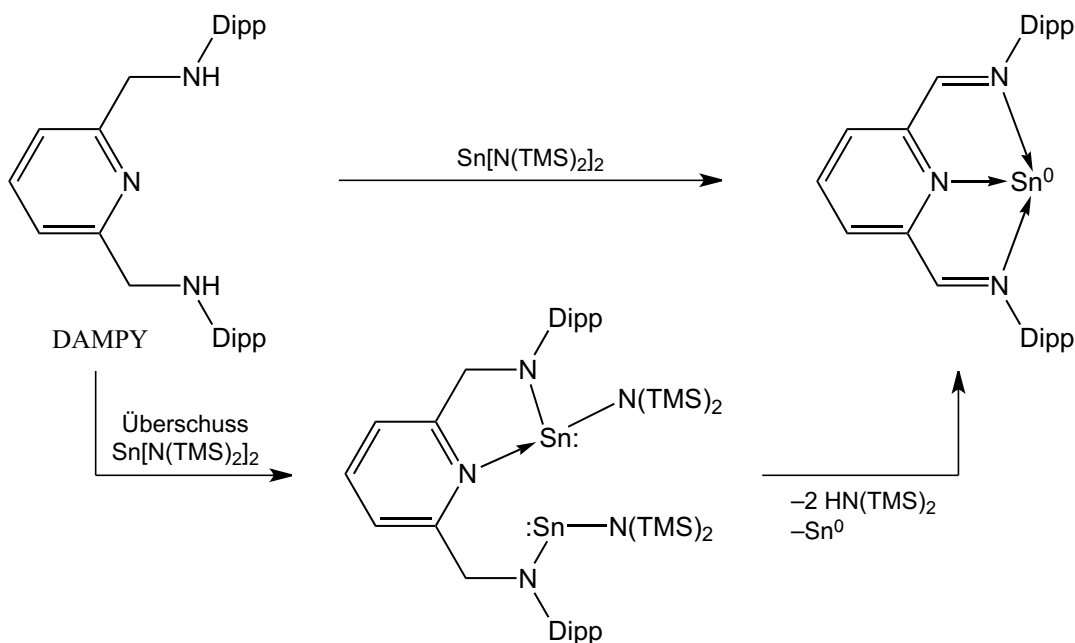


Abbildung 3.28: Bei der Synthese des Stannylens (links) wurde als Nebenprodukt auch die abgebildete Zinn(IV)-Spiro-Verbindung erhalten (rechts). Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde deren Anteil erhöht.^[196b]

Die beiden konkurrierenden Reaktionen hängen vermutlich hauptsächlich von der Konzentration des Stannylens in Lösung ab: Bei höherer Konzentration kommt es eher zu Zusammenstößen der Moleküle in Lösung und damit eher zur intermolekularen Disproportionierungsreaktion; ansonsten kann eher eine intramolekulare Zerfallsreaktion stattfinden. Angesichts der Resultate von A. TZSCHACH^[196b] ist eine Temperaturabhängigkeit hier ebenfalls plausibel. Eine ganz analoge Reaktion stellen auch R. C. FISCHER und M. FLOCK fest.^[197] Diese berichten von einem Sn^0 -Komplex, der ausgehend von $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ und einem Ligand-Vorläufer mit zwei Amino-Funktionen (DAMPY) dargestellt wird (siehe Schema 3.43).



Schema 3.43: Darstellung eines Sn^0 -Komplexes ausgehend von DAMPY und einem Überschuss an $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$. Kristallographisch konnten sowohl das zunächst entstehende Bisstannylen (unten) als auch der Sn^0 -Komplex (rechts oben) charakterisiert werden. Verändert nach Literatur.^[197]

Die Autoren beschreiben, dass bei der Reaktion von DAMPY mit einem Überschuss an $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (3 Äquivalente) das abgebildete Bisstannylen aus Schema 3.43 (unten) nach einer Zeit von 12 h nahezu quantitativ durch Transaminierung entsteht; dieses konnte isoliert und mittels RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSE charakterisiert werden. Das Bisstannylen ist nicht stabil, sondern geht eine intramole-

kulare Redoxreaktion ein, woraufhin elementares Zinn, HMDS und der Zinn(0)-Komplex (mit begrenzter Stabilität) entsteht.^[197] Etwas irreführend beschrieben ist die direkte Synthese des Zinn(0)-Komplexes aus äquimolaren Mengen an DAMPY und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$. Die abgebildete Reaktion in Schema 3.43 kann so nicht korrekt sein, da formal eine Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ stattgefunden haben muss. Ein Blick in den Experimentalteil unterstützt die Vermutung: Angegeben ist – nach Umkristallisation – eine Ausbeute von 34 %, ^[197] was darauf schließen lässt, dass zunächst auf jeden Fall das Bisstannylen entstanden sein muss, welches anschließend zum Zinn(0)-Komplex weiterreagiert. Damit würde bei äquimolaren Mengen an Ligand und Zinn(II)-Quelle eine maximale Ausbeute von 50 % zu erwarten sein. Unkommentiert führen die Autoren abschließend an, dass DAMPY redoxaktiv ist und viele Elektronen-Transferreaktionen bekannt sind, die bei mit DAMPY durchgeführten Metallierungsreaktionen auftreten können.^[197-198] Das redoxaktive Strukturmotiv ist – wie bei $\text{Fc}(\text{NHNP})_2$ (**L20**) – die Amin-Funktion, welche zum Imin oxidiert werden kann.

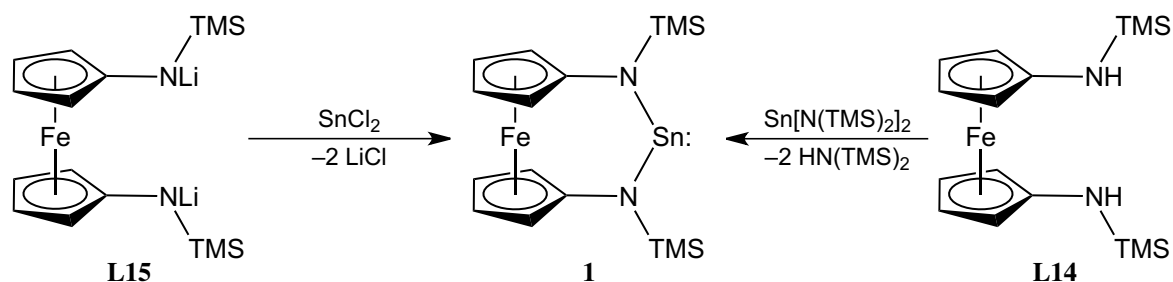
Letztlich entscheidend ist, dass das Neopentyl-substituierte Stannylen **T2** – sofern es denn entsteht – offensichtlich bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen kann – wie bereits von B. WRACKMEYER vermutet – der N–Sn–N-Bindungswinkel $\geq 109^\circ$ und damit für das Stannylen ungünstig sein.^[134a] Dieser wäre allerdings durch das 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (N...N-Abstand) in Kombination mit den N–Sn-Bindungsabständen in etwa vorgegeben. Dagegen spricht jedoch, dass für andere NHSn mit sechsgliedrigem Ring auch kleinere N–Sn–N-Bindungswinkel gefunden wurden. Beispielsweise weist LAPPERTS NHSn auf Basis des Perimidins (**L10**; siehe Abbildung 2.27) einen N–Sn–N-Bindungswinkel von $87.3(2)^\circ$ auf.^[144] Zum anderen können die hierbei verwendeten Neopentyl-Substituenten einen Einfluss auf die Stabilität des Ferrocen-basierten NHSn haben und zwar sowohl auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften als auch wegen des Vorhandenseins der β -H-Atome.

Neben der Salzmetathese wurde versucht, **T2** durch Transaminierung herzustellen; dazu wurde das Amin $\text{Fc}(\text{NHNP})_2$ (**L20**) mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) umgesetzt (vgl. Schema 3.36). Auch auf diese Weise konnte kein NHSn isoliert werden. Die Ergebnisse sind leider unklar, da keine definierten Produkte isoliert werden konnten. Auf Grund der weiter oben in diesem Kapitel beschriebenen Erfahrungen wird allerdings der Neopentyl-Substituent als ungeeignet für die Darstellung eines stabilen Stannylen eingestuft.

3.4.1.2 Ergebnisse mit Trimethylsilyl-substituiertem 1,1'-Diaminiferrocen

Wie bereits im vorherigen Kapitel 3.4.1.1 und im Kenntnisstand 2.5 ausführlich beschrieben wurde, waren alle Versuche B. WRACKMEYERS erfolglos, das Trimethylsilyl-substituierte NHSn mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**1**) zu erhalten.^[134] Um seine Ergebnisse zu verifizieren, wurden zwei der drei Synthesewege – nämlich sowohl die Salzmetathese als auch die Transaminierung – wiederholt (vgl. Schema 3.36). Durch beide Synthesewege konnte ein und dasselbe Produkt isoliert werden: Bei diesem handelt es sich aber nicht um die von B. WRACKMEYER publizierte Spiroverbindung **L16**, sondern um das Stannylen selbst: Beide Synthesewege führen glatt zu **1** (siehe folgendes Schema 3.44).

Die genauen Synthesevorschriften finden sich auf S. 166 in Abschnitt 5.6.2. Die Ausbeute beträgt jeweils über 90 %.



Schema 3.44: Synthese des Ferrocen-basierten Stannylen **1**. Umsetzung der Lithium-Spezies **L15** mit Zinn(II)-chlorid (Salzmetathese; links) und Reaktion des Amins **L14** mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II) (Transaminierung; rechts).

Bei den durchgeführten Synthesen arbeiteten B. WRACKMEYER und dessen Mitarbeiter mit Diethylether bei tiefen Temperaturen,^[134a] wohingegen die erfolgreiche Synthese von **1** in THF bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Allerdings zeigte sich, dass **1** auch in Diethylether stabil ist: Es konnte keine Disproportionierung zu **L16** beobachtet werden. Letztlich bleiben die Gründe für das Scheitern der Synthese von **1** durch B. WRACKMEYER *et al.* unklar.

1 zeigt eine bemerkenswerte Solvatochromie: Es löst sich sehr gut in THF (etwa 1 g/mL) und bildet eine gelbe Lösung. Nach vollständigem Trocknen *in vacuo* erhält man einen dunkelroten Feststoff, welcher sich in unpolaren Solventia wie *n*-Hexan oder Petrolether lösen lässt. Es entsteht eine blutrote Lösung. Der Farbwechsel kommt wohl durch σ -Donor-Wechselwirkungen von THF-Molekülen mit dem leeren p-Orbital des zweiwertigen Zinn-Atoms zu Stande. **1** ist ein dunkelroter Feststoff, welcher schon bei geringsten Verunreinigungen (< 5 %) ein rotes Öl bildet. Bei diesen Verunreinigungen handelt es sich meist um das entsprechende Amin $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**). Es gelang nur in etwa 10 % der durchgeführten Syntheserversuche, das Stannylene als Feststoff zu isolieren. Durch Verdunsten einer Lösung von **1** in Diethylether gelang es, für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Das Ergebnis der RÖNTGENkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 3.29 auf der folgenden Seite zu sehen. Ebenfalls auf der folgenden Seite listet Tabelle 3.6 die wichtigsten Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **1** auf. Außerdem werden zum Vergleich die entsprechenden Daten des NHSn mit sechsgliedrigem Ring auf Basis des Perimidins von LAPPERT (**L10**),^[144] des gesättigten Sechsringstannylen mit Dipp-Substituenten von RUSSELL (**L11**)^[136] sowie dessen siebengliedriger Variante **L11**^[143] aufgeführt (siehe Abbildung 2.27 auf S. 34).

1 liegt im Kristall monomer vor; es gibt vor allem mit dem freien Elektronenpaar und/oder dem leeren p-Orbital des Zinn-Atoms keine Wechselwirkungen. Der Heterocyclus, in dem das Zinn-Atom eingebettet liegt, ist nahezu planar. Ebenfalls planar sind die beiden Stickstoffatome N1 bzw. N1': Diese weisen Winkelsummen von jeweils 359° auf. Dies steht im Einklang mit den sechsgliedrigen Stannylenen **L10** bzw. **L11** mit Dipp-Substituenten. Die N–Sn-Bindungslängen liegen mit $\sim 2.06 \text{ \AA}$ im Bereich der entsprechenden Längen der beiden eben genannten Stannylene ($2.03 - 2.10 \text{ \AA}$; siehe auch Tabelle 3.6). Hervorzuheben ist der N1–Sn1–N1'-Bindungswinkel mit $103.1(2)^\circ$, da er viel kleiner als

der von B. WRACKMEYER prognostizierte Winkel dieser Verbindung mit $\geq 109^\circ$ ist.^[134a] Dennoch ist der Winkel außergewöhnlich, da beispielsweise für LAPPERTs NHSn mit sechsgliedrigem Ring auf Basis des Perimidins (**L10**) einen N–Sn–N-Bindungswinkel von nur $87.3(2)^\circ$ gefunden wurde.^[144] Der bei **1** gefundene Winkel von $103.1(2)^\circ$ ist sogar noch größer als der von SITA *et al.* publizierte Wert für das TMS-substituierte, gesättigte NHSn mit siebengliedrigem Ring (**L12**). Hierfür wurde ein Winkel von $101.2(2)^\circ$ gefunden.^[143] Der N–Sn–N-Bindungswinkel von **1** ist nur geringfügig kleiner als derjenige von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II), welcher $104.7(2)^\circ$ beträgt.^[153] Bislang wurden keine Diaminostannylene mit größeren N–Sn–N-Winkeln gefunden. Insgesamt betrachtet hat das Ferrocen-basierte Stannylene **1** den größten N–Sn–N-Bindungswinkel aller bisher dargestellten N-heterocyclischen Stannylene. Letztlich handelt es sich bei **1** um ein etwas verzerrtes, aber planares Hexagon; die N–Sn-Bindungslängen von $2.059(6)$ Å bedingen ein Heraustreten des Zinn-Atoms aus dem Hexagon und damit einhergehend eine Verkleinerung des N–Sn–N-Bindungswinkels.

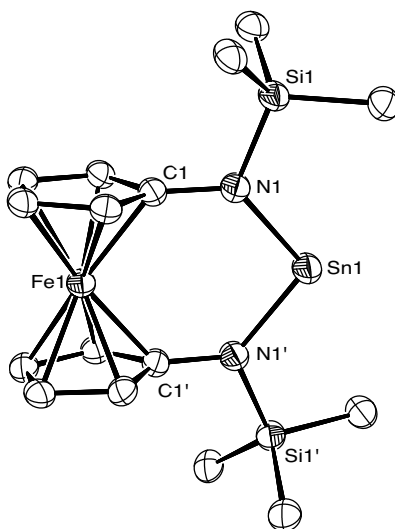


Abbildung 3.29: Molekülstruktur von **1** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.423(9), N1–Si1 1.742(7), N1–Sn1 2.059(6), N1–Sn1–N1' 103.1(2). Winkelsummen [°]: N1 359.

Tabelle 3.6: Ausgewählte Ergebnisse der durchgeführten RÖNTGENkristallstrukturanalysen von **1**; zum Vergleich die entsprechenden Daten der sechsgliedrigen NHSn **L10**^[144] bzw. des Dipp-substituierten Derivats **L11**^[136] und des siebengliedrigen NHSn **L12**.^[143]

Verbindung	1	L10 ^[144]	L11 ^[136]	L12 ^[143]
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2</i> ₁	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Z	4	2	8	4
R ₁ [%]	6.87	4.70	2.34	5.20
N–Sn-Bindungslängen [Å]	2.059(6) 2.059(6)	2.100(5) 2.100(5)	2.032(1) 2.035(1)	2.082(6) 2.256(5)
N–Sn–N-Bindungswinkel [°]	103.1(2)	87.3(2)	92.63(6)	101.1(2)
N-Winkelsummen [°]	359 359	360 360	360 360	341 359

1 zeigt eine für Zinn(II)-Verbindungen charakteristische Tieffeldverschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei $\delta = +589$ ppm (Lösungsmittel: Benzol- d_6). Die detektierte chemische Verschiebung liegt in etwa zwischen den klassischen (+200 – +500 ppm) und den Si-heterocyclischen (+600 – +800 ppm) NHSn (vgl. dazu auch Kapitel 2.5.1.2). Offensichtlich ist **1** im Vergleich zu den klassischen NHSn durch eine geringere Elektronendichte am Sn-Atom entschirmt, weshalb das Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zu tiefem Feld verschoben ist. Häufig ist zu beobachten, dass literaturbekannte NHSn sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine schwache Dimer-Interaktion zeigen: Es kann zu Wechselwirkungen – je nach Stannylen – zwischen einem aromatischen π -System oder dem freien Elektronenpaar eines Stickstoff-Atoms mit dem unbesetzten p-Orbital des Sn^{II} -Atoms und damit zu einer Abschirmung des Kerns kommen. Dieser Effekt führt zu einer Verschiebung des Signals im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zu hohem Feld. Eine ähnliche Interaktion konnte durch RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **1** nicht gefunden werden; das Ferrocen-basierte NHSn liegt im Festkörper monomer vor.

3.4.2 Sn- und Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie

Zur genaueren Untersuchung des Stannylens **1** wurden ^{119}Sn - und ^{57}Fe -MÖßBAUER-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die MÖßBAUER-Spektroskopie wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. PÖTTGEN an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) zusammen mit B. GERKE durchgeführt. Die MÖßBAUER-Spektroskopie stellt im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Messmethode dar. Dies ist der Grund, weshalb im folgenden Kapitel zunächst ihre Grundlagen beschrieben werden sollen. Ein kurzer Überblick ist in einschlägigen Lehrbüchern zu finden,^[18b(173 f.)] ein etwas ausführlicherer, aber leicht verständlicher Übersichtsartikel in zwei Teilen ist von P. GÜTLICH publiziert worden.^[199] Für einen tieferen Einblick in das Thema gibt es eine Fülle an Literatur, weswegen an dieser Stelle nur auf einige Bücher verwiesen wird.^[200] Im darauf folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der MÖßBAUER-spektroskopischen Untersuchungen von **1** dargestellt und diskutiert (siehe Kapitel 3.4.2.2).

3.4.2.1 Grundlagen der MÖßBAUER-Spektroskopie

Der Physiker RUDOLF L. MÖßBAUER erhielt „für seine Untersuchungen zur Resonanzabsorption von Gammastrahlung und die in diesem Zusammenhang gemachte Entdeckung des nach ihm benannten Effektes“ 1961 bereits im Alter von 32 Jahren den NOBELpreis für Physik.^[201] Dieser MÖßBAUER-Effekt beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung durch Atomkerne. Wie im Folgenden beschrieben, wird dieses Phänomen für die MÖßBAUER-Spektroskopie verwendet, um Aussagen über Bindungsverhältnisse, Molekülsymmetrie, magnetische Erscheinungen und/oder dynamische Vorgänge zu treffen.^[199a]

Die Resonanzabsorption von γ -Strahlung durch Atomkerne ist mit anderen Resonanzerscheinungen vergleichbar, die im Alltag prägender sind. Zu nennen ist zum Beispiel der Radioempfang, bei dem die Radiostation (Strahlenquelle) ihr Programm in einer gewissen Frequenz sendet. Zu Hause stellt man

das Radio (Empfänger) auf die gleiche Frequenz ein, um den Sender bestmöglich zu erhalten.^[199a] Wie folgende Abbildung zeigt, ist dies auch auf Nuklidebene möglich (siehe Abbildung 3.30).

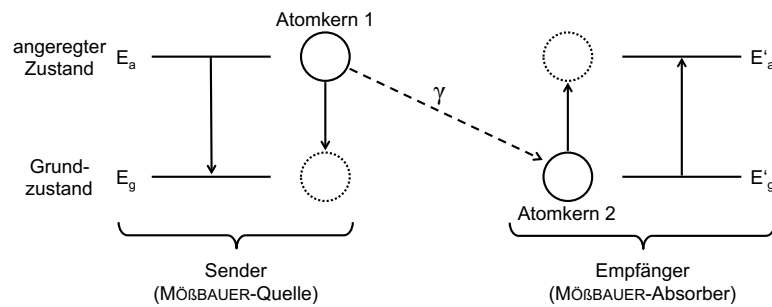


Abbildung 3.30: Das Prinzip der Kernresonanzabsorption durch γ -Strahlen. Der Atomkern 1 befindet sich im angeregten Zustand (E_a). Nach einer kurzen Zeit geht dieser in den Grundzustand (E_g) über und sendet dabei die Energiedifferenz $E_a - E_g$ als γ -Quant aus. Dieses γ -Quant kann einen identischen, im Grundzustand (E'_g) befindlichen Atomkern 2 in den angeregten Zustand (E'_a) überführen. Verändert nach Literatur.^[199a]

Für die MÖBBAUER-Spektroskopie wird ein Sender (MÖBBAUER-Quelle) benötigt. Dabei handelt es sich um γ -Strahlung-emittierende Nuklide; auf diese wird später in diesem Kapitel noch genauer eingegangen. Der Atomkern 1, der in Abbildung 3.30 als Sender dient, befindet sich im angeregten Zustand E_a , welcher nach einer kurzen Lebensdauer in den Grundzustand E_g übergeht. Die freiwerdende Energie entweicht in Form eines γ -Quants mit der Energie $E_0 = E_a - E_g$. Befindet sich in der Nähe der γ -Strahlenquelle nun ein identischer Atomkern 2 im Grundzustand E'_g , so kann das γ -Quant absorbiert und der Atomkern 2 in den angeregten Zustand E'_a überführt werden; es wird hierbei vom Empfänger (MÖBBAUER-Absorber) gesprochen. Der Knackpunkt ist, dass es nur dann zur Absorption kommt, sofern die Energie E_0 des γ -Quants der Differenz $E'_a - E'_g$ des Empfängers entspricht.^[199a]

Das Problem an dieser Stelle ist nun, dass frei bewegliche Atome bzw. Moleküle beim Aussenden eines γ -Quants einen Rückstoß erfahren.^[199a] Auch dieses Phänomen ist aus dem Alltag bekannt: Sitzt beispielsweise ein Jäger in einem Boot und schießt mit einem Gewehr auf seine Beute, so wird sich das Boot in die zum Projektil entgegengesetzte Richtung bewegen: Es handelt sich dabei um den Impulserhaltungssatz.^[199a] Damit ist die Energie des γ -Quants um die Rückstoßenergie E_R vermindert und man erhält für die tatsächliche Energie des γ -Quants $E_\gamma = E_0 - E_R$. Genau dieser Effekt tritt auch bei der Absorption und Emission des γ -Quants auf; ein Teil der Energie geht dabei häufig in Form von Gitterschwingungen (Phononen) verloren. Durch den Rückstoß erhält man γ -Quanten kleinerer Energie und benötigt hingegen γ -Quanten größerer Energie zur Absorption. R. MÖBBAUER konnte nachweisen, dass dieses Phänomen umgangen werden kann: Er stellte fest, dass sich der Rückstoß durch Kühlen von Probe und Sender minimieren lässt. Man spricht auch von einer „Kernresonanzabsorption mit eingefrorenem Rückstoß“ bzw. „rückstoßfreier Kernresonanzabsorption“, dem MÖBBAUER-Effekt. Somit wird die Energie, die zur Anregung des Empfängers benötigt wird, ausschließlich durch verschiedene chemische und/oder physikalische Eigenschaften bestimmt; aus diesem Grund lassen sich nur Feststoffe oder gefrorene Flüssigkeiten MÖBBAUERspektroskopisch untersuchen.^[199a]

Hieraus ergibt sich der prinzipielle Aufbau eines MÖBBAUER-Spektrometers, der aus Quelle, Absorber und Detektor besteht (siehe Abbildung 3.31 auf der folgenden Seite).

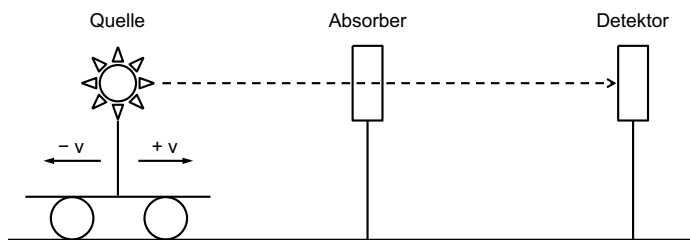


Abbildung 3.31: Prinzipieller Aufbau eines MÖBBAUER-Spektrometers. Neben der Quelle und dem Absorber wird noch ein Detektor benötigt. Die Quelle ist beweglich (angedeutet durch $\pm v$). Verändert nach Literatur.^[199a]

Die Quelle sendet kontinuierlich γ -Quanten gleicher Energie aus. Um die Sendefrequenz an die Absorberfrequenz anzupassen, macht man sich den DOPPLER-Effekt zu Nutze: Die Quelle wird kontinuierlich parallel bzw. antiparallel zum Strahlengang bewegt ($\pm v$). Durch diese Bewegung kann die Energie der γ -Quanten auf Grund des DOPPLER-Effekts moduliert werden: Man erhält γ -Quanten höherer Energie, wenn die Quelle zum Absorber bewegt wird und umgekehrt. Man nennt diese Geschwindigkeit Relativgeschwindigkeit bzw. DOPPLERgeschwindigkeit.^[199a] So erhält man γ -Quanten unterschiedlicher Energie und kann damit wiederum Kerne unterschiedlicher Energiedifferenzen ($E_0 = E'_a - E'_g$) anregen (siehe Abbildung 3.31). In der Mitte der Versuchsanordnung befindet sich der (ggf. gekühlte) Absorber, der nun mit γ -Quanten unterschiedlicher Energie bestrahlt wird. Kommt es nun – bei einer bestimmten Relativgeschwindigkeit – zur Überlappung der Emissions- und Absorptionslinie, so kommen weniger γ -Quanten am Detektor an und es resultiert ein plötzliches Absinken der Transmission (siehe Abbildung 3.31): Es handelt sich beim MÖBBAUER-Spektrum somit in der Regel um ein Transmissionsspektrum. Nach der Absorption eines γ -Quants und damit einer Anregung des Absorbers geht der Kern wieder in den Grundzustand über und emittiert seinerseits ein γ -Quant in eine zufällige Raumrichtung (und damit nur sehr selten in Richtung des Detektors).^[199a]

Wie aus folgender Abbildung zu entnehmen, wird die Relativgeschwindigkeit v dreiecksförmig von einem Maximal- zu einem Minimalwert abgesenkt und wieder erhöht. Man durchläuft infolgedessen jede Geschwindigkeit pro Cyclus doppelt erhält und somit auch ein gespiegeltes Spektrum, welches anschließend durch Rechenoperationen übereinander gefaltet wird (siehe Abbildung 3.32 auf der folgenden Seite).^[199a]

Beim MÖBBAUER-Spektrum wird letztlich die Relativgeschwindigkeit v [mm/s] gegen die Transmission T [%] aufgetragen. Die Emissionslinie der Quelle wird – bei einer Relativgeschwindigkeit $v = 0$ mm/s – in der Regel als Standard eingesetzt. Misst man nun andere Verbindungen, so unterscheiden sich die Transmissionsspektren, indem das Signal bei einer anderen Relativgeschwindigkeit als $v = 0$ mm/s auftritt. Man bezeichnet diese Differenz als Isomerieverschiebung (*isomer shift* oder chemische Verschiebung) IS [mm/s]. Die Differenz beruht auf der Tatsache, dass es sich bei den zu untersuchenden Verbindung nicht um punktförmige, nackte Atomkerne handelt, sondern um Bausteine chemischer Verbindungen mit räumlicher Ausdehnung. Die zu untersuchenden positiv geladenen Kerne wechselwirken mit den Elektronen, die sich am/im Kern befinden. Man spricht von den elektrischen Monopolwechselwirkungen. Damit kann man Aussagen über Veränderungen in der Valenzschale

treffen (z. B. Oxidationszustand oder Bindungsverhältnisse).^[199a] Die Isomerieverschiebung ist besonders empfindlich gegenüber Veränderungen der s-Elektronendichte, da diese am Kernort nicht Null ist. Somit lassen sich über die IS vornehmlich Aussagen über den Oxidationszustand, die Abschirmung von s-Elektronen durch p-, d- bzw. f-Elektronen, die Elektronegativität von Liganden und die Delokalisierung von d-Elektronen (z. B. durch d_{π} - p_{π} -Rückbindung) treffen.^[199b] Abbildung 3.33 zeigt beispielhaft das MÖBBAUER-Spektrum von $K_4[Fe(CN)_6] \times 3 H_2O$.

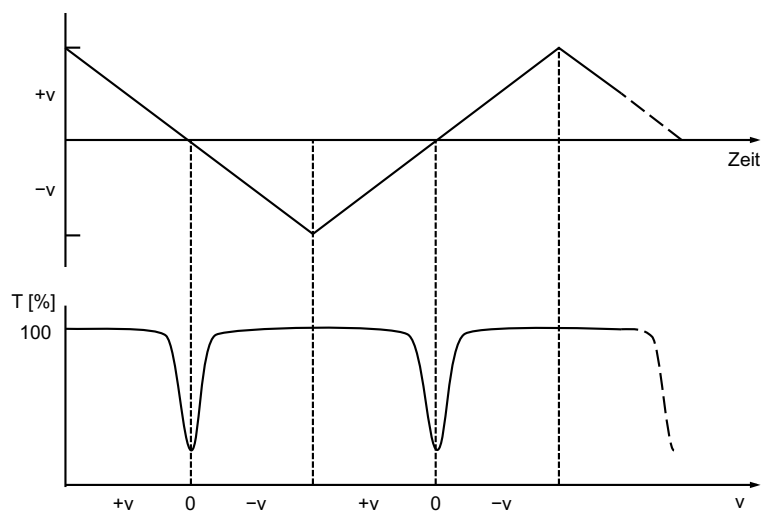


Abbildung 3.32: Dreiecksförmige Variation der Relativgeschwindigkeit v von einem vorher definierten maximalen ($+v$) auf einen vorher definierten minimalen ($-v$) Wert. Man durchläuft jede Geschwindigkeit doppelt und erhält somit auch ein gespiegeltes Spektrum pro Cyclus, welches durch Rechenoperationen übereinandergefaltet wird. In diesem Beispiel überlappen die Emissions- und Absorptionslinien zufällig bei einer Relativgeschwindigkeit von $v = 0$ mm/s: Man erhält hier verminderte Transmission und somit ein Signal. Verändert nach Literatur.^[199a]

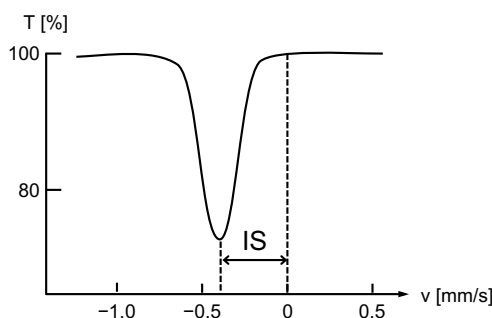


Abbildung 3.33: MÖBBAUER-Spektrum von $K_4[Fe(CN)_6] \times 3 H_2O$ bei 25 °C (Quelle: $^{57}Co/Pt$ bei 25 °C) mit eingezeichneter Isomerieverschiebung IS [mm/s]. Verändert nach Literatur.^[199a]

Eine zweite wichtige Messgröße, welche aus MÖBBAUER-Spektren gewonnen werden kann, ist die Quadrupolaufspaltung QS (*quadrupole splitting*). Befindet sich ein zu untersuchender Atomkern mit Quadrupolmoment in einem inhomogenen elektrischen Feld, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment Q des Kerns. Man spricht von der elektrischen Quadrupolwechselwirkung. Als Folge dessen spaltet das Kernenergieniveau in Subniveaus auf. Dies gilt für Kerne mit einem Spin $I > 1/2$; als Folge erhält man $I + 1/2$ Subniveaus. Sowohl ^{57}Fe als auch ^{119}Sn weisen einen Spin im Grundzustand von $1/2$ und im angeregten Zustand von $3/2$ auf, womit sich – bei inhomogenem elektrischen Feld am Kernort – eine Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands in zwei Subniveaus

ergibt. Man erhält zwei Absorptionslinien und spricht daher von einem Quadrupoldublett. Letzten Endes bestimmen quantenmechanische Auswahlregeln, ob Übergänge erlaubt oder verboten sind; dies bestimmt die Anzahl der Resonanzlinien (siehe Abbildung 3.34).

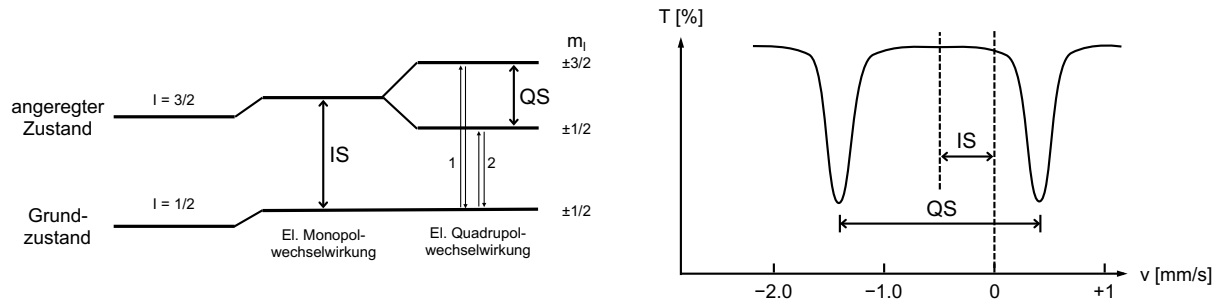


Abbildung 3.34: Zur elektrischen Monopolwechselwirkung, die sich in Quelle und Absorber unterscheidet, kommt – bei inhomogenem elektrischem Feld am Kernort – die elektrische Quadrupolwechselwirkung hinzu. Bei homogenem Feld erhält man eine Resonanzlinie, die durch die Isomerieverschiebung IS angegeben wird. Bei inhomogenem Feld erhält man (je nach Spin I) $I + \frac{1}{2}$ Subniveaus, was zu einer Linienaufspaltung führt; hier beispielhaft für ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn (links). Rechts das MÖßBAUER-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \times 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (Quelle: $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ bei 25°C). Der Abstand der beiden Resonanzlinien ist die Quadrupolaufspaltung QS; in der Mitte findet man die Isomerieverschiebung IS. Verändert nach Literatur.^[199a]

Unterschiedliche Faktoren können die Homogenität des elektrischen Feldes am Kernort aufheben. Zu nennen sind vor allem eine nichtkugelsymmetrische Anordnung von Elektronen in unvollständig aufgefüllten Valenzschalen und/oder ungleichartige Liganden in der Koordinationsphäre von Komplexverbindungen.

Bei Atomkernen bzw. Kernniveaus mit einem Spin $I > 0$ tritt ein magnetisches Dipolmoment auf. Ist das der Fall, so können solche Kerne zusätzlich magnetische Wechselwirkungen eingehen, sofern am Kernort ein Magnetfeld existiert. Die Folge ist – ähnlich der elektrischen Quadrupolwechselwirkung – eine Aufspaltung der Kernniveaus in $2I + 1$ Subniveaus, die man auch Hyperfeinniveaus nennt; diese sind durch die magnetische Spinquantenzahl m_l charakterisiert. Auch hierbei bestimmen quantenmechanische Auswahlregeln, ob Übergänge erlaubt oder verboten sind. Dieser Fall tritt beispielsweise bei metallischem Eisen auf, wie folgende Abbildung 3.35 zeigt.

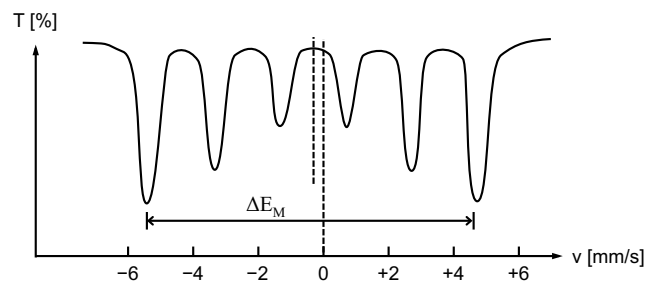


Abbildung 3.35: In Folge der magnetischen Dipolwechselwirkung kommt es zusätzlich zur elektrischen Monopolwechselwirkung (IS) zu einer Energieniveau-Aufspaltung und damit zu mehreren Resonanzlinien im MÖßBAUER-Spektrum. Gezeigt ist das MÖßBAUER-Spektrum von metallischem Eisen bei 25°C (Quelle: $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ bei 25°C). Verändert nach Literatur.^[199a]

Der Abstand zwischen den beiden äußersten Linien wird als magnetische Aufspaltung ΔE_M bezeichnet; auch hierbei ist der Abstand zwischen Mittelpunkt und $v = 0 \text{ mm/s}$ die Isomerieverschiebung IS.

Durch Messung von ΔE_M lassen sich verschiedene Aussagen über das magnetische Verhalten von Festkörpern gewinnen.

Geeignet sind eine Vielzahl an Kernen, vor allem jedoch ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu und ^{197}Au .^[199a] Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl ^{57}Fe - als auch ^{119}Sn -MÖBBAUER-Spektren aufgenommen. Als γ -Quanten-Quelle für ^{57}Fe -Messungen dient $^{57}\text{Co/Rh}$, welches mit einer Halbwertszeit von ~ 272 Tagen durch K-Einfang zerfällt. Ein Elektron der K-Schale (*ergo* 1s-Orbital) und ein Proton des Kerns reagieren zu einem Neutron und einem Elektronen-Neutrino; das Produkt ist ein angeregter $^{57}\text{Fe}^*$ -Kern. Nach kurzer Zeit relaxiert der Kern zu ^{57}Fe und einem γ -Quant mit einer Energie von 14.4 keV. Die natürliche Häufigkeit von ^{57}Fe bezogen auf die Isotopenzusammensetzung von Eisen beträgt $\sim 2.2\%$. Als MÖBBAUER-Quelle für Zinn-Messungen dient ^{119m}Sn . Metastabiles ^{119m}Sn unterliegt einem spontanen Zerfall hin zu ^{119}Sn mit einer Halbwertszeit von ~ 293 Tagen, wobei ein γ -Quant mit einer Energie von 23.9 keV frei wird. Der Anteil von ^{119}Sn in natürlichem Zinn beträgt $\sim 8.6\%$.^[2(1999 ff.),199a,200d(403 ff.)]

3.4.2.2 Ergebnisse und Diskussion der MÖBBAUER-spektroskopischen Messungen

Untersucht wurden die beiden MÖBBAUERaktiven Kerne ^{57}Fe und ^{119}Sn des Stannylens **1** sowie zum Vergleich ^{57}Fe von $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**); die genauen Geräteparameter bzw. die Beladung der Proben finden sich in den Kapiteln 5.2, 5.3.3 & 5.6.2. Abbildung 3.36 zeigt die ^{119}Sn -MÖBBAUER-Spektren von **1** bei einer Messtemperatur von 78 bzw. 5 K. Tabelle 3.7 auf der folgenden Seite fasst die ausgewerteten Daten zusammen.

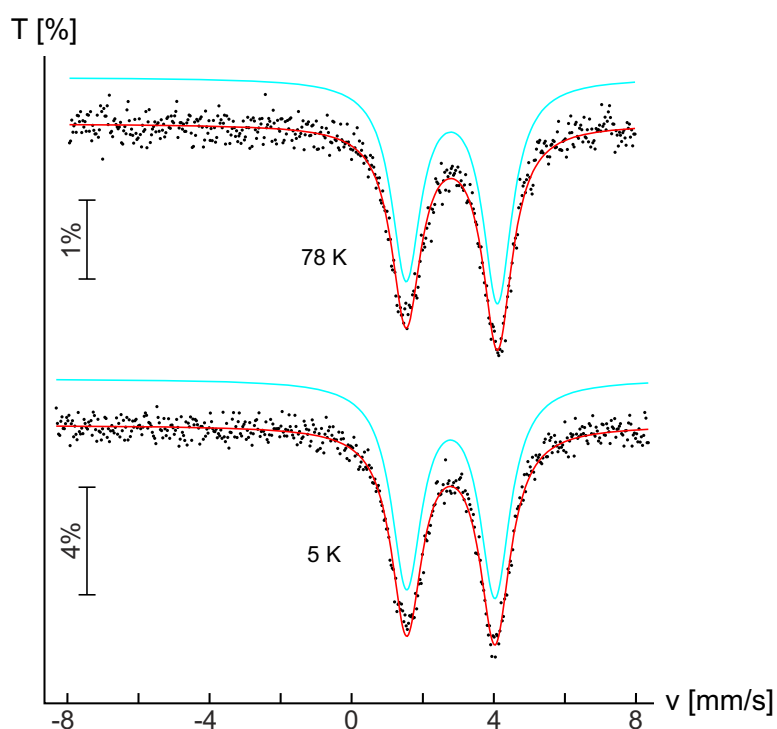


Abbildung 3.36: Experimentelle (Datenpunkte) und simulierte (durchgehende Linien) ^{119}Sn -MÖBBAUER-Spektren des Stannylens $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$: (**1**) bei 78 bzw. 5 K (T = relative Transmission; v = Relativgeschwindigkeit).

Tabelle 3.7: Anpassungsparameter der ^{119}Sn -MÖBBAUER-spektroskopischen Untersuchungen an $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$: (**1**; siehe vorherige Abbildung). IS = Isomerieverschiebung; QS = elektrische Quadrupolaufspaltung; Γ = experimentelle Linienbreite; A_{21} = Flächenverhältnis der Quadrupolaufspaltungsresonanz.

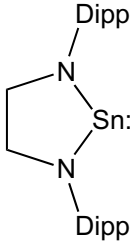
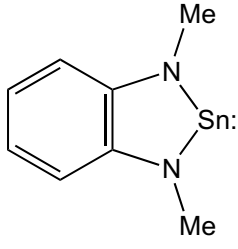
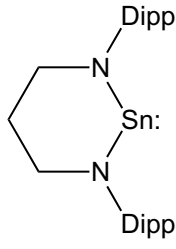
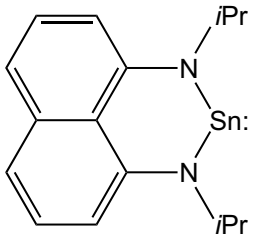
T [K]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Γ [mm/s]	A_{21}
78	2.82(1)	2.57(1)	1.00(1)	1.12(2)
5	2.79(1)	2.49(1)	1.04(1)	1.04(1)

Wie im vorherigen Kapitel 3.4.2.1 beschrieben wurde, verändert sich die IS bei einer Änderung der Elektronenanordnung in der Valenzschale; dies betrifft vor allem die s-Elektronendichte.^[199] Um eine grobe Einordnung der Ergebnisse zu ermöglichen, sollen zunächst einige Isomerieverschiebungen bekannter Verbindungen genannt werden. Zu nennen ist zunächst Zinn(IV)-oxid. Da $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ als γ -Quanten-Quelle eingesetzt wird, tritt das Resonanzsignal definitionsgemäß bei $\text{IS} = 0.0$ mm/s auf.^[202] Häufig findet man bei feuchtigkeits- und/oder oxidationsempfindlichen Zinn-Verbindungen SnO_2 als geringe Verunreinigung.^[197] Elementares Zinn (β -Zinn) zeigt ein Resonanzsignal bei $\text{IS} = 2.6$ mm/s.^[202] Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die Elektronendichte am Kern von β -Zinn höher ist als bei SnO_2 , was sich auch in den Oxidationszahlen widerspiegelt (0 *versus* +IV).^[199b] Die größten Isomerieverschiebungen weisen Zinn(II)-Verbindungen wie SnCl_2 auf,^[199b] aus dem auch das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Stannylen **1** synthetisiert wurde (siehe Kapitel 3.4.1.2). Die Isomerieverschiebung von SnCl_2 ist $\text{IS} = 4.1$ mm/s.^[202] Die geringere p-Elektronendichte von SnCl_2 im Vergleich zu Zinn(0) bewirkt eine geringere Abschirmung der s-Elektronendichte und damit größere Werte für die IS.^[199b]

Wie aus Tabelle 3.7 zu entnehmen ist, wurden an **1** zwei ^{119}Sn -MÖBBAUER-spektroskopische Untersuchungen bei unterschiedlicher Messtemperatur (78 und 5 K) durchgeführt. In beiden Fällen zeigt sich eine Resonanz, die durch Anpassung mit einem einzigen Signal wiedergegeben werden kann. Es wurde eine Isomerieverschiebung von $\text{IS} \approx 2.8$ mm/s gefunden; die Messtemperatur hat in diesem Fall offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf IS. Die IS von **1** spricht eindeutig für eine zweiwertige Zinnverbindung. Bei der Synthese wurden die Bindungspartner der Ausgangsverbindung SnCl_2 ausgetauscht. Nachdem das Zinn(II)-Atom im [3]Ferrocenophan-Gerüst eingebaut wurde, ist es nun an zwei Stickstoffatome gebunden. Dies hat offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Situation des Zinns, da eine erhebliche Verschiebung um ~ 1.3 mm/s relativ zu SnCl_2 zu beobachten ist; am Oxidationszustand ändert sich bei der Reaktion formal nichts. Die Ursache ist vor allem in der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Chlor und Stickstoff zu suchen und außerdem in dem Vermögen der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome, Elektronendichte aus ihren besetzten 2p-Atomorbitalen in das unbesetzte 5p-Atomorbital des Zinns zu donieren. Das Resonanzsignal zeigt auf Grund von elektrischen Quadrupolwechselwirkungen bei beiden gemessenen Temperaturen eine Aufspaltung in ein Quadrupoldublett mit $\text{QS} \approx 2.5$ mm/s (siehe Tabelle 3.7). Eine Aufspaltung war zu erwarten, da sich der MÖBBAUER-Kern von **1** in einem inhomogenen elektrischen Feld befindet: Das Zinn(II)-Atom befindet sich einerseits durch die gebundenen Stickstoffatome und andererseits durch das sterisch ak-

tive freie Elektronenpaar nicht in einer hochsymmetrischen Umgebung. Festzustellen ist außerdem, dass eine leichte Asymmetrie der Quadrupolaufspaltungsresonanz auftritt, die bei geringerer Messtemperatur abnimmt ($A_{21} = 1.12$ bei 78 K und 1.04 bei 5 K). Die Asymmetrie könnte von noch in der Probe befindlichem SnCl_2 herrühren, da diese Verbindung eine Isomerieverschiebung ohne Quadrupolaufspaltung von $IS = 4.1$ mm/s aufweist und damit genau im Bereich einer der beiden Linien liegt. An dieser Stelle sei allerdings darauf hingewiesen, dass das eher unwahrscheinlich ist, da erstens das Stannylene bei der Synthese durch Extraktion mit *n*-Hexan und Filtration sowohl von Lithiumchlorid als auch von eventuell überschüssigem SnCl_2 , welches in *n*-Hexan praktisch unlöslich ist, getrennt wurde (siehe Kapitel 5.6.2). Zweitens wurde elementaranalysenreines **1** verwendet. Die Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung könnte außerdem durch den GOLDANSKII-KARYAGIN-Effekt hervorgerufen werden. Bei diesem Effekt handelt es sich um ein anisotropes, thermisches Schwingen des untersuchten Kerns.^[203] Bei abnehmender Temperatur der Probe konnte eine Verringerung der Asymmetrie beobachtet werden (siehe Abbildung 3.36 und Tabelle 3.7), was diese Vermutung untermauert.^[203] Allerdings konnte durch eine tiefere Messtemperatur die Asymmetrie nicht vollständig aufgehoben werden; für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte ^{119}Sn -MÖBBAUER-Spektroskopie ist die Asymmetrie nicht weiter ausschlaggebend, da IS und QS unabhängig davon bestimmt werden konnten. Darüber hinaus ist die relative Absorption bei einer Messtemperatur von 5 K etwa vier mal so stark wie bei einer Messtemperatur von 78 K (siehe Abbildung 3.36). Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der LAMB-MÖBBAUER-Faktor bei einer Messtemperatur von 78 K viel geringer ist. Mit diesem Faktor wird das Verhältnis von rückstoßfrei absorbierten zu allen γ -Quanten ausgedrückt. Somit ist das Stannylene **1** bei einer Temperatur von 78 K immer noch in vergleichsweise hoher Bewegung. Abschließend ist zu sagen, dass sowohl die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Isomerieverschiebungen als auch die elektrischen Quadrupolaufspaltungen des Stannylen **1** mit anderen, literaturbekannten Stannylenen vergleichbar sind und keine weiteren Besonderheiten aufweisen.^[124,196a,204] Tabelle 3.8 zeigt zum Vergleich vier literaturbekannte NHSn und deren Isomerieverschiebung IS sowie deren Quadrupolaufspaltung QS.

Tabelle 3.8: ^{119}Sn -MÖBBAUER-Daten einiger literaturbekannter N-heterocyclischer Stannylene (IS = Isomerieverschiebung; QS = elektrische Quadrupolaufspaltung).^[124,204]

NHSn				
IS [mm/s]	2.27	2.73	2.17	2.91
QS [mm/s]	2.46	2.31	2.28	2.81

Neben den ^{119}Sn -MÖBBAUER-spektroskopischen Messungen von **1** wurden auch ^{57}Fe -MÖBBAUER-spektroskopische Messungen an der gleichen Verbindung durchgeführt. Da Proben von **1** zu geringen

Anteilen das Hydrolyseprodukt $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) enthalten können, wurde auch diese Verbindung MÖBBAUERSpektroskopisch untersucht. Beide Messungen wurden bei einer Messtemperatur von 5 K durchgeführt. Abbildung 3.37 zeigt die ^{57}Fe -MÖBBAUER-Spektren von **1** und **L14**, Tabelle 3.9 fasst die ausgewerteten Daten zusammen.

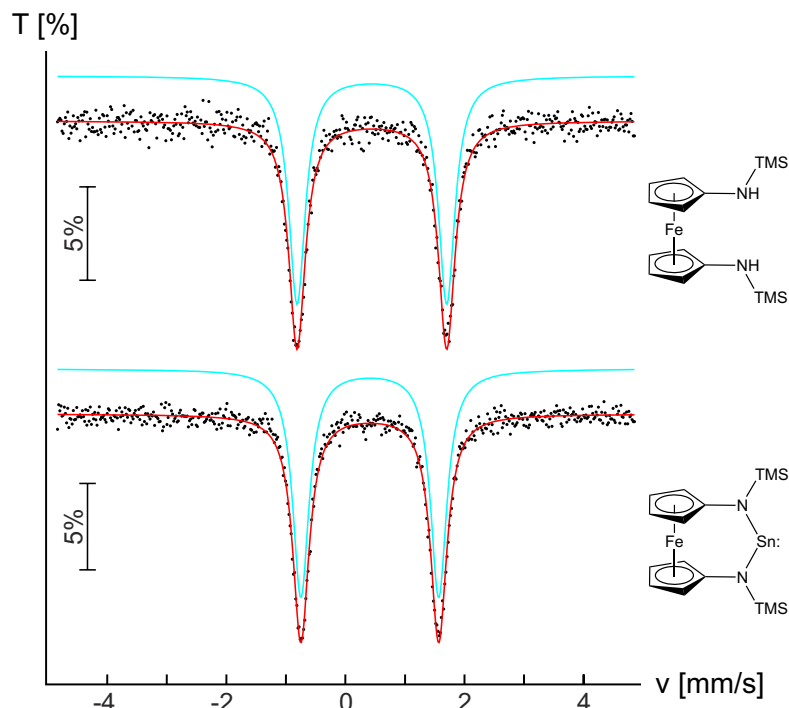


Abbildung 3.37: Experimentelle (Datenpunkte) und simulierte (durchgehende Linien) ^{57}Fe -MÖBBAUER-Spektren des Stannylens $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$: (**1**; unten) und des Amins $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**; oben) bei 5 K (T = relative Transmission; v = Relativgeschwindigkeit).

Tabelle 3.9: Anpassungsparameter der ^{57}Fe -MÖBBAUER-spektroskopischen Untersuchungen an $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$: (**1**) und $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) bei einer Messtemperatur von 5 K (siehe vorherige Abbildung). IS = Isomerieverschiebung; QS = elektrische Quadrupolaufspaltung; Γ = experimentelle Linienbreite.

Verbindung	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Γ [mm/s]
$\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$: (1)	0.41(1)	2.31(1)	0.33(1)
$\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (L14)	0.44(1)	2.51(1)	0.34(1)

Um genauere Aussagen über die Messergebnisse der ^{57}Fe -Möbbauer-Spektroskopie von **1** und **L14** treffen zu können, sollen zunächst einige Daten literaturbekannter Ferrocen-Derivate aufgeführt werden. Abbildung 3.38 auf der folgenden Seite stellt die vier literaturbekanntesten Verbindungen **L24**, **L25**, **L26** und **L27** vor, an denen ^{57}Fe -Möbbauer-spektroskopische Messungen durchgeführt wurden. Anschließend werden in Tabelle 3.10 die Messergebnisse dieser und fünf weiterer, literaturbekannter Ferrocen-Derivate zusammen mit den Messergebnissen von **1** und **L14** aus Tabelle 3.9 zusammengefasst.

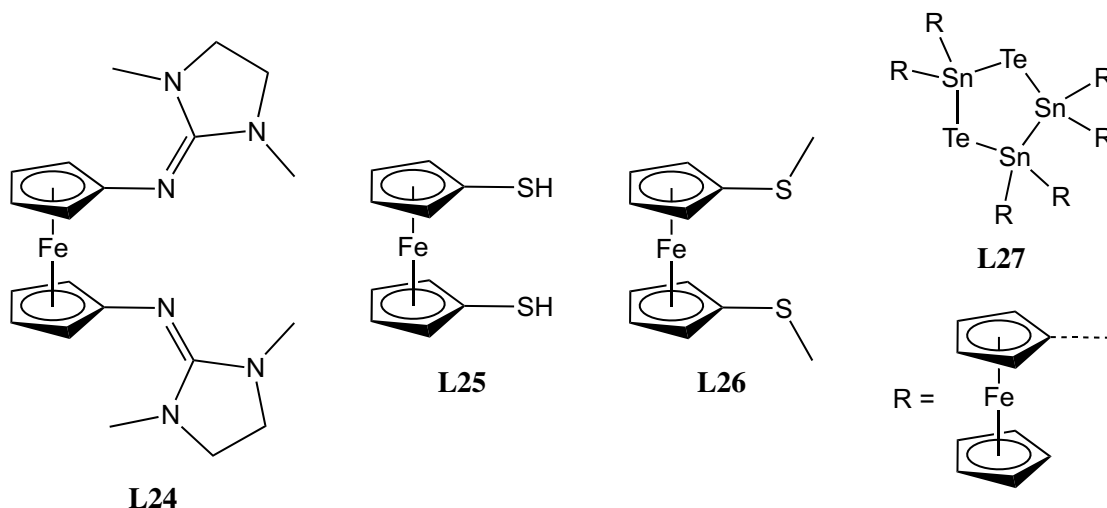


Abbildung 3.38: Verschiedene Derivate des Ferrocens, welche durch ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie charakterisiert wurden.^[205]

Tabelle 3.10: ^{57}Fe -MÖßBAUER-Daten einiger literaturbekannter Derivate des Ferrocens und den beiden Verbindungen **1** und **L14** sortiert nach aufsteigender IS (IS = Isomerieverschiebung; QS = elektrische Quadrupolaufspaltung).

Verbindung	T [K]	IS [mm/s]	QS [mm/s]
[Ferrocenium][PF ₆] ^[206] †	120	0.30	0.14
L26 ^[205c] †	77	0.39	2.35
1	5	0.41	2.31
L25 ^[205b] †	77	0.42	2.39
Decamethylferrocen ^[207] †	78	0.42	2.50
Ferrocen ^[208] †	78	0.43	2.45
L27 ^[205a]	5	0.44	2.39
Aminoferrocen ^[207] †	78	0.44	2.43
L14	5	0.44	2.51
L24 ^[205d] †	80	0.45	2.55

† Die Referenzierung dieser Messungen erfolgte auf α -Eisen (IS = -0.11 mm/s)^[209] statt auf die γ -Strahlenquelle. Durch Differenzbildung erhält man vergleichbare Werte.

Bei Tabelle 3.10 ist anzumerken, dass für Ferrocen verschiedene Werte zu finden sind (IS $\approx 0.41 - 0.43$ mm/s; QS = $2.37 - 2.45$ mm/s).^[205b,208,210] Zunächst stellt sich heraus, dass die beiden im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Verbindungen **1** und **L14** unauffällig sind: Wie Tabelle 3.10 zu entnehmen ist, wurden für verschiedene Ferrocen-Derivate ganz ähnliche Isomerieverschiebungen bestimmt. Diese liegen alle im gleichen Bereich bei IS ≈ 0.4 mm/s. Offenbar wird die s-Elektronendichte des Eisenatoms durch unterschiedliche Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden kaum beeinflusst. Die Messergebnisse von **1** und **L14** bestätigen diesen Trend: Die beiden IS unterscheiden sich nicht signifikant. Ebenfalls unauffällig ist die Quadrupolaufspaltung, denn auch diese liegt im Bereich, in dem auch andere Ferrocen-Derivate detektiert wurden: QS ≈ 2.4 mm/s. Sowohl das Stannylen **1** als auch das Amin **L14** liegen mit ihren Werten etwa in diesem Bereich (siehe Tabelle 3.10). Vergleicht man die QS von **1** und **L14** miteinander, so fällt auf, dass sich die Quadrupolaufspaltungen beider Verbin-

dungen signifikant unterscheiden: Für das Stannylens **1** wurde eine um ~ 0.2 mm/s kleinere Quadrupolaufspaltung als für **L14** gefunden (siehe Tabelle 3.9). Dies könnte auf eine symmetrischere elektronische Umgebung des MÖßBAUER-Kerns zurückzuführen sein (vgl. dazu auch Kapitel 3.4.2.1). Des Weiteren könnte auch eine veränderte Elektronendichte in den e_1 - und/oder e_{2g} -Energieniveaus des Ferrocens zu einer Veränderung der QS führen. Hierzu schreibt J. SILVER, dass eine verringerte Elektronendichte in den e_{2g} -Energieniveaus des Ferrocens eine Verkleinerung der QS hervorrufen kann.^[205b,210] Dies tritt zum Beispiel bei einer Oxidation von Ferrocen zum Ferrocenium-Kation auf.^[18b(454 ff.)] Einen solchen Effekt erkennt man daher auch an ^{57}Fe -MÖßBAUER-spektroskopischen Daten von Ferrocen-Derivaten unterschiedlicher Oxidationsstufe. Alle Ferrocen-Derivate der Tabelle 3.10 zeigen zwar eine ähnliche IS, allerdings unterscheidet sich die QS deutlich: Während Fe^{II} -Derivate eine ähnliche QS aufweisen (*vide supra*), so ist die QS von Fe^{III} -Atomen erheblich geringer. Beispielsweise konnte für Ferrocenium-hexafluorophosphat eine QS von nur 0.14 mm/s gefunden werden.^[206] Die etwas kleinere QS des Stannylens **1** (QS = 2.31 mm/s) im Vergleich zum Amin **L14** (QS = 2.51 mm/s) ist daher möglicherweise auf einen geringfügigen Abzug von Elektronendichte aus den e_{2g} -Energieniveaus des Ferrocens zurückzuführen. Als Akzeptor könnte das elektronisch nicht abgesättigte Sn^{II} -Atom in Frage kommen.

3.4.3 Hydrolyse- und Oxidationsprodukt des Stannylens

Eine Lösung des Ferrocen-basierten Stannylens **1** in Diethylether wurde in einem SCHLENK-Kolben mit Teflon®-Stopfen außerhalb der *Glovebox* aufbewahrt. Nach mehreren Wochen bildeten sich für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Abbildung 3.39 auf der folgenden Seite zeigt das Ergebnis.

Da der verwendete Stopfen auf Dauer nicht dicht ist, konnten mit der Zeit Feuchtigkeit und Sauerstoff in den Kolben eindringen. Einerseits kann **1** nun mit Wasser unter Bildung von $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) und Zinn(II)-oxid (SnO) hydrolysieren, andererseits mit Sauerstoff unter Bildung von $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}=\text{O}$ oxidieren. Das Reaktionsprodukt **27** kann als Aggregat aus vier Einheiten des Oxidationsprodukts $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}=\text{O}$ mit zwei Einheiten des Hydrolyseprodukts SnO aufgefasst werden. Auf eine Reaktionsgleichung wird bewusst verzichtet, da es sich bei dem erhaltenen Kristall nicht um das Produkt einer gezielten Synthese handelt.

Betrachtet man die erhaltene Struktur von **27**, so fällt auf, dass sie zwei unterschiedliche Sorten von Zinn-Atomen enthält. Die Zinn-Atome Sn1, Sn2, Sn4 und Sn5 sind formal vierwertig, welche durch Oxidation von des Stannylens **1** entstanden sind; Sn3 und Sn6 sind formal Zinn(II)-Atome, welche durch Hydrolyse von **1** gebildet wurden. Dies macht sich auch in der Struktur der Verbindung bemerkbar. Die vier Zinn(IV)-Atome befinden sich in verzerrt tetraedrischer Umgebung (KZ 4). Die beiden Zinn(II)-Atome (KZ 3) spannen zusammen mit den jeweils drei Sauerstoff-Atomen trigonale Pyramiden auf, wobei das Zinn-Atom die Spitze der Pyramide bildet. Daraus ergibt sich für diese Verbindung eine treppenartige Struktur, wobei die beiden Sn–O-Sechsringe die Trittstufen bilden. Der Sn–O-Vierring bildet die Setzstufe.

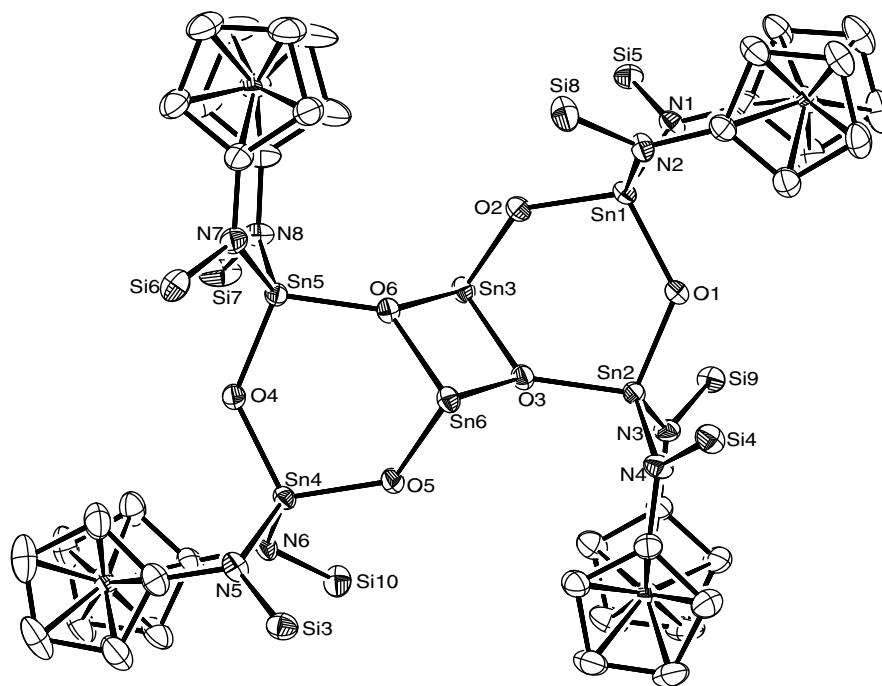


Abbildung 3.39: Molekülstruktur von **27** im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind die Methylgruppen an den Si-Atomen nicht dargestellt). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des O3–Sn3–O6–Sn6-Vierlings: Sn3–O2 2.007(3), Sn3–O3 2.149(3), Sn3–O6 2.134(3), Sn6–O3 2.139(3), Sn6–O5 2.011(3), Sn6–O6 2.156(3), Sn3···Sn6 3.3407(6), O2–Sn3–O3 91.06(12), O2–Sn3–O6 91.34(12), O3–Sn3–O6 77.80(11), O3–Sn3–O5 91.44(11), O3–Sn6–O6 77.53(11), O5–Sn6–O6 91.02(12), Sn3–O3–Sn6 102.36(12), Sn3–O6–Sn6 102.31(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–N1 2.024(3), Sn1–N2 2.023(3), Sn1–O1 1.974(3), Sn1–O2 1.921(3), O1–Sn1–O2 108.24(13), N1–Sn1–N2 108.79(13), Sn1–O1–Sn2 129.59(16).

Diese Struktur motive sind nicht unbekannt: Es gibt eine Vielzahl ähnlicher, literaturbekannter Verbindungen mit ähnlichen Bindungslängen und -winkeln, welche allerdings direkt synthetisiert wurden und nicht durch Zufall entstanden sind.^[211] Die folgende Abbildung 3.40 zeigt beispielhaft eines dieser Derivate. Es handelt sich dabei um ein Dimer eines Dioxostannylens, welches durch Reaktion von einem Äquivalent Zinn(II)-dimethylamid $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ mit zwei Äquivalenten 2,6-Dimethylphenol dargestellt werden kann.^[211c]

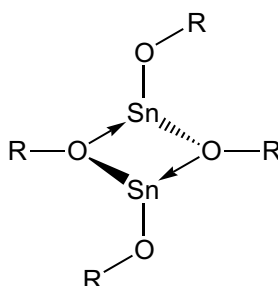


Abbildung 3.40: Dimer eines Dioxostannylens, welches durch Reaktion von Zinn(II)-dimethylamid $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ mit zwei Äquivalenten 2,6-Dimethylphenol dargestellt werden kann ($\text{R} = 2,6\text{-Dimethylphenyl}$). Verändert nach Literatur.^[211c]

Die vier Sn–O-Bindungslängen des Rings der in Abbildung 3.40 gezeigten Verbindung liegen im gleichen Bereich wie die von **27** (2.04 – 2.22 Å); der Vierring ist ebenfalls rautenförmig mit ähnlichen Bindungswinkeln wie **27** (O–Sn–O 71 – 72°, Sn–O–Sn 102 – 108°).^[211c] Dass der Vierring noch stär-

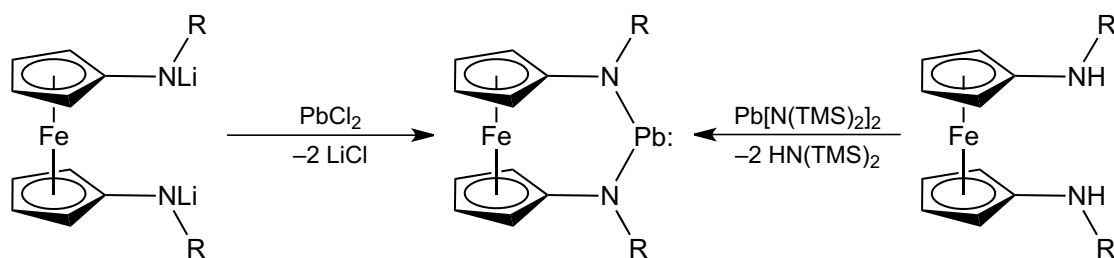
ker rautenförmig verzerrt ist als bei **27**, macht sich auch im größeren Sn–Sn-Abstand bemerkbar: Dieser beträgt $3.5207(3) \text{ \AA}^{[21c]}$ und für **27** $3.3407(6) \text{ \AA}$.

3.4.4 Abschließende Bemerkungen

Trotz anfänglicher Bedenken auf Grund der von B. WRACKMEYER beschriebenen Resultate, konnte das Ferrocen-basierte NHSn mit TMS-Substituenten **1** problemlos synthetisiert und isoliert werden. Im Gegensatz zu vielen anderen NHSn liegt **1** im Festkörper und sehr wahrscheinlich auch in Lösung monomer vor. Hingegen konnten durch einen Substituentenwechsel von TMS zu Neopentyl ähnliche Erfahrungen gemacht werden, die B. WRACKMEYER bei den Versuchen zur Synthese von **1** gemacht hat. Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erkenntnisse mit dem Ferrocen-basierten NHSn lassen vermuten, dass es auch möglich ist, andere Substituenten einzusetzen, um so eine elektronische Fein-einstellung vorzunehmen (sofern sie keine β -H-Atome aufweisen). Eine ausführliche Untersuchung der Reaktivität von **1** war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

3.5 Blei

Das letzte Kapitel des Ergebnisteils zum Thema Tetrylene beschäftigt sich mit den Ergebnissen, die im Zusammenhang mit der Synthese von Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Plumbylenen erzielt wurden. Wie im Kenntnisstand beschrieben wurde, können die gewünschten NHPb auf zwei Synthesewegen hergestellt werden (vgl. Kapitel 2.6.2), nämlich einerseits durch Umsetzung des gewünschten Diamins – in diesem Fall **L14** oder **L20** – mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II)^[26] (Transaminierung) oder andererseits durch Umsetzung des entsprechenden Lithium-Salzes **2** oder **L15** mit Blei(II)-chlorid (Salzmetathese). Schema 3.45 stellt die beiden möglichen Synthesewege für Ferrocen-basierte N-heterocyclische Plumbylene vor. Diese Reaktionen wurden für die beiden Substituenten R = Neopentyl und Trimethylsilyl intensiv untersucht.



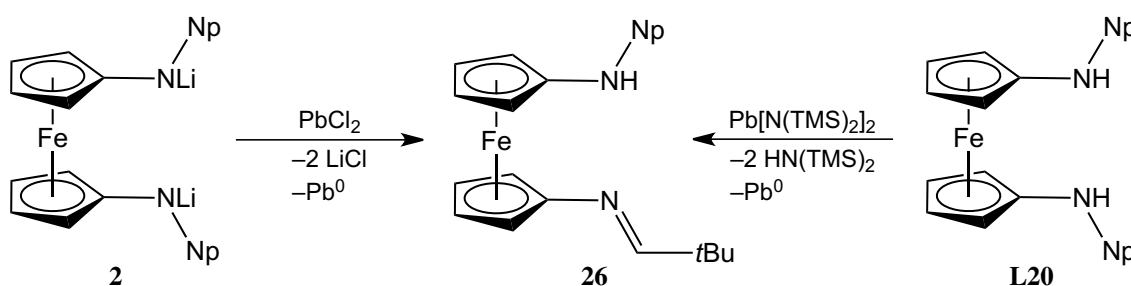
Schema 3.45: Denkbare Synthesewege zu Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Plumbylenen. Umsetzung der Lithium-Spezies mit Blei(II)-chlorid (Salzmetathese; links) und Reaktion des Amins mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II) (Transaminierung; rechts).

3.5.1 Versuche zur Synthese freier Plumbylene

Zunächst wurden die beiden in Schema 3.45 vorgestellten Synthesewege (Transaminierung & Salzmetathese) mit den beiden Substituenten R = Neopentyl & Trimethylsilyl wie abgebildet durchgeführt. Die folgenden beiden Kapitel stellen die Ergebnisse vor.

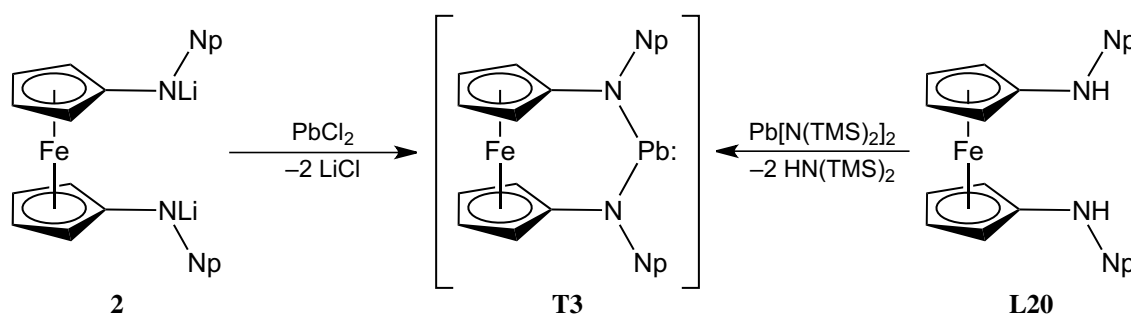
3.5.1.1 Ergebnisse mit Neopentyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen

Trotz mehrerer Versuche, das Ferrocen-basierte NHPb mit Neopentyl-Substituenten darzustellen, gelang es nicht, dieses zu isolieren. Beide in Schema 3.45 gezeigten Routen liefern nicht das gewünschte Plumbylen, sondern immer glatt das auch im Zusammenhang mit der Stannylen-Synthese erhaltene Produkt **26**, wie Schema 3.46 veranschaulicht (vgl. Kapitel 3.4.1.1). Die genauen Synthesevorschriften sind Kapitel 5.7.1 zu entnehmen.



Schema 3.46: Sowohl die Reaktion von **2** mit PbCl_2 (Salzmetathese) als auch die Reaktion von **L20** mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (Transaminierung) liefern glatt **26**. In beiden Fällen entsteht schwarzes, unlösliches Blei(0).

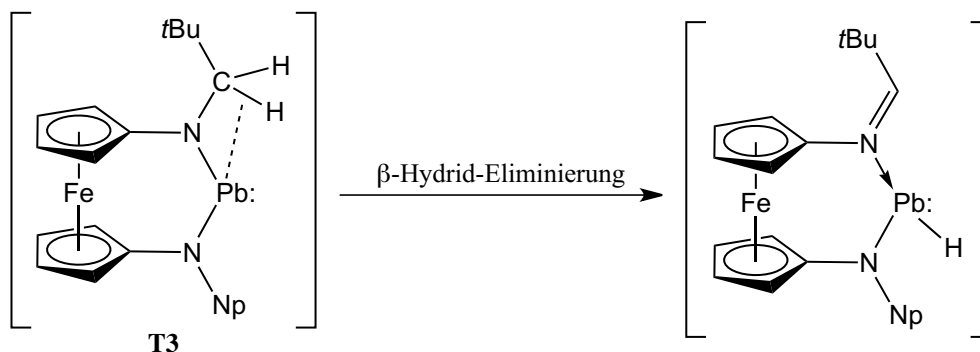
Da beide Synthesewege das identische Produkt (**26**) liefern und dieses ebenfalls beim Syntheseversuch des entsprechenden Stannylens (**T2**) entsteht, kann davon ausgegangen werden, dass zunächst das hochreaktive, Neopentyl-substituierte N-heterocyclische Plumbylen mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**T3**) entsteht (siehe Schema 3.47); dieses konnte allerdings nie isoliert werden, da es wohl vermutlich sofort weiterreagiert.



Schema 3.47: Vermutete Synthese des Neopentyl-substituierten N-heterocyclischen Plumbylens mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**T3**). Dieses NHPb ist bei Raumtemperatur nicht stabil, da es vermutlich sofort intramolekular weiterreagiert.

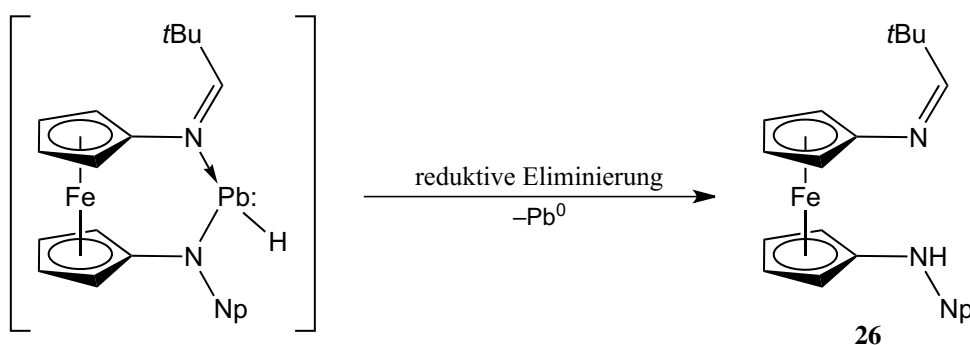
Wie zuvor für das NHSn **T2** beschrieben wurde (siehe Kapitel 3.4.1.1), kommt es nun sehr wahrscheinlich zu einer analogen Wechselwirkung des Blei(II)-Atoms mit den Elektronen der C–H-Bindung einer der beiden Neopentyl-Substituenten (agostische Wechselwirkung), wobei im Anschluss daran eine β -Hydrid-Eliminierung stattfindet. Wie Schema 3.48 zeigt, entsteht wohl zunächst interme-

diär ein weiteres Plumbylen, welches trotz der formulierten σ -Donor-Stabilisierung offenbar hoch reaktiv ist.



Schema 3.48: Das Blei(II)-Atom wechselwirkt mit der C–H-Bindung eines der beiden Neopentyl-Substituenten (agostische Wechselwirkung). Es kommt möglicherweise unter Bildung eines weiteren, hoch reaktiven Plumbylens zu einer β -Hydrid-Eliminierung.

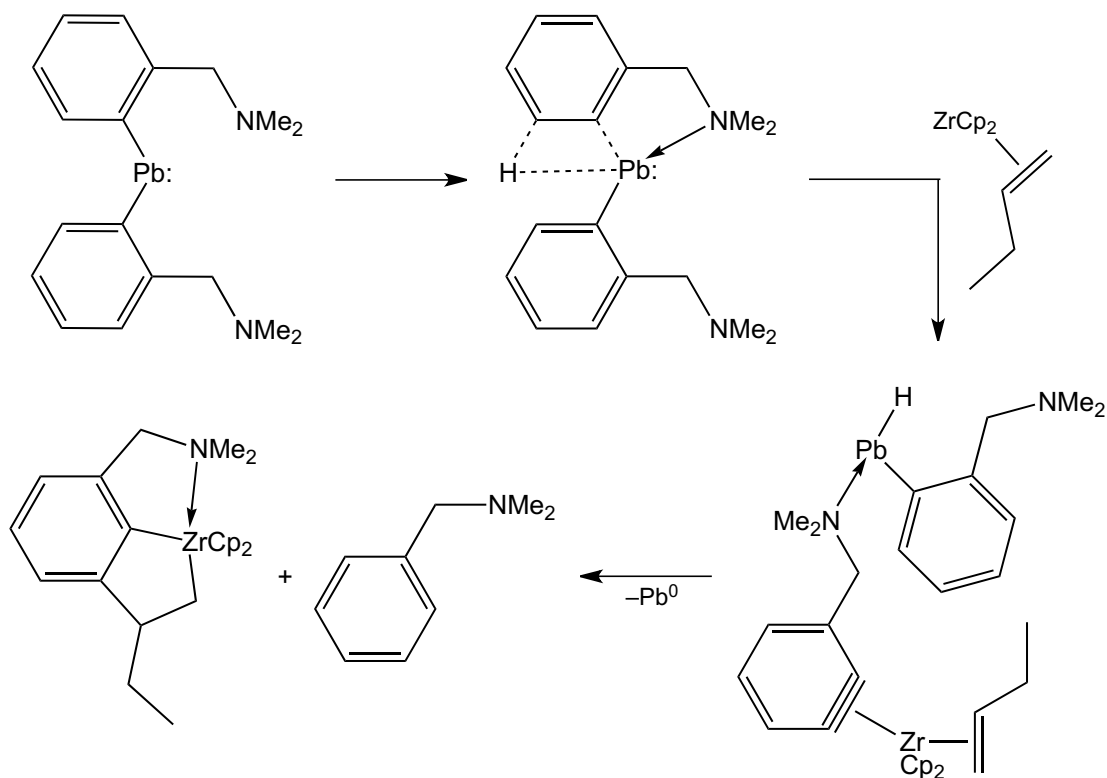
Das nach der β -Hydrid-Eliminierung entstehende Plumbylen zerfällt nun höchstwahrscheinlich in einer intramolekularen reduktiven Eliminierung sehr rasch und glatt zu **26** und elementarem Blei (siehe folgendes Schema 3.49).



Schema 3.49: Intramolekulare Redoxreaktion (reduktive Eliminierung) unter Freisetzung elementaren Bleis und **26**.

Eine ähnliche Reaktion eines Diarylplumbylens wurde 2009 von A. RŮŽIČKA *et al.* beschrieben; diese Reaktion ist in Schema 3.50 auf der nächsten Seite zu sehen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in der *Supporting Information* zu finden.^[212]

Hervorzuheben ist, dass bei den durchgeführten Reaktionen hin zum Ferrocen-basierten NHPb nie eine Spiro-Verbindung mit einem zentralen Pb^{IV} -Atom isoliert werden konnte, wie dies häufiger bei der Synthese von Stannylenen auftritt (vgl. dazu auch Kapitel 3.4.1). Bereits im Kenntnisstand wurde beschrieben, dass Blei auf Grund relativistischer Effekte selten den Oxidationszustand +IV annimmt,^[213] sondern – im Gegensatz zu den leichten Homologen – in der Natur ausschließlich zweiwertig vorkommt (gängige Lehrbuchmeinung; siehe Kapitel 2.1). Daher verwundert es letztlich nicht, dass keine solche Spiroverbindung entstand.



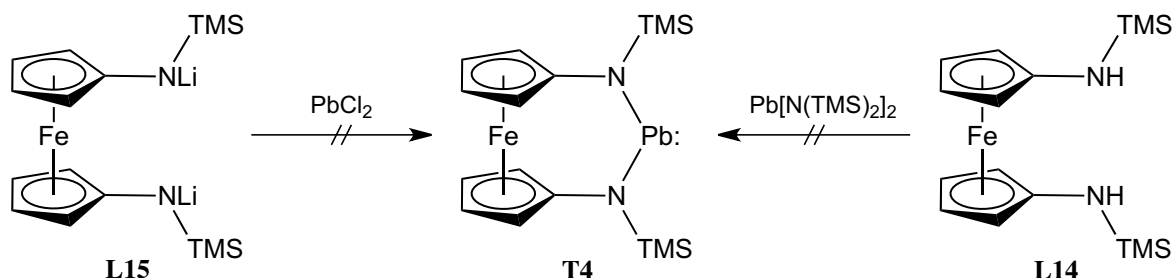
Schema 3.50: Von RŮŽIČKA *et al.* vorgeschlagene intramolekulare Zerfallsreaktion eines Diarylplumbylens. Nach einer β -Hydrid-Eliminierung kommt es zur Bildung eines σ -Donor-stabilisierten Arylhydridoplumbylens, welches anschließend elementares Blei reaktiv eliminiert. Verändert nach Literatur.^[212]

Um die kurzzeitige Existenz des Ferrocen-basierten NHPb aus Schema 3.47 zu beweisen, wurde der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Auf Grund der Löslichkeit der Ausgangsverbindungen in Benzol- d_6 wurde die Transaminierungsreaktion von **L20** und $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (siehe rechts in Schema 3.47) gewählt. Dabei zeigten Vorversuche, dass diese Reaktion erst ab einer Reaktionstemperatur von $+10\text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Für das NMR-Experiment wurden jeweils zwei Lösungen einer Konzentration von 0.2 M (0.5 mL) der oben genannten Ausgangsverbindungen in Benzol- d_6 angesetzt, kurz vor der NMR-spektroskopischen Untersuchung durchmischt und in ein NMR-Röhrchen überführt. Anschließend wurden alle drei Minuten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen; das Experiment war nach 30 Minuten beendet. Es zeigte sich jedoch lediglich, dass mit abnehmender Konzentration des Amins **L20** die Konzentration des Reaktionsprodukts **26** zunimmt. Es konnte kein weiteres Ferrocen-basiertes Intermediat identifiziert werden, was vermuten lässt, dass das NHPb **T3** – wenn es denn entsteht – eine transiente Spezies ist: Dauert die Reaktion der beiden Ausgangsverbindungen recht lang, so findet der anschließende intramolekulare Zerfall (β -Hydrid-Eliminierung & reduktive Eliminierung; siehe Schema 3.48 & Schema 3.49) sofort statt.

Die gewonnenen Erkenntnisse lassen vermuten, dass ein Ferrocen-basiertes NHPb auf die durchgeführten Weisen zwar gebildet wird, dies allerdings auf Grund der β -H-Atome sofort weiterreagiert. Da der Trimethylsilyl-Substituent keine solchen besitzt, kann vermutet werden, dass sich das NHPb mit diesen isolieren lässt. Das folgende Kapitel behandelt die entsprechenden Reaktionen und deren Ergebnisse.

3.5.1.2 Ergebnisse mit Trimethylsilyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen

Nach den erfolglosen Versuchen, das Neopentyl-substituierte NHPb **T3** zu isolieren (siehe vorheriges Kapitel), wurden die Experimente mit Trimethylsilyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen wiederholt. Auch hierbei konnte in keinem der Fälle ein entsprechendes Plumbylen isoliert werden (siehe Schema 3.51).



Schema 3.51: Erfolgreiche Versuche, das Ferrocen-basierte NHPb mit TMS-Substituenten (**T4**) zu erhalten. Beide Synthesewege, nämlich die Salzmetathese (links) und die Transaminierung (rechts), scheiterten.

Anzumerken ist jedoch, dass rein optisch jeweils eine Reaktion stattfand. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die im Zusammenhang analoger Umsetzungen mit Neopentyl-substituierten Derivaten erhalten wurden, konnten hierbei jedoch keine definierten Produkte erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben keine auswertbaren Spektren. Auffällig war jedoch, dass jeweils geringe Mengen **L14** detektiert werden konnten. Vermutlich entsteht analog zum Neopentyl-substituierten Derivat zunächst das Plumbylen (vgl. Schema 3.47), welches hoch reaktiv ist. Da beim TMS-Substituenten allerdings keine β -H-Atome vorhanden sind, kann es somit auch nicht zur β -Hydrid-Eliminierung mit anschließender reduktiver Eliminierung von elementarem Blei kommen. Das Plumbylen kann so alle denkbaren Reaktionen eingehen, was im Einklang mit den erhaltenen uninterpretierbaren Spektren steht.

Die durchgeführten Experimente wurden alle in THF durchgeführt und anschließend wurden die Produkte – im Falle der Salzmetathese (siehe links in Schema 3.51) – mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Einengen und Kühlen der konzentrierten Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel ein roter Feststoff aus. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Feststoffs unterschied sich leider nicht vom Spektrum des Rohprodukts, sodass auch hier keine genauen Aussagen – zumindest über einige der Produkte – getroffen werden konnten. An manchen Stellen des ausgefallenen Feststoffes waren für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu finden. Das Ergebnis ist auf der folgenden Seite in Abbildung 3.41 zu sehen; Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 stellen anschließend ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] von **28** zusammen.

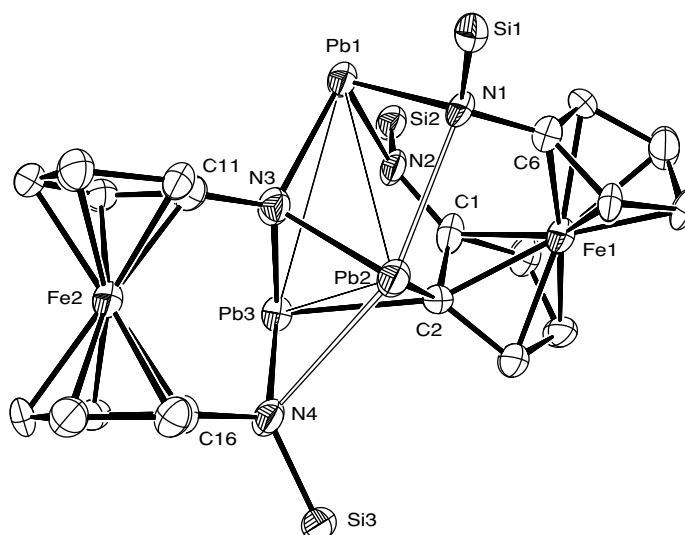


Abbildung 3.41: Molekülstruktur des Blei-Clusters **28** im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind die Methyl-Gruppen von Si1, Si2 & Si3 nicht dargestellt). Winkelsummen [°]: N1 347, N2 355, N4 353.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **28**.

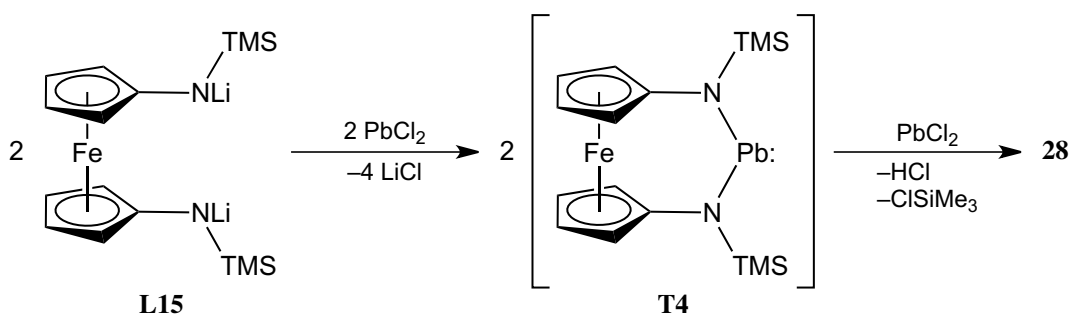
Bindungslängen [Å]					
C1–C2	1.47(3)	N2–C1	1.39(2)	N4–C16	1.43(2)
C2–Pb2	2.40(1)	N2–Pb1	2.29(1)	N4–Pb2	2.88(1)
C2–Pb3	2.50(1)	N2–Si2	1.76(2)	N4–Pb3	2.32(2)
N1–C6	1.42(2)	N3–C11	1.44(2)	N4–Si3	1.73(1)
N1–Pb1	2.38(1)	N3–Pb1	2.29(1)	Pb1–Pb2	3.552(1)
N1–Pb2	2.62(1)	N3–Pb2	2.29(2)	Pb1–Pb3	3.780(1)
N1–Si1	1.73(1)	N3–Pb3	2.28(1)	Pb2–Pb3	3.240(1)

Tabelle 3.12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **28**.

Bindungswinkel [°]					
C1–C2–C3	104.3(1)	N1–Pb2–N4	149.8(4)	Pb1–N3–Pb2	101.6(5)
C2–Pb2–N3	81.6(5)	N2–Pb1–N3	86.4(5)	Pb1–N3–Pb3	111.4(6)
C2–Pb2–N4	78.3(4)	N3–Pb2–N4	72.7(4)	Pb1–Pb2–Pb3	67.44(2)
C2–Pb3–N3	79.7(5)	N3–Pb3–N4	84.7(5)	Pb2–C2–Pb3	82.6(4)
C2–Pb3–N4	88.2(5)	N4–Pb2–C2	78.3(4)	Pb2–N3–Pb3	90.2(5)
N1–Pb1–N2	97.5(4)	N4–Pb2–N3	72.7(4)	Pb2–N4–Pb3	76.2(4)
N1–Pb1–N3	84.7(4)	N4–Pb3–C2	88.2(5)	Pb2–Pb3–Pb1	60.22(2)
N1–Pb2–C2	86.6(4)	N4–Pb3–N3	84.7(5)	Pb3–N3–Pb2	90.2(5)
N1–Pb2–N3	79.4(4)	Pb1–N1–Pb2	90.3(4)	Pb3–Pb1–Pb2	52.34(2)

Bevor auf einige strukturelle Merkmale des Blei-Clusters **28** eingegangen wird, soll an dieser Stelle zunächst dessen Bildung diskutiert werden. Beim Betrachten der Kristallstruktur von **28** fällt zunächst auf, dass zwei Ferrocen-Einheiten und drei Blei-Atome (Pb1 – Pb3) zu finden sind. Zwei der drei Blei-Atome sind zwischen zwei Stickstoff-Atomen gebunden (N1–Pb1–N2 & N3–Pb3–N4), was da-

rauf schließen lässt, dass zuvor zwei N-heterocyclische Plumbylene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**T4**) vorhanden waren. Pb2 bindet auch an N1 und N4, allerdings mit deutlich größerem Abstand (*vide infra*). An einem der C-Atome eines Ferrocens (C2) befindet sich das vormals vorhandene H-Atom nicht mehr, sondern die beiden Blei-Atome Pb2 und Pb3. Es kam an dieser Stelle also zur C–H-Aktivierung. Eine C–H-Aktivierung war auch bei der Synthese des Neopentyl-substituierten NHPb (**T3**) zu beobachten (vgl. vorheriges Kapitel 3.5.1.1), betraf dort jedoch eine sp^3 -C–H-Bindung. Des Weiteren fällt auf, dass eine der vier Trimethylsilyl-Gruppen fehlt, nämlich diejenige, die zuvor an N3 gebunden war. Formal betrachtet haben zwei Äquivalente NHPb mit einem Äquivalent $PbCl_2$ reagiert, und zwar unter Abspaltung von HCl und Trimethylchlorsilan, wie Schema 3.52 darstellt. Es findet kein Redoxprozess statt, alle drei Blei-Atome besitzen die Oxidationsstufe +II.



Schema 3.52: Reaktionsschema zur mutmaßlichen Bildung des Blei-Clusters **28**. Zunächst kommt es durch Salzmetathese zur Bildung des Plumbylens **T4**. Zwei Äquivalente des Plumbylens reagieren anschließend mit einem Äquivalent $PbCl_2$ unter Abspaltung von HCl und Chlortrimethylsilan zu **28**.

Hervorzuheben ist der dreigliedrige Blei-Ring, der von den Atomen Pb1, Pb2 und Pb3 aufgespannt wird; dieser ist in Abbildung 3.41 mit dünnen Linien dargestellt. Die Pb–Pb-Abstände betragen etwa 3.78 (Pb1–Pb3), 3.55 (Pb1–Pb2) und 3.24 (Pb2–Pb3) Å. Mit einem VAN-DER-WAALS-Radius von ~ 2.0 Å und einem Kovalenzradius von ~ 1.5 Å für Blei:^[2(2002 ff.)] ergeben sich für die Blei–Blei-Abstände als Summe der Radien Werte in Höhe von ~ 4.0 Å (VAN-DER-WAALS) bzw. ~ 3.0 Å (kovalent). Vor allem der Abstand der beiden Blei-Atome 2 und 3 liegen demnach fast im Bereich einer kovalenten Bindung. Auf der Suche nach schweren Homologen der Alkine gelangen P. P. POWER und Mitarbeitern die Synthese einer Verbindung des Typs R–Pb≡Pb–R (R = 2,6-Bis(triisopropylphenyl)phenyl; die Verbindung kann auch mit gewinkelter Struktur als R–Pb:–Pb:–R formuliert werden). Die Pb–Pb-Bindungslänge wurde kristallographisch mit 3.1881(1) Å bestimmt^[214] und liegt damit nahe an für **28** bestimmten Pb2–Pb3-Abstand von 3.240(1) Å. Ebenfalls in diesem Bereich wurden Pb–Pb-Abstände bei einem Triplumbiran, dem Trimer eines Plumbylens, von M. WEIDENBRUCH gefunden (3.17 – 3.20 Å).^[215] Unklar ist, ob die beiden Blei-Atome „freiwillig“ eine Bindung eingehen, oder ob sie durch ihre sonstige Bindungssituation zusammengedrängt werden. Eine ähnliche Situation ergibt sich für die in Abbildung 3.41 mit dicken weißen Linien dargestellten Bindungen zwischen Pb2 und N1 bzw. N4. Stickstoff besitzt einen VAN-DER-WAALS-Radius von ~ 1.6 Å und einen Kovalenzradius von ~ 0.7 Å.^[2(2002 ff.)] Für Blei–Stickstoff-Abstände ergeben die Summen der Radien daher Werte in Höhe von ~ 3.6 Å (VAN-DER-WAALS) bzw. ~ 2.2 Å (kovalent). Die Pb–N-Abstände betragen etwa 2.62

(Pb2–N1) und 2.88 (Pb2–N4) Å und deuten damit auch eher in Richtung einer kovalenten Bindung. Auch die beiden Kohlenstoff–Blei-Abstände, die auf Grund der C–H-Aktivierung entstanden sind, sind mit kovalenten Bindungen kompatibel: Es konnten Bindungslängen von etwa 2.40 (C2–Pb2) und 2.50 (C2–Pb3) Å bestimmt werden. Kohlenstoff besitzt einen VAN-DER-WAALS-Radius von ~ 1.7 Å und einen Kovalenzradius von ~ 0.7 Å;^[2(2002 ff.)] für Blei–Kohlenstoff-Abstände ergeben die Summe der Radien daher Werte in Höhe von ~ 3.7 Å (VAN-DER-WAALS) bzw. ~ 2.2 Å (kovalent). Die C–C-Abstände des Cyclopentadienyl-Rings, der C1 enthält, unterscheiden sich nicht signifikant.

Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen zum Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Plumbylen sowohl mit Neopentyl- als auch mit Trimethylsilyl-Substituenten lassen darauf schließen, dass die Plumbylene **T3** und **T4** zwar generiert werden, diese allerdings so instabil sind, dass sie sofort weiter reagieren. Das Neopentyl-substituierte Derivat ist auf Grund der β -Hydrid-Eliminierung instabil und reagiert instantan intramolekular weiter. Hier wäre es von Vorteil, auf Substituenten ohne β -H-Atome zurückzugreifen. Dies könnte zwar durch die TMS-Substituenten realisiert worden sein, allerdings ist auch dieser Substituent ungeeignet, das Plumbylen **T4** zu isolieren. Der erhaltene Blei-Cluster **28** lässt vermuten, dass die Blei-Atome nicht ausreichend abgesättigt sind, weswegen mehr als zwei Bindungspartner zur Stabilisierung nötig sind. Der Hauptgrund ist wohl in der π -Akzeptorfähigkeit (negative Hyperkonjugation) des TMS-Substituenten zu finden: Bereits in Kapitel 3.2.1.3 wurde dies beschrieben (siehe auch Abbildung 3.9 auf S. 55). Für eine erfolgreiche Darstellung und Isolierung eines Ferrocen-basierten NHPb stehen daher zwei Wege zur Verfügung, nämlich erstens eine Stabilisierung durch σ -Donoren, was in Kapitel 3.5.2 beschrieben wird, und zweitens ein Wechsel auf einen geeigneten Substituenten, der einerseits keine β -H-Atome besitzt und andererseits vor allem π -elektronenschiebend wirkt. Letzteres war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

3.5.2 Versuche zur Donor-Stabilisierung von Plumbylenen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, konnte kein freies Ferrocen-basiertes Plumbylen isoliert werden. Auf Grund der erworbenen Erfahrungen wurde geschlussfolgert, dass sich das gewünschte Plumbylen vermutlich mit Hilfe eines geeigneten σ -Donors stabilisieren lässt. Abbildung 3.42 zeigt die beiden dafür verwendeten Verbindungen.

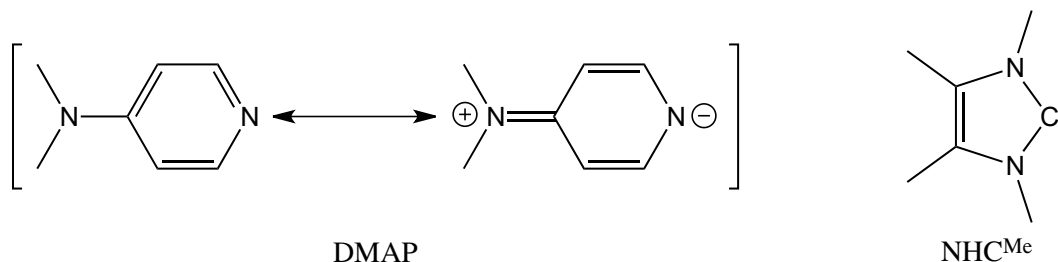
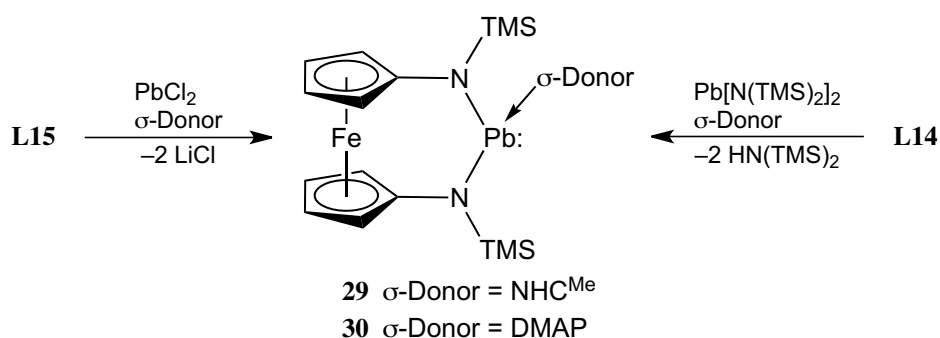


Abbildung 3.42: Mesomere Grenzstrukturen von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden^[184] (NHC^{Me}).

Die beiden mesomeren Grenzstrukturen von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) unterstreichen dessen besondere σ -Donorfähigkeit. Ein noch etwas stärkerer σ -Donor ist das 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}),^[184] welches allerdings auf Grund der N,N' -Substituenten sterisch anspruchsvoller als DMAP ist.

3.5.2.1 Ergebnisse mit Trimethylsilyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen

Erfreulicherweise liefern die beiden Syntheserouten (Transaminierung & Salzmetathese) bei gleichzeitiger Anwesenheit eines σ -Donors (NHC^{Me} oder DMAP) glatt das entsprechende σ -Donor-stabilisierte N-heterocyclische Plumbylen **29** (σ -Donor = NHC^{Me}) bzw. **30** (σ -Donor = DMAP), wie folgendes Schema 3.53 zusammenfasst. Die genauen Synthesevorschriften sind den beiden Kapiteln 5.7.2 & 5.7.3 zu entnehmen.



Schema 3.53: Sowohl die Reaktion von $\text{Fc}(\text{NLiTMS})_2$ (**L15**) mit PbCl_2 (Salzmetathese) als auch die Reaktion von $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (Transaminierung) liefern bei gleichzeitiger Anwesenheit eines σ -Donors glatt die beiden stabilisierten Ferrocen-basierten NHPb **29** und **30**.

Viele der in Kapitel 2.6.1 vorgestellten Plumbylene sind im Festkörper nicht monomer, sondern sind unterschiedlich elektronisch stabilisiert. Alle haben jedoch gemein, dass Elektronendichte in das vakante p-Orbital des Bleis doniert wird. So liegt beispielsweise das benzanellierte NHPb **L17** als Dimer vor, und es kommt zu Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen π -System und dem p-Orbital des Bleis.^[157] **L17** wurde bereits acht Jahre zuvor als NHC-stabilisiertes Addukt ($\text{L17} \leftarrow \text{NHC}^{\text{B}}$) publiziert, wie Abbildung 3.43 auf der folgenden Seite zeigt.^[131] In der gleichen Abbildung rechts ist ein DMAP-stabilisiertes Plumbylen (**L28**) zu sehen. Es handelt sich hierbei allerdings um einen Thio-substituierten acyclischen Vertreter.^[216]

Ein DMAP-stabilisiertes NHPb ist bislang nicht bekannt. Ähnliche Reaktionen von leichten Homologen sind allerdings beschrieben: GUDAT *et al.* zeigten beispielsweise, dass das ungesättigte NHSn mit fünfgliedrigem Ring (**L4**) mit DMAP unter Ausbildung eines DMAP-stabilisierten NHSn reagiert und damit einhergehend eine Hochfeldverschiebung des Signals im ^{119}Sn -NMR-Spektrum detektiert wird.^[8] Es kann davon ausgegangen werden, dass auch Plumbylene entsprechende Reaktionen mit DMAP eingehen können. Eine ähnliche Stabilisierung ist von ZABULAs Pyridin-anellierten NHPb **L18** bekannt: Diese Verbindung liegt als Tetramer vor, wobei das Stickstoffatom des Pyridin-Rückgrats als σ -Donor fungiert.^[113]

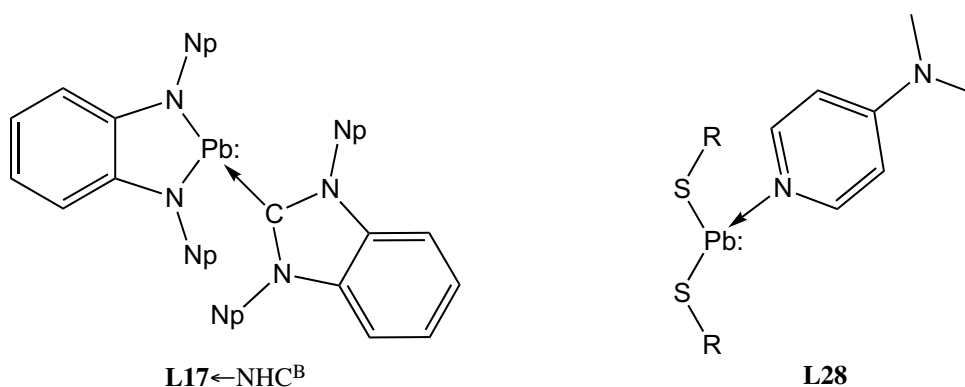


Abbildung 3.43: LAPPERT *et al.* publizierten 2000 das NHC-stabilisierte Plumbylen **L17←NHC^B**. Es wurde ausgehend von **L17** und dem entsprechenden NHC^B synthetisiert (links).^[131] Das rechts abgebildete Plumbylen wurde 2007 von BRIAND und SCHURKO dargestellt und charakterisiert (**L28**; R = 2,6-Dimethylphenyl).^[216]

Wie Abbildung 3.44 auf der folgenden Seite zeigt, konnten für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der beiden Ferrocen-basierten NHPb **29** und **30** erhalten werden. Tabelle 3.13 auf der folgenden Seite listet die wichtigsten Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **29** und **30** auf. Mangels vergleichbarer σ -Donor-stabilsierter NHPb mit sechsgliedrigem Ringsystem werden die entsprechenden Daten des Pyridin-anellierten NHPb **L18**^[113] von ZABULA (siehe Abbildung 2.30), des unstabilsierten, gesättigten Sechsringplumbylens **L19**^[9] von RUSSELL (siehe Abbildung 2.31) sowie des NHC-stabilsierten NHPb **L17←NHC^B**^[131] von LAPPERT (siehe Abbildung 3.43) aufgeführt.

Die beiden Kristallstrukturen von **29** und **30** weisen einige Besonderheiten auf, welche im Folgenden etwas genauer diskutiert und mit literaturbekannten Vertretern verglichen werden sollen. Betrachtet man zunächst die Umgebung des 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrats, so fällt auf, dass die N–C-Bindungen mit einer Bindungslänge von ~ 1.41 Å und die N–Si-Bindungen mit einer Bindungslänge von ~ 1.72 Å jeweils gleich lang sind und im erwarteten Bereich liegen; die Stickstoffatome N1 und N2 liegen in einer nahezu planaren Umgebung vor. Die N–Pb-Bindungen unterscheiden sich zwar innerhalb eines Moleküls nicht, sind aber in **30** signifikant kürzer als in **29** (~ 2.25 Å in **29** bzw. ~ 2.21 Å in **30**). Auf die Gründe wird später noch eingegangen. Diese Bindungslängen liegen im Bereich anderer NHPb; es wurden N–Pb-Abstände von ~ 2.13 bis ~ 2.35 Å gefunden.^[9,113,131,157]

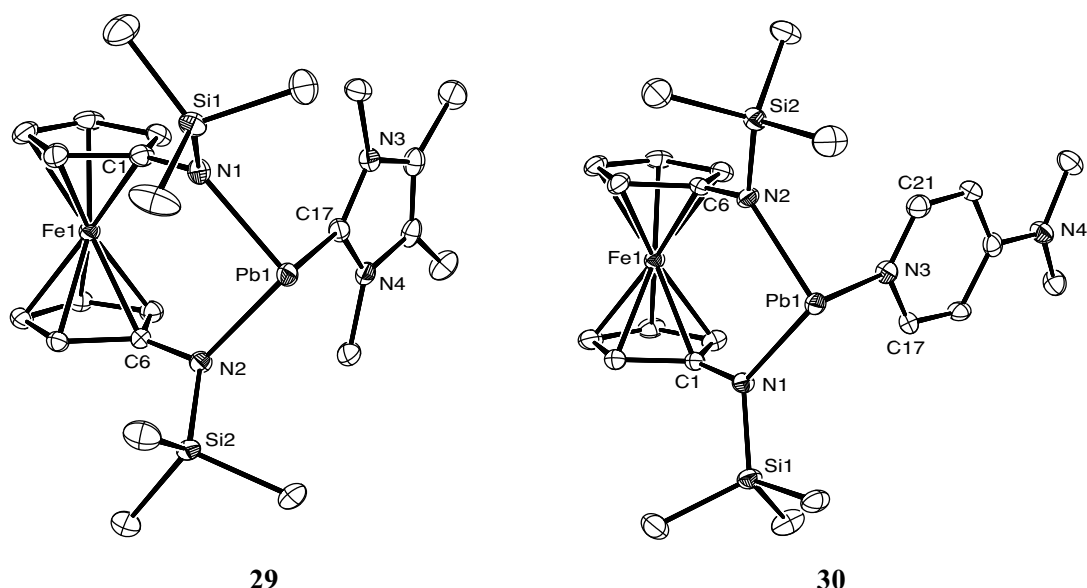


Abbildung 3.44: Molekülstrukturen von **29** und **30** im Kristall (50 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **29**: N1–C1 1.410(4), N1–Si1 1.717(3), N1–Pb1 2.241(3), N2–C6 1.411(4), N2–Si2 1.723(3), N2–Pb1 2.259(3), C17–Pb1 2.418(4), N1–Pb1–N2 97.0(1), N1–Pb1–C17 95.9(1), N2–Pb1–C17 95.7(1). Winkelsummen [°] von **29**: N1 359, N2 354. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **30**: N1–C1 1.405(5), N1–Si1 1.719(4), N1–Pb1 2.211(3), N2–C6 1.401(5), N2–Si2 1.718(3), N2–Pb1 2.205(3), N3–Pb1 2.496(3), N1–Pb1–N2 99.9(1), N1–Pb1–N3 91.5(1), N2–Pb1–N3 89.9(1). Winkelsummen [°] von **30**: N1/N2 360. **30** kristallisiert mit $0.5 \times C_6H_6$.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Ergebnisse der durchgeführten RÖNTGENkristallstrukturanalysen von **29** und **30**; zum Vergleich die entsprechenden Daten des fünfgliedrigen NHPb **L17**←NHC^B,^[131] des sechsgliedrigen NHPb **L18**^[113] sowie des Pyridin-anellierten NHPb **L19**.^[9]

Verbindung	29	30	L17 ←NHC ^B , ^[131]	L18 ^[113]	L19 ^[9]
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2/c$	$P2_1/n$
Z	2	2	4	2	4
R ₁ [%]	2.37	3.03	4.08	2.21	4.24
N–Pb–Bindungslängen [Å]	2.241(3) 2.259(3)	2.205(3) 2.211(3)	2.166(5) 2.218(6)	2.189(4) 2.218(4)	2.125(4) 2.136(5)
N–Pb–N–Bindungswinkel [°]	97.0(1)	99.9(1)	77.0(2)	74.6(1)	89.9(2)
N–Winkelsummen [°]	354 359	360 360	359 360	359 360	360 360
Pb–Donor–Bindungslänge [Å]	2.418(4)	2.496(3)	2.586(7)	2.396(4)	

Die N1–Pb1–N2-Bindungswinkel betragen 97.0(1)° (**29**) bzw. 99.9(1)° (**30**) und liegen damit ebenfalls im Bereich des sechsgliedrigen NHPb **L19** (ohne Donor, KZ 2) für das ein Wert von 89.9(2)° ermittelt wurde.^[9] Für fünfgliedrige NHPb wurden entsprechend kleinere Winkel detektiert (75 – 77°).^[9,113,131,157]

Ebenfalls im erwarteten Bereich liegen die Bindungslängen der σ -Donor–Blei-Bindungen mit 2.418(4) Å (Pb–NHC^{Me} in **29**) bzw. 2.496(3) Å (Pb–DMAP in **30**): Die Bindungslänge zwischen Blei

und NHC^{Me} ist auf Grund der höheren σ -Donorfähigkeit im Vergleich zum DMAP geringer. Für LAPPERTs NHC-stabilisiertes NHPb **L17** \leftarrow NHC^{B} wurde ein größerer Pb–NHC-Abstand von 2.586(7) Å gefunden,^[131] was wohl dem höheren sterischen Anspruch dieses Neopentyl-substituierten NHC geschuldet ist. Für Stickstoff-stabilisierte NHPb finden sich in der Literatur Pb–N-Bindungslängen von circa 2.40 bis 2.50 Å;^[9,113] für das DMAP-stabilisierte Plumbylen **L28** wurde ein Pb–DMAP-Abstand von 2.432(3) Å gefunden.^[216] Beim Betrachten der Bindungswinkel zwischen der N1–Pb1–N2-Ebene und den σ -Donoren von **29** und **30** fällt auf, dass die σ -Donoren in etwa senkrecht auf der Ebene stehen. Zusammen mit den N1–Pb1–N2-Bindungswinkeln steht dies im Einklang mit der Vorstellung, dass das Pb^{II} -Atom von **29** und **30** unhybridisiert vorliegt und somit formal drei p-Atomorbitale die Bindungssituation beeinflussen. Diese Situation wurde auch für andere NHPb gefunden.^[9,24,113,131,157,216] Abbildung 3.45 zeigt zur besseren Vorstellung eine Aufsicht von **29** und **30**.

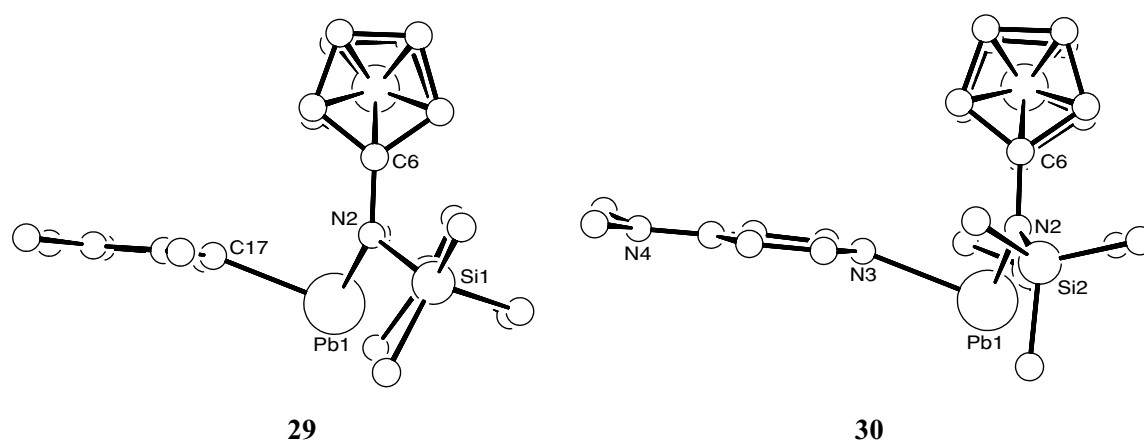


Abbildung 3.45: Kugelstabmodelle von **29** (σ -Donor = NHC^{Me}) und **30** (σ -Donor = DMAP) in Aufsicht. Die Atome sind mit willkürlichen Radien abgebildet.

Beim Betrachten der Aufsicht von **29** und **30** sind zwei Dinge anzumerken. Zum einen sind die beiden σ -Donoren (NHC^{Me} bzw. DMAP) von der σ -Donor–Blei-Bindung leicht abgewinkelt und zum anderen ragen bei **29** sowohl das Blei-Atom als auch die TMS-Gruppen stärker aus der N1–Fe1–N2-Ebene heraus als bei **30**; die folgende Abbildung 3.46 stellt die aufgespannten Winkel schematisch dar und Tabelle 3.14 auf der nächste Seite fasst die erhaltenen Winkel zusammen.

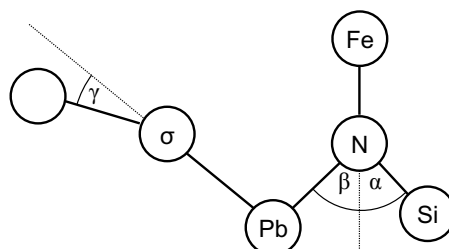


Abbildung 3.46: Schematische Darstellung der Winkel α , β und γ , die sich aus den Ergebnissen der RÖNTGEN-kristallstrukturanalysen der beiden σ -Donor-stabilisierten NHPb **29** und **30** ergeben (σ = C17 bzw. N3).

Tabelle 3.14: Winkel [°] von **29** und **30**.

Winkel	29 [°]	30 [°]
α	53.0	29.0
β	29.9	19.5
$\alpha + \beta$	82.9	48.5
γ	24.0	15.4

Die beiden Winkelsummen $\alpha + \beta$ betragen in **29** $\sim 83^\circ$, in **30** hingegen nur $\sim 49^\circ$. Dies hat vermutlich sterische Gründe: Das NHC^{Me} besitzt an den beiden flankierenden N-Atomen jeweils Methyl-Substituenten, die im Vergleich zu den Protonen des DMAP sterisch anspruchsvoller sind. Die Methyl-Gruppen liegen damit räumlich betrachtet im Bereich der Methyl-Gruppen der TMS-Substituenten. Als Folge werden diese abgestoßen und das Blei-Atom in Richtung des starken σ -Donors bei Erhaltung der Planarität der Stickstoff-Atome N1 bzw. N2 gezogen (Winkelsummen: 354 – 360°; siehe dazu auch Abbildung 3.44). Es würde sich anbieten, weitere σ -Donor-stabilisierte NHPb zu synthetisieren mit σ -Donoren unterschiedlichen sterischen Anspruchs, um diese Hypothese verifizieren zu können.

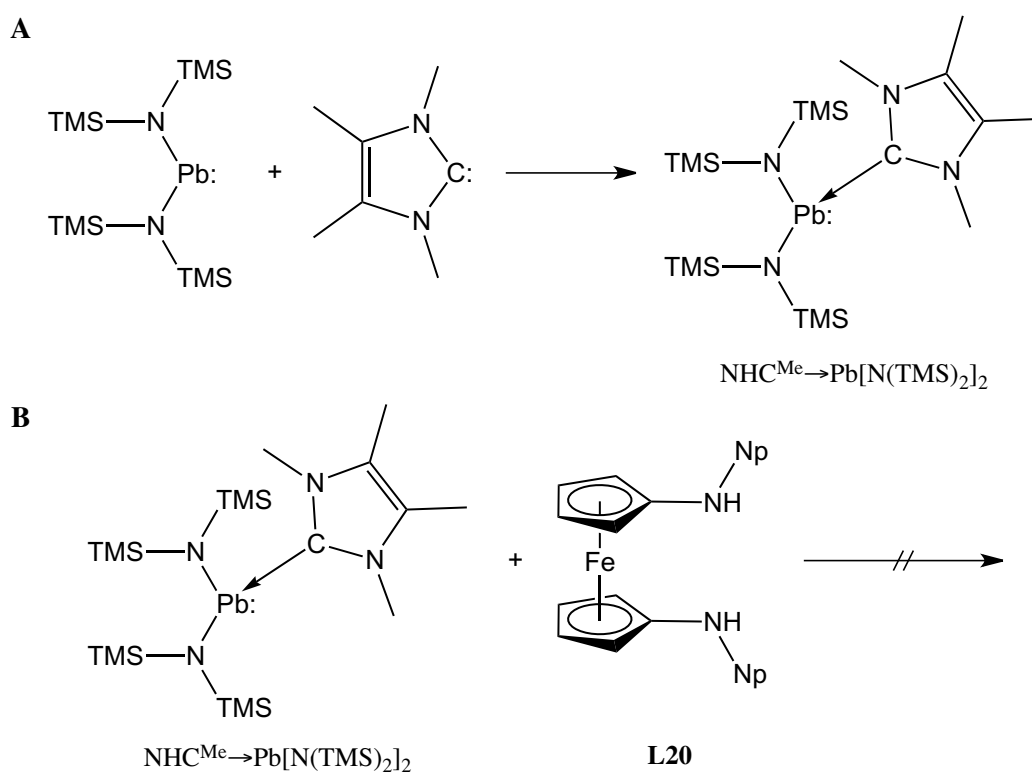
Weiterhin fällt auf, dass die Ringebenen der beiden σ -Donoren von der gedachten Blei-Donor-Bindung abgewinkelt vorliegen und zwar mit $\gamma \approx 24^\circ$ (**29**) und $\gamma \approx 15^\circ$ (**30**). Ein ähnlicher Trend ist bei anderen NHC-stabilisierten NHT zu finden, wie beispielsweise bei **L28** (siehe Abbildung 3.43); für **L28** wurde ein Winkel von $\gamma \approx 28^\circ$ ermittelt.^[131] Im Vergleich verschiedener ähnlicher Verbindungen wurde allerdings kein Trend ermittelt.^[131] Letztlich könnten – bei **29** bzw. **30** – sterische Hinderungen zwischen σ -Donor und Ferrocen-Rückgrat zum Abwinkeln führen. Hinzukommen könnten gegebenenfalls außerdem Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Bleis und dem p_π -Orbital (NHC^{Me}) bzw. dem π^* -Orbital (DMAP), sodass es auf Grund einer schwachen π -Rückbindung zum Abwinkeln des Donors käme (vgl. dazu auch Abbildung 2.3 auf S. 9).

3.5.2.2 Ergebnisse mit Neopentyl-substituiertem 1,1'-Diaminoferrocen

Nach der erfolgreichen Synthese der beiden TMS-substituierten, σ -Donor-stabilisierten Plumbylene **29** und **30** (siehe vorheriges Kapitel 3.5.2.1) wurde sogleich systematisch versucht, die entsprechenden Plumbylene mit Neopentyl-Substituenten zu generieren, und zwar zunächst durch Salzmetathese. Es zeigte sich jedoch, dass nicht das σ -Donor-stabilisierte Plumbylen entsteht, sondern dass **26** nach Schema 3.46 gebildet wird. Zudem bleibt der verwendete σ -Donor (DMAP bzw. NHC^{Me}) unverändert in der Reaktionslösung vorhanden. Es kann allerdings nicht gesagt werden, ob zunächst ein σ -Donor-stabilisiertes Plumbylen entsteht, welches anschließend trotzdem intramolekular gemäß Schema 3.47, Schema 3.48 und Schema 3.49 (β -Hydrid-Eliminierung unter Bildung einer Imin-Funktion & reduktive Eliminierung von elementarem Blei) zerfällt, oder ob der σ -Donor keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. In diesem Zusammenhang ist jedoch anzumerken, dass sich SnCl₂ als Carben-Addukt komplexieren lässt: Als Carbene kommen beispielsweise BERTRANDS acyclische Alkylaminocarbene oder abnormale NHC in Frage, sodass Komplexe des Typs [SnCl₂(Carben)] entstehen; diese Komple-

xe sind vor allem wegen ihrer hohen Löslichkeit im Vergleich zu SnCl_2 bemerkenswert.^[217] Ob eine ähnliche Spezies des Typs $[\text{PbCl}_2(\sigma\text{-Donor})]$ mit $\sigma\text{-Donor} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ bzw. DMAP im vorliegenden Fall gebildet wird, bleibt unklar, allerdings zeigen theoretische Rechnungen, dass der Komplex von PbCl_2 mit 1,3-Diphenylimidazol-2-yliden (NHC^{Ph}), $[\text{PbCl}_2(\text{NHC}^{\text{Ph}})]$, stabil sein sollte.^[218] Auch von GeCl_2 ist ein analoger Komplex bekannt, nämlich $[\text{GeCl}_2(\text{IPr})]$,^[219] auf ROESKYs $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ wurde schon häufiger eingegangen.

Ein anderes Ergebnis liefern Untersuchungen zur Transaminierung. Standardmäßig wurde die Blei(II)-Quelle zusammen mit dem $\sigma\text{-Donor}$ vorgelegt und anschließend das Amin **L20** bzw. das entsprechende Amid **2** gelöst hinzugegeben. Selbst nach einer Reaktionszeit von einem Tag konnte keine Reaktion beobachtet werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der $\sigma\text{-Donor}$ (NHC^{Me}) mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ unter Komplexbildung reagiert und damit die Pb^{II} -Quelle „inaktiviert“, wie folgendes Schema 3.54 veranschaulicht.



Schema 3.54: Vermutlich reagiert LAPPERTs $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ mit NHC^{Me} zum Komplex $\text{NHC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (A). Dieser Komplex reagiert bei Raumtemperatur nicht mit **L20** z. B. zum $\sigma\text{-Donor}$ -stabilisierten NHPb (B).

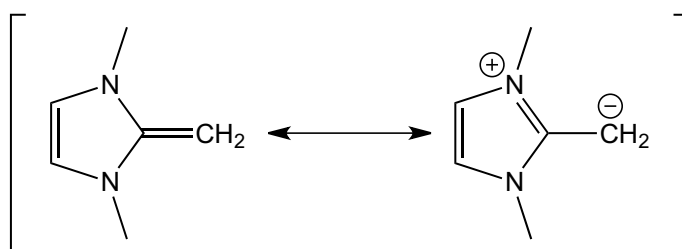
Die so erhaltene Lösung aus **L20** und dem – vermutlich – $\sigma\text{-Donor}$ -stabilisierten $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ wurde anschließend für fünf Stunden auf 70°C erhitzt, um dennoch eine Reaktion hervorzurufen. Es zeigte sich, dass tatsächlich ein Teil der vorhandenen Verbindungen reagierte, allerdings – entsprechend den Ergebnissen zur Salzmetathese – gemäß Schema 3.46 zu **26**. Es kann auch hierbei nicht ausgeschlossen werden, dass das $\sigma\text{-Donor}$ -stabilisierte Plumbylen entsteht, anschließend aber direkt intramolekular weiterreagiert. Dies steht im Einklang mit den weiter oben in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnissen zur Salzmetathese: Beide Synthesewege sind demnach nicht geeignet, die zu **29** und **30** analogen N,N' -Bisneopentyl-substituierten Plumbylene zu generieren, was sehr wahrscheinlich mit dem

Vorhandensein von β -H-Atomen begründet werden kann. Entsprechende Untersuchungen mit DMAP statt NHC^{Me} stehen noch aus, allerdings ist auch dies vermutlich nicht aussichtsreich.

3.5.3 Abschließende Bemerkungen

Als Fazit zum Thema Ferrocen-basierte N-heterocyclische Plumbylene kann zunächst gesagt werden, dass die beiden intensiv untersuchten Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl wohl beide ungeeignet sind, das gewünschte Plumbylen frei zu isolieren. Die recht hohe π -Akzeptorfähigkeit des TMS-Substituenten (vgl. dazu auch Abbildung 3.9) führt dazu, dass dem Plumbylen-Bleiatom sehr wahrscheinlich Elektronendichte fehlt; das Pb^{II} -Atom kann durch einen zusätzlichen σ -Donor abgesättigt werden. Für eine Darstellung des Plumbylens ohne σ -Donor ist der Neopentyl-Substituent elektrophil wohl besser geeignet. Allerdings stellte sich heraus, dass er auf Grund der β -H-Atome gänzlich unzuweckmäßig ist. Hier würde es sich anbieten, einen solchen Substituenten zu wählen, der weder β -H-Atome besitzt noch π -Elektronendichte abzieht. Dies könnte zum Beispiel der Substituent *tert*-Butyl gewährleisten. Darüber hinaus könnte es auch möglich sein, den beiden Plumbylenen **29** und **30** den σ -Donor durch Zugabe einer starken LEWIS-Säure, wie etwa Triphenylboran (BPh_3), zu „entreißen“, um so zum freien Plumbylen zu gelangen.

Eine Studie hinsichtlich der Reaktivität der beiden NHPb **29** und **30** war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Beispielsweise könnte man das Verhalten hinsichtlich verschiedener σ -Donoren untersuchen. Interessant wäre unter anderem, welche Stärke ein σ -Donor haben muss, um das Ferrocen-basierte Plumbylen noch stabilisieren zu können. Dabei sind verschiedene Verbindungen denkbar, wie zum Beispiel das Ferrocen-basierte $\text{NHC}^{[12]}$ (siehe Abbildung 2.4) oder *N,N'*-Dimethyl-2-methylen-2,2-dihydro-1*H*-imidazol^[220] (siehe folgendes Schema 3.55), die sich einerseits durch ihre σ -Donorfähigkeit und andererseits durch ihren sterischen Anspruch voneinander unterscheiden.



Schema 3.55: Die mesomere Grenzstruktur (rechts) von *N,N'*-Dimethyl-2-methylen-2,2-dihydro-1*H*-imidazol unterstreicht dessen σ -Donorfähigkeit. Verändert nach Literatur.^[220]

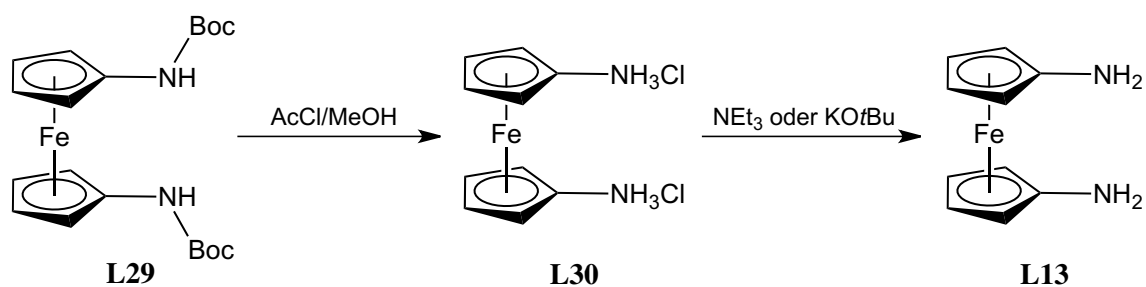
3.6 Ausgangsverbindungen

Nicht weniger wichtig für die oben präsentierten Ergebnisse sind Verbesserungen, welche im Rahmen dieser Arbeit rund um die Vorstufen erzielt wurden. In den nächsten beiden Kapiteln sollen daher

Verbesserungen der Synthese der Schlüsselverbindung 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) und deren Substitutionen mit unterschiedlichen Resten beschrieben werden (siehe Kapitel 3.6.1 und 3.6.2).

3.6.1 1,1'-Diaminoferrocen

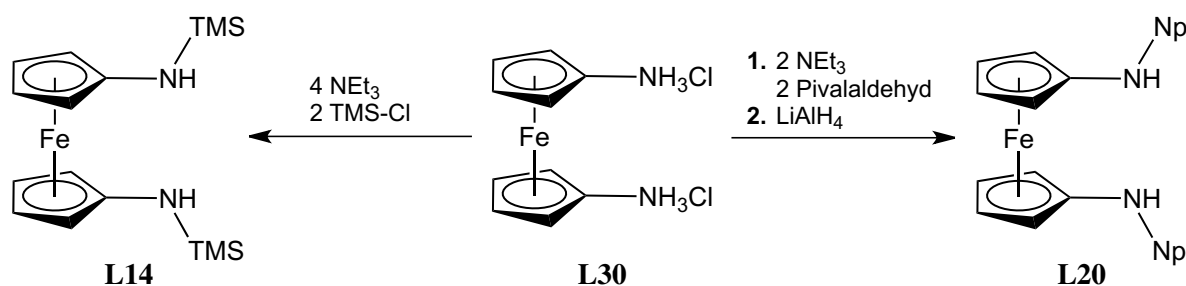
Wie bereits beschrieben wurde (siehe Kapitel 3.1), ist 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) die Schlüsselverbindung aller synthetischer Arbeiten dieser Dissertation; die Bedeutung dieser Verbindung wird nicht zuletzt durch die Beschreibung ihrer Synthese in einem Praktikumslehrbuch für Studenten hervorgehoben.^[221(341 ff.)] **L13** wurde bislang ausgehend von kommerziell erhältlichem Ferrocen nach einer Synthesevorschrift von ARNOLD *et al.* hergestellt,^[152] man benötigt in etwa zwei Wochen, um 5 – 7 g **L13** herzustellen. Dabei entstehen nicht nur höchst empfindliche Zwischenprodukte wie zum Beispiel 1,1'-Dilithioferrocen, sondern auch das lichtempfindliche und explosive 1,1'-Diazidoferrocen. 2013 publizierten TAMM *et al.* eine neue, kostengünstigere Syntheseroute für **L13**.^[161] Der größte Vorteil ist, dass man nach der doppelten Zeit – also etwa vier Wochen – die zehnfache Menge **L13** zur Verfügung hat. Außerdem umgeht man dabei weitestgehend licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Zwischenstufen und kann die meisten Syntheseschritte daher ohne SCHLENK-Technik durchführen. Das *N,N'*-Bis(Boc)-geschützte 1,1'-Diaminoferrocen (**L29**) ließ sich entsprechend der Literatur in gleicher Ausbeute darstellen. Erheblich verbessert werden konnten nun die weiteren Umsetzungen: TAMM *et al.* schlagen zur Synthese des **L13** ausgehend von **L29** eine Eintopfsynthese vor, welche viele Extraktions- und Filtrationsschritte beinhaltet,^[161] dies ist auf Grund der hohen Oxidationsempfindlichkeit des 1,1'-Diaminoferroccens nur bedingt zu empfehlen. Es hat sich gezeigt, dass sich durch simple Umsetzung von **L29** mit einem Überschuss an Acetylchlorid (AcCl) in entgastem Methanol bei 0 °C das 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) in sehr hoher Ausbeute isolieren lässt. Unter SCHLENK-Bedingungen lässt sich **L30** unbegrenzt lagern und dient nicht nur der Darstellung von **L13**, sondern kann auch direkt zur Synthese der *N,N'*-disubstituierten 1,1'-Diaminoferrocen-Derivate **L14** sowie **L20** eingesetzt werden (siehe Kapitel 3.6.2). Das 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) lässt sich nun durch einfache Umsetzung von **L30** mit Triethylamin in THF und anschließender Filtration von entstehendem Triethylammoniumchlorid freisetzen. Statt Triethylamin lässt sich auch Kalium-*tert*-butanolat verwenden. Schema 3.56 stellt die Synthesesequenz hin zum 1,1'-Diaminoferrocen vor; die entsprechenden Vorschriften finden sich in Kapitel 5.3.



Schema 3.56: Synthese von 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) und anschließende Dehydrochlorierung zum freien 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) unter Verwendung von Triethylamin oder Kalium-*tert*-butanolat (Ac = Acetyl).

3.6.2 *N,N'*-Disubstituierte 1,1'-Diaminoferrocen-Derivate

In Zusammenhang mit den verbesserten Synthesen rund um 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) konnten auch die anschließenden Reaktionen hin zu substituierten Derivaten erleichtert werden. Sowohl das Bis(neopentyl)- (**L20**) als auch das Bis(trimethylsilyl)-substituierte 1,1'-Diaminoferrocen (**L14**) sind literaturbekannte Vertreter, die ursprünglich ausgehend von vorher isoliertem **L13** dargestellt wurden.^[12a,164c] Beide Verbindungen lassen sich jedoch ebenso aus 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) in einer Eintopf-Variante herstellen, was einen Aufarbeitungsschritt erspart (siehe Schema 3.56). Auf diese Weise konnte die Ausbeute des Neopentyl-substituierten Derivats **L20** von 53 % auf 90 % gesteigert werden.



Schema 3.57: Synthesen der literaturbekannten Verbindungen **L14** und **L20** ausgehend von 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**).

Im Zusammenhang mit der Synthese eines stabilen, Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Plumbylens (vgl. Kapitel 3.5) entstand eine zu **L20** ähnliche Verbindung, nämlich *N*-Neopentyl-*N'*-neopentyliden-1,1'-diaminoferrocen (**26**). Um die Verbindungen strukturell zu vergleichen, wurde außerdem *N,N'*-Bis(neopentyliden)-1,1'-diaminoferrocen (**31**; siehe Kapitel 5.3.4) hergestellt. Jeglicher Versuch, für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle dieser drei Verbindungen zu erhalten, scheiterte, was an den frei beweglichen Neopentyl- bzw. Neopentyliden-Substituenten gelegen haben könnte. Entgegen diesen Versuchen gelang es allerdings, das Dihydrochlorid $\text{L20} \times 2 \text{HCl}$ – zu kristallisieren. Das Ergebnis der RÖNTGENkristallstrukturanalyse ist auf der folgenden Seite oben in Abbildung 3.47 zu sehen. N1 und N2 befinden sich in tetraedrischer Umgebung, was für Ammonium-Stickstoffatome zu erwarten war. Interessanterweise verbrücken die beiden Chlorid-Anionen Cl1 und Cl2 jeweils zwei Wasserstoffatome durch Wasserstoffbrücken, wodurch es zu einer doppelt chelatartigen Struktur kommt (siehe Abbildung 3.47 auf der folgenden Seite). Die Kristallstruktur von $\text{L20} \times 2 \text{HCl}$ weist sonst keine weiteren Besonderheiten auf.

Neben den verbesserten Synthesen der bereits literaturbekannten Verbindungen **L14** und **L20**^[12a,164c] konnte ein weiterer Substituent – 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl (XyF_6) – an 1,1'-Diaminoferrocen gebunden werden. Dieser Substituent wurde gewählt, da er vermutlich für die Isolierung eines stabilen N-heterocyclischen Silylens vorteilhaft ist. Die Synthese von *N,N'*-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,1'-diaminoferrocen (**3**) gelang in einer Pd^0 -katalysierten BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktion; die Reaktionsbedingungen entsprechen im Prinzip den von SIEMELING *et al.* publizierten Bedingungen

für andere Kupplungsreaktionen von Arylbromiden an **L13**.^[162b] Schema 3.58 stellt die Bedingungen der Reaktion zusammen.

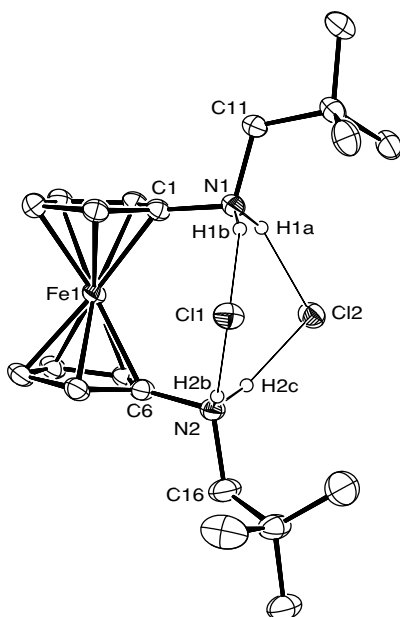
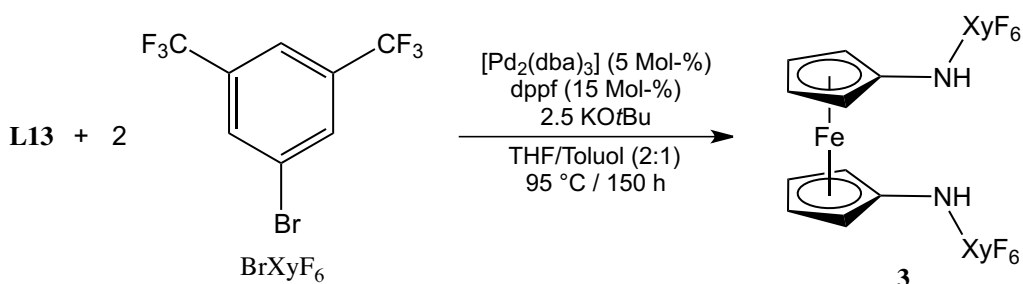


Abbildung 3.47: Molekülstruktur von **L20** × 2 HCl im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.450(5), N1–C11 1.508(5), N1···C11 3.094(4), N1···C12 3.131(3), N2–C6 1.443(5), N2–C16 1.510(5), N2···C11 3.098(4), N2···C12 3.046(3), C11···C12 4.503(2), N1–C11–N2 75.03(9), N1–C12–N2 75.22(9). **L20** × 2 HCl kristallisiert mit 0.5 × C₆H₆.

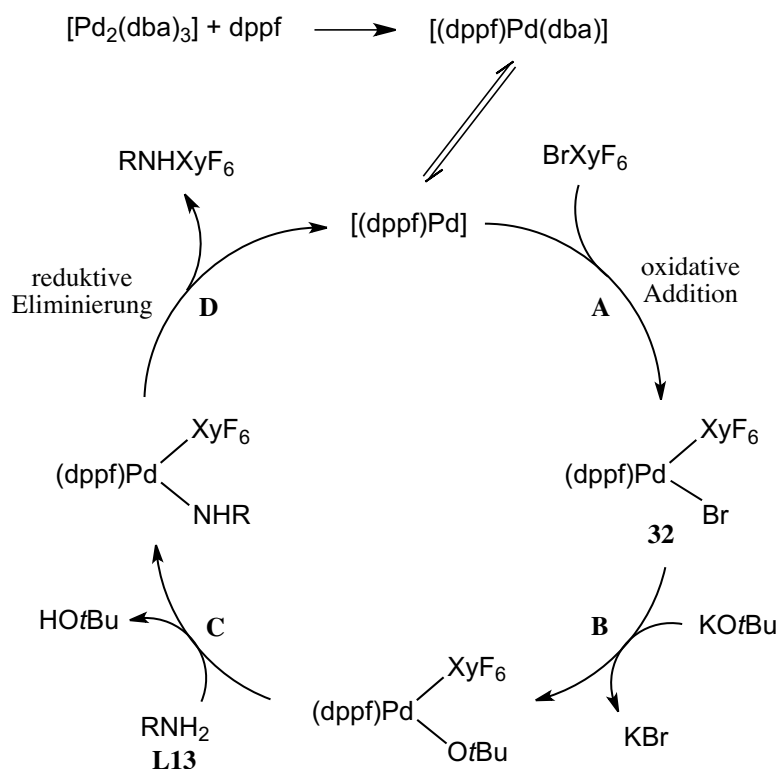


Schema 3.58: BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktion von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (BrXyF₆) und 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) zu **3** (dba = Dibenzalaceton, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen).

Diese Kupplungsreaktion gelang mit 5 Mol-% Tris(dibenzalaceton)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] als Pd⁰-Quelle, 15 Mol-% 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) als Ligand und 2.5 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat als Base in einem Lösemittelgemisch aus THF und Toluol in einer inerten Atmosphäre.

T. AUCH beschäftigte sich in ihrer Dissertation mit verschiedenen N-Aryl-substituierten 1,1'-Diaminoferrrocen-Derivaten.^[222] Dabei wurde versucht, das zu **3** analoge, nicht fluorierte Derivat – nämlich *N,N'*-Bis(3,5-dimethylphenyl)-1,1'-diaminoferrrocen – herzustellen. Dies gelang unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht. Erst 2011 publizierten DIACONESCU *et al.* die Synthese dieser Verbindung; als Pd⁰-Katalysator diente letztlich [Pd(BINAP)].^[162a] Die Wahl des richtigen Katalysators bzw. Liganden – also BINAP statt dppf – ist entscheidend für die erfolgreiche Kupplungsreaktion gewesen. Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität ist in den elektronischen Eigenschaften der Arylbromide zu finden: Während 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (BrXyF₆) auf Grund der elek-

tronenziehenden Fluor-Atome sehr elektronenarm ist, ist 1-Brom-3,5-dimethylbenzol im Vergleich elektronenreich. Dies hat einen Einfluss auf die Kupplungsreaktion, die im Allgemeinen mit elektronenarmen Aromaten besser abläuft.^[18b(611 ff.)] Im Folgenden sollen der Übersicht halber die wesentlichen Schritte der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktion^[18b(611 ff.),223] von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (BrXyF_6) und 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) dargestellt und erläutert werden (siehe Schema 3.59).



Schema 3.59: Vereinfachter Mechanismus der BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktion von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (BrXyF_6) und 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**). Nach Bildung des Katalysators $[\text{Pd}(\text{dppf})]$ ^[224] kommt es zur oxidativen Addition mit BrXyF_6 (**A**). Das entstehende Zwischenprodukt **32** reagiert mit KOtBu (**B**) und anschließend (**C**) mit 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) unter Abspaltung von HOtBu . Abschließend folgt eine reduktive Eliminierung (**D**): Unter Rückgewinnung des Katalysators wird *N*-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,1'-diaminoferrrocen reaktiv eliminiert (**D**). Etwaige Reaktionen zu anderen Produkten sind nicht dargestellt.

Zunächst bildet sich aus der Pd^0 -Quelle – in diesem Fall $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ – und dem Liganden – dppf – der aktive Katalysator $[\text{Pd}(\text{dppf})]$ aus. Im ersten Schritt kommt es zu einer oxidativen Addition zwischen 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (BrXyF_6) an den Katalysator (**A**). Es entsteht ein Pd^{II} -Komplex (**32**). Dieser reagiert weiter mit der Base KOtBu (**B**) und anschließend (**C**) mit 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) unter Abspaltung von HOtBu . Abschließend folgt eine reduktive Eliminierung (**D**): Unter Rückgewinnung des Katalysators wird 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-monosubstituiertes 1,1'-Diaminoferrrocen gebildet. Diese Reaktion kann theoretisch noch dreimal stattfinden; auf Grund sterischer Hinderung wird zunächst jedoch die zweite unsubstituierte Amino-Funktion substituiert, es entsteht **3**. Eine Mehrfachsubstitution an einer Amino-Gruppe konnte in diesem speziellen Fall nicht beobachtet werden.

Bei unterschiedlichen Versuchen, **3** zu kristallisieren, konnten zunächst einige für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle eines der Intermediate dieser Pd⁰-Katalyse erhalten werden. Es handelt sich dabei um das Produkt der oxidativen Addition von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol an den Katalysator [Pd(dppf)] (**32**), das Ergebnis ist in Abbildung 3.48 zu sehen. Da diese Kristallstruktur mit $R_1 = 13.1\%$ einen hohen Fehlerwert besitzt, sollen an dieser Stelle keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden; allerdings können die Verknüpfungen der einzelnen Atome miteinander bestätigt werden. Schließlich konnten durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **3** in Toluol mit *n*-Hexan für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.49 zu sehen.

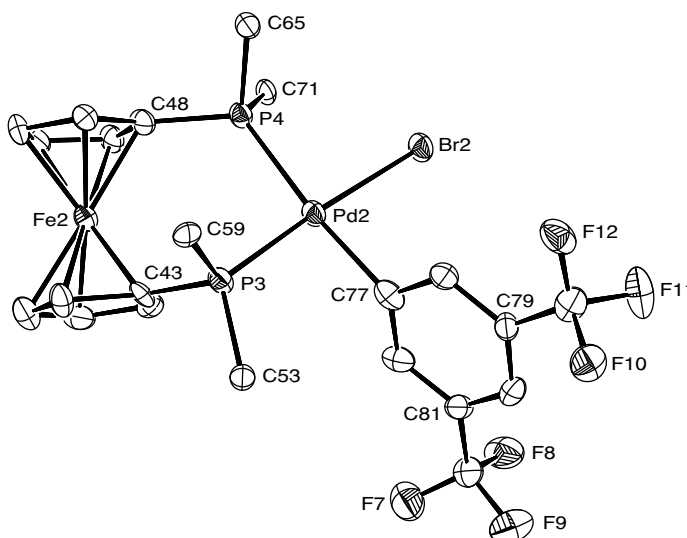


Abbildung 3.48: Molekülstruktur von **32** im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind von den vier Phenyl-Gruppen lediglich die *ipso*-Kohlenstoff-Atome C53, C59, C65 & C71 dargestellt). Dargestellt ist eines der beiden Moleküle, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind.

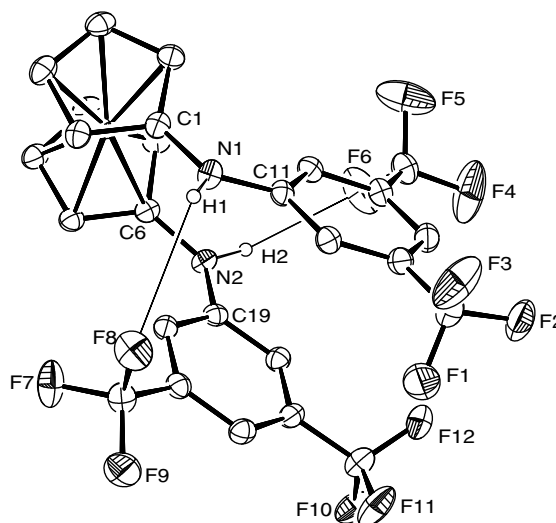


Abbildung 3.49: Molekülstruktur von **3** im Kristall (30 % Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1–C1 1.406(3), N1–C11 1.367(3), N1···F8 3.573(3), N2–C6 1.401(3), N2–C19 1.377(3), N2···F6 3.251(3). Winkelsummen [°]: N1 360, N2 358. Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden detektiert.

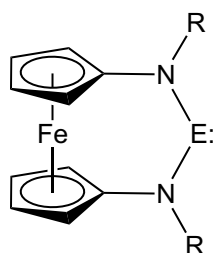
Auffällig ist, dass beide Substituenten von **3** im Festkörper übereinander und nicht auf der entgegengesetzten Seite stehen; das ekliptische Ferrocen ist infolgedessen 1,1'-substituiert. Das von DIACONE-SCU *et al.* 2011 publizierte unfluorierte Derivat – *N,N'*-Bis(3,5-dimethylphenyl)-1,1'-diaminoferrrocen^[162a] – wurde bislang nicht RÖNTGENkristallographisch untersucht, allerdings zeigen Berechnungen aus dem gleichen Arbeitskreis, dass diese Substituenten voneinander weg zeigen: Das ebenfalls ekliptische Ferrocen ist damit quasi 1,3'-substituiert.^[164a] In einer arbeitskreisinternen Diplomarbeit konnten zwei ähnliche 1,1'-Diaminoferrrocen-Derivate mit den beiden *N*-Substituenten 4-Methoxybenzyl sowie 4-(Dimethylamino)benzyl dargestellt werden. Es zeigte sich durch RÖNTGENkristallstrukturanalysen, dass die beiden Substituenten jeweils in entgegengesetzten Richtungen stehen. Im Gegensatz dazu stehen die Substituenten der analogen Imine übereinander.^[225]

Einen deutlichen Einfluss haben die zwölf elektronegativen Fluor-Atome auf die chemische Verschiebung sowohl der NH- als auch der Cyclopentadienyl-CH-Protonen: Alle drei Signale sind im Vergleich zur unfluorierten Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum zu hohem Feld verschoben (in Klammern die Verschiebung der unfluorierten Verbindung): Die NH-Protonen von **3** sind bei $\delta = 4.25$ ppm (4.56 ppm), die CH-Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe bei $\delta = 3.95$ und 3.82 ppm (4.17 und 3.89 ppm) zu finden (Solvens jeweils Benzol-*d*₆).^[162a]

Betrachtet man die Bindungslängen von **3**, so fällt zunächst auf, dass zwei recht kurze N···F-Abstände zu finden sind: Der Atomabstand von N1···F8 beträgt 3.573(3) Å und der von N2···F6 sogar nur 3.251(3) Å. Dies deutet auf schwache Wasserstoffbrücken hin.^[226] Beide Wasserstoffbrücken führen dazu, dass die Substituenten übereinander stehen. Theoretisch wäre denkbar, dass sich durch Drehung beider Substituenten zueinander der N···F-Abstand weiter verkürzt werden könnte und so eine stärkere Wasserstoffbrücke auftreten würde; das wird aber durch die Wasserstoffbrücken auf der anderen Seite verhindert. Letztlich sind dies zwei gegenläufige Kräfte, sodass die Substituenten nahezu planar zueinander stehen. Die Wasserstoffbrücken erklären wahrscheinlich auch die Tatsache, dass sich **3** nicht durch *n*-Butyllithium metallieren lässt, sondern stattdessen superaktives Kaliumhydrid^[166] verwendet werden muss (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Des Weiteren fällt auf, dass beide Stickstoffatome planar sind. Die entsprechenden Winkelsummen für N1 bzw. N2 sind 360 bzw. 358°; somit liegen beide Stickstoffatome sp²-hybridisiert vor. Das sich im jeweiligen p-Orbital befindende freie Elektronenpaar kann mit dem π-System der Substituenten wechselwirken. Dies macht sich in einer geringfügig kürzeren N–C-Bindung hin zum Substituenten von 2 bzw. 4 pm bemerkbar.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Jahr 2009 gelang es der Arbeitsgruppe um U. SIEMELING, zwei stabile N-heterocyclische Carbene zu synthetisieren, welche ein 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat tragen. Es handelt sich dabei um die beiden Carbene mit formal sechsgliedrigem Ringsystem mit den *N*-Substituenten 2-Adamantyl sowie Neopentyl (siehe Abbildung 4.1).^[12] Schnell stellte sich heraus, dass diese Carbene besonders sind: Im Gegensatz zu anderen NHC sind sie in der Lage, fundamental wichtige kleine Moleküle wie Ammoniak und Kohlenmonoxid zu aktivieren.^[13] Es leuchtet daher ein, dass auch schwere Homologe – Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene – mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat besonders sein sollten. Das Ziel dieses Dissertationsprojekts bestand daher in der Synthese Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Tetrylene. Als *N*-Substituenten wurden zwei Vertreter intensiv untersucht, nämlich zum einen der Neopentyl-Rest, da sich das entsprechende NHC mit diesem Substituenten isolieren lässt und gute Löslichkeit sowie Kristallisationstendenz aufweist^[12a] und zum anderen, auf der Grundlage theoretischer Rechnungen, der Trimethylsilyl-Rest (siehe Abbildung 4.1).



E = C, Si, Ge, Sn, Pb

Abbildung 4.1: Das Ziel dieses Dissertationsprojekts bestand in der Synthese Ferrocen-basierter Tetrylene. Es sollte sich dabei um schwere Homologe (E = Si, Ge, Sn, Pb) der NHC von SIEMELING *et al.* (E = C; R = Np, ²Ad)^[12] handeln. Fokussiert wurde dabei hauptsächlich auf Tetrylene mit den *N*-Substituenten Neopentyl sowie Trimethylsilyl auf Grund ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt und in Tabelle 4.1 auf S. 136 abschließend zusammengefasst. Auf dem Weg hin zu Ferrocen-basierten Silylenen (E = Si; siehe Abbildung 4.1) wurden zunächst fünf Silicium(IV)-Vorstufen des Typs $\text{Fc}(\text{NR})_2\text{SiX}_2$ (**4** – **8**; R = Np, TMS, XyF_6 ; X = Br, Cl) synthetisiert. Diese ließen sich allerdings nicht mit Hilfe üblicher Reduktionsmittel (z. B. Kaliumgraphit) in ein entsprechendes Silylen überführen; es entstand in keinem Fall ein definiertes Produkt. Wurde hingegen C. JONES' Magnesium(I)-Verbindung^[176] als Reduktionsmittel eingesetzt, so konnte im ²⁹Si-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta \approx +90$ ppm detektiert werden, was auf das Vorliegen eines NHSi hindeutet. Sehr wahrscheinlich handelte es sich hierbei allerdings nicht um ein Ferrocen-basiertes Silylen, sondern um ein dem DRIEB-Silylen **L7** analoges Silylen mit Mesityl-Substituenten, welches vermutlich durch Transmetallierung entstanden ist. Darüber hinaus wurde versucht, die Vorstufe $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiBr}_2$ (**5**) mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Silylen zu reduzieren und direkt abzufangen. Es zeigte sich, dass unter Abspaltung von Bromwasserstoff glatt $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ (**9**)

entstand. Ein zweiter Syntheseweg hin zum NHSi besteht in der Dehydrochlorierung von Vorstufen des Typs $\text{Fc}(\text{NR})_2\text{SiHCl}$. Im Rahmen dieses Projekts wurden zwei weitere Silylen-Vorstufen dieses Typs synthetisiert (**11** & **12**; $\text{R} = \text{Np}$, TMS). Die entsprechende Vorstufe mit XyF_6 -Substituenten konnte nicht erhalten werden, allerdings entstand bei den Versuchen zur Synthese von $\text{Fc}(\text{NXyF}_6)_2\text{SiHCl}$ ein Folgeprodukt dessen: Zwei Äquivalente $\text{Fc}(\text{NXyF}_6)_2\text{SiHCl}$ wurden direkt von einem Äquivalent der diamidischen Spezies $\text{Fc}(\text{NKXyF}_6)_2$ abgefangen. Bei dieser Reaktion entstand das offenkettige Produkt $\text{Fc}(\text{NRXyF}_6)_2$ (**13**; $\text{R} = \text{Fc}(\text{NXyF}_6)_2\text{SiH}$), welches RÖNTGENKRYSTALLOGRAPHISCH charakterisiert werden konnte. Eine Dehydrochlorierung der beiden Vorstufen **11** und **12** zum Ferrocen-basierten Silylen war nicht erfolgreich. Keine der eingesetzten Basen reagierte mit **11** oder **12**. Es war lediglich eine Reaktion von **11** mit superaktivem Kaliumhydrid^[166] zu beobachten, wobei allerdings $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{SiH}_2$ (**14**) entstand. **14** konnte ebenfalls durch Reaktion von $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{SiCl}_2$ (**6**) mit LiAlH_4 dargestellt werden. Eine dritte Methode zur Synthese von Silylenen besteht darin, Vorstufen des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{TMS})_2$ darzustellen und diese anschließend mittels UV-Licht durch Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ in die entsprechenden Silylene zu überführen. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, entsprechende Vorstufen des Typs $\text{Fc}(\text{NR})_2\text{Si}(\text{TMS})_2$ darzustellen. Dies hat vermutlich sterische Gründe. Daraufhin wurde eine neue Methode entwickelt, um ein Ferrocen-basiertes Silylen darzustellen. Es handelt sich um die Umsetzung des Lithiumamids $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ (**2**) mit ROESKYs Dichlorsilylen-NHC-Addukt $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$.^[20a,20b] Es zeigte sich, dass eine Reaktion der beiden Verbindungen ab etwa -40 °C eintritt. Auf diese Weise konnte jedoch kein freies Silylen isoliert werden. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle bei einer Temperatur von -20 °C erbrachte den Hinweis auf ein persistenten, N-heterocyclischen Silylenoids, das jedoch oberhalb von ca. 0 °C undefiniert zerfällt. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für die Verbindung $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{SiLiCl}$ (**16**): Es handelt sich um das LiCl -Addukt des entsprechenden Silylens **T1**. **16** zeigte ein Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum im erwarteten Bereich bei $\delta \approx +24$ ppm; Abbildung 4.2 zeigt die Strukturformel von **16**.

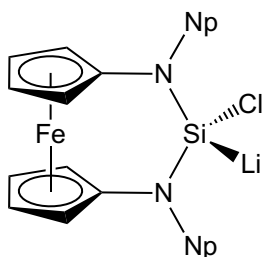


Abbildung 4.2: Die Reaktion von $\text{Fc}(\text{NLiNp})_2$ (**2**) mit ROESKYs Dichlorsilylen-NHC-Addukt^[20a,20b] führt zur Bildung des Ferrocen-basierten Silylenoids (**16**). **16** ist persistent und bis etwa 0 °C in Lösung stabil.

Vorläufige Ergebnisse weisen darauf hin, dass **16** mit Tetrachlorsilan abgefangen werden konnte, wobei die erwartete Silicium(IV)-Verbindung $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Si}(\text{SiCl}_3)\text{Cl}$ (**17**) entstand. Darüber hinaus wurde versucht, die vorgestellten Reaktionen mit anders substituierten 1,1'-Diaminoferrocen-Derivaten durchzuführen. Es zeigte sich, dass sich entsprechende Derivate mit 2,4,6-Triisopropylphenyl- bzw. 2-Adamantyl-Substituenten, $\text{Fc}(\text{NHTipp})_2$ bzw. $\text{Fc}(\text{NH}^2\text{Ad})_2$, nicht einfach in ähnliche Silylen-Vorstufen überführen lassen, da sich diese nicht mit $n\text{BuLi}$ metallieren ließen. In diesem Zusammenhang wurden

zwei weitere offenkettige Derivate erhalten, nämlich $\text{Fc}(\text{NTippSiClMe}_2)_2$ (**10**) sowie $\text{Fc}(\text{NSiBr}_3\text{TMS})_2$ (**18**). Interessant ist vor allem Verbindung **18**, denn diese könnte zur Darstellung eines Bissilylens dienen.

Die Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Germylene, also die schweren Homologen der NHSi, lassen sich sehr einfach darstellen. Sowohl das Neopentyl- als auch das Trimethylsilyl-substituierte Derivat (**19** & **20**) konnten quantitativ durch Salzmetathese aus den entsprechenden Lithiumamiden **2** bzw. **L15** mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]^{[20c]}$ dargestellt werden. Zusätzlich wurde **19** auch durch Transaminierung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2^{[26]}$ mit **L20** erhalten. Sowohl **19** als auch **20** konnten kristallin erhalten werden; die Ergebnisse der RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSEN sind in Abbildung 4.3 zu sehen.

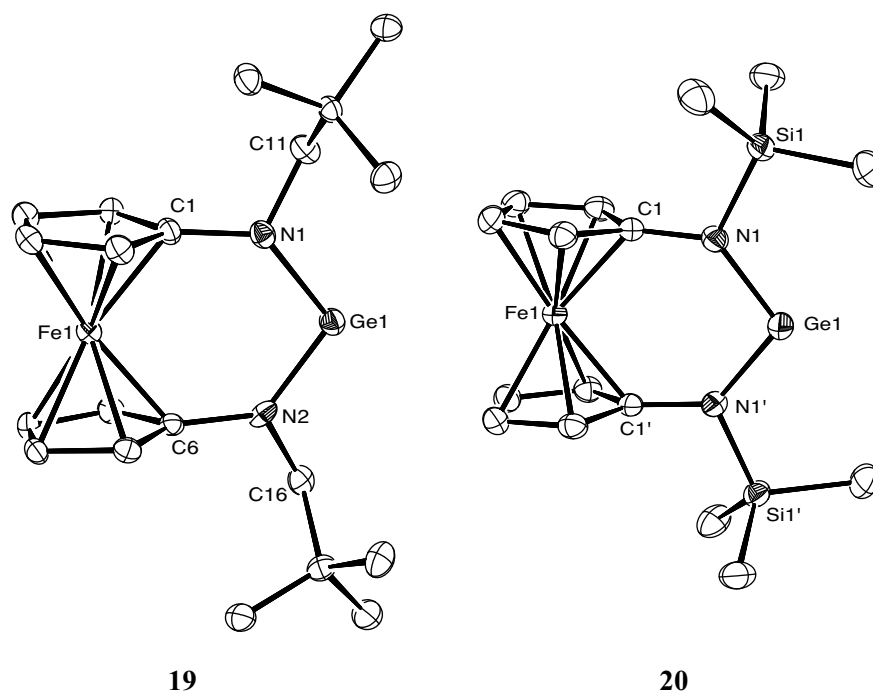


Abbildung 4.3: Molekülstrukturen der beiden Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Germylene **19** ($R_1 = 4.72\%$) und **20** ($R_1 = 2.98\%$) im Kristall. (30 % Ellipsoide). Die Germylene lassen sich durch Salzmetathese oder Transaminierung darstellen und sind unter inerten Bedingungen lagerbar.

Die beiden Ferrocen-basierten Germylene weisen im Vergleich zu anderen $\text{NHGe}^{[118]}$ einen um $\sim 10^\circ$ höheren N–Ge–N-Bindungswinkel von $\sim 107^\circ$ auf. Dieser wird nur von den N–Ge–N-Winkeln acyclischer Diaminogermylene übertroffen. Erste Studien beider Germylene ergaben eine zu anderen NHGe vergleichbare Reaktivität gegenüber Schwefel, Methyljodid und Diphenyldiselenid; es konnten in diesem Zusammenhang fünf Derivate dargestellt werden (**15** & **21** – **24**). Die Germylene reagierten jeweils glatt mit den aufgelisteten Reaktanden.

Systematisch wurde daraufhin versucht, die beiden Neopentyl- und Trimethylsilyl-substituierten Ferrocen-basierten Stannylene darzustellen ($E = \text{Sn}$, $R = \text{Np}$, TMS ; siehe Abbildung 4.1). Bereits in den Jahren 2003 und 2006 publizierte B. WRACKMEYER, dass sich das TMS-substituierte Stannylen **1** wohl nicht darstellen lässt. Alle durchgeführten Reaktionen führten nicht zum Erfolg, jedoch erhielt WRACKMEYER im Zuge der verschiedenen Experimenten unter anderem die Zinn(IV)-Spiro-Verbindung $[\text{Fc}(\text{NTMS})_2]_2\text{Sn}$ (**L16**).^[134] Daher wurden die Experimente zunächst mit den Neopentyl-

substituierten Derivaten durchgeführt. Es stellte sich jedoch heraus, dass ähnliche Ergebnisse erzielt wurden: Keine der durchgeführten Umsetzungen lieferte ein N-heterocyclisches Stannylen, stattdessen konnte die analoge, Neopentyl-substituierte Zinn(IV)-Spiro-Verbindung $[\text{Fc}(\text{NNp})_2]_2\text{Sn}$ (**25**) erhalten werden. Darüber hinaus konnte bei den durchgeführten Reaktionen ein weiteres Produkt erhalten werden, nämlich $\text{Fc}(\text{NHNp})(\text{N}=\text{CH}t\text{Bu})$ (**26**). **25** und **26** entstanden letztlich sehr wahrscheinlich als Folgeprodukte verschiedener Redoxreaktionen des gewünschten, aber transienten, Stannylens $\text{Fc}(\text{NNp})_2\text{Sn}$: (**T2**). Eine Wiederholung von B. WRACKMEYERS Experimenten in THF statt in Diethylether führte hingegen zu einem anderen Ergebnis: Das Trimethylsilyl-substituierte Ferrocen-basierte NHSn **1** ließ sich glatt durch Transaminierung aus $\text{Fc}(\text{NHTMS})_2$ (**L14**) und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ erhalten. **1** ließ sich alternativ in ebenso hoher Ausbeute durch Salzmetathese von $\text{Fc}(\text{NLiTMS})_2$ (**L15**) und SnCl_2 darstellen. Das Stannylen konnte kristallin erhalten werden; das Ergebnis der RÖNTGENkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

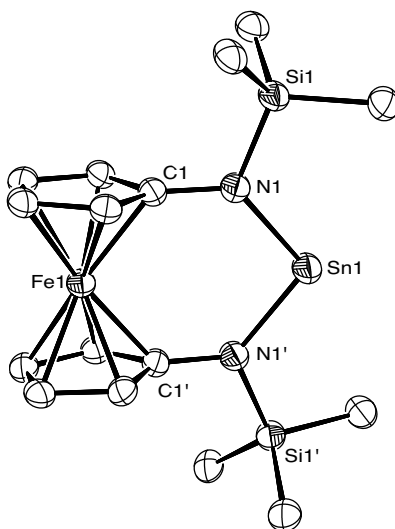


Abbildung 4.4: Molekülstruktur des Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Stannylens **1** ($R_1 = 6.87\%$) im Kristall (30 % Ellipsoide). **1** lässt sich durch Salzmetathese oder Transaminierung darstellen und ist unter inerten Bedingungen lagerbar.

B. WRACKMEYER vermutete, dass sich **1** auf Grund eines prognostizierten N–Sn–N-Bindungswinkels $\geq 109^\circ$ nicht darstellen lässt.^[134a] Tatsächlich wurde für **1** nun ein N–Sn–N-Bindungswinkel von $\sim 103^\circ$ ermittelt. Dieser Bindungswinkel ist im Vergleich zu anderen sechsgliedrigen NHSn um $\sim 10^\circ$ größer und nur geringfügig kleiner als der von $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ ($\sim 105^\circ$).^[136,153] Die RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **1** und die charakteristische Tieffeldverschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei $\delta = +589$ ppm legen den Schluss nahe, dass **1** sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomer vorliegt. Darüber hinaus konnte **1** in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. PÖTTGEN an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) MÖBBAUERSpektroskopisch untersucht werden (B. GERKE). Das ^{119}Sn -MÖBBAUER-Spektrum von **1** zeigt sowohl eine Isomerieverschiebung als auch ein Quadrupoldublett im für NHSn typischen Bereich ($\text{IS} \approx 2.8$ mm/s; $\text{QS} \approx 2.5$ mm/s). Auch das ^{57}Fe -MÖBBAUER-Spektrum von **1** zeigt ein Quadrupoldublett im für Ferrocen-Derivate typischen Bereich ($\text{IS} \approx 0.4$ mm/s; $\text{QS} \approx 2.3$ mm/s). Des Weiteren konnte **27**, ein Hydrolyse- und Oxidationspro-

dukt von **1**, durch RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE charakterisiert werden (siehe folgende Abbildung 4.5).

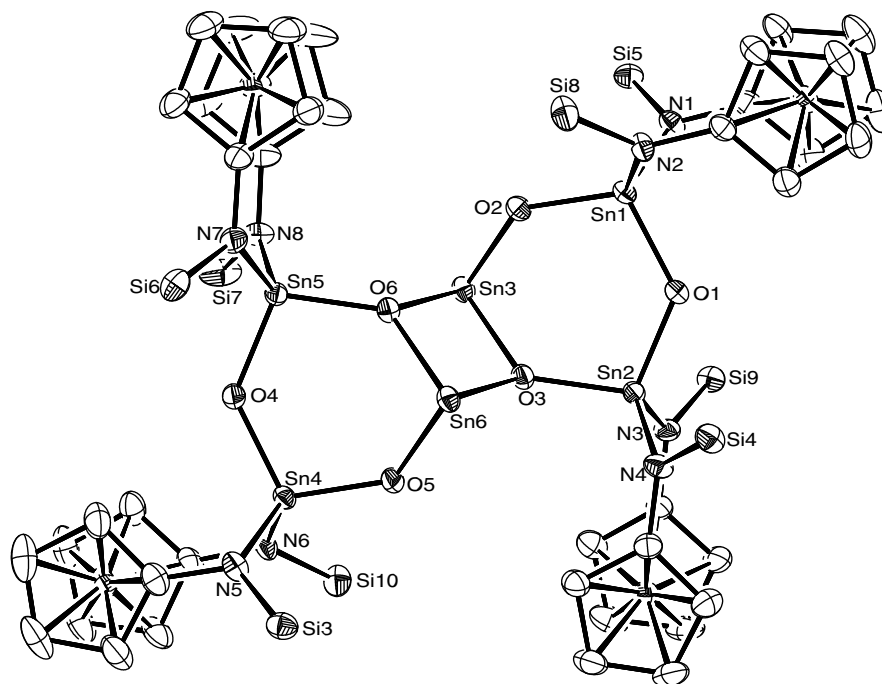


Abbildung 4.5: Molekülstruktur von **27** ($R_1 = 3.24\%$) im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind die Methyl-Gruppen an den Si-Atomen nicht dargestellt). Es handelt sich um ein Oxidations- und Hydrolyseprodukt des NHSn **1**.

Abschließend wurde versucht, die letzten beiden Tetrylene, nämlich die Neopentyl- und Trimethylsilyl-substituierten Ferrocen-basierten Plumbylene, darzustellen ($E = \text{Pb}$, $R = \text{Np}$, TMS; siehe Abbildung 4.1). Alle Versuche, das Neopentyl-substituierte Derivat durch Transaminierung oder Salzmetathese zu erhalten, lieferten das schon von der Zinn-Chemie bekannte $\text{Fc}(\text{NHNp})(\text{N}=\text{CH}t\text{Bu})$ (**26**), welches als Folgeprodukt des transienten N-heterocyclischen Plumbylens mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**T3**) entstanden sein könnte. Analoge Experimente mit den TMS-substituierten Derivaten (Transaminierung bzw. Salzmetathese) lieferten kein klares Ergebnis, allerdings konnte eines der Produkte der Salzmetathese RÖNTGENKRISTALLOGRAPHISCH identifiziert werden. Es handelte sich dabei um den trinuklearen Pb^{II} -Cluster **28**. Abbildung 4.6 auf der folgenden Seite zeigt das Ergebnis der RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE. **28** ist sehr wahrscheinlich durch Reaktion von PbCl_2 mit zwei Äquivalenten des Plumbylens $\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Pb}$: (**T4**) entstanden. Daraufhin wurde versucht, das Plumbylen **T4** durch σ -Donoren abzufangen. Erfreulicherweise gelangen die durchgeführten Umsetzungen sowohl durch Transaminierung als auch durch Salzmetathese und lieferten in hohen Ausbeuten zwei σ -Donorstabilisierte NHPb mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**29** & **30**). Als σ -Donoren wurden einerseits das sterisch wenig anspruchsvolle NHC^{Me} und andererseits das noch schlankere 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) verwendet. Die Ergebnisse der RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSEN sind in Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite gezeigt.

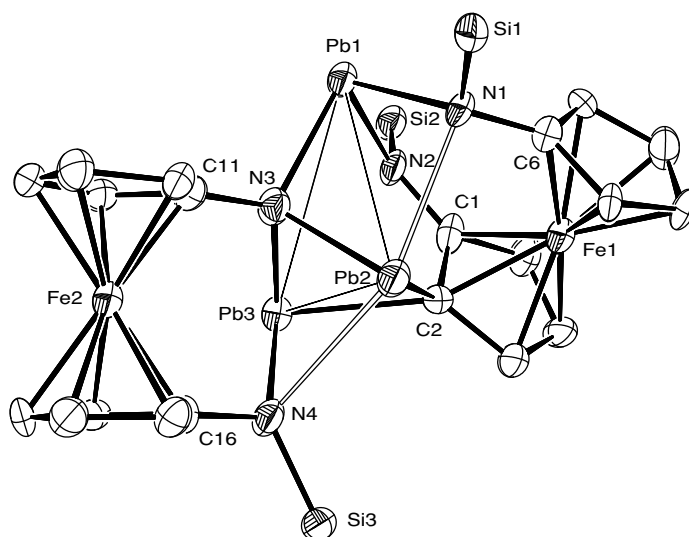


Abbildung 4.6: Molekülstruktur des Blei-Clusters **28** ($R_1 = 6.09\%$) im Kristall (30 % Ellipsoide; der Übersicht halber sind die Methyl-Gruppen von Si1, Si2 & Si3 nicht dargestellt). **28** entstand bei den Versuchen zur Synthese des freien NHPb **T4** durch Salzmetathese.

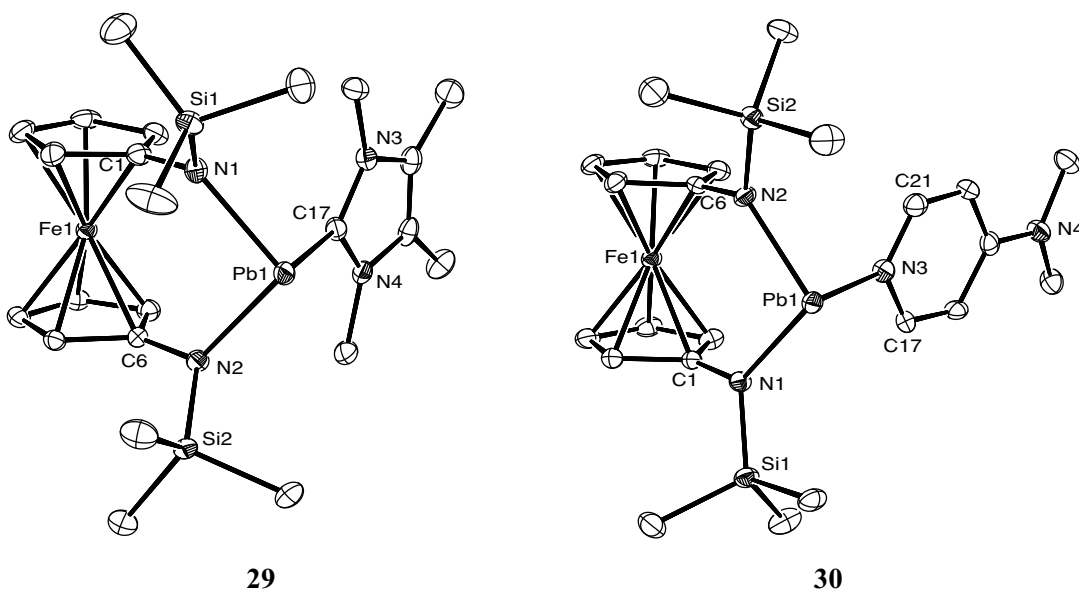
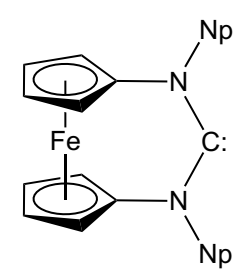
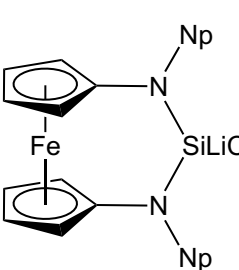
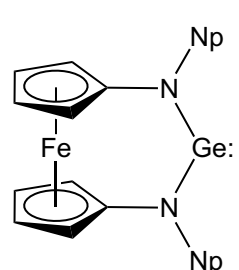
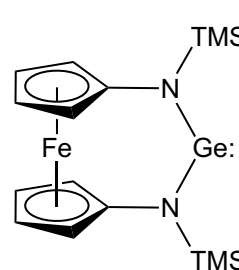
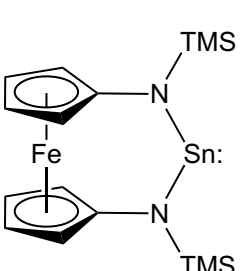
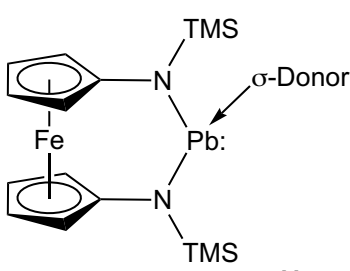


Abbildung 4.7: Molekülstrukturen der σ -Donor-stabilisierten, Ferrocen-basierten NHPb **29** ($R_1 = 2.37\%$) und **30** ($R_1 = 3.03\%$) im Kristall (50 % Ellipsoide). Die Plumbylene lassen sich in Anwesenheit der σ -Donoren durch Salzmetathese oder Transaminierung darstellen und sind unter inerten Bedingungen lagerbar. **30** kristallisierte mit $0.5 \times C_6H_6$.

Analog durchgeführte Umsetzungen zur Synthese des σ -Donor-stabilisierten NHPb mit Neopentyl-Substituenten führten nicht zur Bildung analoger Verbindungen, sondern zeigten ein anderes Bild. Dabei führte die Salzmetathese in Anwesenheit der σ -Donoren glatt zu **26** – die Anwesenheit eines σ -Donors hatte also keinen Effekt auf den Ausgang der Reaktion. Demgegenüber führte eine Transaminierung, also eine Umsetzung von $Fc(NHNp)_2$ (**L20**) mit $Pb[N(TMS)_2]_2$, in Anwesenheit eines σ -Donors dazu, dass keine Reaktion stattfand: Sehr wahrscheinlich komplexierte der σ -Donor $Pb[N(TMS)_2]_2$, woraufhin diese Verbindung „inaktiviert“ wurde und nun nicht mehr mit **L20** reagierte. Ein Erhitzen der Reaktionslösung bewirkte die Bildung von **26**.

Tabelle 4.1: Übersicht ausgewählter Ergebnisse zu Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Tetrylenen mit den *N*-Substituenten Neopentyl und Trimethylsilyl. Die chemischen Verschiebungen δ wurden in Benzol- d_6 aufgenommen und beziehen sich – wie die MÖBBAUER-Daten – auf das zentrale Tetrel-Atom.

	Neopentyl	Trimethylsilyl
C	 <p>L6</p> <p>$\delta = +268 \text{ ppm}^{[12a]}$</p>	<p>Es würde sich anbieten, ein Projekt zur Synthese eines TMS-substituierten Ferrocen-basierten NHC durchzuführen, um die Tabelle zu vervollständigen.</p>
Si	 <p>16</p> <p>$\delta = +24 \text{ ppm}$</p> <p>NMR-spektroskopischer Nachweis des Silylenoids 16; NHSi T1 konnte nicht isoliert werden.</p>	<p>Dieses NHSi konnte im Rahmen dieser Arbeit weder isoliert noch abgefangen oder als persistentes Silylen bzw. Silylenoid nachgewiesen werden.</p>
Ge	 <p>19</p>	 <p>20</p>
Sn	<p>Das NHSn T2 trat nur als transiente Spezies auf, welche anschließend entweder in einer intermolekularen Redoxreaktion zur Spiro-Verbindung $[\text{Fc}(\text{NNp})_2]_2\text{Sn}$ (25) oder in einer intramolekularen Redoxreaktion zu $\text{Fc}(\text{NHNp})(\text{N}=\text{CH}t\text{Bu})$ (26) weiterreagierte.</p>	 <p>1</p> <p>$\delta = +589 \text{ ppm}$</p> <p>IS $\approx 2.8 \text{ mm/s}$</p> <p>QS $\approx 2.2 \text{ mm/s}$</p>
Pb	<p>Das NHPb T3 trat nur als transiente Spezies auf, welche anschließend in einer intramolekularen Redoxreaktion glatt zu $\text{Fc}(\text{NHNp})(\text{N}=\text{CH}t\text{Bu})$ (26) weiterreagierte.</p>	 <p>29 ($\sigma\text{-Donor} = \text{NHC}^{\text{Me}}$)</p> <p>30 ($\sigma\text{-Donor} = \text{DMAP}$)</p>

Ebenfalls bemerkenswert sind die Ergebnisse, die im Zusammenhang mit der Vorstufenchemie erzielt wurden. Erheblich vereinfacht werden konnte die Synthese der Schlüsselverbindung 1,1'-Diaminoferrrocen (**L13**) ausgehend vom Boc-geschützten Derivat **L29**,^[161] indem zunächst das Dihydrochlorid des 1,1'-Diaminoferrrocens (**L30**) in quantitativer Ausbeute isoliert und anschließend glatt zu **L13** umgesetzt werden konnte. Erstmals wurden daraufhin die beiden literaturbekannten Verbindungen **L14** sowie **L20**, das Neopentyl- und das Trimethylsilyl-substituierte 1,1'-Diaminoferrrocen, sogar ohne die Isolierung von **L13** direkt aus dem Dihydrochlorid des 1,1'-Diaminoferrrocens (**L30**) dargestellt, was die Synthese entscheidend verbessert. Außerdem konnte ein neuer Substituent, nämlich 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl (XyF_6), an 1,1'-Diaminoferrrocen gebunden werden, was die Palette an disubstituierten 1,1'-Diaminoferrrocen-Derivaten um $Fc(NHXyF_6)_2$ (**3**) erweitert. Die Synthese gelang in einer Pd^0 -katalysierten BUCHWALD-HARTWIG-Kupplungsreaktion. In diesem Zusammenhang konnte ein im Katalysezyklus gebildetes Zwischenprodukt, nämlich das durch oxidative Addition von $BrXyF_6$ an den Katalysator $[Pd(dppf)]$ entstehende $[Pd(dppf)BrXyF_6]$ (**32**), durch RÖNTGENkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Gerade die Synthese des Ferrrocen-basierten Silylens war komplizierter als gedacht und glückte leider nicht. Die Isolierung eines solchen NHSi wird allerdings nicht *per se* als unmöglich betrachtet: Hier müssten vor allem weitere theoretische Rechnungen durchgeführt werden, um einen maßgeschneiderten *N*-Substituenten zu finden. Es würde sich lohnen, eine Vorstufe des Typs $Fc(NR)_2SiBr_2$ darzustellen und diese mit C. JONES' Magnesium(I)-Verbindung $[Mes-NacNac-Mg^I]_2$ zum Silylen umzusetzen. Ferner wäre möglicherweise die Dehydrohalogenierung einer Vorstufe des Typs $Fc(NR)_2SiHX$ ($X = Cl, Br$) mit z. B. Superbasen erfolgreich. Die Synthese des Ferrrocen-basierten Silylenoids **16** eröffnet neue Möglichkeiten, zum stabilen NHSi zu gelangen: Das Silylenoid könnte wahrscheinlich durch Erwärmen auf Raumtemperatur (oder höher) zum freien Silylen umgesetzt werden. Die erfolgreiche Darstellung der Ferrrocen-basierten NHGe **19** und **20** lässt schließen, dass viele weitere *N*-Substituenten realisierbar sein sollten, sodass eine elektronische Feineinstellung wahrscheinlich möglich ist. Eine elektronische Feineinstellung des Ferrrocen-basierten Stannylens durch Variation der *N*-Substituenten ist ebenfalls denkbar, insofern diese keine β -H-Atome besitzen. Die Synthese der beiden σ -Donorstabilisierten NHPb **29** und **30** lässt vermuten, dass freie NHPb durch geschickte Wahl der *N*-Substituenten realisierbar sein sollten. Ebenfalls könnte beispielsweise mit Hilfe einer LEWIS-Säure versucht werden, den σ -Donor zu entfernen. Es wird vermutlich lohnenswert sein, der Darstellung Ferrrocen-basierter *N*-heterocyclischer Tetrylene systematische Reaktivitätsstudien anzuschließen.

5 Experimenteller Teil

In Kapitel 5.1 werden Informationen zu den Arbeitsmethoden und Chemikalien gegeben; Kapitel 5.2 fasst die Angaben zur Analytik zusammen. In den Kapiteln 5.3 bis 5.7 werden die Synthesen und analytischen Daten aller im Rahmen dieser Arbeit gezielt synthetisierten Verbindungen zusammengetragen. Nicht geschildert werden die zahlreichen vergeblichen Versuche zur Synthese Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Silylene, welche allerdings an entsprechender Stelle im Ergebnisteil (Kapitel 3) beschrieben sind.

5.1 Arbeitsmethoden und Chemikalien

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle präparativen Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Standard-SCHLENK-Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) mit zwischengeschalteter Sicapent®-Gastrocknung bei Raumtemperatur durchgeführt. Des Weiteren wurden Synthesen besonders empfindlicher Substanzen in einer *Glovebox* UniLab 2000 mit integrierter Gasreinigung (Argon 5.0) der Firma M. Braun (Garching/Deutschland) durchgeführt. Diese diente auch zur Lagerung aller luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen.

Eine Drehschieberpumpe RV8 der Firma Edwards (Crawley/Großbritannien) mit zwischengeschalteter Flüssigstickstoff-Kühlfalle diente zum Entfernen von Lösemitteln und flüchtigen Substanzen, zum Trocknen von Feststoffen und zur Sublimation im Vakuum.

Wenn nicht durch eine entsprechende Literaturstelle angegeben, wurden sämtliche Lösungsmittel und Chemikalien von kommerziellen Anbietern erworben und wie erhalten eingesetzt. Alle Lösungsmittel – sofern dies angegeben ist – wurden nach Standardmethoden^[227] absolutiert und fortan unter einer Stickstoff- bzw. Argon-Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (3 oder 4 Å) aufbewahrt. Als Lösungsmittel für Kernresonanzspektren wurde Benzol-*d*₆, DMSO-*d*₆, THF-*d*₈ und Toluol-*d*₈ verwendet. Diese wurden ggf. zuvor mit Molekularsieb (3 Å) getrocknet und bis zur Nutzung über Molekularsieb (3 Å) unter Schutzgas gelagert.

5.2 Angaben zur Analytik

Die Kernresonanzspektren wurden standardmäßig bei Raumtemperatur mit den beiden Spektrometern Unity Inova MR-400 [Messfrequenzen: 399.9 (¹H); 100.5 (¹³C); 376.3 (¹⁹F) MHz] und NMRS-500 [Messfrequenzen: 499.7 (¹H); 125.7 (¹³C); 99.3 (²⁹Si); 95.3 (⁷⁷Se) 186.4 (¹¹⁹Sn) MHz] der Firma Varian (Palo Alto / USA) aufgenommen. Als Nullstandards wurden Si(CH₃)₄ (¹H; ¹³C; ²⁹Si), CFC₃ (¹⁹F), Se(CH₃)₂ (⁷⁷Se) und Sn(CH₃)₄ (¹¹⁹Sn) eingesetzt. Zur Auswertung und Abbildung diente das Compu-

terprogramm iNMR Version 4.3.0 (Apple OS X 10.10). Alle chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich diese auf die in der Literatur angegebenen chemischen Verschiebungen der Lösemittel gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.^[228] Dabei dienen die Resonanzsignale der nicht vollständig deuterierten Lösemittelmoleküle als interner Standard für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{19}F -, ^{29}Si -, ^{77}Se - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden relativ zu den jeweiligen Nullstandards indirekt referenziert. Die Multiplizitäten der Signale wurde mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multipllett) abgekürzt sowie ggf. als br. (breites Signal) beschrieben.

Direkteinlass-EI-Massenspektren (MS/EI-Direkt) wurden auf einem 5975C inert XL MSD der Firma Agilent Technologies (Santa Clara/USA) mit Hilfe einer DIP-Schubstange (*SIS Direct Insertion Probe*) bei einer Spannung von 70 eV (Temperaturbereich: 30 – 350 °C; Aufheizgeschwindigkeit: 150 °C/min) gemessen. Die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde mit der Steuerungs- und Datenanalysesoftware Xcalibur Version 1.3 der Firma ThermoQuest (San José / USA) unter Microsoft Windows 2000 durchgeführt. Das Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltonics (Bremen/Deutschland) mit einer Apollo™ „Ion Funnel“ ESI-Ionenquelle wurde für ESI-exakte Massenbestimmungen (HRMS/ESI) verwendet. Dabei wurde die Massenkalisierung direkt vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard der Firma Agilent (Waldbronn/Deutschland) durchgeführt. MALDI-Massenspektren wurden mit einem BiFlex IV der Firma Bruker Daltonics (Bremen/Deutschland) aufgenommen. Es wurde ein N_2 -Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm und einer Pulsdauer von 3 ns verwendet. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt). Die Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgte mit dem Computerprogramm Compass Version 1.1 (Microsoft Windows XP).

Für die Elementaranalysen (CHN) wurde ein Elementaranalysator des Typs Euro EA-CHNS der Firma HEKAtech (Wegberg/Deutschland) verwendet. Die Aufnahme und Auswertung der Daten erfolgte mit dem Computerprogramm Callidus™ Version 5.1 (Microsoft Windows XP).

Die RÖNTGENkristallstrukturanalysen wurden entweder auf einem IPDS2 Diffraktometer der Firma Stoe & Cie (Darmstadt/Deutschland) mit einem Zweikreisgoniometer und einem Flächendetektor (Nummerierung beginnend mit „i“) oder auf einem StadiVari Diffraktometer der gleichen Firma mit einem Vierkreisgoniometer und einem Dectris 200K Detektor (Nummerierung beginnend mit „sv“) durchgeführt. Als RÖNTGENquelle wurde stets MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) eingesetzt. Dazu wurde einer der erhaltenen Kristalle mit Perfluorpolyether auf einen Glasfaden gebracht und anschließend alle Intensitätsmessungen und Erfassung der geometrischen Daten an diesem einen Kristall durchgeführt. An allen erhaltenen Datensätzen wurden Absorptions-, LORENTZ- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Dazu wurde das Computerprogramm X-red 2012 Version 1.58 (Microsoft Windows 7) der Firma Stoe & Cie (Darmstadt/Deutschland) verwendet. Das Startmodell wurde mit dem Computerprogramm SIR 2008^[229] (Microsoft Windows 7) über direkte Methoden ermittelt und danach nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Dies wurde mit dem Computerpro-

gramm SHELXL 2014/7^[230] (Microsoft Windows 7) ausgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Differenz-FOURIERanalysen lokalisiert und mit anisotropen Auslenkungsparametern in das Modell aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Wasserstoffatome in ihren berechneten Positionen mit den 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparametern ihrer Bindungspartner in das Modell integriert. Die Messparameter und Atomkoordinaten der RÖNTGENkristallstrukturanalysen sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen (siehe Kapitel 8.1). Alle abgebildeten RÖNTGENkristallstrukturen wurden mit dem Computerprogramm ORTEP-3 Version 2014.1^[231] (Microsoft Windows XP) erstellt. Wenn nicht anders angegeben, stellen sie die Schwingungsellipsoide der Atome mit 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Der Übersicht halber wurden die C–H-Wasserstoffatome nicht gezeigt; alle gezeigten Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet.

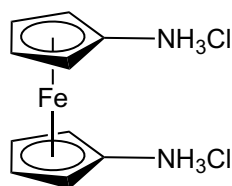
Die MÖBBAUER-Spektroskopie wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. PÖTTGEN an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) zusammen mit B. GERKE durchgeführt. Für die ¹¹⁹Sn-MÖBBAUER-spektroskopischen Messungen wurden die zu untersuchenden Substanzen zusammen mit pulvrigem Quarz in der *Glovebox* gemörsert und in einen Glasbehälter mit einem Durchmesser von 2 cm gebracht, welcher anschließend evakuiert und abgeschmolzen wurde. Für die ⁵⁷Fe-MÖBBAUER-spektroskopische Messungen wurden die Proben in der *Glovebox* in einen Behälter aus Polymethylmethacrylat mit einem Durchmesser von 2 cm umgefüllt. Die genauen Beladungen sind in den beiden Kapiteln 5.3.3 und 5.6.2 angegeben. Für die ¹¹⁹Sn-MÖBBAUER-spektroskopischen Messungen diente Ca^{119m}SnO₃ als γ -Strahlenquelle; um die von dieser Quelle zusätzlich emittierte K-RÖNTGENstrahlung zu reduzieren, wurde eine Palladium-Folie mit einer Dicke von 0.05 mm verwendet. Für die ⁵⁷Fe-MÖBBAUER-spektroskopischen Messungen diente ⁵⁷Co/Rh als γ -Strahlenquelle. Die Referenzierung erfolgte in beiden Fällen auf die γ -Strahlenquelle (IS = 0 mm/s); für α -Eisen wurde IS = -0.11 mm/s gefunden.^[209] Die Messungen wurden im für Transmissionsexperimente üblichen Aufbau durchgeführt, wobei die Proben mit flüssigem Stickstoff (78 K; Bad-Kryostat) bzw. flüssigem Helium (5 K; Fluss-Kryostat) gekühlt wurde. Die γ -Strahlenquelle wurde bei Raumtemperatur gehalten. Die Daten wurden anschließend mit dem Computerprogramm Normos-90^[232] (Microsoft Windows 7) ausgewertet.

5.3 Ausgangsverbindungen

An dieser Stellen werden die Synthesen der für diese Arbeit relevanten Ausgangsverbindungen beschrieben, welche in den folgenden Kapiteln auf dem Weg zu Silylenen, Germylenen, Stannylenen und Plumbylenen eingesetzt wurden. Ausgangspunkt für alle Verbindungen ist das bereits literaturbekannte 1,1'-Diaminoferrocen^[152,161] (**L13**), dessen Synthese ausgehend vom entsprechenden Dihydrochlorid (**L30**) entscheidend vereinfacht werden konnte. Ebenfalls konnte das 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) dargestellt und charakterisiert werden; **L30** wird in der Literatur lediglich in einem Nebensatz erwähnt und weder isoliert noch charakterisiert.^[161] Erstmals konnten das *N,N'*-

Bis(neopentyl)- und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-substituierte 1,1'-Diaminoferrrocen (**L14** bzw. **L20**) dargestellt werden, ohne **L13** vorher zu isolieren; außerdem wurden deren Synthesen hinsichtlich der Ausbeute verbessert. Neben dem literaturbekannten Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrrocen^[164c,233] (**L15**) konnte das entsprechende Neopentyl-substituierte Derivat (**2**) dargestellt werden. Die erfolgreiche Synthese von **2** wurde durch Umsetzung mit D₂O zu **33** bestätigt. Des Weiteren konnte 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl als neuer Substituent über eine Kupplungsreaktion an 1,1'-Diaminoferrrocen gebunden und das Produkt Fc(NHXyF₆)₂ (**3**) entsprechend charakterisiert werden.

5.3.1 1,1'-Diaminoferrrocen-Dihydrochlorid



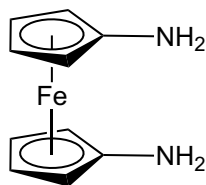
L30



In einem 1 L-SCHLENK-Kolben wurden 18.0 g (43 mmol) 1,1'-Bis[*tert*-butoxycarbonyl]amino]ferrrocen^[161] (**L29**) in 250 mL Methanol *tec.* suspendiert. Nach Aufsetzen eines Tropftrichters wurde die Apparatur entgast und 15 min mit einem Eisbad gekühlt. 90 mL (1.26 mol) entgastes Acetylchlorid wurden über einen Zeitraum von 90 min zugetropft; anschließend wurde für weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Eisbades wurde 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit 500 mL Diethylether *abs.* gefällt und für 15 min gerührt. Das 1,1'-Diaminoferrrocen-Dihydrochlorid wurde abfiltriert, mit Diethylether *abs.* gewaschen (3 × 50 mL) und *in vacuo* getrocknet. Das voluminöse Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert. Der Ansatz konnte bei gleichbleibender Ausbeute in beliebiger Weise skaliert werden.

Ausbeute:	11.6 g (40 mmol, 93 %); gelber Feststoff		
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ FeN ₂		
Molare Masse:	288.98 g/mol		
¹ H-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆):	δ = 9.61 (br. s, 6H, NH ₃ Cl), 4.55, 4.31 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH) ppm		
¹³ C-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆):	δ = 89.1 (Cyclopentadienyl-CN), 67.7, 65.2 (2 × Cyclopentadienyl-CH) ppm		
CHN:	gef.:	C: 41.52 %	H: 5.24 % N: 9.52 %
	ber.:	C: 41.56 %	H: 4.88 % N: 9.69 %

5.3.2 1,1'-Diaminoferrocen

**L13**

1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) wurde auf unterschiedliche Weisen dargestellt, wie zum Beispiel nach einer arbeitsgruppeninternen Vorschrift auf Grundlage der etablierten Syntheseroute von ARNOLD *et al.*^[152] ausgehend von Ferrocen. Ebenso wurde von TAMM *et al.*^[161] die Synthese ausgehend von 1,1'-Bis[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]ferrocen (**L29**) vorgestellt, welche allerdings sehr umständlich ist. An dieser Stelle soll daher eine schnelle, beliebig skalierbare Synthese ausgehend von 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) vorgestellt werden.

4.0 g (14.0 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) wurden in 50 mL THF *abs.* suspendiert. Dazu wurden 4.9 mL (35.0 mmol) Triethylamin *abs.* gegeben, woraufhin sich instantan die Farbe der Suspension von gelb nach orange änderte. Es wurde für 15 min gerührt. Anschließend wurde von einem Feststoff abfiltriert und mit 20 mL THF *abs.* gewaschen. Das Solvens und überschüssiges Triethylamin wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[152,161]

Ausbeute: 2.9 g (13.5 mmol, 96 %); orangefarbener Feststoff

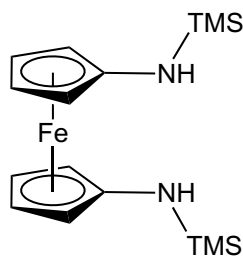
Summenformel: C₁₀H₁₂FeN₂

Molare Masse: 216.06 g/mol

Alternative Darstellungsmethode: 2.0 g (7.0 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) und 1.9 g (17 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 40 mL Toluol *abs.* suspendiert. Es wurde für 24 h gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit 30 mL Benzol *abs.* extrahiert. Nachdem das Solvens *in vacuo* getrocknet wurde, wurde das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 1.4 g (6.5 mmol, 93 %); orangefarbener Feststoff

5.3.3 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen



L14



N,N'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L14**) kann ausgehend von 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) synthetisiert werden; dies wurde von ARNOLD *et al.* publiziert.^[164c] Stellt man **L13** allerdings aus dem entsprechenden Hydrochlorid **L30** her, so kann das TMS-substituierte Derivat **L14** ohne Aufarbeitung des 1,1'-Diaminoferrocens (**L13**) dargestellt werden.

Es wurden 4.1 g (14.1 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) in 120 mL THF *abs.* suspendiert. Der gelben Suspension wurden 8.8 mL (63.5 mmol) Triethylamin *abs.* hinzugefügt. Es bildete sich sofort eine orangefarbene Suspension, welche 15 min gerührt wurde. Der Kolben wurde nun auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu wurden vorsichtig 5.4 mL (42.3 mmol) Chlortrimethylsilan *abs.* gegeben und für 15 min gekühlt gerührt. Daraufhin wurde das Kältebad entfernt und nach Auftauen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert ($3 \times 20\text{ mL}$) und über Celite® filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[164c]

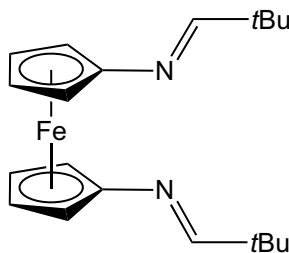
Ausbeute: 4.6 g (12.7 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{Si}_2$

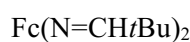
Molare Masse: 360.42 g/mol

Für die MÖBBAUER-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.4.2.2) wurden 250 mg (0.67 mmol) **L14** verwendet. Das entspricht einer Beladung von $\sim 12\text{ mg Fe/cm}^2$.

5.3.4 *N,N'*-Bis(neopentyliden)-1,1'-diaminoferrocen



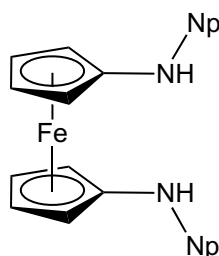
31



0.43 g (1.5 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) und 1.0 g Molekularsieb (3 Å) wurden in 10 mL THF *abs.* suspendiert. Der gelben Suspension wurden 0.62 mL (4.5 mmol) Triethylamin *abs.* hinzugegeben. Es bildete sich sofort eine orangefarbene Suspension, welche 15 min gerührt wurde. Dazu wurden 0.49 mL (4.5 mmol) Trimethylacetaldehyd gegeben. Der Ansatz wurde für 48 h gerührt. Das durch Rühren zermahlene Molekularsieb wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte mit Celite® abfiltriert und mit THF *abs.* gewaschen (3 × 5 mL). Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt und das Produkt bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	0.49 g (1.4 mmol, 93 %); orangefarbener Feststoff		
Summenformel:	C ₂₀ H ₂₈ FeN ₂		
Molare Masse:	352.29 g/mol		
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 7.95 (s, 2H, CHCMe ₃), 4.36, 4.04 (2 m, 2 × 2H, Cyclopentadienyl-CH), 1.09 (s, 18H, CHCMe ₃) ppm		
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 170.1 (CHCMe ₃), 107.3 (Cyclopentadienyl-CN), 68.2, 64.8 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 36.9 (CHCMe ₃), 27.1 (CHCMe ₃) ppm		
HRMS/ESI (+):	<i>m/z</i> = 353.1667 [M+H] ⁺ ; ber. für [C ₂₀ H ₂₉ FeN ₂] ⁺ = 353.1675		
CHN:	gef.: C: 68.61 %	H: 8.22 %	N: 7.95 %
	ber.: C: 68.19 %	H: 8.01 %	N: 7.95 %

5.3.5 *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen



L20



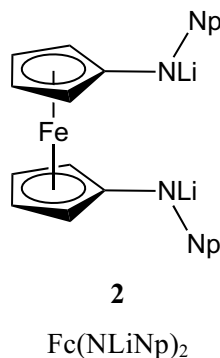
SIEMELING *et al.* zeigten, dass 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**) als Ausgangspunkt für die Synthese von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**) dient.^[12a] Diese Verbindung lässt sich direkt aus dem 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) darstellen.

4.3 g (15 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen-Dihydrochlorid (**L30**) und 10 g Molekularsieb (3 Å) wurden in 120 mL THF *abs.* suspendiert. Der gelben Suspension wurden 6.2 mL (45 mmol) Triethylamin *abs.* hinzugegeben. Es bildete sich sofort eine orangefarbene Suspension, welche 15 min gerührt wurde. Dazu wurden 4.9 mL (45 mmol) Trimethylacetaldehyd gegeben. Der Ansatz wurde für 100 h gerührt. Das durch Rühren zermahlene Molekularsieb wurde mit Hilfe einer großen Umkehrfritte mit Celite® abfiltriert und mit THF *abs.* gewaschen (3 × 25 mL). Die orangefarbene Lösung wurde mit einem

Eisbad 15 min gekühlt. Innerhalb von 30 min wurden in fünf Portionen 3.4 g (90 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzugegeben. Es wurde nun entweder über Nacht bei Raumtemperatur oder für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C gerührt. Nun wurde der Kolben mit einem Eisbad gekühlt und 6.5 mL (0.36 mol) entgastes Wasser vorsichtig hinzugegeben. Das gelöste Produkt wurde von entstandenem Lithium- und Aluminiumhydroxid mit Hilfe einer großen Umkehrfritte mit Celite® getrennt und der Rückstand mit THF *abs.* extrahiert (3 × 40 mL). Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Produkt bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C *in vacuo* getrocknet. **L20** wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[12a]

Ausbeute: 4.8 g (13.5 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff
 Summenformel: C₂₀H₃₂FeN₂
 Molare Masse: 356.33 g/mol

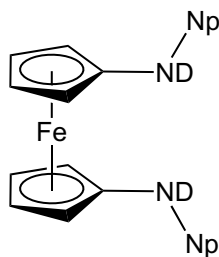
5.3.6 Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen



1.98 g (5.6 mmol) *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**) wurden in 15 mL *n*-Hexan *abs.* suspendiert und mit einem Eisbad gekühlt. Dazu wurden vorsichtig 8.8 mL (14.1 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (*c* = 1.6 M) gegeben. Nachdem kurzzeitig eine orangefarbene Lösung entstand, fiel das Produkt als orangefarbener Feststoff aus. Es wurde für 30 min gekühlt und anschließend weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und sorgfältig mit *n*-Hexan *abs.* gewaschen (2 × 10 mL). Nachdem das Lithiumsalz *in vacuo* getrocknet wurde, wurde es zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust. Zur Kontrolle der Reinheit wurde **2** mit D₂O umgesetzt (siehe Kapitel 5.3.7 auf der folgenden Seite).

Ausbeute: 1.84 g (5.0 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff
 Summenformel: C₂₀H₃₀FeLi₂N₂
 Molare Masse: 368.19 g/mol

5.3.7 *N,N'*-Dideutero-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen



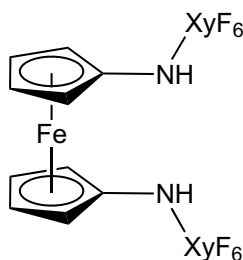
33

Fc(NDNp)₂

Zur Kontrolle der Reinheit von Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurde diese Verbindung mit D₂O umgesetzt und das entstehende Produkt NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden 53 mg (0.14 mmol) **2** in 3 mL THF *abs.* gelöst. Zu der roten Lösung wurden 10 µL D₂O (0.55 mmol) gegeben. Die Lösung färbte sich sofort gelb. Es wurde für 15 min gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. **33** wurde mit 3 mL *n*-Hexan *abs.* extrahiert und über Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	46 mg (0.13 mmol, 96 %); gelber Feststoff
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₀ D ₂ FeN ₂
Molare Masse:	358.34 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 3.93, 3.83 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 2.66 (s, 4H, CH ₂ CMe ₃), 0.90 (18H, s, CH ₂ CMe ₃) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 111.8 (Cyclopentadienyl-CN), 63.4, 60.0 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 56.2 (CH ₂ CMe ₃), 31.6 (CH ₂ CMe ₃), 27.8 (CH ₂ CMe ₃) ppm
HRMS/ESI (+):	<i>m/z</i> = 356.1919 [M] ⁺ , ber. 356.1909 für [C ₂₀ H ₃₂ FeN ₂] ⁺ (H/D-Austausch in Methanol)

5.3.8 *N,N'*-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,1'-diaminoferrocen



3

Fc(NHXyF₆)₂

2.16 g (10 mmol) 1,1'-Diaminoferrocen (**L13**), 2.81 g (25 mmol; 2.5 Äquivalente) Kalium-*tert*-butanolat, 458 mg (0.5 mmol; 5 Mol-%) Tris(dibenzalacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] und 832 mg

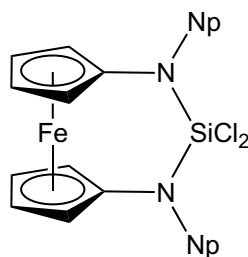
(1.5 mmol; 15 Mol-%) 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen^[234] (dppf) wurden in einem 750 mL-YOUNG-Gefäß vorgelegt. Dazu wurden 150 mL THF *abs.* und 75 mL Toluol *abs.* gegeben. Als letztes wurden 5.20 mL (30 mmol; 3 Äquivalente) 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol hinzugegeben. Das YOUNG-Gefäß wurde verschlossen und für 150 h bei einer Ölbadtemperatur von 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in einen 1 L-SCHLENK-Kolben überführt und alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das dunkelrote Rohprodukt wurde mit Hilfe von 50 mL Diethylether *abs.* auf etwa 15 g Kieselgel aufgetragen. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt; der Feststoff wurde in eine SOXHLET-Apparatur überführt und mit 150 mL *n*-Hexan *abs.* extrahiert, bis das Lösemittel farblos blieb. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte das Produkt, woraufhin die Mutterlauge abgenommen und das Produkt *in vacuo* getrocknet wurde. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	1.99 g (3.1 mmol, 31 %; nicht optimiert); dunkelroter Feststoff
Summenformel:	C ₂₆ H ₁₆ F ₁₂ FeN ₂
Molare Masse:	640.24 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 7.27 (s, 2H, <i>p</i> -Phenyl-CH), 7.00 (s, 4H, <i>o,o'</i> -Phenyl-CH), 4.25 (br. s, 2H, NH), 3.95, 3.82 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 146.1 (Phenyl-CN), 132.6 (q, ² J _{CF} = 33 Hz, <i>m</i> -Phenyl-CCF ₃), 124.1 (q, ¹ J _{CF} = 273 Hz, CF ₃), 113.9 (<i>o,o'</i> -Phenyl-CH), 111.5 (<i>p</i> -Phenyl-CH), 98.2 (Cyclopentadienyl-CN), 66.1, 62.1 (2 × Cyclopentadienyl-CH) ppm
¹⁹ F-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -63.0 ppm
HRMS/ESI (+):	<i>m/z</i> = 640.0471 [M] ⁺ , ber. 640.0466 für [C ₂₆ H ₁₆ F ₁₂ FeN ₂] ⁺
CHN:	gef.: C: 49.25 % H: 2.88 % N: 4.35 % ber.: C: 48.77 % H: 2.52 % N: 4.38 %

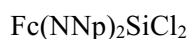
Durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **3** in Toluol *abs.* mit *n*-Hexan *abs.* konnten für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

5.4 Silicium

In diesem Kapitel werden alle Synthesen von Verbindungen beschrieben, die auf dem Weg zu einem Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Silylen entstanden sind.

5.4.1 *Si,Si*-Dichlor-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan

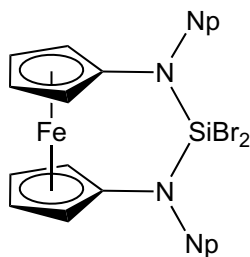
4



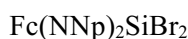
1.03 g (2.8 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 150 mL *n*-Hexan *abs.* suspendiert. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde eine Lösung aus 50 mL *n*-Hexan *abs.* und 0.32 mL (2.8 mmol) Tetrachlorsilan zugegeben. Es entstand eine orangefarbene Suspension, die für 12 h gerührt wurde. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit Toluol *abs.* extrahiert (3 × 20 mL) und über Celite® filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf ~3 mL eingengt und das Produkt bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wurde von den Kristallen getrennt und das Produkt *in vacuo* getrocknet. Das Produkt kann statt mit Toluol *abs.* auch mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert und nach Trocknung ohne Kristallisation verwendet werden. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	0.86 g (1.9 mmol, 67 %); dunkelgelber Feststoff
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ FeN ₂ Si
Molare Masse:	453.30 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 4.18, 3.85 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.21 (s, 4H, CH ₂ CMe ₃), 0.94 (18H, s, CH ₂ CMe ₃) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 97.8 (Cyclopentadienyl-CN), 68.3, 67.9 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 64.8 (CH ₂ CMe ₃), 34.8 (CH ₂ CMe ₃), 28.6 (CH ₂ CMe ₃) ppm
²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -41.4 ppm
MS/EI-Direkt (+):	<i>m/z</i> (%) = 395.1 (100) [M- <i>t</i> Bu] ⁺ , 451.9 (95) [M] ⁺
CHN:	gef.: C: 52.73 % H: 7.60 % N: 6.05 % ber.: C: 52.99 % H: 6.67 % N: 6.18 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus Toluol *abs.* bei -40 °C erhalten werden.

5.4.2 *Si,Si*-Dibrom-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan

5

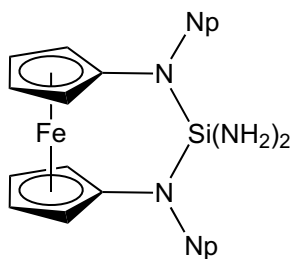


2.10 g (5.7 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 150 mL Diethylether *abs.* suspendiert. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde eine Lösung aus 50 mL Diethylether *abs.* und 0.71 mL (5.7 mmol) Tetrabromsilan^[235] hinzugegeben. Es entstand eine hellbraune Lösung, die für 2 h gerührt wurde. Nun wurde das Solvens *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 25 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

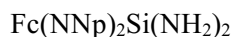
Ausbeute:	1.89 g (3.5 mmol, 61 %); orangefarbener Feststoff
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₀ Br ₂ FeN ₂ Si
Molare Masse:	542.20 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 4.25, 3.83 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.28 (s, 4H, CH ₂ CMe ₃), 0.95 (18H, s, CH ₂ CMe ₃) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 97.7 (Cyclopentadienyl-CN), 68.6, 68.0 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 65.4 (CH ₂ CMe ₃), 34.6 (CH ₂ CMe ₃), 28.9 (CH ₂ CMe ₃) ppm
²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -50.4 ppm
MS/EI-Direkt (+):	<i>m/z</i> (%) = 485.2 (100) [M- <i>t</i> Bu] ⁺ , 542.3 (75) [M] ⁺
CHN:	gef.: C: 44.64 % H: 5.77 % N: 4.89 % ber.: C: 44.30 % H: 5.58 % N: 5.17 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei -20 °C erhalten werden.

5.4.3 *Si,Si*-Diamino-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



9

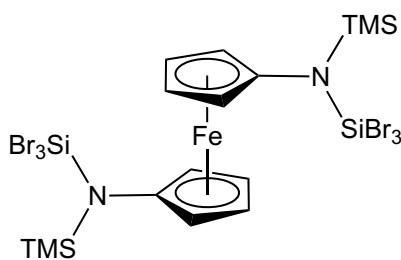


Über eine Lösung aus 150 mg (0.28 mmol) *Si,Si-Dibrom-N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**5**) in 10 mL THF *abs.* wurde für 5 min Ammoniak geleitet und anschließend für 15 min gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 3 mL) und über Celite® filtriert. Die Lösung wurde auf ~2 mL eingeeengt und das Produkt bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wurde von den Kristallen getrennt, das Produkt *in vacuo* getrocknet und in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	98 mg (0.24 mmol, 86 %); gelber Feststoff
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₄ FeN ₄ Si
Molare Masse:	414.44 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 4.00, 3.98 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.00 (s, 4H, CH ₂ CMe ₃), 0.93 (18H, s, CH ₂ CMe ₃), 0.57 (br. s, 4H, NH ₂) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 102.8 (Cyclopentadienyl-CN), 67.3, 66.2 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 63.5 (CH ₂ CMe ₃), 35.3 (CH ₂ CMe ₃), 28.7 (CH ₂ CMe ₃) ppm
²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -39.5 ppm
MS/EI-Direkt (+):	<i>m/z</i> (%) = 357.2 (100) [M- <i>t</i> Bu] ⁺ , 414.2 (50) [M] ⁺

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei -40 °C erhalten werden.

5.4.4 *N,N'*-Bis(tribromsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen



18

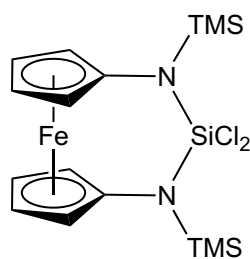


In einem YOUNG-Gefäß wurden 0.20 g (0.54 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) in 5 mL THF *abs.* gelöst. Die Lösung wurde auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu wurden 0.17 mL (1.35 mmol) Tetrabromsilan^[235] gegeben. Das YOUNG-Gefäß wurde verschlossen und für 12 h gerührt; dabei wurde sehr langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert ($3 \times 2\text{ mL}$) und über Celite® filtriert. Die Lösung wurde auf $\sim 1\text{ mL}$ eingeeengt und das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wurde von den Kristallen getrennt, das Produkt *in vacuo* getrocknet und in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	0.44 g (0.49 mmol, 94 %); roter Feststoff		
Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_6\text{FeN}_2\text{Si}_4$		
Molare Masse:	894.00 g/mol		
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 4.17, 3.93$ (2 m, $2 \times 4\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 0.22 (s, 18H, SiMe_3) ppm		
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 102.7$ (Cyclopentadienyl-CN), 68.7, 68.5 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 3.5 (SiMe_3) ppm		
$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 16.7$ (SiMe_3), -68.7 (SiBr_3) ppm		
CHN:	gef.:	C: 22.11%	H: 3.51 % N: 3.15 %
	ber.:	C: 21.50 %	H: 2.93 % N: 3.13 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

5.4.5 *Si,Si*-Dichlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



6

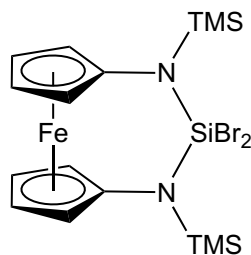


494 mg (1.33 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) wurden in 50 mL THF *abs.* gelöst. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde eine Lösung aus 20 mL THF *abs.* und 0.19 mL (1.66 mmol) Tetrachlorsilan über 1 h zugetropft. Es entstand eine orangefarbene Lösung, die für 2 h gerührt wurde. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert ($3 \times 15\text{ mL}$) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	559 mg (1.22 mmol, 92 %); gelber Feststoff		
Summenformel:	$C_{16}H_{26}Cl_2FeN_2Si_3$		
Molare Masse:	457.40 g/mol		
1H -NMR (C_6D_6):	$\delta = 3.94, 3.83$ (2 m, $2 \times 4H$, Cyclopentadienyl-CH), 0.29 (s, 18H, $SiMe_3$) ppm		
^{13}C -NMR (C_6D_6):	$\delta = 95.9$ (Cyclopentadienyl-CN), 69.1, 67.8 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 2.1 ($SiMe_3$) ppm		
^{29}Si -NMR (C_6D_6):	$\delta = 13.1$ ($SiMe_3$), -36.8 ($SiCl_2$) ppm		
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 348.1 (100) $[M-TMSCI]^+$, 456.2 (75) $[M]^+$		
CHN:	gef.: C: 41.16 % H: 6.24 % N: 6.03 %		
	ber.: C: 42.01 % H: 5.73 % N: 6.12 %		

Für die RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* erhalten werden.

5.4.6 *Si,Si*-Dibrom-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasil[3]ferrocenophan



7



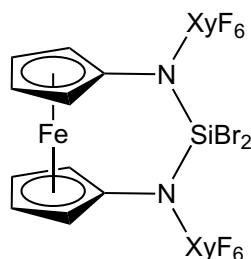
1.12 g (3.0 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) wurden in 60 mL THF *abs.* gelöst. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde eine Lösung aus 60 mL THF *abs.* und 0.47 mL (3.8 mmol) Tetrabromsilan^[235] über 1 h zugetropft. Es entstand eine orangefarbene Lösung, die für 2 h gerührt wurde. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3×5 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	1.23 g (2.3 mmol, 75 %); dunkelgelber Feststoff		
Summenformel:	$C_{16}H_{26}Br_2FeN_2Si_3$		
Molare Masse:	546.30 g/mol		
1H -NMR (C_6D_6):	$\delta = 3.96, 3.82$ (2 m, $2 \times 4H$, Cyclopentadienyl-CH), 0.33 (s, 18H, $SiMe_3$) ppm		
^{13}C -NMR (C_6D_6):	$\delta = 96.5$ (Cyclopentadienyl-CN), 69.1, 67.9 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 2.5 ($SiMe_3$) ppm		
^{29}Si -NMR (C_6D_6):	$\delta = 14.5$ ($SiMe_3$), -53.5 ($SiBr_2$) ppm		

MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 392.1 (100) $[M-TMSBr]^+$, 546.2 (80) $[M]^+$		
CHN:	gef.: C: 35.79 %	H: 5.57 %	N: 4.71 %
	ber.: C: 35.18 %	H: 4.80 %	N: 5.13 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei -20 °C erhalten werden.

5.4.7 *Si, Si*-Dibrom-*N, N'*-bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



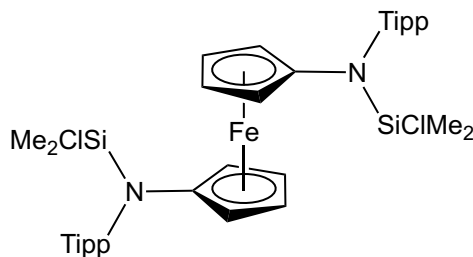
8



214 mg (0.33 mmol) *N, N'*-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-1,1'-diaminoferrocen (**3**) und 27 mg (0.67 mmol) Kaliumhydrid *sup.*^[166] wurden in 10 mL THF *abs.* und 3 mL Toluol *abs.* suspendiert. Es wurde für 30 min gerührt, wobei eine dunkelrote Suspension entstand. Der Suspension wurden 45 μL (0.36 mmol) Tetrabromsilan^[235] hinzugefügt, wobei sofort eine hellorangefarbene Suspension entstand, die für 5 min gerührt wurde. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3×5 mL) und über Celite® filtriert. Anschließend wurde das Solvens *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	214 mg (0.26 mmol, 79 %); orangefarbener Feststoff		
Summenformel:	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_2\text{Si}$		
Molare Masse:	826.12 g/mol		
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	δ = 7.95 (s, 4H, <i>o, o'</i> -Phenyl-CH), 7.00 (s, 2H, <i>p</i> -Phenyl-CH), 4.13, 3.74 (2 m, $2 \times 4\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH) ppm		
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	δ = 148.6 (Phenyl-CN), 132.8 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz, <i>m</i> -Phenyl- CCF_3), 127.3 (<i>o, o'</i> -Phenyl-CH), 123.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz, CF_3), 119.6 (<i>p</i> -Phenyl-CH), 95.7 (Cyclopentadienyl-CN), 70.0, 69.4 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH) ppm		
$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6):	δ = -57.3 ppm		
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 825.9 (100) $[M]^+$		
CHN:	gef.: C: 37.60 %	H: 2.09 %	N: 3.31 %
	ber.: C: 37.80 %	H: 1.71 %	N: 3.39 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus Toluol *abs.* bei -20 °C erhalten werden.

5.4.8 *N,N'*-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-*N,N'*-bis(chlordimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrrocen

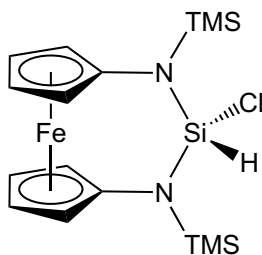
10

Fc(NTippSiClMe₂)₂

15 mg (24 μmol) *N,N'*-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-diaminoferrrocen^[162b] (**L22**) und 4 mg (0.1 mmol) Kaliumhydrid *sup.*^[166] wurden in 5 mL THF *abs.* suspendiert. Die Farbe wechselte von orange nach kirschrot. Es wurde für 3 h gerührt. Hierzu wurden 50 μL (0.4 mmol) Dichlordimethylsilan gegeben. Es entstand sofort eine gelbe Lösung, die für 15 min gerührt wurde. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit 3 mL Diethylether *abs.* extrahiert, über Celite® filtriert und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	16 mg (20 μmol, 83 %); gelber Feststoff
Summenformel:	C ₄₄ H ₆₆ Cl ₂ FeN ₂ Si ₂
Molare Masse:	805.93 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 7.09 (s, 4H, <i>m,m'</i> -Phenyl-CH), 4.09, 3.99 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.53 (sept, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 4H, <i>o,o'</i> -Phenyl-CHMe ₂), 2.75 (sept, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 2H, <i>p</i> -Phenyl-CHMe ₂), 1.26, 1.25 (2 d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 2 × 12H, <i>o,o'</i> -Phenyl-CHMe ^A Me ^B), 1.18 (d, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 12H, <i>p</i> -Phenyl-CHMe ₂), 0.44 (s, 12H, SiMe ₂) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 148.1, 147.9, 138.9, 122.5 (Phenyl-CN, <i>o,o'</i> -Phenyl, <i>m,m'</i> -Phenyl, <i>p</i> -Phenyl), 111.3 (Cyclopentadienyl-CN), 66.0, 59.4 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 34.4, 28.4, 25.8, 24.6, 24.2 (<i>o,o'</i> -Phenyl-CHMe ₂ , 2 × <i>o,o'</i> -Phenyl-CHMe ^A Me ^B , <i>p</i> -Phenyl-CHMe ₂ , <i>p</i> -Phenyl-CHMe ₂), 3.4 (SiMe ₂) ppm
²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 10.2 ppm
MS/EI-Direkt (+):	<i>m/z</i> (%) = 804.6 (100) [M] ⁺

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer Lösung des Produkts aus Toluol *abs.* erhalten werden.

5.4.9 *Si*-Chlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan

12



658 mg (1.77 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) wurden in 15 mL THF *abs.* gelöst. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurde eine Lösung aus 20 mL THF *abs.* und 225 µL (2.21 mmol) Trichlorsilan über 1 h zugetropft. Es entstand eine orangefarbene Lösung, die für 2 h gerührt wurde. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 15 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 606 mg (1.43 mmol, 81 %); gelber Feststoff

Summenformel: C₁₆H₂₇ClFeN₂Si₃

Molare Masse: 422.95 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.72 (s, 1H, SiHCl), 4.27, 3.91, 3.89, 3.85 (4 m, 4 × 2H, Cyclopentadienyl-CH), 0.20 (s, 18H, SiMe₃) ppm

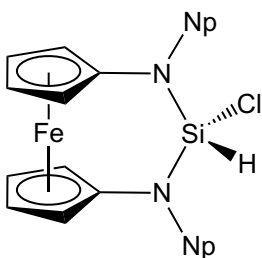
¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 97.2 (Cyclopentadienyl-CN), 70.1, 68.6, 68.1, 66.5 (4 × Cyclopentadienyl-CH), 1.0 (SiMe₃) ppm

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 9.8 (SiMe₃), -31.8 (SiHCl) ppm

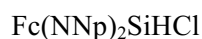
MS/EI-Direkt (+): *m/z* (%) = 422.0 (100) [M]⁺

CHN: gef.: C: 45.14 % H: 7.23 % N: 6.51 %

ber.: C: 45.44 % H: 6.43 % N: 6.62 %

5.4.10 *Si*-Chlor-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan

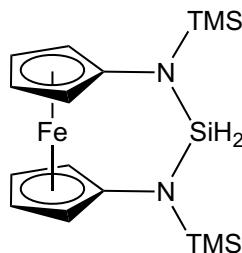
11



209 mg (0.57 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 5 mL THF *abs.* gelöst. Dazu wurden 63 μ L (0.62 mmol) Trichlorsilan gegeben. Es entstand eine orangefarbene Lösung, die für 90 min gerührt wurde. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3×5 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	236 mg (0.56 mmol, 98 %); dunkelgelber Feststoff
Summenformel:	$C_{20}H_{31}ClFeN_2Si$
Molare Masse:	418.86 g/mol
1H -NMR (C_6D_6):	$\delta = 5.36$ (s, 1H, SiHCl), 4.32, 4.11, 3.89, 3.84 (4 m, $4 \times 2H$, Cyclopentadienyl-CH), 3.04, 2.87 (2 d, $^2J_{HH} = 14.2$ Hz, $2 \times 2H$, $CH^A H^B CMe_3$), 0.91 (s, 18H, CH_2CMe_3) ppm
^{13}C -NMR (C_6D_6):	$\delta = 100.6$ (Cyclopentadienyl-CN), 69.0, 67.7, 66.9, 66.2 ($4 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 64.5 (CH_2CMe_3), 34.8 (CH_2CMe_3), 28.2 (CH_2CMe_3) ppm
^{29}Si -NMR (C_6D_6):	$\delta = -48.0$ (SiHCl) ppm
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 395.6 (100) $[M-tBuH]^+$, 354.5 (75) $[M-SiHCl]^+$, 418.1 (65) $[M]^+$

5.4.11 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



14



N,N'-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**14**) lässt sich auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, nämlich erstens durch Umsetzung von *Si*-Chlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**12**) mit Kaliumhydrid *sup.*^[166] und zweitens durch Reaktion von *Si,Si*-Dichlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**6**) mit Lithiumaluminiumhydrid. Beide Synthesewege sollen im Folgenden beschrieben werden.

22 mg (0.05 mmol) *Si*-Chlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**12**) und 2.5 mg (0.06 mmol) Kaliumhydrid *sup.*^[166] wurden in 2 mL THF *abs.* suspendiert und für 12 h gerührt. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt mit 1 mL Benzol-*d*₆ *abs.* extrahiert. Die Suspension wurde über Celite® filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht.

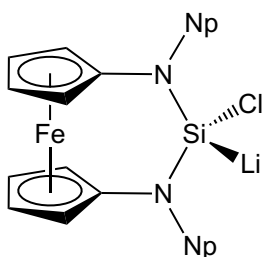
Alternative Darstellungsmethode: 307 mg (0.67 mmol) *Si,Si*-Dichlor-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**6**) und 13 mg (0.34 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 5 mL THF *abs.* suspendiert und für 1 h gerührt. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt. Nun wurde mit *n*-Hexan

abs. extrahiert (3×3 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend *in vacuo* entfernt und das Produkt in die *Glovebox* zur Lagerung gebracht.

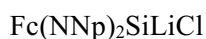
Ausbeute:	216 mg (0.56 mmol, 84 %); gelber Feststoff		
Summenformel:	$C_{16}H_{28}FeN_2Si_3$		
Molare Masse:	388.51 g/mol		
1H -NMR (C_6D_6):	$\delta = 5.25$ (s, 2H, SiH ₂), 3.94, 3.90 (2 m, $2 \times 4H$, Cyclopentadienyl-CH), 0.22 (s, 18H, SiMe ₃) ppm		
^{13}C -NMR (C_6D_6):	$\delta = 98.3$ (Cyclopentadienyl-CN), 67.8, 66.9 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 1.6 (SiMe ₃) ppm		
^{29}Si -NMR (C_6D_6):	$\delta = 7.5$ (SiMe ₃), -44.0 (SiH ₂) ppm		
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 388.0 (100) [M] ⁺		
CHN:	gef.: C: 49.54 %	H: 7.25 %	N: 6.92 %
	ber.: C: 49.46 %	H: 7.26 %	N: 7.21 %

Für die RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSE geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer Lösung des Produkts aus Dichlormethan *abs.* erhalten werden.

5.4.12 *Si*-Chlor-*Si*-lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



16



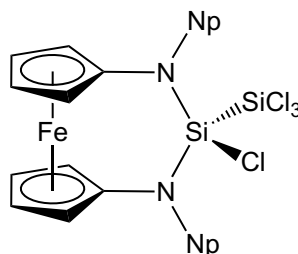
In der *Glovebox* wurden 20 mg (54 μ mol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) in 0.6 mL THF-*d*₈ *abs.* gelöst und in ein NMR-Rohr mit Schliff gegeben. Ein Aufsatz mit Stopfen und Anschluss für die SCHLENK-Line wurde aufgesetzt und das NMR-Rohr anschließend an die SCHLENK-Line angeschlossen. Die Lösung wurde mittels Ethanol-Flüssigstickstoff-Kältebad auf -120 °C gekühlt. 33 mg (68 μ mol) $[SiCl_2(IPr)]^{[20a,20b]}$ wurden in 0.35 mL THF-*d*₈ *abs.* gelöst. Langsam wurde nun die Lithiumsalz-Lösung mit der Lösung des Dichlorsilylen-NHC-Addukts überschichtet. Nun wurde das NMR-Rohr in flüssigem Stickstoff eingefroren und für 5 min evakuiert. Das NMR-Rohr wurde nun langsam auf -10 °C aufgetaut und für 20 min bei dieser Temperatur gelagert, woraufhin sich die Farbe von dunkelrot nach hellorange änderte. Die Probe wurde nun bei -20 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt – neben den Produktsignalen – freies IPr.

Summenformel:	$C_{20}H_{30}ClFeLiN_2Si$
Molare Masse:	424.79 g/mol

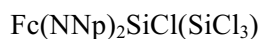
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 3.41, 3.36, 3.32, 3.21$ (4 m, $4 \times 2\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 2.57, 2.48 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $2 \times 2\text{H}$, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{CMe}_3$), 0.87 (s, 18H, CH_2CMe_3) ppm (Messtemperatur: -20 °C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 23.6$ (SiLiCl) ppm (Messtemperatur: -20 °C)

5.4.13 *Si*-Chlor-*Si*-(trichlorsilyl)-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan



17



74 mg (0.20 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 7 mL THF *abs.* gelöst. Die tiefrote Lösung wurde mittels Ethanol-Flüssigstickstoff-Kältebad auf -80 °C gekühlt. 115 mg (0.24 mmol) $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]^{[20\text{a},20\text{b}]}$ wurden in 5 mL THF *abs.* gelöst und langsam zur gekühlten Lösung von **2** gegeben. Es wurde nun über einen Zeitraum von 2 h langsam auf 0 °C aufgetaut. Nun wurden 0.25 mL (2.2 mmol) Tetrachlorsilan hinzugegeben und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produkt mit Diethylether *abs.* (3×3 mL) extrahiert und über Celite® filtriert. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt. Neben dem Produkt entstand jeweils noch *Si,Si*-Dichlor-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazasila[3]ferrocenophan (**4**). Es gelang bisher nicht, beide Substanzen voneinander zu trennen. Weitere Analytik steht noch aus.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{FeN}_2\text{Si}_2$

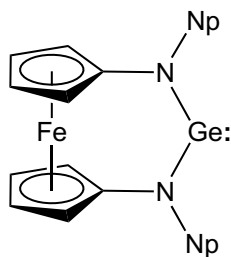
Molare Masse: 522.29 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.32, 4.12, 3.90, 3.86$ (4 m, $4 \times 2\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 3.05, 2.87 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $2 \times 2\text{H}$, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{CMe}_3$), 0.92 (s, 18H, CH_2CMe_3) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -26.7$ (SiCl_3), -29.4 (Ferrocenophan-Si) ppm

5.5 Germanium

In diesem Kapitel werden die Synthesen zweier N-heterocyclischer Germylene mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat und deren Umsetzung mit Schwefel, Methyljodid und Diphenyldiselenid beschrieben.

5.5.1 *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan

19

Fc(NNp)₂Ge:

N,N'-Bis(neopentyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan (**19**) lässt sich auf zwei unterschiedliche Weisen synthetisieren, nämlich erstens durch Umsetzung des Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocens (**2**) mit [GeCl₂(1,4-Dioxan)]^[20c] und zweitens durch Reaktion von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**) mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germanium(II).^[26] Beide Synthesewege werden im Folgenden beschrieben.

552 mg (1.50 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 20 mL THF *abs.* gelöst. Hierzu wurde über einen Zeitraum von 15 min langsam eine Lösung von 347 mg (1.5 mmol) [GeCl₂(1,4-Dioxan)]^[20c] in 10 mL THF *abs.* getropft und für 2 h gerührt. Die rote Lösung wurde orange. Nun wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 5 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust. Eine analytisch reine Probe konnte durch Umkristallisation aus 2 mL *n*-Hexan *abs.* bei -80 °C erhalten werden. Alternative Variante: 552 mg (1.5 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen und 347 mg (1.5 mmol) [GeCl₂(1,4-Dioxan)]^[20c] wurden in 5 mL *n*-Hexan *abs.* suspendiert und für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite® filtriert und alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	578 mg (1.35 mmol, 90 %); dunkelgelber Feststoff		
Summenformel:	C ₂₀ H ₃₀ FeGeN ₂		
Molare Masse:	426.95 g/mol		
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 4.04, 3.88 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.27 (s, 4H, CH ₂ CMe ₃), 0.91 (s, 18H, CH ₂ CMe ₃) ppm		
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 111.9 (Cyclopentadienyl-CN), 68.3, 66.8 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 62.7 (CH ₂ CMe ₃), 33.3 (CH ₂ CMe ₃), 28.7 (CH ₂ CMe ₃) ppm		
CHN:	gef.:	C: 55.81 %	H: 7.92 % N: 6.14 %
	ber.:	C: 56.26 %	H: 7.08 % N: 6.56 %

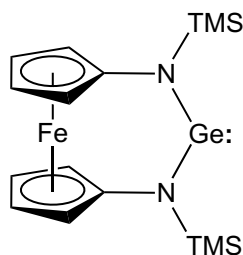
Alternative Darstellungsmethode: 677 mg (2.00 mmol) *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**) und 765 mg (2.0 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germanium(II)^[26] wurden in 20 mL Toluol

abs. gelöst und für 4 d gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute: 850 mg (1.99 mmol, 99 %); orangefarbener Feststoff

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

5.5.2 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan



20

$\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge:}$

261 mg (0.70 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) wurden in 5 mL THF *abs.* gelöst. Hierzu wurde langsam eine Lösung von 162 mg (0.7 mmol) $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]^{[20c]}$ in 5 mL THF *abs.* gegeben und für 2 h gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde gelb. Nun wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert ($3 \times 5\text{ mL}$) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute: 277 mg (0.64 mmol, 91 %); gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeGeN}_2\text{Si}_2$

Molare Masse: 431.05 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.90, 3.71$ (2 m, $2 \times 4\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 0.27 (s, 18H, SiMe_3) ppm

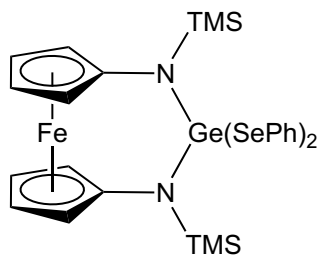
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 109.3$ (Cyclopentadienyl-CN), 68.6, 67.0 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 2.6 (SiMe_3) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.8$ ppm

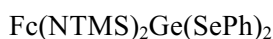
CHN: gef.: C: 44.28 % H: 6.80 % N: 6.23 %

ber.: C: 44.58 % H: 6.08 % N: 6.50 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

5.5.3 *Ge,Ge*-Bis(phenylselanyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan

24

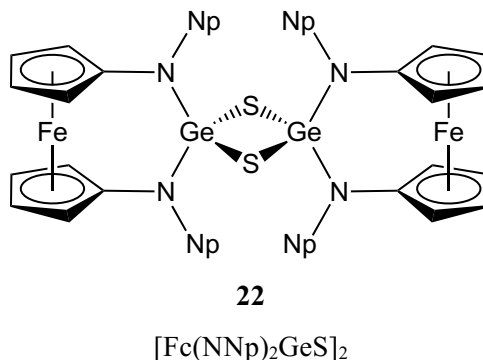


Zu 152 mg (0.35 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan (**20**) und 109 mg (0.35 mmol) Diphenyldiselenid wurden 7 mL THF *abs.* gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	261 mg (0.35 mmol, 100 %); gelber Feststoff
Summenformel:	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{FeGeN}_2\text{Se}_2\text{Si}_2$
Molare Masse:	743.17 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 7.76$ (m, 4H, <i>o,o'</i> -Phenyl-CH), 7.00 (m, 6H, <i>m,m',p</i> -Phenyl-CH), 3.83, 3.62 (2 m, $2 \times 4\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 0.32 (s, 18H, SiMe_3) ppm
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 136.3$ (Phenyl-CN), 129.4, 128.1, 127.7 (<i>o,o'</i> -Phenyl-CH, <i>m,m'</i> -Phenyl-CH, <i>p</i> -Phenyl-CH), 100.6 (Cyclopentadienyl-CN), 69.7, 67.7 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 2.8 (SiMe_3) ppm
$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 9.6$ ppm
$^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 265$ ppm
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 431.9 (100) $[\text{M}-\text{Se}_2\text{Ph}_2]^+$, 743.8 (30) $[\text{M}]^+$
CHN:	gef.: C: 45.05 % H: 5.59 % N: 3.51 % ber.: C: 45.25 % H: 4.88 % N: 3.77 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus THF *abs.* bei -20 °C erhalten werden.

5.5.4 *Ge*-Thioxo-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan-Dimer

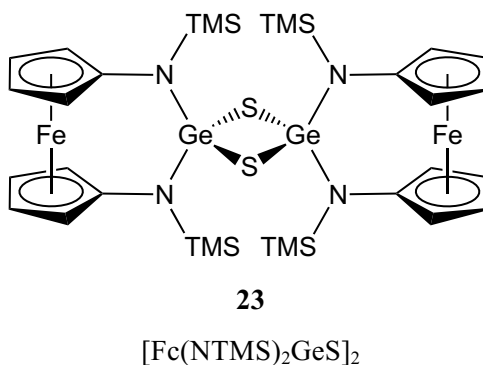


60 mg (0.144 mmol) *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan (**19**) und 4.6 mg (0.018 mmol) Schwefel wurden in 6 mL THF *abs.* suspendiert und für 48 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 2 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* gebracht.

Ausbeute:	46 mg (0.05 mmol, 70 %); dunkelgelber Feststoff
Summenformel:	C ₄₀ H ₆₀ Fe ₂ Ge ₂ N ₄ S ₂
Molare Masse:	918.03 g/mol
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 4.28, 3.86 (2 m, 2 × 8H, Cyclopentadienyl-CH), 3.38 (s, 8H, CH ₂ CMe ₃), 1.11 (s, 36H, CH ₂ CMe ₃) ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 102.5 (Cyclopentadienyl-CN), 67.3, 67.0 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 63.1 (CH ₂ CMe ₃), 34.7 (CH ₂ CMe ₃), 28.9 (CH ₂ CMe ₃) ppm

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus *n*-Hexan *abs.* bei -20 °C erhalten werden.

5.5.5 *Ge*-Thioxo-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan-Dimer

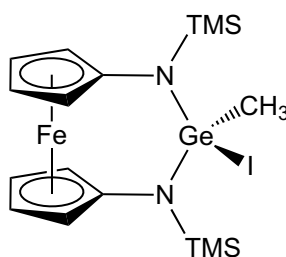


134 mg (0.31 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan (**20**) und 10 mg (0.04 mmol) Schwefel wurden in 5 mL THF *abs.* suspendiert und für 24 h gerührt. Es entstand eine hellgelbe Suspension. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF *abs.* gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

23 ist in allen gängigen Solventia bei Raumtemperatur unlöslich. Ab 60 °C lässt sich das Produkt sowohl in Toluol *abs.* als auch in Xylol *abs.* in Lösung bringen. Aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert das Produkt in Form schöner quadratischer Plättchen aus, welche linearpolarisiertes Licht auslöschen. Allerdings sind sie für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse ungeeignet.

Ausbeute:	110 mg (0.12 mmol, 80 %); hellgelber Feststoff			
Summenformel:	$C_{32}H_{52}Fe_2Ge_2N_4S_2Si_4$			
Molare Masse:	926.22 g/mol			
1H -NMR (Toluol- d_8):	$\delta = 4.03, 3.87$ (2 m, $2 \times 8H$, Cyclopentadienyl-CH), 0.44 (s, 36H, SiMe ₃) ppm (Messtemperatur: +60 °C)			
^{13}C -NMR (Toluol- d_8):	$\delta = 98.2$ (Cyclopentadienyl-CN), 69.0, 67.3 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 4.2 (SiMe ₃) ppm (Messtemperatur: +60 °C)			
MS/EI-Direkt (+):	m/z (%) = 925.8 (100) [M] ⁺ , 463.9 (60) [$\frac{1}{2}M$] ⁺			
CHN:	gef.: C: 41.85 %	H: 5.68 %	N: 6.12 %	S: 6.26 %
	ber.: C: 41.50 %	H: 5.66 %	N: 6.05 %	S: 6.92 %

5.5.6 *Ge*-Iod-*Ge*-methyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan



21



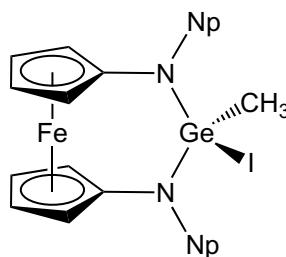
60 mg (0.14 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan (**20**) wurden in 3 mL Toluol *abs.* gelöst. Dazu wurden 1.8 mL (0.18 mmol) einer Lösung von Methyljodid in Toluol *abs.* ($c = 0.1$ M) gegeben und für 24 h gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges Methyljodid wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute:	80 mg (0.14 mmol, 100 %); gelber Feststoff			
Summenformel:	$C_{17}H_{29}FeGeIN_2Si_2$			
Molare Masse:	572.99 g/mol			
1H -NMR (C ₆ D ₆):	$\delta = 4.46, 3.93, 3.83, 3.80$ (4 m, $4 \times 2H$, Cyclopentadienyl-CH), 1.34 (s, 3H, GeMe), 0.18 (s, 18H, SiMe ₃) ppm			
^{13}C -NMR (C ₆ D ₆):	$\delta = 102.2$ (Cyclopentadienyl-CN), 71.3, 68.0, 66.8, 66.2 ($4 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 15.7 (GeMe), 2.3 (SiMe ₃) ppm			
^{29}Si -NMR (C ₆ D ₆):	$\delta = 10.3$ ppm			

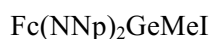
CHN:	gef.:	C: 36.02 %	H: 4.95 %	N: 5.24 %
	ber.:	C: 35.63%	H: 5.10 %	N: 4.89 %

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus Acetonitril *abs.* bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

5.5.7 *Ge-Iod-Ge-methyl-N,N'*-bis(neopentyl)-1,3,2-diazagerma[3]ferrocenophan



15



51 mg (0.12 mmol) *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,3,2-diazagermylena[3]ferrocenophan wurden (**19**) in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Dazu wurden 1.6 mL (0.16 mmol) einer Lösung von Methyljodid in Toluol *abs.* ($c = 0.1\text{ M}$) gegeben und für 24 h gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges Methyljodid wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

Ausbeute: 68 mg (0.12 mmol, 100 %); dunkelgelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{FeGeIN}_2$

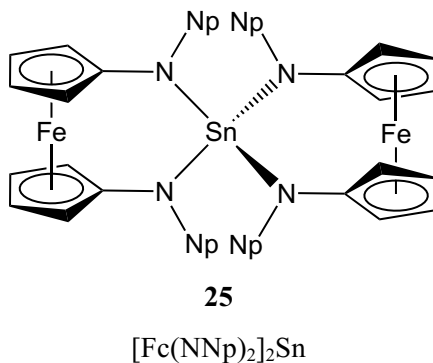
Molare Masse: 568.89 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.76, 4.16, 3.90, 3.78$ (4 m, $4 \times 2\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 2.89, 2.78 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2\text{ Hz}$, $2 \times 2\text{H}$, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{CMe}_3$), 1.05 (s, 3H, GeMe), 0.86 (s, 18H, CH_2CMe_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 106.1$ (Cyclopentadienyl-CN), 70.4, 67.9, 66.6, 66.3, 66.0 ($4 \times$ Cyclopentadienyl-CH, CH_2CMe_3), 34.3 (CH_2CMe_3), 28.7 (CH_2CMe_3), 9.3 (GeMe) ppm

5.6 Zinn

Beim Versuch, ein Ferrocen-basiertes N-heterocyclisches Stannylen zu generieren, konnte im Falle des *N,N'*-Bis(neopentyl)-substituierten 1,1'-Diaminoferrocens die Spiro-Verbindung **25** erhalten werden, deren Synthese im Folgenden beschrieben werden soll. Überdies wird die erfolgreiche Synthese des Stannylens **1** beschrieben.

5.6.1 Zinn(IV)-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen

25 wurde beim Versuch, *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,3,2-diazastannylena[3]ferrocenophan (**T2**) durch Salzmetathese mit Zinn(II)-chlorid zu synthetisieren, erhalten. Das Produkt entstand allerdings immer in Zusammenhang mit *N*-Neopentyl-*N'*-neopentyliden-1,1'-diaminoferrocen (**26**) sowie – in geringen Spuren – *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**). Alle drei Verbindungen lagen bei unterschiedlichen Synthesen in unterschiedlichen Verhältnissen vor. Daraufhin wurde versucht, die Verbindung rein zu synthetisieren, indem Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) mit Zinn(IV)-chlorid umgesetzt wurde, jedoch entstand auch hierbei in geringem Maße das Hydrolyseprodukt **L20**. Im Folgenden werden beide Synthesewege beschrieben.

97 mg (0.264 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 5 mL THF *abs.* gelöst. Dazu wurde langsam eine Lösung von 50 mg (0.264 mmol) Zinn(II)-chlorid in 2 mL THF *abs.* gegeben. Nach 5 min Rühren entstand eine braune Suspension, die für weitere 2 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produktgemisch mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 3 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produktgemisch in der *Glovebox* gelagert.

Alternative Darstellungsmethode: 228 mg (0.62 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrocen (**2**) wurden in 10 mL Diethylether *abs.* gelöst. Dazu wurden langsam 310 µL (0.31 mmol) einer Lösung von Zinn(IV)-chlorid in *n*-Hexan *abs.* (*c* = 1.0 M) gegeben. Es entstand sofort eine dunkle Suspension, die für 12 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produktgemisch mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 3 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produktgemisch in der *Glovebox* gelagert.

Summenformel: C₄₀H₆₀Fe₂N₄Sn

Molare Masse: 827.33 g/mol

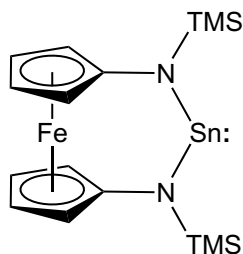
¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.18, 3.84 (2 m, 2 × 4H, Cyclopentadienyl-CH), 3.48 (s, 4H, CH₂CMe₃), 1.06 (18H, s, CH₂CMe₃) ppm

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 109.6 (Cyclopentadienyl-CN), 68.5, 67.3 (2 × Cyclopentadienyl-CH), 66.0 (CH₂CMe₃), 35.7 (CH₂CMe₃), 29.2 (CH₂CMe₃) ppm

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): δ = -127 ppm

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produktgemisches aus *n*-Hexan *abs.* bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

5.6.2 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazastannylena[3]ferrocenophan



1

$\text{Fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn:}$

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazastannylena[3]ferrocenophan (**1**) lässt sich auf zwei verschiedene Weisen synthetisieren, nämlich erstens durch Umsetzung des Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocens^[164c,233] (**L15**) mit Zinn(II)-chlorid und zweitens durch Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L14**) mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II).^[26] Beide Synthesewege sollen im Folgenden beschrieben werden.

410 mg (1.10 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen^[164c,233] (**L15**) wurden in 10 mL THF *abs.* gelöst. Hierzu wurde langsam eine Lösung von 208 mg (1.10 mmol) Zinn(II)-chlorid in 10 mL THF *abs.* gegeben und für 2 h gerührt. Nun wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt; das Produkt wurde mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert ($3 \times 3\text{ mL}$) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt zur Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die *Glovebox* eingeschleust. Unter diesen Bedingungen fand auch nach neun Monaten keine Zersetzung statt.

Ausbeute:	490 mg (1.03 mmol, 93 %); dunkelroter Feststoff		
Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeN}_2\text{Si}_2\text{Sn}$		
Molare Masse:	477.12 g/mol		
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 3.90, 3.78$ (2 m, $2 \times 4\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 0.24 (s, 18H, SiMe_3) ppm		
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 112.3$ (Cyclopentadienyl-CN), 68.9, 65.8 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 3.0 (SiMe_3) ppm		
$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 6.5$ ppm		
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 589$ ppm		
CHN:	gef.: C: 39.81 %	H: 6.35 %	N: 5.10 %
	ber.: C: 40.28 %	H: 5.49 %	N: 5.87 %

Alternative Darstellungsmethode: Es wurden 200 mg (0.46 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zinn(II)^[26] in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 164 mg (0.46 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L14**) in 3 mL Toluol *abs.* gegeben; der Ansatz wurde für

12 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt das Produkt zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust.

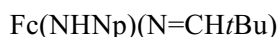
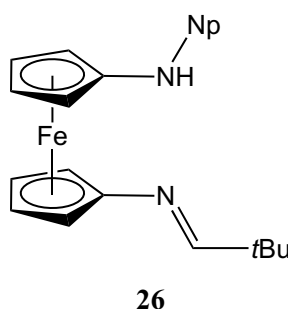
Ausbeute: 214 mg (0.45 mmol, 98 %); dunkelrotes Öl

Für die MÖBBAUER-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.4.2.2) wurden 110 mg (0.23 mmol) **1** verwendet. Das entspricht einer Beladung von ~ 4 mg Fe/cm² bzw. ~ 9 mg Sn/cm². Für die RÖNTGENKRYSTALLSTRUKTURANALYSE geeignete Einkristalle konnten durch Eindampfen einer Lösung des Produkts aus Diethylether *abs.* erhalten werden.

5.7 Blei

Beim Versuch, ein Ferrocen-basiertes N-heterocyclisches Plumbylen zu generieren, konnte im Falle des *N,N'*-Bis(neopentyl)-substituierten 1,1'-Diaminoferrocens das *N*-Neopentyl-*N'*-neopentyliden-substituierte 1,1'-Diaminoferrocen (**26**) erhalten werden, dessen Synthese im Folgenden beschrieben wird. Überdies wird die erfolgreiche Synthese der beiden σ -Donor-stabilisierten Plumbylene **29** und **30** beschrieben.

5.7.1 *N*-Neopentyl-*N'*-neopentyliden-1,1'-diaminoferrocen



135 mg (0.26 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II)^[26] wurden in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 91 mg (0.26 mmol) *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L20**) in 5 mL Toluol *abs.* gegeben. Die hellorangefarbene Lösung wurde nach 1 min dunkelrot. Nach 2 min entstand eine braune Suspension; diese wurde 66 h gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3 × 3 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 81 mg (0.23 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff

Summenformel: C₂₀H₃₀FeN₂

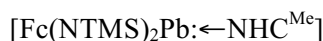
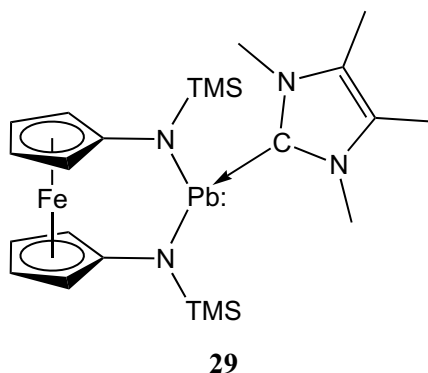
Molare Masse: 354.31 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 7.88$ (s, 1H, $\text{N}=\text{CHCMe}_3$), 4.46, 4.09, 3.87, 3.71 (4 m, $4 \times 2\text{H}$, Cyclopentadienyl-CH), 2.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, CH_2CMe_3), 2.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, NH), 1.08 (s, 9H, $\text{N}=\text{CHCMe}_3$), 0.89 (s, 9H, CH_2CMe_3) ppm
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 168.5$ ($\text{N}=\text{CHCMe}_3$), 113.1 (Cyclopentadienyl-CNHCH $_2$ CMe $_3$), 106.3 (Cyclopentadienyl-CN=CHCMe $_3$), 66.9, 64.7, 63.0 ($3 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 59.5 (CH_2CMe_3), 57.5 (Cyclopentadienyl-CH), 36.8 ($\text{N}=\text{CHCMe}_3$), 31.7 (CH_2CMe_3), 27.8 (CH_2CMe_3), 27.2 ($\text{N}=\text{CHCMe}_3$) ppm
HRMS/ESI (+):	$m/z = 354.1753$ [M] $^+$; ber. für [$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{FeN}_2$] $^+$ = 354.1753
CHN:	gef.: C: 67.96 % H: 8.69 % N: 7.91 % ber.: C: 67.80 % H: 8.53 % N: 7.91 %

Alternative Darstellungsmethode: 77 mg (0.28 mmol) PbCl_2 wurden in 3 mL THF *abs.* suspendiert. Hierzu wurde eine Lösung aus 100 mg (0.27 mmol) Lithium- N,N' -bis(neopentyl)-1,1'-diamidoferrrocen (**2**) in 5 mL THF *abs.* gegeben. Sofort änderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot und ein schwarzer Feststoff fiel aus. Nach einer Rührzeit von 30 min wurde das Solvens *in vacuo* entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan *abs.* extrahiert (3×3 mL) und über Celite® filtriert. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 92 mg (0.26 mmol, 96 %); orangefarbener Feststoff

5.7.2 Pb -(NHC^{Me})- N,N' -bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaplumbylena[3]ferrocenophan



67 mg (0.54 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me})^[184] und 181 mg (0.65 mmol) PbCl_2 wurden in 4 mL THF *abs.* suspendiert. Hierzu wurde eine Lösung aus 200 mg (0.54 mmol) Lithium- N,N' -bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrrocen (**L15**) in 6 mL THF *abs.* gegeben. Nun wurde für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, das Produkt mit Toluol *abs.* extrahiert (3×5 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 340 mg (0.53 mmol, 98 %); orangefarbener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{FeN}_4\text{Pb}$

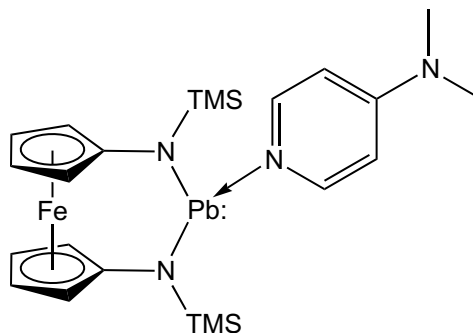
Molare Masse:	645.62 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 3.88$ (br. m, 8H, Cyclopentadienyl-CH), 3.39 (s, 6H, NMe), 1.34 (s, 6H, CMe), 0.39 (s, 18H, SiMe ₃) ppm
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 213.8$ (NCN), 125.0 (CMe), 116.5 (Cyclopentadienyl-CN), 66.6, 63.3 (2 \times Cyclopentadienyl-CH), 34.2 (NMe), 8.2 (CMe), 3.6 (SiMe ₃) ppm

Alternative Darstellungsmethode: Zu einer Lösung aus 258 mg (0.49 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)-amino]blei(II)^[26] in 5 mL THF *abs.* wurden 61 mg (0.49 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me})^[184] gegeben. Hierzu wurde eine Lösung aus 175 mg (0.49 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrocen (**L14**) in 5 mL THF *abs.* gegeben. Nun wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, das Produkt mit Toluol *abs.* extrahiert (3 \times 4 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 288 mg (0.44 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus Toluol *abs.* erhalten werden.

5.7.3 *Pb*-(DMAP)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaplumbylena[3]ferrocenophan



30

[Fc(NTMS)₂Pb:←DMAP]

66 mg (0.54 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 150 mg (0.54 mmol) PbCl₂ wurden in 4 mL THF *abs.* suspendiert. Hierzu wurde eine Lösung aus 200 mg (0.54 mmol) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,1'-diamidoferrocen (**L15**) in 5 mL THF *abs.* gegeben. Nun wurde für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, das Produkt mit Toluol *abs.* extrahiert (3 \times 5 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute:	315 mg (0.49 mmol, 90 %); orangefarbener Feststoff
Summenformel:	C ₂₄ H ₃₆ FeN ₄ Pb
Molare Masse:	643.60 g/mol
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 8.46$ (br. m, 2H, <i>o,o'</i> -Pyridin-CH), 6.08 (br. m, 2H, <i>m,m'</i> -Pyridin-CH), 3.89, 3.84 (2 m, 2 \times 4H, Cyclopentadienyl-CH), 2.19 (s, 6H, NMe ₂), 0.38 (s, 18H, SiMe ₃) ppm

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 154.4$ (*p*-Pyridin-CN), 149.7 (*o,o'*-Pyridin-CH), 116.7 (Cyclopentadienyl-CN), 107.0 (*m,m'*-Pyridin-CH), 69.3, 63.9 ($2 \times$ Cyclopentadienyl-CH), 38.4 (NMe_2), 2.7 (SiMe_3) ppm

Alternative Darstellungsmethode: Zu einer Lösung aus 232 mg (0.44 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]blei(II)^[26] in 5 mL THF *abs.* wurden 54 mg (0.44 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) gegeben. Hierzu wurde eine Lösung aus 157 mg (0.44 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-diaminoferrrocen (**L14**) in 4 mL THF *abs.* gegeben. Nun wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, das Produkt mit Toluol *abs.* extrahiert (3×3 mL) und über Celite® filtriert. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt in der *Glovebox* gelagert.

Ausbeute: 238 mg (0.37 mmol, 85 %); orangefarbener Feststoff

Für die RÖNTGENkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produkts aus Benzol-*d*₆ *abs.* erhalten werden.

6 Verzeichnisse

6.1 Abkürzungsverzeichnis

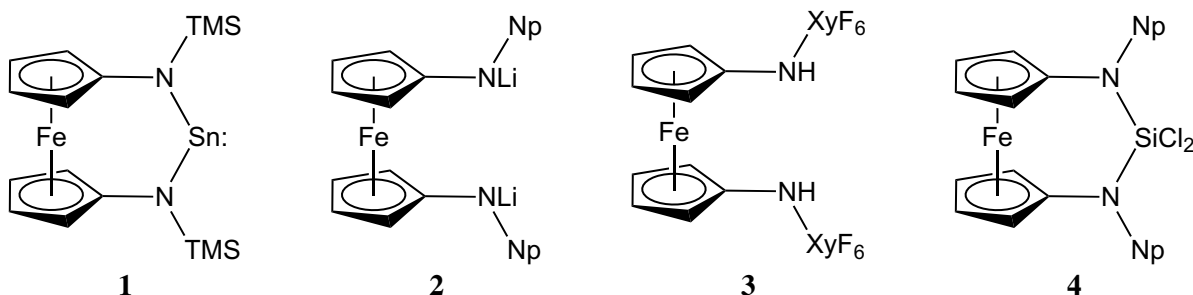
¹ Ad	1-Adamantyl	ESI	Elektrospray Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
¹ Nap	1-Naphthyl	Et	Ethyl
¹ PhEt	1-Phenylethyl	Fc	1,1'-Ferrocendiyl
^{2,6} ClPh	2,6-Dichlorphenyl	Fo	Formyl
² Ad	2-Adamantyl	gef.	gefunden
^{3,5} Xy	3,5-Dimethylxylyl	h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
abs.	absoluiert	HMDS	Hexamethyldisilazan
Ac	Acetyl	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
ber.	berechnet	HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl	<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
Bzl	Benzyl	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>c</i>	Stoffmengenkonzentration [M]	IS	Isomerieverschiebung (<i>isomer shift</i>) [mm/s]
CHN	Elementaranalyse	<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand	Kat.	Katalysator
Cp*	Decamethylcyclopentadienyl-Ligand	KH <i>sup.</i>	superaktives Kaliumhydrid ^[166]
Cy	Cyclohexyl	KZ	Koordinationszahl
DAMPY	<i>N,N'</i> -[Pyridin-2,6-diylbis(methylen)]bis(2,6-diisopropylanilin)	LA	LEWIS-Säure
dba	Dibenzalaceton	LB	LEWIS-Base
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	LDA	Lithiumdiisopropylamid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	λ	Wellenlänge
DME	Dimethoxyethan	<i>m</i>	<i>meta</i> -Position
DMF	Dimethylformamid	M	mol/L
DMPHS	Dimethylphenylsilyl	M	Molekülmasse
DMSO	Dimethylsulfoxid	<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)-ferrocen	Me	Methyl
δ	chemische Verschiebung [ppm]		
EN	Elektronegativität		

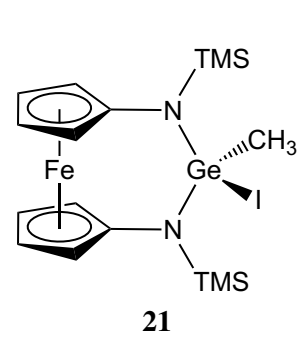
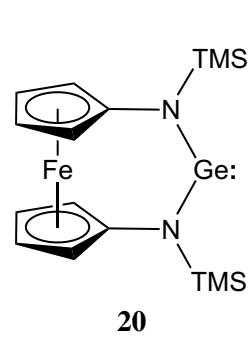
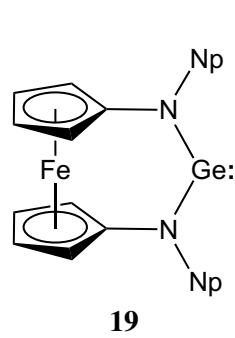
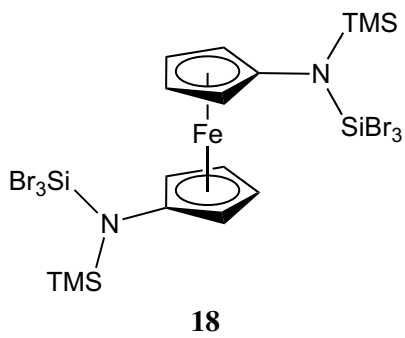
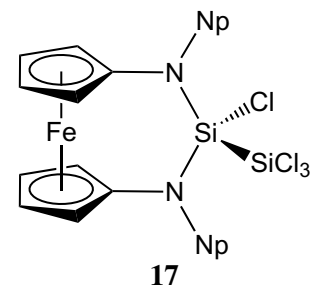
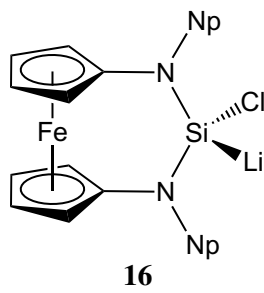
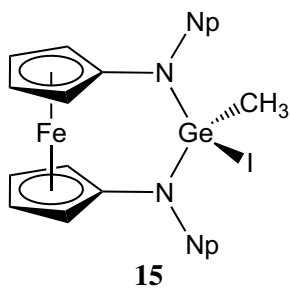
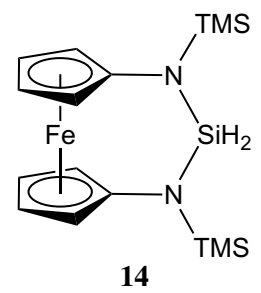
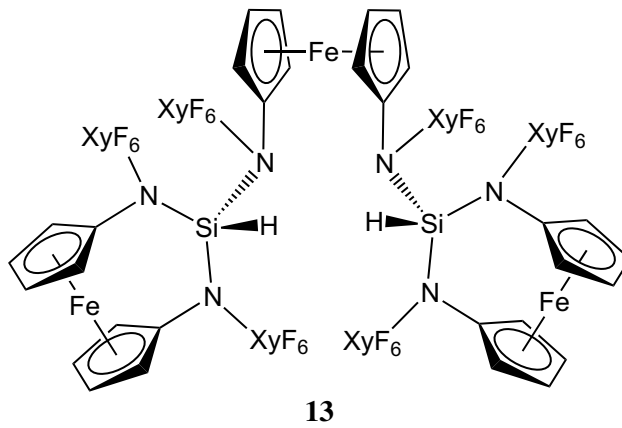
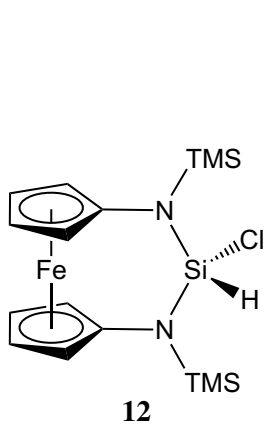
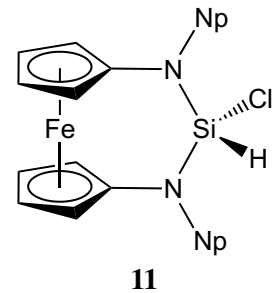
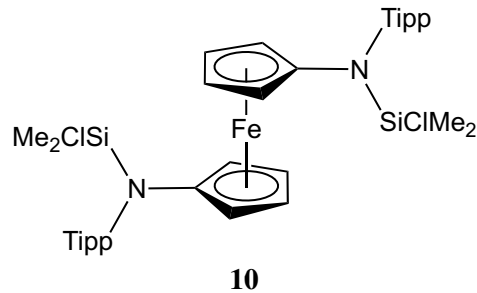
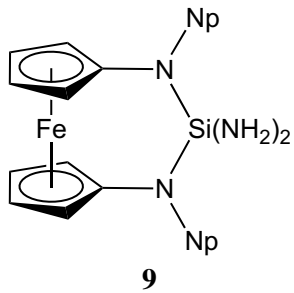
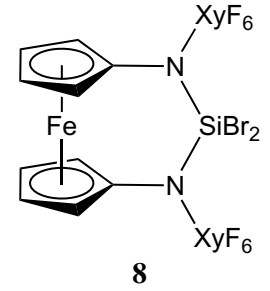
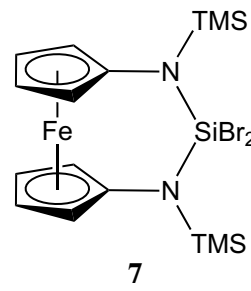
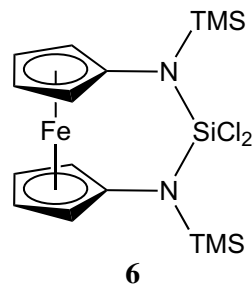
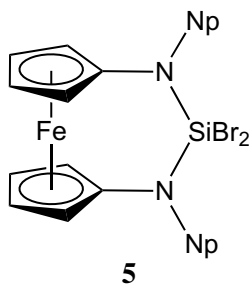
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)	NMR	kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
MS	Massenspektrometrie	Np	Neopentyl
<i>m</i> Tol	<i>meta</i> -Tolyl (3-Methylphenyl)	Nph	Naphthalinid-Anion
ν	Frequenz [nm^{-1}]	<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position
Nacnac	β -Diketiminiato-Ligand	<i>p</i>	<i>para</i> -Position
NacNac	(4-Iminopent-2-en-2-yl)amid	Ph	Phenyl
nacnac	Penta-1,3-dien-2,4-diyldiamid	ppm	Teile von einer Million (<i>parts per million</i>)
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	QS	elektrische Quadrupolaufspaltung (<i>quadrupole splitting</i>) [mm/s]
NHC	N-heterocyclisches Carben	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
NHC ^B	1,3-Bis(neopentyl)benzimidazol-2-yliden	<i>t</i> BuDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
NHC ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden	<i>tec.</i>	technisch
NHC ^{Ph}	1,3-Diphenylbenzimidazol-2-yliden	THF	Tetrahydrofuran
NHGe	N-heterocyclisches Germylen	Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl
NHPb	N-heterocyclisches Plumbylen	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
NHSi	N-heterocyclisches Silylen	TMS	Trimethylsilyl
NHSn	N-heterocyclisches Stannylen	vgl.	vergleiche
NHT	N-heterocyclisches Tetrylen	XyF ₆	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl

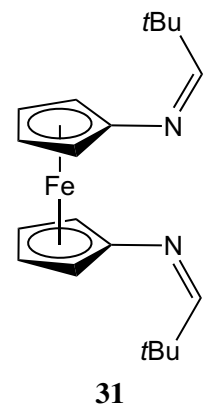
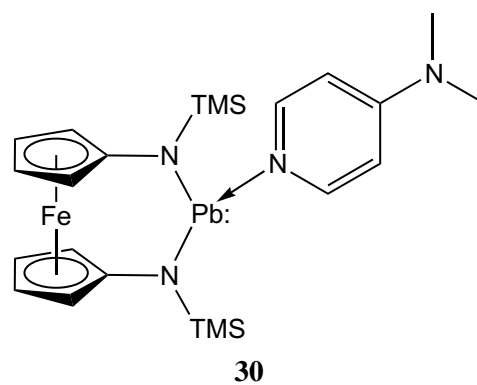
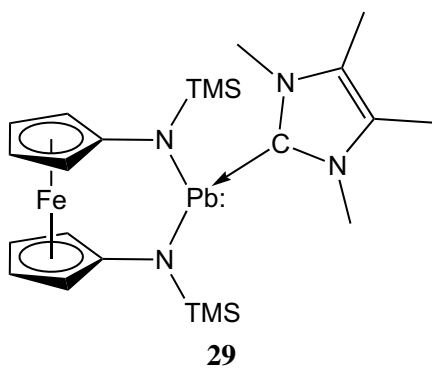
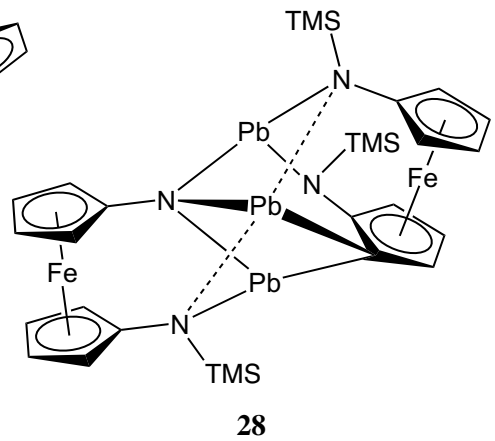
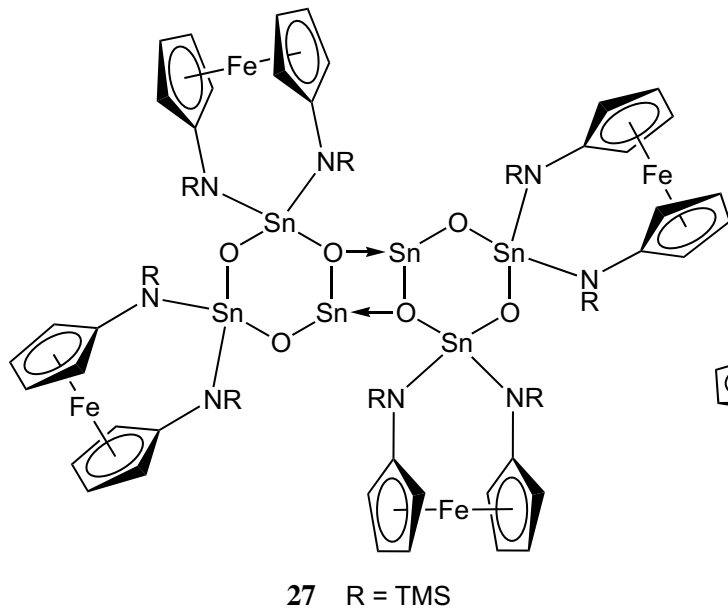
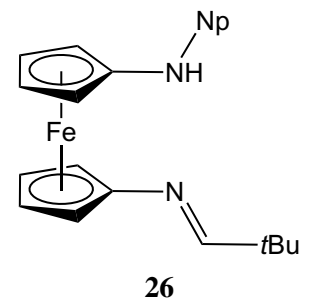
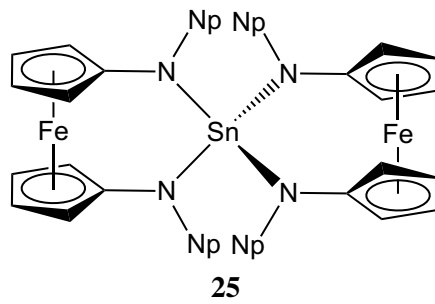
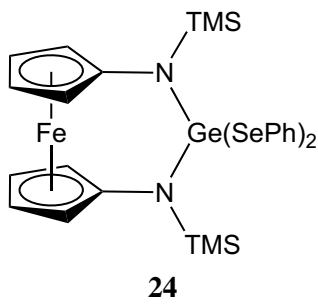
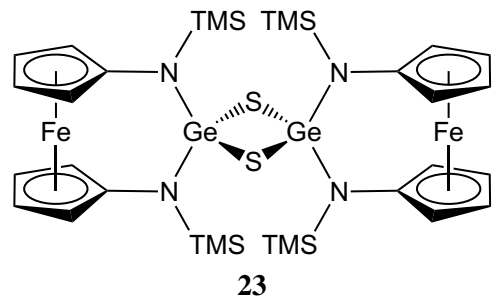
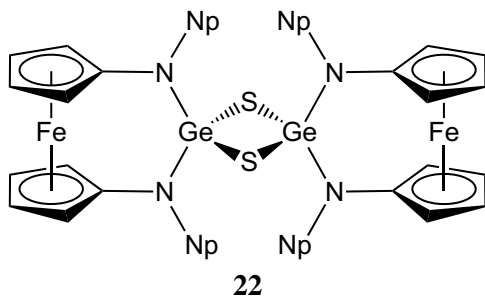
6.2 Verbindungsverzeichnis

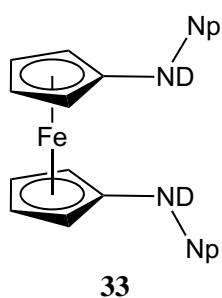
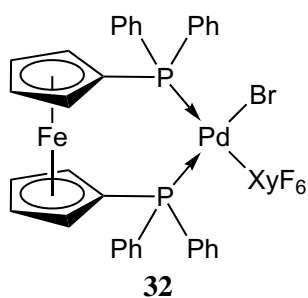
In diesem Verzeichnis werden alle nummerierten Verbindungen dieser Arbeit aufgelistet. Es wird unterschieden zwischen Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden („Neue Verbindungen“), die vermutlich kurzfristig existiert haben („Transiente Verbindungen“) und die bekannt sind („Literaturbekannte Verbindungen“).

6.2.1 Neue Verbindungen

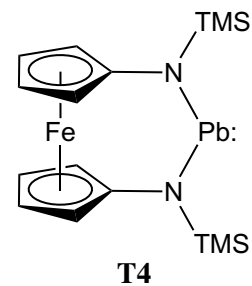
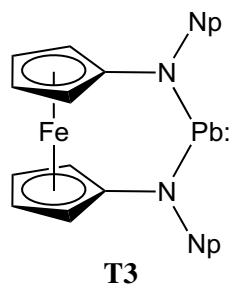
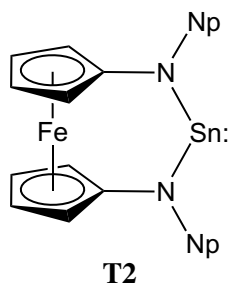
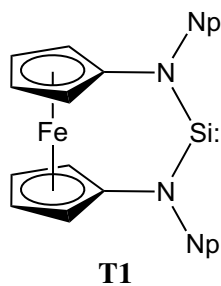




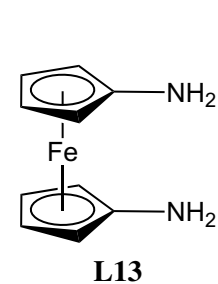
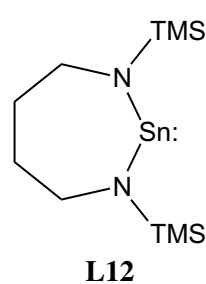
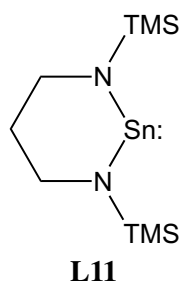
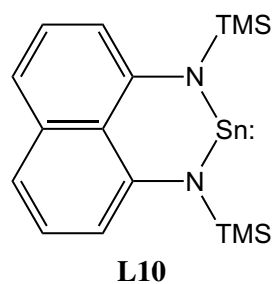
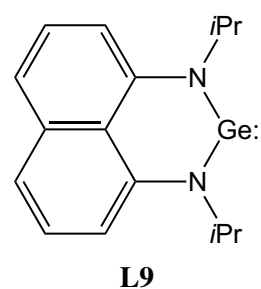
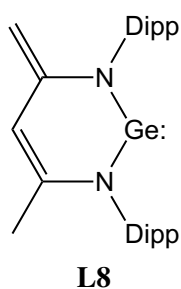
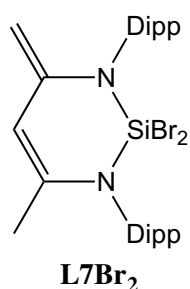
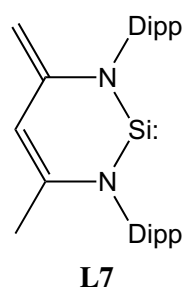
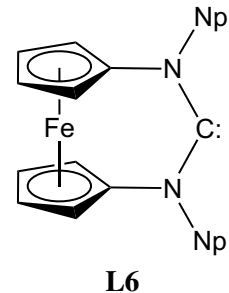
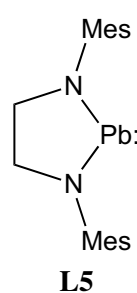
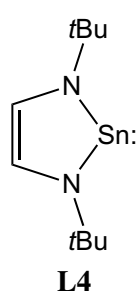
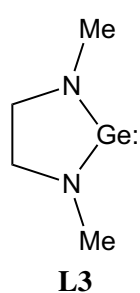
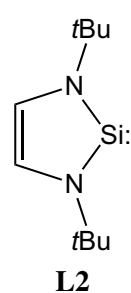
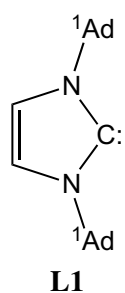


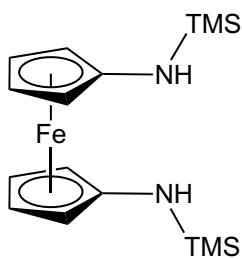


6.2.2 Transiente Verbindungen

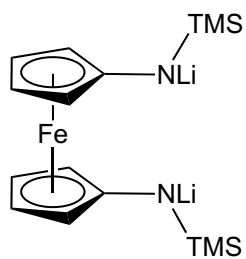


6.2.3 Literaturbekannte Verbindungen

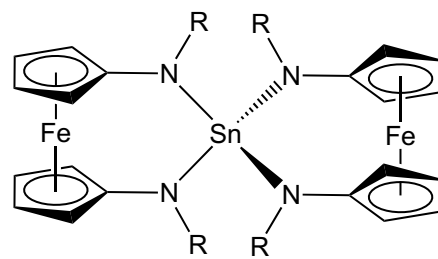




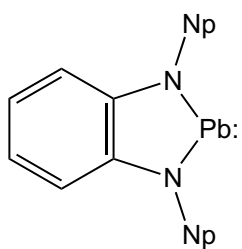
L14



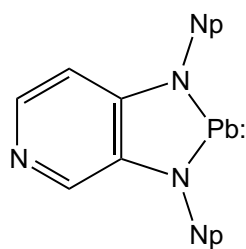
L15



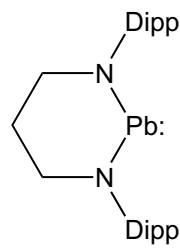
L16 R = TMS



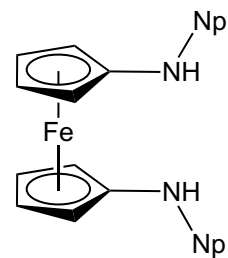
L17



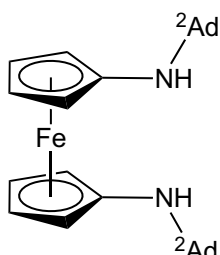
L18



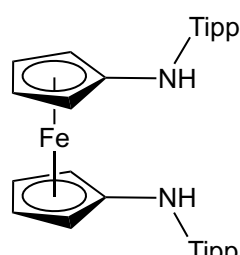
L19



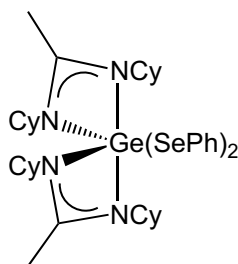
L20



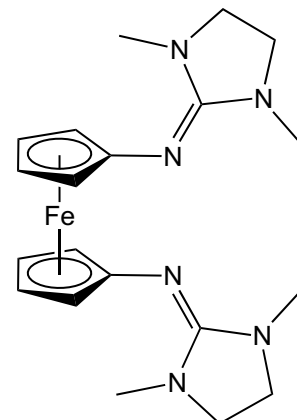
L21



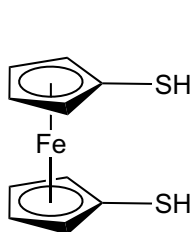
L22



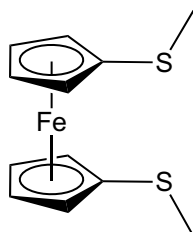
L23



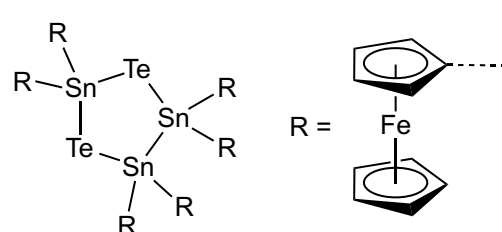
L24



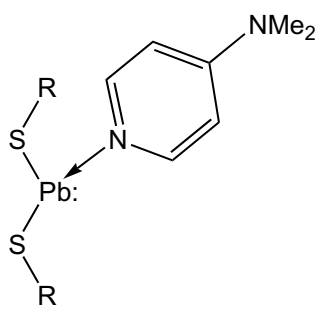
L25



L26

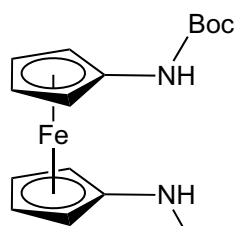


L27

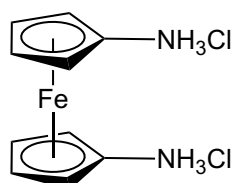


R = 2,6-Dimethylphenyl

L28



L29



L30

7 Literatur

- [1] A. Yakushev, J. M. Gates, A. Türlér, M. Schädel, C. E. Düllmann, D. Ackermann, L.-L. Andersson, M. Block, W. Brüchle, J. Dvorak, K. Eberhardt, H. G. Essel, J. Even, U. Forsberg, A. Gorshkov, R. Graeger, K. E. Gregorich, W. Hartmann, R.-D. Herzberg, F. P. Heßberger, D. Hild, A. Hübner, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J. V. Kratz, J. Krier, N. Kurz, B. Lommel, L. J. Niewisch, H. Nitsche, J. P. Omtvedt, E. Parr, Z. Qin, D. Rudolph, J. Runke, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, P. Thörle-Pospiech, J. Uusitalo, M. Wegrzecki, N. Wiehl, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1624.
- [2] N. Wiberg, *Holleman Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] *Riedel – Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., H.-J. Meyer (Hrsg.), Walter De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [4] a) A. J. Arduengo III., R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6; b) A. J. Arduengo III., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- [5] A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [6] M. Denk, J. R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [7] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2020.
- [8] a) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966; b) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888.
- [9] J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, F. E. Hahn, D. Heitmann, R. Fröhlich, S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2008**, 6055.
- [10] a) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1375; b) M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 287; c) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 263.
- [11] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485; b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; d) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; e) V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691; f) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; g) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; h) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; i) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; j) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; k) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, F. Glorius (Hrsg.), Springer, Berlin, **2007**; l) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, S. P. Nolan (Hrsg.), Wiley, Weinheim, **2006**; m) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534; n) V. César, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619; o) K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671; p) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6020; q) R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896; r) M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951; s) E. Peris, R. H. Crabtree, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 33; t) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; u) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; v) D. Enders, H. Gielen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 70; w) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

- [12] a) U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607; b) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98.
- [13] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697.
- [14] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389.
- [15] a) T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Prochnow, J. E. Bandow, T. Schneider, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2341; b) T. Schulz, *Die Carbonylierung acyclischer Diaminocarbene*, Dissertation, Universität Kassel, Kassel, **2014**; c) T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6834; d) A. R. Petrov, A. Derheim, J. Oetzel, M. Leibold, C. Bruhn, S. Scheerer, S. Oßwald, R. F. Winter, U. Siemeling, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6657.
- [16] a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171; b) U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1109.
- [17] a) M. E. Alberto, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7835; b) A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600.
- [18] a) D. Gudat, in *Riedel – Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., H.-J. Meyer (Hrsg.), Walter De Gruyter, Berlin, **2012**, 80; b) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**, 135; c) N. Wiberg, *Holleman Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2007**, 861.
- [19] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 128.
- [20] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683; c) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [21] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250.
- [22] H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5540.
- [23] a) A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962; b) M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2623; c) P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8622; d) P. P. Gaspar, M. Xiao, D. H. Pae, D. J. Berger, T. Haile, T. Chen, D. Lei, W. R. Winchester, P. Jiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 68; e) R. S. Grev, H. F. Schaefer, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5638.
- [24] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165.
- [25] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- [26] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [27] Z. Benedek, T. Szilvási, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 5077.
- [28] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [29] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.

- [30] a) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267; b) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11; c) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [31] J. B. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5.
- [32] A. Geuther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1862**, *123*, 121.
- [33] J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2438.
- [34] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [35] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [36] a) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; d) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760; e) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824; f) Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740.
- [37] a) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299; b) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267; c) C. D. Varnado, Jr., E. L. Rosen, M. S. Collins, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13251.
- [38] S. Rittinghaus, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3508.
- [39] U. Siemeling, *labor&more* **2012**, *4*, 20.
- [40] a) C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3557; b) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288; c) T. Schulz, M. Leibold, C. Färber, M. Maurer, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9123; d) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568; e) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- [41] a) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704; b) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165.
- [42] S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659.
- [43] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [44] P. P. Gaspar, R. West, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappaport, Y. Apeloig (Hrsg.), Wiley, Chichester, **2003**, 2463.
- [45] V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [46] a) R. K. Asundi, M. Karim, R. Samuel, *Proc. Phys. Soc.* **1938**, *50*, 581; b) R. Schwarz, G. Pietsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 249.
- [47] a) O. M. Nefedow, M. N. Manakow, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1039; b) O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1021.
- [48] a) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 485; b) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 469.
- [49] a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; b) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.

- [50] a) P. Jutzi, A. Möhrke, A. Müller, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1527; b) P. Jutzi, A. Möhrke, A. Müller, H. Bögge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1518; c) P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 769; d) P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 762; e) P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 305.
- [51] a) H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297; b) H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295.
- [52] a) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4642; b) M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4530; c) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4347; d) M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241; e) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052; f) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948; g) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123; h) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049; i) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126; j) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020.
- [53] F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821.
- [54] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 4588.
- [55] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785.
- [56] L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444.
- [57] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.
- [58] a) W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802; b) A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics* **2009**, *28*, 378.
- [59] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
- [60] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- [61] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.
- [62] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- [63] a) M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 9763; b) M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589.
- [64] Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063.
- [65] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628.
- [66] a) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237; b) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159.
- [67] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1323.
- [68] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Dalton Trans.* **2009**, 421.

- [69] P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, H.-G. Stammer, *Chem. Commun.* **2006**, 3519.
- [70] a) P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2634; b) P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2596.
- [71] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
- [72] G.-H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8114.
- [73] a) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687.
- [74] Viele Autoren nutzen IPr als Abkürzung für das NHC 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden.
- [75] B. D. Reken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504.
- [76] a) A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500; b) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 596; c) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 568.
- [77] a) W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6271; b) W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167.
- [78] a) S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8688; b) S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8536.
- [79] a) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124; b) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092.
- [80] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III., P. von Ragué Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- [81] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1383.
- [82] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374.
- [83] a) W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15890; b) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751; c) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691.
- [84] Y. M. Lim, H. M. Cho, M. E. Lee, K. K. Baeck, *Organometallics* **2006**, *25*, 4960.
- [85] a) M. E. Lee, H. M. Cho, Y. M. Lim, J. K. Choi, C. H. Park, S. E. Jeong, U. Lee, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 377; b) H. M. Cho, K. Bok, S. H. Park, Y. M. Lim, M. E. Lee, M.-G. Choi, K. M. Lee, *Organometallics* **2012**, *31*, 5227.
- [86] a) K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 886; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 818.

- [87] G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2784.
- [88] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg, *Chem. Commun.* **2000**, 1427.
- [89] a) P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, J. Y. Corey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 329; b) K. Tamao, K. Nagata, M. Asahara, A. Kawachi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11592.
- [90] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191.
- [91] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526.
- [92] H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 57.
- [93] S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12311.
- [94] a) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287; b) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147.
- [95] a) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016; b) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457.
- [96] a) K. M. Redies, T. Fallon, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3235; b) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748; c) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714.
- [97] a) N. Takeda, N. Tokitoh, *Synlett* **2007**, *16*, 2483; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211.
- [98] a) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1529; b) C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199; c) C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002.
- [99] a) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 8608; b) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 6141; c) A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006; d) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2010**, *29*, 987; e) W. H. Atwell, *Organometallics* **2009**, *28*, 3573; f) M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4475; g) N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 57.
- [100] a) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12096; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13574; c) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 411; d) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 399; e) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703; f) E. Neumann, A. Pfaltz, *Organometallics* **2005**, *24*, 2008; g) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11593; h) C. E. Zybilla, C. Liu, *Synlett* **1995**, 687; i) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2242; j) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2214; k) B. Blom, M. Pohl, G. Tan, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 5272; l) I. A. Cade, A. F. Hill, A. Kämpfe, J. Wagler, *Organometallics* **2010**, *29*, 4012.
- [101] B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 209.

- [102] W. Marco Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755.
- [103] a) N. Nakata, R. Rodriguez, T. Troadec, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11040; b) N. Nakata, R. Rodriguez, T. Troadec, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10840; c) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891; d) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785; e) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3174; f) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3118; g) T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3457; h) M. Takahashi, M. Kira, K. Sakamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1536.
- [104] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [105] a) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudié, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11716; b) D. Matioszek, N. Katir, N. Saffon, A. Castel, *Organometallics* **2010**, *29*, 3039; c) A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190; d) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806; e) J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8739; f) J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611; g) M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. K. Lermontova, D. Sorokin, T. Linder, J. Sundermeyer, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3712.
- [106] a) A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468; b) A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450.
- [107] J. Hlina, H. Arp, M. Walewska, U. Flörke, K. Zangger, C. Marschner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2014**, *33*, 7069.
- [108] P. Steiniger, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15461.
- [109] a) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; b) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [110] A. C. Tomasik, N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2122.
- [111] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245.
- [112] J. Heinicke, A. Oprea, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 439.
- [113] A. V. Zabula, A. Y. Rogachev, R. West, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16652.
- [114] J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 145.
- [115] O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2215.
- [116] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3714.
- [117] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4455; b) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349; c) W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 6490.

- [118] P. Bazinet, G. P. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11162.
- [119] a) H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6842; b) H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6738.
- [120] a) P. W. Schenk, F. Huber, M. Schmeisser, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., G. Brauer (Hrsg.), Enke, Stuttgart, **1975**, 722; b) W. Hermann, M. Denk, *Verfahren zur Herstellung von Germaniumdihalogenid-Ether-Addukten*, Patent EP 0 568 074 B1, **1993**.
- [121] a) 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; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [122] P. Jutzi, B. Hielscher, *Organometallics* **1986**, *5*, 1201.
- [123] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 924.
- [124] S. Krupski, R. Pöttgen, I. Schellenberg, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 173.
- [125] R. D. Sweeder, K. A. Miller, F. A. Edwards, J. Wang, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **2003**, *22*, 5054.
- [126] a) Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272; b) A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798.
- [127] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89.
- [128] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897.
- [129] a) F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221; b) L. Ferro, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1544; c) O. Köhl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2836; d) D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15617.
- [130] M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1264.
- [131] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3094.
- [132] A. E. Wetherby Jr., C. R. Samanamu, A. C. Schrick, A. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 89.
- [133] X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6912.
- [134] a) B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2331; b) B. Wrackmeyer, W. Milius, H. E. Maisel, H. Vollrath, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1169.
- [135] a) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; b) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1.
- [136] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367.
- [137] H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3672.

- [138] K. Horchler, C. Stader, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, L39.
- [139] T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162.
- [140] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922.
- [141] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, A. V. Zabula, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7662.
- [142] a) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1185; b) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1113.
- [143] J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettingner, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 5729.
- [144] A. G. Avent, C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2090.
- [145] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7160.
- [146] C. Y. Hsu, L. W. Chan, G. H. Lee, S. M. Peng, C. W. Chiu, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15095.
- [147] C. Stader, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 707.
- [148] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch.* **1956**, *11b*, 423.
- [149] P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6885.
- [150] a) K. Jacob, N. Seidel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 574; b) M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
- [151] B. Wrackmeyer, B. Stader, K. Horchler, *J. Magn. Reson.* **1989**, *83*, 601.
- [152] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978.
- [153] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [154] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, R. Yauchibara, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 144.
- [155] J. D. Erickson, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1940.
- [156] M. Veith, A. Rammo, S. Faber, B. Schillo, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 401.
- [157] F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1039.
- [158] a) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10410; b) D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118.
- [159] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237.
- [160] a) W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 823; b) P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865.
- [161] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946.

- [162] a) J. A. Lee, B. N. Williams, K. R. Ogilby, K. L. Miller, P. L. Diaconescu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 4090; b) U. Siemeling, T. C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1334; c) A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 216.
- [163] A. Shafir, D. Fiedler, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2003**, 2598.
- [164] a) S. Duhović, P. L. Diaconescu, *Polyhedron* **2013**, 52, 377; b) M. J. Monreal, C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7226; c) A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2001**, 20, 1365.
- [165] F. Meyer-Wegner, A. Nadj, M. Bolte, N. Auner, M. Wagner, M. C. Holthausen, H. W. Lerner, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4715.
- [166] a) P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. D. Verkrujisse, P. von Ragué Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 458; b) P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. D. Verkrujisse, P. von Ragué Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 465.
- [167] I. S. Weitz, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 117.
- [168] Unter inerten Bedingungen wurde Lithium bzw. Kalium und Naphthalin (1:1.1) in absolutem THF so lange gerührt, bis das Alkalimetall aufgelöst war. Die stark farbigen Lösungen wurden wie erhalten verwendet.
- [169] B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378.
- [170] D. V. Sadasivam, K. A. Choquette, R. A. Flowers II., *J. Vis. Exp.* **2013**, 72, e4323.
- [171] M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9085.
- [172] Hexacarbonylmolybdän(0) wurde in absolutem THF gelöst und anschließend unter Rühren mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die farblose Lösung wurde gelb. Nach 30-minütigem Rühren wurde die Lösung wie erhalten verwendet.
- [173] Collmans Reagenz wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Dr. R. Pietschnig (Chemische Hybridmaterialien, Universität Kassel) zur Verfügung gestellt.
- [174] a) K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2954; b) K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 34, 2645.
- [175] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088.
- [176] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- [177] A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5659.
- [178] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, 28, 1590.
- [179] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [180] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 938.
- [181] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, 16, 1514.

- [182] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
- [183] D. E. Nixon, G. S. Parry, *Br. J. Appl. Phys.* **1968**, *1*, 291.
- [184] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *6*, 561.
- [185] N. L. Pickett, O. Just, D. G. VanDerveer, W. S. Rees Jr., *Acta Cryst.* **2000**, *56c*, 412.
- [186] H. Weiss, H. Oehme, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 186.
- [187] R. A. Jackson, C. J. Rhodes, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 45.
- [188] Y. Apeloig, M. Karni, R. West, K. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9719.
- [189] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 203.
- [190] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 621.
- [191] S. K. Liew, S. M. I. Al-Rafia, J. T. Goettel, P. A. Lummis, S. M. McDonald, L. J. Miedema, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5471.
- [192] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9709.
- [193] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1663.
- [194] H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics* **1989**, *8*, 363.
- [195] J. Oetzel, *Carbonylierung eines N-heterocyclischen Carbens mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat*, Examensarbeit, Universität Kassel, Kassel, **2011**.
- [196] a) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 147; b) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 158.
- [197] J. Flock, A. Suljanovic, A. Torvisco, W. Schoefberger, B. Gerke, R. Pöttgen, R. C. Fischer, M. Flock, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15504.
- [198] a) V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745; b) I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hitchcock, C. W. Rees, D. J. Williams, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012.
- [199] a) P. Gülich, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, *4*, 133; b) P. Gülich, *Chem. Unserer Zeit* **1971**, *5*, 131.
- [200] a) *The Rudolf Mössbauer Story*, M. Kalvius, P. Kienle (Hrsg.), Springer, Heidelberg, **2012**; b) *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long (Hrsg.), Springer US, New York, **1984**; c) *Mössbauer Isomer Shifts*, G. K. Shenoy, F. E. Wagner (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam, **1978**; d) D. Barb, *Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie*, W. Meisel (Hrsg.), Akademie-Verlag, Berlin, **1980**.
- [201] a) R. L. Mößbauer, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14a*, 211; b) R. L. Mößbauer, *Z. Physik* **1958**, *151*, 124; c) R. L. Mößbauer, *Naturwissenschaften* **1958**, *45*, 538.
- [202] P. E. Lippens, *Phys. Rev.* **1999**, *60b*, 4576.

- [203] a) T. Birchall, G. Dénès, K. Ruebenbauer, J. Pannetier, *Hyperfine Interact.* **1986**, *29*, 1327; b) V. I. Goldanskii, S. V. Karyagin, *Phys. Status Solidi* **1975**, *68b*, 693.
- [204] a) I. Nowik, H. A. Spinney, D. S. Richeson, R. H. Herber, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5680; b) S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252.
- [205] a) Z. You, J. Bergunde, B. Gerke, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12512; b) J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3513; c) M. Sato, M. Sekino, M. Katada, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 327; d) L. R. R. Klapp, C. Bruhn, M. Leibold, U. Siemeling, *Organometallics* **2013**, *32*, 5862.
- [206] R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, M. Sorai, R. J. Wittebort, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5211.
- [207] S. Iijima, I. Motoyama, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3180.
- [208] R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1646.
- [209] B. Gerke, *Pers. Mitteilung* **2015**.
- [210] A. Houlton, J. R. Miller, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2181.
- [211] a) B. Mairyčhová, P. Štěpnička, A. Růžička, L. Dostál, R. Jambor, *Organometallics* **2014**, *33*, 3021; b) T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872; c) T. J. Boyle, T. Q. Doan, L. A. Steele, C. Apblett, S. M. Hoppe, K. Hawthorne, R. M. Kalinich, W. M. Sigmund, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9349; d) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361; e) Z. Padělková, M. S. Nechaev, Z. Černošek, J. Brus, A. Růžička, *Organometallics* **2008**, *27*, 5303.
- [212] J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělková, Z. Černošek, I. Císařová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3105.
- [213] a) G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4787; b) G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4699.
- [214] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [215] a) F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10172; b) R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1298.
- [216] G. G. Briand, A. D. Smith, G. Schatte, A. J. Rossini, R. W. Schurko, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8625.
- [217] A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354.
- [218] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- [219] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119.
- [220] A. El-Hellani, J. Monot, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 506.
- [221] *Inorganic Experiments*, 3. Aufl., J. D. Wollins (Hrsg.), Wiley, Weinheim, **2010**.
- [222] T.-C. Auch, *Versuche zur Synthese ferrocendiyilverbrückter Di(amido)-Chelatkomplexe von Gruppe-4-Metallen*, Dissertation, Universität Kassel, Kassel, **2006**.

- [223] a) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144; b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1264; c) J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268.
- [224] Der besseren Übersicht halber ist die Formel des Katalysators [Pd(dppf)] in der Abbildung als [(dppf)Pd] geschrieben.
- [225] C. Thie, *Ferrocen-basierte N-heterocyclische Carben–Gold(I)-Komplexe*, Diplomarbeit, Universität Kassel, Kassel, **2014**.
- [226] a) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50; b) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [227] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [228] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512; b) S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [229] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacobozzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 609.
- [230] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64a*, 112.
- [231] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [232] R. A. Brand, *Normos Mößbauer fitting Program*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2007**.
- [233] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1703.
- [234] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
- [235] *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., G. Brauer (Hrsg.), Enke, Stuttgart, **1975**.

8 Anhang

8.1 RÖNTGENkristallstrukturanalysen

Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse der RÖNTGENkristallstrukturanalysen (Messparameter und Atomkoordinaten) dieser Arbeit zu finden. Weitere Informationen, wie die Tabellen der Bindungslängen und -winkel, sind bei Dr. C. BRUHN (Metallorganische Chemie, Universität Kassel) zu erhalten. Die Strukturen sind nach den Kapiteln des Ergebnisteils sortiert (siehe Kapitel 3).

8.1.1 Silicium

8.1.1.1 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 4

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i1010a P21/c R = 0.07**

<i>Crystal Data</i>				
Formula	C20	H30	Cl2	Fe N2 Si
Formula Weight	453.30			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	P21/c (No. 14)			
a, b, c [Angstrom]	11.7893(6), 18.6622(12), 20.515(1)			
alpha, beta, gamma [deg]	90, 106.462(4), 90			
V [Ang ³]	4328.6(4)			
Z	8			
D(calc) [g/cm ³]	1.391			
Mu(MoKa) [/mm]	1.006			
F(000)	1904			
Crystal Size [mm]	0.06 x 0.13 x 0.30			
<i>Data Collection</i>				
Temperature (K)	153			
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073			
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 25.0			
Dataset	-12:14; -22:22; -24:24			
Tot., Uniq. Data, R(int)	19558, 7609, 0.091			
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3895			
<i>Refinement</i>				
Nref, Npar	7609, 479			
R, wR2, S	0.0653, 0.2010, 0.93			
$w = \sqrt{(F_0^2) + (0.1097P)^2}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$				
Max. and Av. Shift/Error	0.03, 0.00			
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.00, 1.61			

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i1010a P21/c R = 0.07**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	-0.00272(8)	0.07889(6)	0.25628(4)	0.0301(3)
Cl1	0.28603(16)	-0.05221(10)	0.25770(9)	0.0470(6)
Cl2	0.13020(17)	-0.19761(8)	0.24916(8)	0.0447(5)
Si1	0.11660(16)	-0.08743(9)	0.25270(8)	0.0318(5)
N1	0.0225(5)	-0.0585(3)	0.1775(3)	0.0382(18)
N2	0.0819(5)	-0.0651(3)	0.3253(2)	0.0294(16)
C1	-0.0138(6)	0.0151(3)	0.1750(3)	0.0324(19)

C2	0.0604(7)	0.0767(4)	0.1731(3)	0.039(2)
C3	-0.0095(7)	0.1401(4)	0.1709(4)	0.046(3)
C4	-0.1251(7)	0.1182(4)	0.1719(4)	0.042(2)
C5	-0.1282(6)	0.0418(4)	0.1741(3)	0.037(2)
C6	0.0599(6)	0.0091(3)	0.3347(3)	0.0295(19)
C7	0.1427(6)	0.0675(4)	0.3395(3)	0.0353(19)
C8	0.0807(7)	0.1322(4)	0.3453(3)	0.043(2)
C9	-0.0365(7)	0.1158(4)	0.3436(3)	0.040(3)
C10	-0.0512(6)	0.0395(4)	0.3373(3)	0.036(2)
C11	0.0543(8)	-0.0798(4)	0.1132(4)	0.059(3)
C12	-0.0481(7)	-0.1182(3)	0.0614(3)	0.0381(19)
C13	-0.0031(14)	-0.1367(7)	0.0030(6)	0.103(5)
C14	-0.0987(17)	-0.1841(7)	0.0737(16)	0.244(14)
C15	-0.1400(13)	-0.0611(6)	0.0292(5)	0.116(5)
C16	0.0480(6)	-0.1163(4)	0.3717(3)	0.0337(17)
C17	0.1387(6)	-0.1239(3)	0.4435(3)	0.0311(17)
C18	0.2647(6)	-0.1343(4)	0.4375(4)	0.046(3)
C19	0.1020(7)	-0.1886(4)	0.4766(4)	0.043(2)
C20	0.1354(7)	-0.0567(4)	0.4868(4)	0.043(3)
Fe2	0.49835(7)	-0.32794(6)	0.24818(4)	0.0308(3)
Cl3	0.62074(17)	-0.04890(8)	0.24907(8)	0.0435(5)
Cl4	0.77760(16)	-0.19315(11)	0.24986(9)	0.0482(6)
Si2	0.60960(16)	-0.15938(9)	0.24898(8)	0.0306(5)
N3	0.5114(5)	-0.1857(3)	0.1743(3)	0.0380(19)
N4	0.5807(5)	-0.1860(3)	0.3216(2)	0.0307(14)
C21	0.4806(7)	-0.2605(4)	0.1678(3)	0.0348(19)
C22	0.5570(7)	-0.3191(4)	0.1625(3)	0.041(2)
C23	0.4932(7)	-0.3842(4)	0.1612(4)	0.045(3)
C24	0.3762(7)	-0.3666(4)	0.1628(4)	0.046(3)
C25	0.3681(7)	-0.2905(4)	0.1665(3)	0.039(2)
C26	0.5603(6)	-0.2610(3)	0.3284(3)	0.0304(19)
C27	0.4500(6)	-0.2923(4)	0.3303(3)	0.0347(19)
C28	0.4665(7)	-0.3697(4)	0.3336(3)	0.042(2)
C29	0.5835(7)	-0.3844(4)	0.3347(3)	0.038(2)
C30	0.6437(6)	-0.3183(4)	0.3316(3)	0.0345(19)
C31	0.4212(8)	-0.1329(5)	0.1273(5)	0.062(3)
C32	0.4386(6)	-0.1281(3)	0.0567(3)	0.0348(19)
C33	0.3765(13)	-0.1908(6)	0.0183(5)	0.107(5)
C34	0.5643(10)	-0.1148(7)	0.0584(7)	0.092(5)
C35	0.3616(13)	-0.0651(7)	0.0224(7)	0.111(5)
C36	0.5506(5)	-0.1368(3)	0.3714(3)	0.0280(17)
C37	0.6398(6)	-0.1313(3)	0.4411(3)	0.0330(17)
C38	0.7616(6)	-0.1152(5)	0.4344(4)	0.054(3)
C39	0.5997(7)	-0.0696(4)	0.4797(3)	0.045(3)
C40	0.6414(10)	-0.2011(5)	0.4825(4)	0.072(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.2 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 5

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0075 P-1 R = 0.04**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	H30 Br2 Fe N2 Si, C19.04 H27.85 Br2 Fe N2 Si, 0.24(C4 H9)
Formula Weight	1084.40
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	11.1554(5), 11.9632(5), 17.3143(9)
alpha, beta, gamma [deg]	79.469(4), 79.222(4), 74.976(4)
V [Ang^3]	2170.24(18)
Z	2
D(calc) [g/cm^3]	1.660
Mu(MoKa) [/mm]	4.440
F(000)	1096
Crystal Size [mm]	0.04 x 0.10 x 0.16

Data Collection
 Temperature (K) 100
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 1.8, 26.0
 Dataset -13:13; -8:14; -21:21
 Tot., Uniq. Data, R(int) 26331, 8445, 0.084
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 6572

Refinement
 Nref, Npar 8445, 524
 R, wR2, S 0.0416, 0.1037, 0.99
 $w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (0.0615P)^2}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -1.13, 1.61

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: sv0075 P-1 R = 0.04

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Br3	0.67993(4)	1.36529(4)	0.33521(3)	0.0266(1)
Br4	0.84169(5)	1.53072(3)	0.18278(3)	0.0308(2)
Fe2	0.95451(5)	1.24156(5)	0.04920(3)	0.0179(2)
Si2	0.79622(11)	1.35424(9)	0.21667(7)	0.0183(3)
N3	0.9297(3)	1.2477(3)	0.2263(2)	0.0176(9)
N4	0.7058(4)	1.3408(3)	0.1510(2)	0.0259(11)
C21	1.0125(4)	1.2197(3)	0.1555(2)	0.0184(11)
C22	1.0766(4)	1.2963(4)	0.0998(3)	0.0234(12)
C23	1.1432(4)	1.2336(4)	0.0364(3)	0.0272(12)
C24	1.1209(4)	1.1193(4)	0.0534(3)	0.0263(12)
C25	1.0400(4)	1.1104(4)	0.1270(3)	0.0214(11)
C26	0.7695(4)	1.3117(4)	0.0753(3)	0.0221(12)
C27	0.8264(4)	1.3877(4)	0.0127(3)	0.0270(14)
C28	0.8802(5)	1.3247(4)	-0.0519(3)	0.0282(12)
C29	0.8566(4)	1.2101(4)	-0.0302(3)	0.0255(12)
C30	0.7883(4)	1.2018(4)	0.0477(3)	0.0223(12)
C31	0.9572(4)	1.1690(3)	0.3006(3)	0.0198(11)
C32	1.0637(4)	1.1872(3)	0.3388(3)	0.0219(11)
C33	1.1920(5)	1.1412(5)	0.2911(3)	0.0358(16)
C34	1.0470(5)	1.3163(4)	0.3454(3)	0.0301(16)
C35	1.0565(5)	1.1143(4)	0.4213(3)	0.0309(14)
*C36	0.5896(6)	1.4380(5)	0.1434(4)	0.0218(17)
*C37	0.4704(9)	1.4004(9)	0.1513(6)	0.019(3)
*C38	0.3625(7)	1.5026(7)	0.1427(6)	0.039(3)
*C39	0.4755(8)	1.3223(9)	0.0857(6)	0.046(3)
*C40	0.4463(8)	1.3259(9)	0.2326(6)	0.048(3)
*C41	0.5749(11)	1.3009(10)	0.1825(7)	0.019(3)
*C42	0.4658(18)	1.3808(17)	0.1499(11)	0.019(5)
*C43	0.3440(13)	1.3590(12)	0.1940(9)	0.029(3)
*C44	0.4655(16)	1.5130(13)	0.1667(10)	0.039(4)
*C45	0.470(2)	1.392(2)	0.0621(15)	0.068(6)
Br1	0.68386(5)	1.03185(4)	0.31673(3)	0.0318(2)
Br2	0.84107(4)	0.86565(4)	0.16583(3)	0.0238(1)
Fe1	0.55453(5)	0.73969(5)	0.45076(3)	0.0167(2)
Si1	0.72212(10)	0.85204(9)	0.28361(7)	0.0175(3)
N1	0.8072(3)	0.7548(3)	0.3495(2)	0.0181(10)
N2	0.5851(3)	0.8240(3)	0.2716(2)	0.0243(11)
C1	0.7418(4)	0.7274(4)	0.4271(2)	0.0191(11)
C2	0.6848(4)	0.8078(4)	0.4836(3)	0.0226(12)
C3	0.6250(4)	0.7461(4)	0.5507(3)	0.0269(12)
C4	0.6457(4)	0.6281(4)	0.5379(3)	0.0252(12)
C5	0.7171(4)	0.6160(4)	0.4615(3)	0.0224(12)
C6	0.5017(4)	0.7979(4)	0.3422(2)	0.0189(11)
C7	0.4325(4)	0.8765(4)	0.3968(3)	0.0230(11)
C8	0.3655(4)	0.8131(4)	0.4598(3)	0.0270(14)
C9	0.3911(4)	0.6963(4)	0.4446(3)	0.0260(12)

C10	0.4758(4)	0.6849(4)	0.3721(3)	0.0224(12)
C11	0.9300(4)	0.6741(3)	0.3275(3)	0.0199(11)
C12	1.0422(4)	0.6961(3)	0.3572(3)	0.0193(11)
C13	1.0457(4)	0.8250(4)	0.3386(3)	0.0301(14)
C14	1.1604(4)	0.6226(4)	0.3133(3)	0.0289(14)
C15	1.0389(5)	0.6549(4)	0.4463(3)	0.0314(16)
*C16	0.5621(5)	0.7888(5)	0.1964(3)	0.0213(17)
*C17	0.4563(13)	0.8797(12)	0.1588(6)	0.018(2)
*C18	0.4715(7)	1.0020(5)	0.1491(4)	0.033(2)
*C19	0.4687(7)	0.8449(6)	0.0732(4)	0.035(2)
*C20	0.3277(6)	0.8649(7)	0.2011(4)	0.026(2)
*C46	0.5126(15)	0.9296(13)	0.2169(10)	0.017(3)
*C47	0.464(5)	0.871(4)	0.145(2)	0.020(8)
*C48	0.400(2)	0.9905(18)	0.0998(14)	0.036(5)
*C49	0.568(2)	0.8025(18)	0.1089(14)	0.035(5)
*C50	0.359(2)	0.818(2)	0.1971(15)	0.028(6)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
 Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

8.1.1.3 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 6

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
 for: i2197 P21/c R = 0.03**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C16 H26 Cl2 Fe N2 Si3
Formula Weight	457.41
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.6110(5), 11.8959(5), 20.998(1)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 117.527(3), 90
V [Ang^3]	2128.95(18)
Z	4
D(calc) [g/cm^3]	1.427
Mu(MoKa) [/mm]	1.130
F(000)	952
Crystal Size [mm]	0.06 x 0.45 x 0.46
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	173
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.0, 25.0
Dataset	-11:11; -14:14; -24:24
Tot., Uniq. Data, R(int)	14916, 3749, 0.048
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3388
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	3749, 223
R, wR2, S	0.0317, 0.0854, 1.06
w = ^2^(F0^2^)+(0.0444P)^2^+0.9386P] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.50, 0.28

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
 Parameters of the non-Hydrogen atoms
 for: i2197 P21/c R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Fe1	0.30048(3)	0.37098(2)	0.18793(2)	0.0290(1)
Cl1	0.68220(8)	0.54284(5)	0.16718(3)	0.0513(2)
Cl2	0.86892(6)	0.30545(6)	0.20810(3)	0.0498(2)
Si1	0.66294(7)	0.37839(5)	0.19314(3)	0.0310(2)
Si2	0.53463(7)	0.25253(5)	0.04841(3)	0.0326(2)
Si3	0.82499(7)	0.36469(5)	0.35934(3)	0.0337(2)
N1	0.51720(19)	0.31342(15)	0.12143(9)	0.0315(5)

N2	0.6603(2)	0.37526(14)	0.27331(9)	0.0312(5)
C1	0.3598(2)	0.32422(18)	0.11199(10)	0.0298(6)
C2	0.2628(2)	0.42193(19)	0.08875(11)	0.0343(6)
C3	0.1175(3)	0.3956(2)	0.08717(12)	0.0380(7)
C4	0.1227(2)	0.2825(2)	0.10821(12)	0.0387(7)
C5	0.2713(2)	0.23759(18)	0.12308(11)	0.0341(6)
C6	0.5123(2)	0.39368(19)	0.27276(10)	0.0313(6)
C7	0.4247(3)	0.49584(19)	0.25730(11)	0.0361(6)
C8	0.2844(3)	0.4738(2)	0.26207(12)	0.0422(7)
C9	0.2858(3)	0.3606(2)	0.28184(12)	0.0419(8)
C10	0.4265(2)	0.3104(2)	0.28907(11)	0.0362(7)
C11	0.3344(3)	0.2387(3)	-0.02726(12)	0.0515(8)
C12	0.6502(3)	0.3467(2)	0.01983(13)	0.0434(8)
C13	0.6256(3)	0.1115(2)	0.07310(13)	0.0462(8)
C14	0.9824(3)	0.4611(2)	0.36482(13)	0.0430(7)
C15	0.8932(3)	0.2169(2)	0.37936(14)	0.0503(8)
C16	0.7628(3)	0.4106(2)	0.42695(12)	0.0454(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.4 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 7

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2012 P21/n R = 0.07

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C16 H26 Br2 Fe N2 Si3
Formula Weight	546.31
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.7379(8), 11.8397(9), 18.678(2)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 90.406(8), 90
V [Ang^3]	2153.4(3)
Z	4
D(calc) [g/cm^3]	1.685
Mu(MoKa) [/mm]	4.581
F(000)	1096
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.30 x 0.40
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.0, 25.0
Dataset	-10:11; -14:13; -22:22
Tot., Uniq. Data, R(int)	10162, 3789, 0.097
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3267
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	3789, 224
R, wR2, S	0.0674, 0.2039, 1.12
w = 1/[\s^2^(Fo^2)+(0.1354P)^2+1.6377P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.61, 1.21

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2012 P21/n R = 0.07

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Br1	0.53888(7)	-0.04875(5)	0.66963(3)	0.0422(3)
Br2	0.67911(6)	0.21607(5)	0.71330(3)	0.0406(3)
Fe1	0.12541(8)	0.12648(7)	0.69101(4)	0.0316(3)
Si1	0.47959(17)	0.12908(13)	0.69663(9)	0.0326(5)
Si2	0.47190(18)	0.13760(13)	0.86327(8)	0.0335(5)
Si3	0.48885(17)	0.25106(14)	0.54937(8)	0.0337(5)

N1	0.3966(5)	0.1294(4)	0.7768(3)	0.0313(14)
N2	0.4030(5)	0.1908(4)	0.6246(2)	0.0310(12)
C1	0.2529(6)	0.1052(5)	0.7752(3)	0.0316(17)
C2	0.1473(6)	0.1844(5)	0.7931(3)	0.0357(17)
C3	0.0205(7)	0.1290(5)	0.7855(3)	0.0397(19)
C4	0.0427(7)	0.0165(5)	0.7635(3)	0.0423(19)
C5	0.1863(6)	0.0002(5)	0.7582(3)	0.0360(17)
C6	0.2570(6)	0.1772(5)	0.6156(3)	0.0353(17)
C7	0.1558(6)	0.2631(5)	0.6276(3)	0.0360(17)
C8	0.0265(6)	0.2168(5)	0.6120(3)	0.0357(17)
C9	0.0450(6)	0.1020(5)	0.5902(3)	0.0377(17)
C10	0.1866(6)	0.0787(5)	0.5914(3)	0.0343(17)
C11	0.3405(6)	0.0853(5)	0.9304(3)	0.0330(17)
C12	0.5155(7)	0.2901(5)	0.8859(3)	0.0367(19)
C13	0.6262(6)	0.0400(5)	0.8687(3)	0.0337(17)
C14	0.5509(7)	0.3963(5)	0.5709(3)	0.0410(19)
C15	0.6318(6)	0.1578(5)	0.5207(3)	0.0370(17)
C16	0.3619(6)	0.2611(6)	0.4751(3)	0.0413(19)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.5 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 8

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2134 C2/c R = 0.04**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C26 H14 Br2 F12 Fe N2 Si		
Formula Weight			826.13
Crystal System			Monoclinic
Space group	C2/c		(No. 15)
a, b, c [Angstrom]	28.3270(11), 9.6640(6), 20.9324(8)		
alpha, beta, gamma [deg]			90, 100.725(3), 90
V [Ang^3]			5630.2(5)
Z			8
D(calc) [g/cm^3]			1.949
Mu(MoKa) [/mm]			3.519
F(000)			3216
Crystal Size [mm]			0.03 x 0.12 x 0.39
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)			173
Radiation [Angstrom]	MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]			1.5, 25.0
Dataset			-33:33; -11:10; -24:24
Tot., Uniq. Data, R(int)			13424, 4960, 0.067
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			3534
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar			4960, 489
R, wR2, S			0.0441, 0.1107, 0.97
w = ^2^(F0^2^)+(0.0417P)^2^+25.1366P] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]			-0.52, 0.54

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2134 C2/c R = 0.04**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Br1	0.36196(3)	0.29015(6)	0.32744(3)	0.0568(2)
Br2	0.26830(2)	0.04900(7)	0.28266(3)	0.0580(2)
Fe1	0.37936(3)	-0.27664(8)	0.33001(3)	0.0382(2)
Si1	0.34724(5)	0.06764(15)	0.31800(6)	0.0361(4)
*F1	0.51944(15)	0.0769(8)	0.1544(3)	0.085(3)
*F2	0.48295(18)	0.0585(8)	0.0577(3)	0.101(3)

*F3	0.50151(19)	0.2536(6)	0.0955(4)	0.098(3)
*F10	0.23477(17)	0.0848(7)	0.5237(2)	0.069(2)
*F11	0.26363(13)	0.2371(5)	0.5929(2)	0.0665(16)
*F12	0.27822(16)	0.0293(7)	0.6151(3)	0.086(2)
*F13	0.3020(10)	0.413(3)	0.1208(9)	0.120(9)
*F14	0.2877(7)	0.2673(15)	0.0501(15)	0.133(8)
*F15	0.3379(5)	0.4216(19)	0.0450(8)	0.083(6)
*F16	0.4256(4)	0.4244(15)	0.5914(14)	0.126(7)
*F17	0.4602(8)	0.247(2)	0.6239(8)	0.100(6)
*F18	0.4699(7)	0.329(3)	0.5368(8)	0.116(8)
N1	0.37733(13)	0.0020(4)	0.26122(18)	0.0307(12)
N2	0.36312(15)	-0.0036(4)	0.39302(19)	0.0378(12)
C1	0.38467(17)	-0.1440(5)	0.2583(2)	0.0334(16)
C2	0.42916(19)	-0.2155(6)	0.2780(2)	0.0433(17)
C3	0.4194(2)	-0.3594(6)	0.2677(3)	0.056(2)
C4	0.3704(2)	-0.3762(6)	0.2423(3)	0.0535(19)
C5	0.3491(2)	-0.2441(6)	0.2361(2)	0.0435(17)
C6	0.36552(19)	-0.1514(5)	0.3996(2)	0.0404(17)
C7	0.4083(2)	-0.2269(6)	0.4229(2)	0.052(2)
C8	0.3958(3)	-0.3706(7)	0.4188(3)	0.066(3)
C9	0.3464(3)	-0.3826(7)	0.3952(3)	0.066(3)
C10	0.3269(2)	-0.2472(6)	0.3833(3)	0.0509(19)
C11	0.38569(15)	0.0807(5)	0.2061(2)	0.0303(14)
C12	0.42963(16)	0.0670(5)	0.1859(2)	0.0373(16)
C13	0.43819(16)	0.1444(6)	0.1333(2)	0.0376(16)
C14	0.40444(17)	0.2330(5)	0.1005(2)	0.0383(17)
C15	0.36065(16)	0.2449(5)	0.1206(2)	0.0338(14)
C16	0.35132(16)	0.1690(5)	0.1731(2)	0.0324(14)
C17	0.4859(2)	0.1334(8)	0.1126(3)	0.057(2)
C18	0.32271(19)	0.3366(6)	0.0846(3)	0.0447(19)
C19	0.36023(17)	0.0686(5)	0.4523(2)	0.0338(16)
C20	0.39810(17)	0.1505(6)	0.4813(2)	0.0395(17)
C21	0.39592(17)	0.2185(6)	0.5388(2)	0.0380(17)
C22	0.35542(17)	0.2058(5)	0.5671(2)	0.0383(16)
C23	0.31792(17)	0.1237(6)	0.5376(2)	0.0381(17)
C24	0.31985(17)	0.0554(5)	0.4806(2)	0.0360(16)
C25	0.4375(2)	0.3050(7)	0.5709(3)	0.0518(19)
C26	0.27352(19)	0.1133(7)	0.5670(3)	0.0468(19)
*F5	0.3369(8)	0.464(2)	0.083(3)	0.151(15)
*F6	0.2861(10)	0.350(4)	0.1109(16)	0.119(15)
*F7	0.4498(15)	0.387(5)	0.5296(13)	0.126(11)
*F8	0.4282(13)	0.373(6)	0.6157(18)	0.153(16)
*F9	0.4741(9)	0.235(3)	0.592(3)	0.133(18)
*F19	0.2598(9)	-0.048(3)	0.5669(13)	0.041(8)
*F20	0.2741(14)	0.125(5)	0.6250(19)	0.072(12)
*F21	0.2360(16)	0.136(4)	0.538(2)	0.046(11)
*F22	0.5169(13)	0.225(7)	0.163(3)	0.124(18)
*F23	0.5001(16)	0.007(5)	0.110(3)	0.096(16)
*F24	0.4878(12)	0.185(5)	0.0641(17)	0.057(9)
*F4	0.3076(11)	0.300(3)	0.0278(6)	0.106(12)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
 Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

8.1.1.6 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 9

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
 for: i1136 Pnma R = 0.02**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C20 H34 Fe N4 Si
Formula Weight	414.45
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pnma (No. 62)
a, b, c [Angstrom]	11.0708(6), 20.3941(11), 9.3256(4)
V [Ang ³]	2105.52(18)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.308

Mu(MoKa) [/mm] 0.785
 F(000) 888
 Crystal Size [mm] 0.07 x 0.10 x 0.54

Data Collection

Temperature (K) 100
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 2.0, 24.8
 Dataset -12:12; -24:23; -10:10
 Tot., Uniq. Data, R(int) 10368, 1859, 0.038
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 1600

Refinement

Nref, Npar 1859, 134
 R, wR2, S 0.0237, 0.0640, 1.04
 $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0426P)^2}$ WHERE $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -0.27, 0.23

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i1136 Pnma R = 0.02

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.10651(3)	1/4	0.11794(3)	0.0245(1)
Si1	0.07935(5)	1/4	-0.26114(6)	0.0210(2)
N1	0.12682(10)	0.17937(6)	-0.17352(14)	0.0216(3)
N2	-0.07499(17)	1/4	-0.2634(2)	0.0280(6)
N3	0.1393(2)	1/4	-0.4292(2)	0.0289(6)
C1	0.11429(13)	0.17354(7)	-0.02210(17)	0.0242(4)
C2	0.00467(15)	0.17101(8)	0.05942(18)	0.0286(5)
C3	0.03508(16)	0.16659(8)	0.20821(18)	0.0348(5)
C4	0.16383(16)	0.16601(8)	0.21937(19)	0.0347(5)
C5	0.21238(15)	0.17022(8)	0.07849(17)	0.0293(5)
C6	0.19481(13)	0.12540(7)	-0.24177(17)	0.0235(4)
C7	0.12113(13)	0.06463(7)	-0.28731(18)	0.0252(4)
C8	0.05183(16)	0.03591(8)	-0.1600(2)	0.0355(5)
C9	0.21086(16)	0.01386(9)	-0.3441(2)	0.0409(6)
C10	0.03143(15)	0.08307(8)	-0.40600(18)	0.0318(5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.7 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 10

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2281a P21/n R = 0.16

Crystal Data

Formula C44 H66 Cl2 Fe N2 Si2
 Formula Weight 805.92
 Crystal System Monoclinic
 Space group P21/n (No. 14)
 a, b, c [Angstrom] 19.8794(14), 9.7399(6), 23.1828(16)
 alpha, beta, gamma [deg] 90, 96.960(6), 90
 V [Ang³] 4455.7(5)
 Z 4
 D(calc) [g/cm³] 1.201
 Mu(MoKa) [/mm] 0.543
 F(000) 1728
 Crystal Size [mm] 0.05 x 0.13 x 0.17

Data Collection

Temperature (K) 100
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 1.3, 25.0
 Dataset -23:23; -10:11; -22:27

Tot., Uniq. Data, R(int) 18383, 7789, 0.132
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 4819

Refinement
 Nref, Npar 7789, 476
 R, wR2, S 0.1630, 0.3865, 1.09
 $w = \sqrt{(F_0^2) + (0.0546P)^2 + 68.9510P}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2) / 3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -0.76, 0.99

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2281a P21/n R = 0.16

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.34769(8)	0.15100(19)	0.35319(8)	0.0548(6)
Cl1	0.2716(2)	0.3002(5)	0.1941(2)	0.1061(19)
Cl2	0.3499(3)	0.4410(5)	0.5425(2)	0.1095(19)
Si1	0.36758(19)	0.2480(4)	0.17621(17)	0.0621(12)
Si2	0.3733(2)	0.2360(5)	0.53625(19)	0.0791(17)
N1	0.4192(4)	0.2369(10)	0.2406(4)	0.053(3)
N2	0.3127(5)	0.1545(11)	0.4868(5)	0.061(4)
C1	0.4112(6)	0.1515(12)	0.2886(6)	0.059(4)
C2	0.3699(6)	0.0304(15)	0.2862(6)	0.067(5)
C3	0.3832(6)	-0.0430(15)	0.3399(5)	0.066(5)
C4	0.4331(6)	0.0344(15)	0.3751(6)	0.065(4)
C5	0.4487(6)	0.1517(14)	0.3428(6)	0.060(4)
C6	0.2997(5)	0.1986(13)	0.4268(6)	0.057(4)
C7	0.3228(5)	0.3153(13)	0.4012(6)	0.058(4)
C8	0.2903(7)	0.3233(15)	0.3441(7)	0.073(5)
C9	0.2490(6)	0.2035(17)	0.3342(7)	0.077(5)
C10	0.2562(6)	0.1246(15)	0.3843(6)	0.063(4)
C11	0.3602(7)	0.0781(11)	0.1342(5)	0.062(4)
C12	0.3972(7)	0.3777(15)	0.1292(6)	0.075(5)
C13	0.4871(6)	0.3024(14)	0.2444(6)	0.058(4)
C14	0.5398(7)	0.2188(16)	0.2310(6)	0.069(5)
C15	0.6042(7)	0.2811(18)	0.2348(7)	0.081(6)
C16	0.6151(7)	0.419(2)	0.2526(7)	0.083(6)
C17	0.5628(7)	0.4893(17)	0.2655(7)	0.077(5)
C18	0.4964(6)	0.4360(15)	0.2620(6)	0.066(5)
C19	0.5317(8)	0.0698(14)	0.2123(7)	0.077(6)
C20	0.5502(9)	0.0502(17)	0.1509(8)	0.102(8)
C21	0.5694(9)	-0.022(2)	0.2560(9)	0.129(9)
C22	0.6883(7)	0.480(2)	0.2567(8)	0.108(7)
C23	0.7304(7)	0.427(2)	0.3123(8)	0.119(9)
C24	0.7236(9)	0.455(3)	0.2061(9)	0.172(15)
C25	0.4395(7)	0.5320(17)	0.2766(7)	0.082(6)
C26	0.4446(9)	0.5510(18)	0.3445(8)	0.099(7)
C27	0.4349(7)	0.6688(14)	0.2451(8)	0.086(6)
C28	0.4577(7)	0.2314(17)	0.5120(7)	0.090(6)
C29	0.3705(10)	0.1688(18)	0.6082(7)	0.108(8)
C30	0.2612(6)	0.0688(15)	0.5068(5)	0.061(4)
C31	0.1978(7)	0.1202(15)	0.5138(7)	0.071(5)
C32	0.1506(6)	0.0325(15)	0.5334(6)	0.071(5)
C33	0.1653(7)	-0.1023(15)	0.5482(7)	0.072(5)
C34	0.2292(6)	-0.1505(17)	0.5411(6)	0.071(5)
C35	0.2780(6)	-0.0695(15)	0.5219(6)	0.065(4)
C36	0.1813(7)	0.2683(17)	0.5013(8)	0.088(6)
C37	0.1681(11)	0.3429(17)	0.5563(9)	0.124(9)
C38	0.1182(8)	0.2794(19)	0.4555(10)	0.119(9)
C39	0.1131(6)	-0.2035(15)	0.5689(6)	0.069(5)
C40	0.0593(9)	-0.124(2)	0.6020(8)	0.103(7)
C41	0.0740(7)	-0.2766(17)	0.5177(7)	0.083(6)
C42	0.3449(7)	-0.1313(15)	0.5110(7)	0.076(5)
C43	0.3339(8)	-0.2378(17)	0.4604(6)	0.083(6)
C44	0.3799(8)	-0.2058(17)	0.5663(7)	0.093(6)

$U(eq) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.8 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 13

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2169 C2/c R = 0.06**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C78 H44 F36 Fe3 N6 Si2, 2(C6 H6)		
Formula Weight			2129.13
Crystal System			Monoclinic
Space group		C2/c	(No. 15)
a, b, c [Angstrom]	12.9100(9), 26.0799(14), 25.9594(14)		
alpha, beta, gamma [deg]			90, 101.111(5), 90
V [Ang ³]			8576.5(9)
Z			4
D(calc) [g/cm ³]			1.649
Mu(MoKa) [/mm]			0.659
F(000)			4272
Crystal Size [mm]			0.11 x 0.11 x 0.18
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)			173
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			1.6, 25.0
Dataset			-15:15; -30:30; -30:28
Tot., Uniq. Data, R(int)			27615, 7530, 0.068
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			4255
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar			7530, 705
R, wR2, S			0.0562, 0.1578, 0.91
w = $\sqrt{F_0^2 + (0.0977P)^2}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$			
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]			-0.47, 0.97

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2169 C2/c R = 0.06**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.34568(5)	0.11614(2)	0.47108(3)	0.0451(2)
Fe2	1/2	0.05698(3)	1/4	0.0511(3)
Si1	0.47237(9)	0.17536(4)	0.38109(5)	0.0387(4)
F1	0.7971(5)	-0.0039(2)	0.4215(3)	0.178(4)
F2	0.9476(4)	0.02770(19)	0.4439(3)	0.176(3)
F3	0.8567(3)	0.00810(19)	0.5003(2)	0.143(2)
F4	0.9668(4)	0.2209(2)	0.4265(2)	0.164(3)
F5	0.9488(5)	0.2299(3)	0.50479(19)	0.179(3)
F6	0.8459(4)	0.2632(2)	0.4451(2)	0.145(3)
F10	0.0290(3)	0.3247(2)	0.37883(16)	0.130(2)
F11	0.0554(3)	0.36881(18)	0.3154(3)	0.176(3)
F12	0.0296(3)	0.29124(18)	0.30805(18)	0.1212(18)
*F13	0.355(2)	0.3087(6)	0.2417(8)	0.131(7)
*F14	0.2000(11)	0.3049(7)	0.2041(17)	0.205(14)
*F15	0.322(3)	0.2800(6)	0.1668(11)	0.182(12)
*F16	0.0758(17)	0.0768(10)	0.2144(10)	0.147(8)
*F18	0.0107(17)	0.1305(11)	0.1755(17)	0.200(12)
*F22	0.501(3)	0.3807(10)	0.3270(12)	0.149(9)
*F23	0.525(3)	0.3888(17)	0.4098(12)	0.232(16)
*F24	0.4216(15)	0.4316(6)	0.3590(13)	0.121(7)
*F26	0.132(2)	0.0847(15)	0.1565(10)	0.205(12)
N1	0.5450(3)	0.13961(13)	0.43023(14)	0.0421(11)
N2	0.3685(3)	0.20672(12)	0.40054(14)	0.0412(11)
N3	0.4211(3)	0.13664(12)	0.32822(13)	0.0384(11)

C1	0.4944(3)	0.10631(16)	0.46176(17)	0.0457(16)
C2	0.4347(3)	0.06091(16)	0.44534(19)	0.0490(16)
C3	0.3959(4)	0.04247(19)	0.4897(2)	0.0574(17)
C4	0.4314(4)	0.07532(19)	0.5323(2)	0.0596(17)
C5	0.4938(4)	0.11494(19)	0.51568(18)	0.0543(17)
C6	0.3002(3)	0.17814(16)	0.42738(18)	0.0447(14)
C7	0.2336(3)	0.13632(16)	0.40775(18)	0.0468(14)
C8	0.1847(4)	0.11890(18)	0.4493(2)	0.0563(17)
C9	0.2192(4)	0.15061(19)	0.4938(2)	0.0580(17)
C10	0.2900(4)	0.18737(18)	0.48032(18)	0.0518(17)
C11	0.6570(3)	0.13588(19)	0.43976(18)	0.0499(16)
C12	0.7034(4)	0.0878(2)	0.4440(2)	0.0646(19)
C13	0.8120(5)	0.0837(3)	0.4531(2)	0.086(3)
C14	0.8752(4)	0.1262(3)	0.4579(2)	0.092(3)
C15	0.8290(4)	0.1744(3)	0.4525(2)	0.076(2)
C16	0.7199(4)	0.1798(2)	0.44347(18)	0.0583(19)
C17	0.8609(6)	0.0296(4)	0.4551(4)	0.116(4)
C18	0.8977(5)	0.2201(4)	0.4580(3)	0.097(3)
C19	0.3354(3)	0.25729(15)	0.38574(17)	0.0425(14)
C20	0.4068(4)	0.29637(16)	0.38425(18)	0.0500(16)
C21	0.3722(4)	0.34500(17)	0.3684(2)	0.0574(18)
C22	0.2656(5)	0.35556(19)	0.3541(2)	0.0631(19)
C23	0.1946(4)	0.31696(18)	0.35567(18)	0.0531(17)
C24	0.2269(3)	0.26823(16)	0.37130(17)	0.0465(16)
C25	0.4534(6)	0.3866(2)	0.3685(4)	0.086(3)
C26	0.0784(5)	0.3264(2)	0.3392(2)	0.074(2)
C27	0.4763(3)	0.09146(16)	0.31818(17)	0.0444(16)
C28	0.5850(4)	0.09076(18)	0.31578(17)	0.0513(17)
C29	0.6153(5)	0.0393(2)	0.3120(2)	0.072(2)
C30	0.5268(6)	0.0080(2)	0.3116(2)	0.078(2)
C31	0.4400(5)	0.03978(17)	0.3154(2)	0.0606(18)
C32	0.3417(3)	0.15603(16)	0.28669(17)	0.0430(12)
C33	0.2550(3)	0.12660(19)	0.26329(18)	0.0544(17)
C34	0.1813(4)	0.1466(2)	0.2224(2)	0.0626(19)
C35	0.1902(4)	0.1959(2)	0.2051(2)	0.0662(19)
C36	0.2748(4)	0.22544(19)	0.22884(19)	0.0586(17)
C37	0.3507(4)	0.20597(17)	0.26887(17)	0.0470(17)
C38	0.0919(6)	0.1146(4)	0.1948(3)	0.096(4)
C39	0.2854(6)	0.2786(3)	0.2099(3)	0.080(3)
*F27	-0.0040(15)	0.1431(11)	0.2024(13)	0.137(8)
*F8	0.4713(16)	0.4066(6)	0.4179(8)	0.107(6)
*F9	0.407(2)	0.4257(9)	0.3402(10)	0.141(9)
*F17	0.078(2)	0.1188(17)	0.1453(7)	0.171(11)
*F19	0.3872(16)	0.2898(7)	0.2132(12)	0.124(8)
*F20	0.247(3)	0.3102(5)	0.2350(8)	0.146(14)
*F21	0.250(2)	0.2862(6)	0.1618(5)	0.120(8)
*F7	0.5419(18)	0.3718(6)	0.365(2)	0.141(17)
*F25	0.0823(14)	0.0686(8)	0.2223(8)	0.069(4)
C40	0.7238(6)	0.0519(3)	0.6150(3)	0.105(3)
C41	0.7000(6)	0.0777(3)	0.6586(5)	0.114(4)
C42	0.7499(9)	0.0677(3)	0.7087(4)	0.126(5)
C43	0.8267(8)	0.0311(3)	0.7151(4)	0.124(4)
C44	0.8497(6)	0.0042(3)	0.6735(4)	0.106(4)
C45	0.7993(6)	0.0154(2)	0.6249(3)	0.089(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor
 Starred Atom sites have a S.O.F less than 1.0

8.1.1.9 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von **I4**

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
 for: sv0076 Pna21 R = 0.08**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C16 H28 Fe N2 Si3
Formula Weight	388.52
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pna21 (No. 33)

a, b, c [Angstrom] 12.2466(12), 18.554(2), 8.7488(9)
 V [Ang³] 1987.9(4)
 Z 4
 D(calc) [g/cm³] 1.298
 Mu(MoKa) [/mm] 0.938
 F(000) 824
 Crystal Size [mm] 0.03 x 0.15 x 0.19

Data Collection

Temperature (K) 100
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 2.0, 25.0
 Dataset -12:14; -22:21; -10:10
 Tot., Uniq. Data, R(int) 12572, 3218, 0.192
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 2048

Refinement

Nref, Npar 3218, 211
 R, wR2, S 0.0751, 0.2080, 1.01
 $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.1061P)^2}$ WHERE $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Flack x -0.04(8)
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -0.65, 0.56

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: sv0076 Pna21 R = 0.08

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	-0.36540(13)	-0.46379(10)	-0.3040(3)	0.0339(5)
Si1	-0.1108(3)	-0.4871(2)	-0.1568(5)	0.0357(11)
Si2	-0.1308(3)	-0.3402(2)	0.0127(5)	0.0388(11)
Si3	-0.1926(3)	-0.6236(2)	0.0161(5)	0.0379(11)
N1	-0.1677(9)	-0.4031(6)	-0.1283(14)	0.035(3)
N2	-0.1999(8)	-0.5571(7)	-0.1270(13)	0.037(4)
C1	-0.2604(12)	-0.3868(9)	-0.221(2)	0.038(5)
C2	-0.2650(12)	-0.3838(9)	-0.3840(19)	0.041(5)
C3	-0.3738(11)	-0.3698(8)	-0.4308(17)	0.035(5)
C4	-0.4391(11)	-0.3653(7)	-0.296(2)	0.042(4)
C5	-0.3689(11)	-0.3753(8)	-0.1641(19)	0.036(5)
C6	-0.2959(12)	-0.5563(8)	-0.220(2)	0.037(5)
C7	-0.2976(12)	-0.5579(9)	-0.3824(19)	0.038(5)
C8	-0.4090(12)	-0.5520(8)	-0.4309(18)	0.036(5)
C9	-0.4761(9)	-0.5467(7)	-0.301(3)	0.041(4)
C10	-0.4056(12)	-0.5496(8)	-0.1701(19)	0.036(5)
C11	-0.1794(14)	-0.2501(9)	-0.047(2)	0.049(5)
C12	0.0204(11)	-0.3375(10)	0.033(2)	0.057(6)
C13	-0.1914(14)	-0.3662(8)	0.202(2)	0.056(5)
C14	-0.2290(11)	-0.5841(8)	0.204(2)	0.045(4)
C15	-0.2869(12)	-0.6984(9)	-0.035(2)	0.051(6)
C16	-0.0508(10)	-0.6605(8)	0.026(2)	0.045(5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.1.10 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von I8

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2002 P-1 R = 0.29

Crystal Data

Formula C16 H26 Br6 Fe N2 Si4
 Formula Weight 894.00
 Crystal System Triclinic
 Space group P-1 (No. 2)
 a, b, c [Angstrom] 9.3035(6), 16.3195(9), 20.4703(12)
 alpha, beta, gamma [deg] 66.530(4), 89.081(5), 88.084(5)

V [Ang³] 2849.2(3)
 Z 4
 D(calc) [g/cm³] 2.084
 Mu(MoKa) [/mm] 9.121
 F(000) 1712
 Crystal Size [mm] 0.00 x 0.12 x 9.00

Data Collection

Temperature (K) 173
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 1.1, 25.5
 Dataset -11:11; -19:19; -24:24
 Tot., Uniq. Data, R(int) 40402, 10402, 0.223
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 7692

Refinement

Nref, Npar 10402, 536
 R, wR2, S 0.2897, 0.6652, 2.83
 $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.2000P)^2}$ WHERE $P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -2.20, 7.05

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2002 P-1 R = 0.29

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Br1	-0.0955(8)	1.0679(4)	-0.1316(5)	0.133(3)
Br2	-0.0599(6)	0.8410(3)	-0.0834(3)	0.0992(19)
Br3	-0.2388(8)	0.9240(5)	0.0353(3)	0.116(3)
Br4	-0.8421(6)	0.7163(3)	0.1004(3)	0.0880(17)
Br5	-0.9201(7)	0.4884(4)	0.1707(3)	0.110(2)
Br6	-0.8465(5)	0.5924(3)	-0.0124(2)	0.0758(14)
Fe1	-0.4645(6)	0.7357(3)	-0.0221(3)	0.0593(16)
Si1	-0.2104(13)	0.9441(6)	-0.0761(5)	0.066(3)
Si2	-0.4366(12)	1.0429(6)	-0.1891(5)	0.062(3)
Si3	-0.7816(13)	0.5870(6)	0.0915(5)	0.067(3)
Si4	-0.5358(14)	0.4728(6)	0.1902(5)	0.070(4)
N1	-0.362(4)	0.955(2)	-0.1175(15)	0.071(8)
N2	-0.609(4)	0.5651(17)	0.1070(16)	0.070(8)
C1	-0.462(5)	0.8761(18)	-0.1043(18)	0.064(9)
C2	-0.572(5)	0.861(2)	-0.0504(18)	0.078(10)
C3	-0.669(5)	0.786(2)	-0.0613(16)	0.061(9)
C4	-0.577(5)	0.757(2)	-0.1114(17)	0.070(9)
C5	-0.461(5)	0.8093(17)	-0.1333(14)	0.064(8)
C6	-0.493(4)	0.6231(17)	0.0690(17)	0.056(8)
C7	-0.423(5)	0.681(3)	0.0908(18)	0.071(10)
C8	-0.291(4)	0.7015(18)	0.0519(19)	0.069(9)
C9	-0.284(6)	0.650(3)	0.005(3)	0.098(11)
C10	-0.417(5)	0.6023(18)	0.002(2)	0.079(10)
C11	-0.641(3)	1.0200(13)	-0.2073(11)	0.032(6)
C12	-0.316(4)	1.060(2)	-0.2774(15)	0.056(10)
C13	-0.431(3)	1.1553(16)	-0.1635(12)	0.039(7)
C14	-0.345(5)	0.464(2)	0.1807(19)	0.067(12)
C15	-0.582(5)	0.496(3)	0.2732(16)	0.080(15)
C16	-0.623(5)	0.366(2)	0.2073(14)	0.063(12)
Br7	-0.4100(6)	0.0837(4)	0.3532(3)	0.103(2)
Br8	-0.4122(5)	0.2676(3)	0.3982(2)	0.0763(16)
Br9	-0.2951(6)	0.0524(3)	0.5236(3)	0.0914(18)
Br10	0.3649(5)	0.4211(3)	0.4724(2)	0.0789(16)
Br11	0.3679(5)	0.1824(3)	0.5785(2)	0.0815(16)
Br12	0.4642(6)	0.3339(4)	0.6499(3)	0.0929(19)
Fe2	-0.0140(6)	0.2859(3)	0.4694(3)	0.0605(17)
Si5	-0.2859(12)	0.1449(7)	0.4106(6)	0.065(3)
Si6	-0.0438(12)	0.1414(6)	0.3059(5)	0.063(3)
Si7	0.3116(13)	0.3161(7)	0.5764(6)	0.068(3)

Si8	0.0814(13)	0.3383(7)	0.6808(5)	0.067(3)
N3	-0.115(4)	0.1651(17)	0.3789(14)	0.061(7)
N4	0.139(4)	0.3265(18)	0.6043(16)	0.069(8)
C17	-0.028(4)	0.223(2)	0.3952(16)	0.061(9)
C18	-0.032(4)	0.321(2)	0.3591(15)	0.060(9)
C19	0.091(5)	0.358(3)	0.375(2)	0.082(11)
C20	0.175(4)	0.274(3)	0.4216(19)	0.065(10)
C21	0.100(4)	0.199(2)	0.4324(18)	0.060(9)
C22	0.025(4)	0.3103(17)	0.5608(16)	0.055(8)
C23	-0.045(4)	0.231(2)	0.5763(16)	0.063(9)
C24	-0.194(5)	0.253(3)	0.5372(16)	0.068(10)
C25	-0.180(5)	0.344(2)	0.4956(17)	0.064(9)
C26	-0.048(5)	0.383(2)	0.5032(18)	0.067(9)
C27	-0.061(5)	0.010(3)	0.329(3)	0.084(16)
C28	-0.140(5)	0.212(2)	0.2247(16)	0.073(12)
C29	0.139(7)	0.153(4)	0.306(3)	0.109(19)
C30	-0.134(4)	0.343(3)	0.6858(17)	0.064(10)
C31	0.142(5)	0.236(3)	0.7580(19)	0.079(13)
C32	0.154(5)	0.4474(18)	0.6781(15)	0.062(12)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2 Germanium

8.1.2.1 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 19

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i1141 P21/n R = 0.05**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C20 H30 Fe Ge N2		
Formula Weight		426.92	
Crystal System		Monoclinic	
Space group	P21/n	(No. 14)	
a, b, c [Angstrom]	5.8110(5), 30.410(4), 11.3525(9)		
alpha, beta, gamma [deg]	90, 91.037(7), 90		
V [Ang^3]		2005.8(4)	
Z		4	
D(calc) [g/cm^3]		1.414	
Mu(MoKa) [/mm]		2.225	
F(000)		888	
Crystal Size [mm]		0.03 x 0.12 x 0.16	
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)		100	
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]		1.3, 24.9	
Dataset		-6:6; -31:35; -13:13	
Tot., Uniq. Data, R(int)		7238, 3405, 0.092	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]		1751	
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar		3405, 223	
R, wR2, S		0.0472, 0.0943, 0.78	
w = ^2^(F0^2^)+(0.0219P)^2^] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error		0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]		-0.61, 0.78	

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i1141 P21/n R = 0.05**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Ge1	0.57378(13)	0.08457(2)	0.97036(6)	0.0306(2)
Fe1	0.79467(15)	0.19755(3)	1.06902(8)	0.0252(3)

N1	0.5797(9)	0.13541(17)	0.8807(5)	0.0290(17)
N2	0.7053(8)	0.09825(17)	1.1138(5)	0.0276(17)
C1	0.6546(11)	0.1800(2)	0.9117(6)	0.028(2)
C2	0.8750(11)	0.1985(2)	0.8959(6)	0.032(2)
C3	0.8710(11)	0.2423(2)	0.9402(5)	0.032(2)
C4	0.6474(11)	0.2508(2)	0.9853(6)	0.031(2)
C5	0.5123(10)	0.2119(2)	0.9671(5)	0.025(2)
C6	0.8014(11)	0.1398(2)	1.1572(6)	0.026(2)
C7	1.0312(11)	0.1556(2)	1.1408(5)	0.028(2)
C8	1.0477(11)	0.1979(2)	1.1975(5)	0.030(2)
C9	0.8324(11)	0.2077(2)	1.2465(6)	0.028(2)
C10	0.6749(11)	0.1717(2)	1.2234(5)	0.030(2)
C11	0.4507(11)	0.1326(2)	0.7678(6)	0.033(2)
C12	0.5828(11)	0.1296(2)	0.6527(5)	0.026(2)
C13	0.7070(12)	0.1727(2)	0.6220(6)	0.036(2)
C14	0.4059(12)	0.1197(2)	0.5547(5)	0.033(2)
C15	0.7593(12)	0.0915(2)	0.6610(6)	0.036(2)
C16	0.6664(11)	0.0655(2)	1.2078(6)	0.032(2)
C17	0.8718(11)	0.0387(2)	1.2571(6)	0.031(2)
C18	0.9912(14)	0.0153(2)	1.1577(7)	0.045(3)
C19	0.7669(14)	0.0048(2)	1.3425(7)	0.043(3)
C20	1.0407(12)	0.0677(2)	1.3270(6)	0.037(2)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2.2 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 20

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2135 C2/c R = 0.03**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C16 H26 Fe Ge N2 Si2
Formula Weight	431.03
Crystal System	Monoclinic
Space group	C2/c (No. 15)
a, b, c [Angstrom]	18.8623(10), 9.8801(7), 11.1408(7)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 108.387(4), 90
V [Ang^3]	1970.2(2)
Z	4
D(calc) [g/cm^3]	1.453
Mu(MoKa) [/mm]	2.381
F(000)	888
Crystal Size [mm]	0.02 x 0.06 x 0.21
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	173
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.4, 25.0
Dataset	-21:22; -11:11; -13:13
Tot., Uniq. Data, R(int)	5251, 1742, 0.040
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1436
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	1742, 104
R, wR2, S	0.0298, 0.0818, 1.02
w = ^2^(F0^2^)+(0.0522P)^2^+0.5684P] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.45, 0.29

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2135 C2/c R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Ge1	1/2	0.44975(4)	1/4	0.0432(2)
Fe1	1/2	0.06370(5)	1/4	0.0297(2)

Si1	0.34699(4)	0.41316(7)	0.29406(7)	0.0376(2)
N1	0.42713(11)	0.3380(2)	0.27349(18)	0.0345(7)
C1	0.42133(12)	0.1948(3)	0.2629(2)	0.0301(7)
C2	0.43823(14)	0.1004(3)	0.3657(2)	0.0366(8)
C3	0.42299(15)	-0.0321(3)	0.3142(3)	0.0417(8)
C4	0.39594(15)	-0.0212(3)	0.1812(3)	0.0424(8)
C5	0.39408(13)	0.1180(3)	0.1488(2)	0.0370(8)
C6	0.26820(16)	0.4021(3)	0.1446(3)	0.0531(10)
C7	0.32084(18)	0.3227(3)	0.4194(3)	0.0567(11)
C8	0.3663(2)	0.5935(3)	0.3396(4)	0.0621(11)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2.3 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 21

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2186 P-1 R = 0.10**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C17 H29 Fe Ge I N2 Si2		
Formula Weight	572.96		
Crystal System	Triclinic		
Space group	P-1 (No. 2)		
a, b, c [Angstrom]	10.7004(8), 14.3002(10), 15.2271(10)		
alpha, beta, gamma [deg]	97.424(5), 96.561(6), 98.583(6)		
V [Ang^3]	2263.3(3)		
Z	4		
D(calc) [g/cm^3]	1.681		
Mu(MoKa) [/mm]	3.441		
F(000)	1136		
Crystal Size [mm]	0.03 x 0.07 x 0.14		
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)	173		
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073		
Theta Min-Max [Deg]	1.4, 25.0		
Dataset	-11:12; -17:17; -18:18		
Tot., Uniq. Data, R(int)	17304, 7938, 0.140		
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4282		
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar	7938, 447		
R, wR2, S	0.1016, 0.3069, 0.97		
w = ^2^(F0^2^)+(0.1966P)^2^] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.95, 3.28		

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2186 P-1 R = 0.10**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
I1	0.74248(11)	0.57188(8)	0.12735(7)	0.0682(4)
Ge1	0.72459(15)	0.68531(12)	0.00851(10)	0.0555(5)
Fe1	0.9434(2)	0.88624(16)	0.12981(14)	0.0559(7)
Si1	0.9323(4)	0.6543(4)	-0.1182(3)	0.0618(14)
Si2	0.5040(4)	0.8000(3)	0.0582(3)	0.0608(14)
N1	0.8811(11)	0.7175(9)	-0.0237(7)	0.056(4)
N2	0.6649(10)	0.7897(9)	0.0601(7)	0.054(4)
C1	0.9765(14)	0.7839(12)	0.0323(10)	0.059(5)
C2	1.0363(15)	0.7734(14)	0.1183(10)	0.067(5)
C3	1.1242(14)	0.8589(13)	0.1525(11)	0.064(5)
C4	1.1167(16)	0.9220(13)	0.0915(11)	0.068(5)
C5	1.0245(16)	0.8757(12)	0.0148(10)	0.063(5)
C6	0.7517(14)	0.8602(12)	0.1219(9)	0.057(4)
C7	0.7954(15)	0.9537(12)	0.1059(10)	0.062(5)

C8	0.8765(17)	1.0057(13)	0.1798(11)	0.070(6)
C9	0.8843(16)	0.9400(13)	0.2465(11)	0.068(5)
C10	0.8091(14)	0.8537(12)	0.2100(10)	0.059(5)
C11	0.6021(17)	0.6152(15)	-0.0908(12)	0.078(7)
C12	1.1051(17)	0.6956(16)	-0.1137(13)	0.085(8)
C13	0.8979(18)	0.5254(15)	-0.1199(12)	0.084(7)
C14	0.8520(19)	0.6873(15)	-0.2223(11)	0.079(7)
C15	0.4033(19)	0.6813(14)	0.0554(14)	0.084(7)
C16	0.453(2)	0.8571(16)	-0.0398(15)	0.093(8)
C17	0.495(2)	0.8791(18)	0.1648(14)	0.112(9)
I2	0.64194(12)	0.34666(9)	0.31387(7)	0.0724(4)
Ge2	0.63791(16)	0.22100(13)	0.42246(10)	0.0594(5)
Fe2	0.5073(2)	0.34324(16)	0.59957(13)	0.0568(7)
Si3	0.9078(5)	0.2850(4)	0.5413(3)	0.0711(19)
Si4	0.3649(5)	0.0954(4)	0.3643(3)	0.0690(17)
N3	0.7429(12)	0.2768(10)	0.5249(8)	0.064(4)
N4	0.4745(12)	0.1851(9)	0.4387(8)	0.060(4)
C18	0.6898(13)	0.3373(11)	0.5898(9)	0.057(4)
C19	0.6633(15)	0.3180(13)	0.6738(11)	0.068(6)
C20	0.6171(17)	0.3976(12)	0.7181(11)	0.069(6)
C21	0.6223(17)	0.4682(14)	0.6596(11)	0.073(6)
C22	0.6664(17)	0.4303(13)	0.5821(10)	0.066(5)
C23	0.4141(15)	0.2430(11)	0.4971(9)	0.057(4)
C24	0.3784(18)	0.2227(12)	0.5813(11)	0.071(6)
C25	0.3278(18)	0.2998(12)	0.6202(11)	0.069(5)
C26	0.3277(16)	0.3687(12)	0.5639(11)	0.065(5)
C27	0.3810(15)	0.3334(12)	0.4879(10)	0.062(5)
C28	0.707(2)	0.1195(16)	0.3625(13)	0.088(7)
C29	0.9750(19)	0.318(2)	0.4412(15)	0.101(9)
C30	0.979(2)	0.382(2)	0.6376(16)	0.128(12)
C31	0.952(2)	0.170(2)	0.565(2)	0.128(11)
C32	0.378(2)	0.1100(15)	0.2466(11)	0.083(7)
C33	0.399(2)	-0.0255(14)	0.3797(12)	0.080(7)
C34	0.2040(19)	0.1066(17)	0.3839(15)	0.096(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2.4 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 22

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i1164 P21/c R = 0.18**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C40 H60 Fe2 Ge2 N4 S2
Formula Weight	917.98
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	11.2854(12), 9.6414(7), 20.431(2)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 105.766(8), 90
V [Ang^3]	2139.4(4)
Z	2
D(calc) [g/cm^3]	1.425
Mu(MoKa) [/mm]	2.186
F(000)	952
Crystal Size [mm]	0.02 x 0.02 x 0.08
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	143
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 24.9
Dataset	-13:13; -11:11; -24:22
Tot., Uniq. Data, R(int)	15492, 3699, 0.113
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2751
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	3699, 232
R, wR2, S	0.1776, 0.4423, 1.14
w = ^2^(F0^2)+277.3142P] WHERE P=(F0^2+2FC^2)/3'	

Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å³] -2.42, 2.83

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i1164 P21/c R = 0.18

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Ge1	0.3802(2)	0.4235(3)	0.49691(12)	0.0272(7)
Fe1	0.2453(4)	0.0986(4)	0.4900(2)	0.0374(12)
S1	0.5765(6)	0.3520(6)	0.4992(3)	0.0301(17)
N1	0.2677(19)	0.373(2)	0.4196(9)	0.029(6)
N2	0.335(2)	0.366(2)	0.5721(10)	0.031(7)
C1	0.236(3)	0.228(3)	0.4125(13)	0.036(8)
C2	0.323(2)	0.117(2)	0.4100(12)	0.032(8)
C3	0.256(3)	-0.011(3)	0.4027(13)	0.039(9)
C4	0.133(3)	0.019(3)	0.4027(15)	0.045(9)
C5	0.119(2)	0.168(3)	0.4053(14)	0.039(8)
C6	0.302(3)	0.220(3)	0.5744(12)	0.036(9)
C7	0.177(3)	0.165(3)	0.5661(13)	0.038(9)
C8	0.196(3)	0.017(3)	0.5715(16)	0.053(11)
C9	0.312(4)	-0.013(3)	0.5768(17)	0.060(13)
C10	0.383(3)	0.109(3)	0.5799(12)	0.035(8)
C11	0.274(2)	0.445(3)	0.3548(12)	0.034(8)
C12	0.155(2)	0.513(3)	0.3131(12)	0.038(9)
C13	0.059(3)	0.410(4)	0.2758(15)	0.052(10)
C14	0.197(3)	0.597(4)	0.2582(18)	0.067(14)
C15	0.103(3)	0.608(3)	0.3566(16)	0.054(11)
C16	0.408(2)	0.426(3)	0.6385(12)	0.036(8)
C17	0.332(3)	0.485(3)	0.6860(12)	0.043(9)
C18	0.269(3)	0.367(3)	0.7165(13)	0.051(11)
C19	0.427(3)	0.558(4)	0.7444(16)	0.074(13)
C20	0.240(3)	0.589(3)	0.6467(14)	0.044(9)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2.5 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 24

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2188 Pbcn R = 0.02

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C28 H36 Fe Ge N2 Se2 Si2		
Formula Weight			743.15
Crystal System			Orthorhombic
Space group	Pbcn		(No. 60)
a, b, c [Å]	18.7405(11), 9.5528(4), 16.5015(8)		
V [Å ³]			2954.2(3)
Z			4
D(calc) [g/cm ³]			1.671
Mu(MoKa) [/mm]			4.075
F(000)			1488
Crystal Size [mm]		0.05 x 0.18 x 0.31	
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)			163
Radiation [Å]	MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]			2.4, 25.4
Dataset		-22:22; -11:10; -19:19	
Tot., Uniq. Data, R(int)		20391, 2688, 0.037	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			2436
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar			2688, 168
R, wR2, S		0.0208, 0.0551, 0.86	
w = $\sqrt{(F_0^2 + (0.0353P)^2 + 3.6206P)}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$			

Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å³] -0.42, 0.37

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2188 Pbcn R = 0.02

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Se1	0.43320(2)	0.47078(2)	0.16474(2)	0.0302(1)
Ge1	1/2	0.31828(3)	1/4	0.0198(1)
Fe1	1/2	-0.06585(4)	1/4	0.0211(1)
Si1	0.61975(3)	0.28379(6)	0.11323(4)	0.0249(2)
N1	0.56113(9)	0.21567(18)	0.18696(10)	0.0229(5)
C1	0.56285(10)	0.0669(2)	0.18871(13)	0.0231(6)
C2	0.60534(11)	-0.0188(2)	0.24100(13)	0.0281(6)
C3	0.59366(12)	-0.1611(2)	0.21884(15)	0.0326(7)
C4	0.54538(13)	-0.1644(2)	0.15325(14)	0.0315(7)
C5	0.52641(12)	-0.0241(2)	0.13374(13)	0.0273(6)
C6	0.58518(13)	0.2530(3)	0.00905(14)	0.0380(8)
C7	0.70632(12)	0.1908(3)	0.12263(15)	0.0368(7)
C8	0.63300(14)	0.4750(2)	0.12459(17)	0.0410(8)
C9	0.36884(12)	0.3278(2)	0.12648(13)	0.0288(6)
C10	0.38759(12)	0.2450(3)	0.06123(15)	0.0366(7)
C11	0.34179(14)	0.1419(3)	0.03337(16)	0.0428(8)
C12	0.27704(14)	0.1213(3)	0.07080(16)	0.0425(8)
C13	0.25763(13)	0.2048(3)	0.13484(15)	0.0434(8)
C14	0.30298(13)	0.3087(3)	0.16317(15)	0.0372(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.3 Zinn

8.1.3.1 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von I

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2084 C2/c R = 0.07

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C16 H26 Fe N2 Si2 Sn
Formula Weight	477.13
Crystal System	Monoclinic
Space group	C2/c (No. 15)
a, b, c [Å]	19.164(3), 9.7616(13), 11.1097(14)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 108.424(10), 90
V [Å ³]	1971.8(5)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.607
Mu(MoKa) [/mm]	2.122
F(000)	960
Crystal Size [mm]	0.04 x 0.08 x 0.15
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	100
Radiation [Å]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.2, 25.0
Dataset	-22:22; -10:11; -12:13
Tot., Uniq. Data, R(int)	4935, 1742, 0.114
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1404
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	1742, 104
R, wR2, S	0.0687, 0.1916, 1.06
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.1285P)^2 + 1.6944P}$ WHERE $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å ³]	-1.68, 1.43

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: **i2084** C2/c R = **0.07**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Sn1	1/2	0.47805(8)	1/4	0.0595(3)
Fe1	1/2	0.07161(15)	1/4	0.0449(4)
Si1	0.34141(10)	0.4150(2)	0.29279(19)	0.0502(6)
N1	0.4217(3)	0.3469(6)	0.2754(6)	0.0498(17)
C1	0.4203(4)	0.2018(7)	0.2630(7)	0.0464(19)
C2	0.3950(3)	0.1257(7)	0.1483(7)	0.047(2)
C3	0.3985(4)	-0.0167(8)	0.1798(8)	0.051(2)
C4	0.4253(4)	-0.0304(8)	0.3156(7)	0.051(2)
C5	0.4382(3)	0.1064(8)	0.3656(7)	0.049(2)
C6	0.3576(4)	0.5971(8)	0.3435(8)	0.060(3)
C7	0.2655(4)	0.4082(9)	0.1414(7)	0.058(3)
C8	0.3139(4)	0.3184(8)	0.4134(7)	0.055(2)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.3.2 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 25

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: **i2061** P-421c R = **0.05**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C40 H60 Fe2 N4 Sn		
Formula Weight	827.33		
Crystal System	Tetragonal		
Space group	P-421c (No. 114)		
a, b, c [Angstrom]	13.5892(4), 13.5892(4), 20.8224(7)		
V [Ang ³]	3845.2(3)		
Z	4		
D(calc) [g/cm ³]	1.429		
Mu(MoKa) [/mm]	1.422		
F(000)	1720		
Crystal Size [mm]	0.13 x 0.15 x 0.25		
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)	100		
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073		
Theta Min-Max [Deg]	1.8, 25.3		
Dataset	-15:6; -14:16; -21:24		
Tot., Uniq. Data, R(int)	6529, 3451, 0.026		
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3294		
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar	3451, 219		
R, wR2, S	0.0537, 0.1573, 1.07		
w = $\sqrt{(F_0^2) + (0.1024P)^2 + 13.3466P}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Flack x	-0.02(2)		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.41, 1.64		

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: **i2061** P-421c R = **0.05**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Sn1	0	-1/2	-0.08824(3)	0.0223(2)
Fe1	0.03900(9)	-0.22604(9)	-0.10130(6)	0.0238(3)
N1	0.0956(6)	-0.4234(6)	-0.0312(4)	0.030(3)
N2	-0.0824(6)	-0.4096(6)	-0.1451(4)	0.027(2)
C1	0.1116(6)	-0.3234(7)	-0.0414(4)	0.024(2)
C2	0.1777(7)	-0.2785(7)	-0.0866(4)	0.028(3)

C3	0.1753(7)	-0.1738(7)	-0.0776(4)	0.029(3)
C4	0.1072(7)	-0.1526(7)	-0.0273(5)	0.030(3)
C5	0.0670(7)	-0.2447(6)	-0.0063(5)	0.027(3)
C6	-0.0643(7)	-0.3064(7)	-0.1490(4)	0.026(3)
C7	-0.0006(8)	-0.2588(7)	-0.1933(4)	0.029(2)
C8	-0.0084(7)	-0.1567(7)	-0.1830(4)	0.029(2)
C9	-0.0754(7)	-0.1414(7)	-0.1318(5)	0.031(3)
C10	-0.1102(6)	-0.2336(7)	-0.1100(4)	0.027(2)
C11	0.1920(12)	-0.4782(10)	-0.0159(7)	0.069(5)
C12	0.2090(10)	-0.4813(7)	0.0574(6)	0.047(4)
C13	0.2449(13)	-0.3797(11)	0.0784(7)	0.068(5)
C14	0.3136(16)	-0.5414(16)	0.0581(11)	0.098(8)
C15	0.169(3)	-0.532(2)	0.1089(18)	0.220(18)
C16	-0.1129(11)	-0.4552(10)	-0.2069(7)	0.061(4)
C17	-0.2213(9)	-0.4418(8)	-0.2261(6)	0.045(3)
C18	-0.2361(8)	-0.3359(8)	-0.2478(5)	0.039(3)
C19	-0.2960(17)	-0.4739(13)	-0.1823(11)	0.123(10)
C20	-0.2286(13)	-0.5042(12)	-0.2895(8)	0.082(6)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.3.3 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 27

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2191 P-1 R = 0.03**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C64 H104 Fe4 N8 O6 Si8 Sn6
Formula Weight	2241.94
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	14.9386(6), 15.2247(6), 20.6123(7)
alpha, beta, gamma [deg]	71.244(3), 74.847(3), 83.745(3)
V [Ang^3]	4283.1(3)
Z	2
D(calc) [g/cm^3]	1.738
Mu(MoKa) [/mm]	2.533
F(000)	2216
Crystal Size [mm]	0.06 x 0.11 x 0.52
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	173
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.1, 25.0
Dataset	-17:17; -18:18; -22:24
Tot., Uniq. Data, R(int)	31050, 15018, 0.036
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	11620
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	15018, 889
R, wR2, S	0.0324, 0.0875, 1.05
w = ^2^(F0^2^)+(0.0495P)^2^+0.2901P] WHERE P=(F0^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.18, 1.70

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2191 P-1 R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Sn1	0.03382(2)	0.68001(2)	0.71167(2)	0.0283(1)
Sn2	0.26175(2)	0.72948(2)	0.70745(2)	0.0276(1)
Sn3	0.21863(2)	0.51918(2)	0.67008(2)	0.0323(1)
Sn4	0.45369(2)	0.32540(2)	0.79771(2)	0.0285(1)
Sn5	0.22977(2)	0.28133(2)	0.78608(2)	0.0280(1)
Sn6	0.27226(2)	0.49232(2)	0.82297(2)	0.0307(1)

Fe1	-0.13426(4)	0.86539(4)	0.72341(3)	0.0356(2)
Fe2	0.49656(4)	0.78450(4)	0.69462(4)	0.0379(2)
Fe3	0.60603(5)	0.12726(4)	0.81310(4)	0.0427(2)
Fe4	0.00211(5)	0.22068(5)	0.78046(4)	0.0447(2)
Si3	0.51171(9)	0.32329(9)	0.94615(7)	0.0401(4)
Si4	0.21314(9)	0.78400(9)	0.85575(7)	0.0403(4)
Si5	-0.04095(9)	0.69727(9)	0.56629(7)	0.0392(4)
Si6	0.16849(9)	0.14536(9)	0.95264(6)	0.0403(4)
Si7	0.29916(10)	0.22881(14)	0.63696(9)	0.0628(6)
Si8	-0.10036(9)	0.56356(9)	0.86357(7)	0.0472(4)
Si9	0.30346(9)	0.86235(9)	0.53823(6)	0.0381(4)
Si10	0.61480(9)	0.42523(9)	0.65629(7)	0.0459(4)
O1	0.13259(19)	0.75998(19)	0.70646(15)	0.0333(9)
O2	0.08888(19)	0.5613(2)	0.70749(16)	0.0363(9)
O3	0.27339(19)	0.59385(18)	0.72298(15)	0.0330(9)
O4	0.35484(19)	0.24850(18)	0.79823(15)	0.0347(9)
O5	0.40264(19)	0.44961(19)	0.78702(15)	0.0346(9)
O6	0.21896(19)	0.41713(18)	0.76923(15)	0.0334(9)
N1	-0.0263(2)	0.7419(2)	0.63028(18)	0.0339(11)
N2	-0.0622(2)	0.6697(2)	0.80334(18)	0.0345(11)
N3	0.3416(2)	0.7996(2)	0.61331(19)	0.0353(11)
N4	0.2948(2)	0.7496(3)	0.79011(18)	0.0362(11)
N5	0.4962(3)	0.2683(2)	0.88872(19)	0.0391(12)
N6	0.5640(2)	0.3242(2)	0.71608(19)	0.0370(11)
N7	0.1391(2)	0.2122(2)	0.87469(19)	0.0364(11)
N8	0.2100(2)	0.2603(3)	0.69918(19)	0.0401(11)
C1	-0.0753(3)	0.8259(3)	0.6350(2)	0.0406(14)
C2	-0.0353(4)	0.9080(3)	0.6307(2)	0.0501(17)
C3	-0.1091(5)	0.9776(4)	0.6346(3)	0.063(2)
C4	-0.1924(4)	0.9373(4)	0.6420(3)	0.064(2)
C5	-0.1731(4)	0.8434(4)	0.6428(3)	0.0492(17)
C6	-0.1101(3)	0.7548(3)	0.8065(2)	0.0340(12)
C7	-0.0692(3)	0.8364(3)	0.8035(2)	0.0415(17)
C8	-0.1400(4)	0.9055(3)	0.8096(3)	0.0490(17)
C9	-0.2248(4)	0.8676(3)	0.8158(3)	0.0507(17)
C10	-0.2070(3)	0.7748(3)	0.8131(2)	0.0448(16)
C11	0.0528(4)	0.6143(4)	0.5460(3)	0.065(2)
C12	-0.1480(4)	0.6313(4)	0.5963(4)	0.071(2)
C13	-0.0417(5)	0.7972(4)	0.4867(3)	0.081(3)
C14	-0.1836(7)	0.5828(5)	0.9412(4)	0.138(4)
C15	-0.1513(4)	0.4994(4)	0.8196(4)	0.085(3)
C16	-0.0004(4)	0.4951(3)	0.8933(3)	0.0509(18)
C17	0.4360(3)	0.8059(3)	0.6126(2)	0.0376(12)
C18	0.4810(3)	0.8864(3)	0.6062(3)	0.0489(17)
C19	0.5763(4)	0.8628(4)	0.6026(3)	0.062(2)
C20	0.5899(4)	0.7687(5)	0.6082(3)	0.064(2)
C21	0.5039(3)	0.7328(4)	0.6138(3)	0.0510(17)
C22	0.3919(3)	0.7546(3)	0.7840(2)	0.0376(12)
C23	0.4405(4)	0.8335(4)	0.7772(3)	0.0518(17)
C24	0.5345(4)	0.8064(4)	0.7756(3)	0.0553(17)
C25	0.5457(3)	0.7117(4)	0.7807(3)	0.0522(17)
C26	0.4577(3)	0.6789(3)	0.7860(3)	0.0440(16)
C27	0.2175(4)	0.7948(4)	0.5259(3)	0.062(2)
C28	0.2506(4)	0.9750(4)	0.5465(3)	0.0634(19)
C29	0.4057(4)	0.8783(4)	0.4623(2)	0.0542(17)
C30	0.1664(4)	0.9021(3)	0.8175(3)	0.0531(17)
C31	0.2689(4)	0.7812(5)	0.9272(3)	0.071(2)
C32	0.1190(3)	0.6986(3)	0.8923(3)	0.0499(17)
C33	0.5350(3)	0.1778(3)	0.8942(2)	0.0450(17)
C34	0.4893(4)	0.1015(3)	0.8935(3)	0.0559(17)
C35	0.5525(5)	0.0226(4)	0.9012(3)	0.074(2)
C36	0.6350(5)	0.0503(4)	0.9064(3)	0.076(3)
C37	0.6266(4)	0.1456(4)	0.9017(3)	0.063(2)
C38	0.6061(3)	0.2351(3)	0.7224(2)	0.0418(16)
C39	0.5646(4)	0.1563(3)	0.7212(3)	0.0516(17)
C40	0.6308(5)	0.0816(4)	0.7277(3)	0.068(2)
C41	0.7116(4)	0.1124(4)	0.7324(3)	0.069(2)
C42	0.6978(3)	0.2075(4)	0.7297(3)	0.0585(19)

C43	0.4886(4)	0.2387(4)	1.0363(3)	0.063(2)
C44	0.6303(4)	0.3695(4)	0.9211(3)	0.0614(19)
C45	0.4303(4)	0.4234(4)	0.9450(3)	0.058(2)
C46	0.7212(5)	0.3967(5)	0.5961(4)	0.092(3)
C47	0.6402(5)	0.4990(4)	0.7054(3)	0.070(2)
C48	0.5330(4)	0.4925(4)	0.6027(3)	0.066(2)
C49	0.0474(3)	0.2046(3)	0.8684(2)	0.0398(14)
C50	0.0070(3)	0.1222(3)	0.8723(3)	0.0502(17)
C51	-0.0863(4)	0.1436(4)	0.8680(3)	0.0570(19)
C52	-0.1039(4)	0.2387(4)	0.8602(3)	0.063(2)
C53	-0.0217(3)	0.2765(4)	0.8607(3)	0.0538(19)
C54	0.1169(3)	0.2504(4)	0.6984(3)	0.0513(19)
C55	0.0758(4)	0.1672(5)	0.7030(3)	0.073(3)
C56	-0.0174(5)	0.1915(7)	0.6970(4)	0.095(3)
C57	-0.0331(5)	0.2855(8)	0.6880(4)	0.107(4)
C58	0.0481(4)	0.3242(5)	0.6892(3)	0.076(2)
C59	0.0602(4)	0.1250(4)	1.0233(3)	0.065(2)
C60	0.2230(4)	0.0327(4)	0.9441(3)	0.0608(19)
C61	0.2489(4)	0.2104(4)	0.9739(3)	0.0533(17)
C62	0.2563(6)	0.2413(9)	0.5592(4)	0.164(6)
C63	0.3408(5)	0.1048(5)	0.6749(5)	0.098(3)
C64	0.3963(3)	0.3087(4)	0.6135(3)	0.0511(17)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.4 Blei

8.1.4.1 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 28

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2106 P-1 R = 0.06**

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C29 H42 Fe2 N4 Pb3 Si3		
Formula Weight	1264.24		
Crystal System	Triclinic		
Space group	P-1 (No. 2)		
a, b, c [Angstrom]	11.4538(10), 12.8036(12), 13.3309(13)		
alpha, beta, gamma [deg]	101.542(7), 112.342(7), 92.936(7)		
V [Ang^3]	1754.1(3)		
Z	2		
D(calc) [g/cm^3]	2.394		
Mu(MoKa) [/mm]	15.284		
F(000)	1168		
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.07 x 0.14		
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)	173		
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073		
Theta Min-Max [Deg]	1.6, 25.0		
Dataset	-13:13; -15:15; -15:15		
Tot., Uniq. Data, R(int)	12794, 6152, 0.099		
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4390		
<i>Refinement</i>			
Nref, Npar	6152, 379		
R, wR2, S	0.0609, 0.1669, 0.95		
w = ^2^(FO^2^)+(0.1080P)^2^] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-2.90, 2.91		

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2106 P-1 R = 0.06**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Pb1	0.57401(5)	0.17573(4)	0.10768(5)	0.0466(2)
Pb2	0.57146(6)	0.18770(4)	0.37537(5)	0.0490(2)
Pb3	0.85041(5)	0.16345(4)	0.37248(5)	0.0489(2)
Fe1	0.6230(2)	0.44158(15)	0.35220(18)	0.0507(7)
Fe2	0.6623(2)	-0.11807(14)	0.33541(17)	0.0450(6)
Si1	0.2752(4)	0.1924(3)	0.1248(4)	0.0509(11)
Si2	0.8241(4)	0.3554(3)	0.1353(4)	0.0523(14)
Si3	0.8564(4)	0.1719(3)	0.6445(3)	0.0476(12)
N1	0.4354(11)	0.2452(8)	0.1921(10)	0.047(4)
N2	0.7470(12)	0.3055(8)	0.2109(10)	0.048(4)
N3	0.6461(12)	0.0926(9)	0.2529(11)	0.050(4)
N4	0.7954(12)	0.1055(9)	0.5049(10)	0.050(4)
C1	0.7585(14)	0.3694(11)	0.3128(15)	0.054(5)
C2	0.7387(13)	0.3232(10)	0.3983(11)	0.044(4)
C3	0.7635(16)	0.4179(11)	0.4930(13)	0.055(5)
C4	0.8018(15)	0.5117(11)	0.4661(12)	0.052(5)
C5	0.7958(16)	0.4848(12)	0.3564(15)	0.060(6)
C6	0.4528(14)	0.3581(11)	0.2374(13)	0.049(4)
C7	0.4407(14)	0.4089(11)	0.3382(13)	0.048(5)
C8	0.4744(16)	0.5224(11)	0.3585(14)	0.059(5)
C9	0.5087(16)	0.5423(13)	0.2708(16)	0.063(6)
C10	0.4959(13)	0.4409(10)	0.1971(12)	0.045(4)
C11	0.6115(14)	-0.0222(11)	0.2239(12)	0.047(5)
C12	0.4997(16)	-0.0796(11)	0.2230(12)	0.051(5)
C13	0.5053(16)	-0.1929(11)	0.1908(14)	0.056(5)
C14	0.6224(17)	-0.2048(11)	0.1768(13)	0.061(5)
C15	0.6896(15)	-0.0993(11)	0.1993(12)	0.047(5)
C16	0.7642(14)	-0.0084(10)	0.4831(13)	0.046(4)
C17	0.6564(14)	-0.0644(11)	0.4883(12)	0.048(5)
C18	0.6659(15)	-0.1784(12)	0.4654(13)	0.052(5)
C19	0.7781(14)	-0.1917(10)	0.4501(13)	0.050(5)
C20	0.8406(14)	-0.0880(11)	0.4595(11)	0.046(4)
C21	0.2019(17)	0.1892(14)	0.2294(16)	0.069(6)
C22	0.1909(17)	0.2759(12)	0.0309(15)	0.064(6)
C23	0.2545(16)	0.0524(12)	0.0434(14)	0.060(6)
C24	0.739(2)	0.4582(16)	0.0645(18)	0.081(8)
C25	0.8245(17)	0.2378(13)	0.0263(15)	0.064(6)
C26	0.9921(18)	0.4106(13)	0.2259(17)	0.074(7)
C27	0.922(2)	0.0774(13)	0.7358(15)	0.072(6)
C28	0.9868(17)	0.2794(11)	0.6732(14)	0.062(6)
C29	0.7308(17)	0.2340(14)	0.6858(15)	0.069(7)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.4.2 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 29

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: sv0041 P-1 R = 0.02

<i>Crystal Data</i>			
Formula	C23 H38 Fe N4 Pb Si2		
Formula Weight	689.80		
Crystal System	Triclinic		
Space group	P-1		(No. 2)
a, b, c [Angstrom]	10.4498(6), 11.4807(7), 12.3609(8)		
alpha, beta, gamma [deg]	95.739(5), 107.691(5), 105.470(5)		
V [Ang ³]	1334.90(16)		
Z	2		
D(calc) [g/cm ³]	1.716		
Mu(MoKa) [/mm]	6.948		
F(000)	680		
Crystal Size [mm]	0.07 x 0.13 x 0.17		
<i>Data Collection</i>			
Temperature (K)			100
Radiation [Angstrom]	MoKa		0.71073

Theta Min-Max [Deg] 1.8, 29.0
 Dataset -14:9; -14:15; -16:16
 Tot., Uniq. Data, R(int) 17650, 6347, 0.040
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 5683

Refinement

Nref, Npar 6347, 290
 R, wR2, S 0.0237, 0.0546, 0.98
 $w = \sqrt{(F_0^2) + (0.0338P)^2}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -1.12, 1.41

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: sv0041 P-1 R = 0.02

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Pb1	0.31780(2)	0.82843(2)	0.34738(2)	0.0149(1)
Fe1	0.07719(4)	0.47325(4)	0.29804(4)	0.0134(1)
Si1	0.50001(8)	0.66811(8)	0.25177(8)	0.0165(2)
Si2	0.01633(8)	0.80941(7)	0.14550(7)	0.0150(2)
N1	0.3738(3)	0.6559(2)	0.3159(2)	0.0157(7)
N2	0.0812(3)	0.7439(2)	0.2612(2)	0.0148(7)
N3	0.4313(3)	0.8069(2)	0.6286(2)	0.0161(7)
N4	0.2423(3)	0.8568(2)	0.5961(2)	0.0168(7)
C1	0.2922(3)	0.5401(3)	0.3247(3)	0.0163(8)
C2	0.2678(3)	0.5059(3)	0.4268(3)	0.0181(8)
C3	0.1875(3)	0.3786(3)	0.4006(3)	0.0222(9)
C4	0.1590(3)	0.3329(3)	0.2811(3)	0.0223(9)
C5	0.2217(3)	0.4320(3)	0.2344(3)	0.0191(9)
C6	0.0062(3)	0.6227(3)	0.2634(3)	0.0143(8)
C7	-0.0229(3)	0.5795(3)	0.3610(3)	0.0171(8)
C8	-0.1103(3)	0.4537(3)	0.3247(3)	0.0173(8)
C9	-0.1344(3)	0.4166(3)	0.2049(3)	0.0171(8)
C10	-0.0618(3)	0.5202(3)	0.1673(3)	0.0152(8)
C11	0.5513(4)	0.5255(3)	0.2393(4)	0.0301(10)
C12	0.6617(3)	0.7978(3)	0.3453(3)	0.0254(10)
C13	0.4435(4)	0.7065(5)	0.1044(4)	0.0367(13)
C14	0.0895(4)	0.7880(4)	0.0271(3)	0.0267(10)
C15	0.0709(4)	0.9798(3)	0.1991(3)	0.0278(10)
C16	-0.1813(3)	0.7507(3)	0.0813(3)	0.0237(9)
C17	0.3202(3)	0.8160(3)	0.5421(3)	0.0161(8)
C18	0.4232(3)	0.8434(3)	0.7365(3)	0.0193(8)
C19	0.3034(3)	0.8753(3)	0.7164(3)	0.0194(8)
C20	0.5473(3)	0.7688(3)	0.6108(3)	0.0208(9)
C21	0.1115(3)	0.8827(3)	0.5372(3)	0.0217(9)
C22	0.5318(4)	0.8424(3)	0.8469(3)	0.0277(10)
C23	0.2381(4)	0.9184(3)	0.7967(3)	0.0260(10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.4.3 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 30

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: i2259 P-1 R = 0.03

Crystal Data
 Formula C23 H36 Fe N4 Pb Si2, 0.5(C6 H6)
 Formula Weight 726.84
 Crystal System Triclinic
 Space group P-1 (No. 2)
 a, b, c [Angstrom] 9.4132(6), 10.7456(7), 14.5865(10)
 alpha, beta, gamma [deg] 95.050(5), 93.013(5), 105.227(5)
 V [Ang³] 1413.70(17)
 Z 2
 D(calc) [g/cm³] 1.707

Mu(MoKa) [/mm] 6.566
 F(000) 718
 Crystal Size [mm] 0.10 x 0.16 x 0.26

Data Collection

Temperature (K) 100
 Radiation [Angstrom] MoKa 0.71073
 Theta Min-Max [Deg] 1.4, 27.0
 Dataset -10:12; -13:13; -18:18
 Tot., Uniq. Data, R(int) 13005, 6122, 0.044
 Observed data [I > 2.0 sigma(I)] 5967

Refinement

Nref, Npar 6122, 316
 R, wR2, S 0.0303, 0.0864, 1.10
 $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0572P)^2 + 2.1472P}$ WHERE $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -2.70, 3.28

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2259 P-1 R = 0.03

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Pb1	0.33821(2)	0.26502(2)	0.79910(2)	0.0151(1)
Fe1	0.62842(6)	0.55001(5)	0.69078(4)	0.0139(1)
Si1	0.61200(12)	0.12589(10)	0.74457(8)	0.0175(3)
Si2	0.27641(11)	0.54236(10)	0.90297(7)	0.0162(3)
N1	0.5479(3)	0.2610(3)	0.7390(2)	0.0154(8)
N2	0.3687(3)	0.4763(3)	0.8216(2)	0.0153(8)
N3	0.2132(4)	0.2600(3)	0.6431(2)	0.0195(9)
N4	-0.0867(4)	0.1727(3)	0.4093(2)	0.0205(9)
C1	0.6348(4)	0.3601(3)	0.6932(3)	0.0152(10)
C2	0.7729(4)	0.4499(4)	0.7295(3)	0.0182(10)
C3	0.8297(4)	0.5301(4)	0.6594(3)	0.0212(11)
C4	0.7274(5)	0.4937(4)	0.5805(3)	0.0204(11)
C5	0.6078(4)	0.3897(4)	0.6009(3)	0.0187(10)
C6	0.4595(4)	0.5667(3)	0.7715(3)	0.0143(10)
C7	0.5977(4)	0.6583(4)	0.8057(3)	0.0171(10)
C8	0.6487(4)	0.7393(4)	0.7351(3)	0.0191(10)
C9	0.5455(4)	0.6977(4)	0.6562(3)	0.0203(11)
C10	0.4296(4)	0.5914(4)	0.6788(3)	0.0175(10)
C11	0.8060(4)	0.1628(4)	0.7980(3)	0.0268(13)
C12	0.6117(5)	0.0443(4)	0.6257(3)	0.0280(11)
C13	0.4908(5)	0.0100(4)	0.8152(3)	0.0220(11)
C14	0.4042(5)	0.6545(5)	0.9958(3)	0.0291(12)
C15	0.1633(5)	0.6387(4)	0.8483(3)	0.0243(11)
C16	0.1552(5)	0.4093(4)	0.9591(3)	0.0279(12)
C17	0.2275(4)	0.1801(4)	0.5703(3)	0.0184(10)
C18	0.1337(4)	0.1496(4)	0.4914(3)	0.0187(10)
C19	0.0117(4)	0.2023(4)	0.4844(3)	0.0180(10)
C20	-0.0023(4)	0.2873(4)	0.5612(3)	0.0187(10)
C21	0.0995(4)	0.3123(4)	0.6354(3)	0.0200(10)
C22	-0.0599(5)	0.0989(4)	0.3267(3)	0.0231(11)
C23	-0.2045(5)	0.2379(4)	0.4022(3)	0.0252(11)
C24	1.0392(6)	0.1043(4)	1.0675(3)	0.0290(14)
C25	0.8936(6)	0.0411(5)	1.0446(4)	0.0329(16)
C26	0.8528(5)	-0.0629(4)	0.9768(4)	0.0311(14)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.5 Ausgangsverbindungen

8.1.5.1 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 3

**Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2156 P21/c R = 0.04**

<i>Crystal Data</i>				
Formula	C26	H16	F12	Fe N2
Formula Weight	640.26			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	P21/c	(No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	12.234(3),	16.2992(15),	11.839(2)	
alpha, beta, gamma [deg]	90, 98.077(15), 90			
V [Ang ³]	2337.3(7)			
Z	4			
D(calc) [g/cm ³]	1.819			
Mu(MoKa) [/mm]	0.763			
F(000)	1280			
Crystal Size [mm]	0.03 x 0.18 x 0.38			
<i>Data Collection</i>				
Temperature (K)	173			
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073		
Theta Min-Max [Deg]	1.7, 25.5			
Dataset	-14:12; -19:19; -14:14			
Tot., Uniq. Data, R(int)	12889, 4311, 0.040			
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3483			
<i>Refinement</i>				
Nref, Npar	4311, 377			
R, wR2, S	0.0410, 0.1118, 1.04			
w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0622P)^2 + 1.1640P$]	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00			
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.54, 0.48			

**Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2156 P21/c R = 0.04**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.09978(3)	0.11678(2)	0.75711(3)	0.0290(1)
F1	-0.54286(19)	0.08000(14)	0.5731(3)	0.0876(9)
F2	-0.58131(16)	0.20037(13)	0.5219(2)	0.0763(9)
F3	-0.51508(19)	0.1187(2)	0.4112(2)	0.1057(12)
F4	-0.3270(2)	0.38640(15)	0.7238(3)	0.1248(15)
F5	-0.1734(3)	0.38683(14)	0.6655(2)	0.1073(12)
F6	-0.1904(2)	0.33287(12)	0.81978(17)	0.0827(8)
F7	-0.13501(17)	-0.14414(12)	0.80889(19)	0.0689(7)
F8	-0.2267(2)	-0.11310(11)	0.64904(16)	0.0638(7)
F9	-0.30753(18)	-0.16919(11)	0.7762(2)	0.0675(7)
F10	-0.50574(17)	0.09794(14)	0.98034(18)	0.0657(8)
F11	-0.56919(15)	0.04602(14)	0.8214(2)	0.0747(8)
F12	-0.51339(17)	0.16911(13)	0.8318(2)	0.0788(9)
N1	-0.11717(18)	0.08109(14)	0.58102(19)	0.0345(7)
N2	-0.09876(18)	0.15201(14)	0.90117(19)	0.0335(7)
C1	-0.0025(2)	0.09214(16)	0.6076(2)	0.0331(8)
C2	0.0628(2)	0.16209(17)	0.5951(2)	0.0380(8)
C3	0.1750(2)	0.13864(19)	0.6175(2)	0.0406(9)
C4	0.1797(2)	0.05515(19)	0.6442(2)	0.0407(9)
C5	0.0699(2)	0.02627(17)	0.6400(2)	0.0351(8)
C6	0.0133(2)	0.14138(16)	0.8922(2)	0.0320(8)
C7	0.0830(2)	0.20733(17)	0.8713(2)	0.0360(8)
C8	0.1935(2)	0.17849(18)	0.8845(2)	0.0397(8)
C9	0.1916(2)	0.09459(19)	0.9100(2)	0.0392(8)
C10	0.0805(2)	0.07123(17)	0.9141(2)	0.0343(8)

C11	-0.1992(2)	0.13619(15)	0.5921(2)	0.0315(8)
C12	-0.3082(2)	0.11472(16)	0.5524(2)	0.0350(8)
C13	-0.3932(2)	0.16777(17)	0.5645(2)	0.0384(8)
C14	-0.3744(2)	0.24218(17)	0.6170(2)	0.0414(9)
C15	-0.2661(2)	0.26294(16)	0.6561(2)	0.0367(8)
C16	-0.1788(2)	0.21158(16)	0.6437(2)	0.0349(8)
C17	-0.5074(3)	0.1425(2)	0.5179(3)	0.0493(10)
C18	-0.2408(3)	0.34173(18)	0.7150(3)	0.0473(10)
C19	-0.1839(2)	0.09743(15)	0.8717(2)	0.0304(7)
C20	-0.1667(2)	0.01999(16)	0.8306(2)	0.0326(7)
C21	-0.2542(2)	-0.03265(16)	0.8053(2)	0.0348(8)
C22	-0.3611(2)	-0.01012(17)	0.8177(2)	0.0368(8)
C23	-0.3775(2)	0.06738(17)	0.8561(2)	0.0356(8)
C24	-0.2913(2)	0.12061(16)	0.8835(2)	0.0336(8)
C25	-0.2317(3)	-0.11417(17)	0.7608(3)	0.0439(9)
C26	-0.4908(2)	0.0948(2)	0.8714(3)	0.0484(10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.5.2 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von 32

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2083-sr P-1 R = 0.13**

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C42 H31 Br F6 Fe P2 Pd
Formula Weight	953.76
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	14.7328(11), 15.0709(11), 18.6372(13)
alpha, beta, gamma [deg]	71.269(6), 75.767(6), 72.191(6)
V [Ang ³]	3680.8(5)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.721
Mu(MoKa) [/mm]	2.117
F(000)	1896
Crystal Size [mm]	0.02 x 0.05 x 0.08
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.2, 25.0
Dataset	999:-99; 999:-99; 999:-99
Tot., Uniq. Data, R(int)	12915, 12915, 0.000
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	7200
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	12915, 943
R, wR2, S	0.1312, 0.3825, 1.25
w = $\sqrt{(F_0^2 + (0.2000P)^2)}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.74, 6.49

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2083-sr P-1 R = 0.13**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Pd1	0.33058(9)	0.32367(10)	0.14917(8)	0.0356(4)
Br1	0.46661(13)	0.23623(14)	0.22023(11)	0.0449(6)
Fe1	0.19351(17)	0.25271(18)	0.00524(15)	0.0367(8)
P1	0.4011(3)	0.2134(3)	0.0712(3)	0.0347(12)
P2	0.2078(3)	0.4193(3)	0.0857(3)	0.0358(12)
F1	0.0458(10)	0.3927(11)	0.3947(8)	0.081(5)
F2	0.060(2)	0.5108(17)	0.4221(17)	0.200(11)
F3	0.1373(17)	0.372(2)	0.4707(10)	0.147(12)

F4	0.3420(9)	0.6643(9)	0.2761(7)	0.062(4)
F5	0.4182(13)	0.5437(11)	0.3512(10)	0.092(7)
F6	0.4632(10)	0.5734(13)	0.2273(10)	0.095(7)
C1	0.3346(12)	0.2081(14)	0.0027(9)	0.038(5)
C2	0.3172(13)	0.2767(15)	-0.0670(10)	0.045(6)
C3	0.2632(12)	0.2443(14)	-0.1025(11)	0.042(5)
C4	0.2523(12)	0.1492(14)	-0.0562(12)	0.048(6)
C5	0.2991(13)	0.1263(15)	0.0086(11)	0.045(6)
C6	0.1395(11)	0.3543(12)	0.0649(10)	0.037(5)
C7	0.0911(13)	0.3797(15)	-0.0009(12)	0.047(6)
C8	0.0474(13)	0.3039(14)	0.0078(12)	0.048(6)
C9	0.0649(12)	0.2326(13)	0.0767(11)	0.039(5)
C10	0.1238(12)	0.2636(11)	0.1112(10)	0.040(5)
C11	0.5172(12)	0.2298(12)	0.0110(9)	0.035(5)
C12	0.5631(12)	0.2865(16)	0.0176(11)	0.053(6)
C13	0.6450(15)	0.3070(17)	-0.0295(13)	0.058(7)
C14	0.6844(14)	0.2634(15)	-0.0862(12)	0.051(6)
C15	0.6407(12)	0.1990(15)	-0.0962(11)	0.044(6)
C16	0.5552(12)	0.1818(14)	-0.0468(11)	0.043(5)
C17	0.4197(14)	0.0886(12)	0.1324(11)	0.042(5)
C18	0.3502(14)	0.0676(15)	0.1914(12)	0.052(6)
C19	0.3554(15)	-0.0257(15)	0.2380(12)	0.054(6)
C20	0.4325(15)	-0.0990(13)	0.2194(11)	0.047(6)
C21	0.5066(14)	-0.0797(15)	0.1602(10)	0.048(6)
C22	0.5007(14)	0.0145(13)	0.1145(11)	0.043(6)
C23	0.1153(13)	0.5043(13)	0.1313(11)	0.043(5)
C24	0.0287(13)	0.4794(14)	0.1699(11)	0.042(5)
C25	-0.0388(14)	0.5382(15)	0.2116(13)	0.052(6)
C26	-0.0232(16)	0.6237(16)	0.2145(14)	0.062(7)
C27	0.0647(13)	0.6466(13)	0.1765(13)	0.051(6)
C28	0.1329(12)	0.5878(13)	0.1344(11)	0.043(5)
C29	0.2527(8)	0.4962(8)	-0.0060(6)	0.039(5)
C30	0.1891(6)	0.5667(9)	-0.0515(7)	0.053(6)
C31	0.2245(8)	0.6255(8)	-0.1205(7)	0.054(6)
C32	0.3236(9)	0.6137(10)	-0.1440(6)	0.064(7)
C33	0.3873(6)	0.5431(10)	-0.0985(7)	0.052(7)
C34	0.3518(7)	0.4844(7)	-0.0295(6)	0.037(5)
C35	0.2873(12)	0.4076(14)	0.2250(11)	0.043(5)
C36	0.3432(13)	0.4670(14)	0.2252(10)	0.043(5)
C37	0.3256(15)	0.5105(15)	0.2819(12)	0.050(6)
C38	0.2481(15)	0.4966(15)	0.3428(12)	0.051(6)
C39	0.1899(15)	0.4408(14)	0.3414(11)	0.049(6)
C40	0.2085(13)	0.3974(14)	0.2839(11)	0.045(5)
C41	0.3867(16)	0.5704(18)	0.2863(14)	0.061(7)
C42	0.108(2)	0.429(2)	0.4070(16)	0.086(9)
Pd2	0.81037(9)	0.18656(9)	0.35182(8)	0.0361(4)
Br2	0.93540(13)	0.27569(13)	0.28124(11)	0.0438(6)
Fe2	0.53611(17)	0.25300(17)	0.49478(14)	0.0362(8)
P3	0.7091(3)	0.0888(3)	0.4138(3)	0.0368(14)
P4	0.7634(3)	0.2900(3)	0.4352(3)	0.0345(12)
F7	0.7233(11)	0.1089(13)	0.1046(8)	0.084(6)
F8	0.8345(12)	0.1755(11)	0.0336(8)	0.079(6)
F9	0.8506(12)	0.0272(12)	0.0495(9)	0.086(6)
F10	1.1137(9)	-0.1474(8)	0.2058(8)	0.060(4)
F11	1.1637(9)	-0.0178(11)	0.1527(9)	0.083(5)
F12	1.1402(8)	-0.0718(9)	0.2755(9)	0.062(5)
C43	0.5868(11)	0.1508(11)	0.4376(10)	0.034(4)
C44	0.5407(14)	0.2394(12)	0.3886(10)	0.040(5)
C45	0.4408(16)	0.2659(15)	0.4252(12)	0.052(6)
C46	0.4265(15)	0.1959(16)	0.4943(13)	0.057(7)
C47	0.5136(13)	0.1229(14)	0.5040(12)	0.047(6)
C48	0.6479(14)	0.3028(14)	0.5005(10)	0.043(5)
C49	0.6236(13)	0.2350(14)	0.5702(11)	0.041(5)
C50	0.5261(11)	0.2726(13)	0.5995(10)	0.039(5)
C51	0.4908(14)	0.3617(15)	0.5491(12)	0.050(6)
C52	0.5649(13)	0.3800(13)	0.4854(10)	0.042(5)
C53	0.6978(12)	0.0075(12)	0.3653(10)	0.037(5)
C54	0.7718(15)	-0.0753(13)	0.3584(11)	0.047(6)

C55	0.7666(15)	-0.1304(15)	0.3129(12)	0.051(6)
C56	0.6864(16)	-0.1054(15)	0.2768(13)	0.054(7)
C57	0.6167(14)	-0.0275(15)	0.2833(11)	0.048(6)
C58	0.6198(13)	0.0278(13)	0.3290(11)	0.041(5)
C59	0.7490(13)	0.0069(12)	0.5012(11)	0.038(5)
C60	0.7049(14)	-0.0676(13)	0.5459(11)	0.046(6)
C61	0.7360(14)	-0.1277(14)	0.6135(9)	0.042(5)
C62	0.8114(13)	-0.128(2)	0.6372(10)	0.068(7)
C63	0.8623(16)	-0.0476(15)	0.5911(11)	0.050(6)
C64	0.8262(13)	0.0195(14)	0.5249(11)	0.044(6)
C65	0.8482(12)	0.2650(13)	0.5009(11)	0.039(5)
C66	0.9392(13)	0.2244(15)	0.4855(11)	0.047(6)
C67	1.0112(15)	0.1996(16)	0.5308(13)	0.057(6)
C68	0.9800(15)	0.2316(14)	0.5957(13)	0.052(6)
C69	0.8854(14)	0.2765(13)	0.6168(12)	0.046(6)
C70	0.8157(14)	0.2937(13)	0.5694(12)	0.046(6)
C71	0.7540(12)	0.4173(12)	0.3846(11)	0.038(5)
C72	0.7884(14)	0.4776(14)	0.4097(12)	0.048(6)
C73	0.7699(16)	0.5745(15)	0.3754(13)	0.056(7)
C74	0.7222(16)	0.6140(17)	0.3110(13)	0.059(7)
C75	0.6893(17)	0.5559(16)	0.2821(14)	0.065(7)
C76	0.7065(12)	0.4564(14)	0.3206(11)	0.047(5)
C77	0.8622(13)	0.1068(12)	0.2721(11)	0.044(5)
C78	0.9565(14)	0.0463(14)	0.2732(11)	0.046(6)
C79	1.0015(12)	0.0011(13)	0.2139(11)	0.042(5)
C80	0.9564(14)	0.0146(15)	0.1561(12)	0.048(6)
C81	0.8656(13)	0.0729(14)	0.1549(11)	0.043(5)
C82	0.8194(15)	0.1174(13)	0.2140(10)	0.045(6)
C83	0.8163(16)	0.0956(15)	0.0875(11)	0.050(6)
C84	1.1032(16)	-0.0596(15)	0.2142(12)	0.053(6)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.5.3 RÖNTGENkristallstrukturanalyse von $L20 \times 2 HCl$

Table S1 – Crystal Data and Details of the Structure Determination for: $i2210$ P-1 R = 0.06

<i>Crystal Data</i>	
Formula	C20 H34 Fe N2, 0.5(C6 H6), 2(Cl)
Formula Weight	468.29
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	8.7994(8), 11.3064(10), 13.9071(12)
alpha, beta, gamma [deg]	95.534(7), 106.066(7), 111.207(7)
V [Ang ³]	1209.3(2)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.286
Mu(MoKa) [/mm]	0.855
F(000)	498
Crystal Size [mm]	0.07 x 0.09 x 0.19
<i>Data Collection</i>	
Temperature (K)	153
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.6, 25.0
Dataset	-9:10; -13:12; -16:16
Tot., Uniq. Data, R(int)	9060, 4235, 0.087
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3571
<i>Refinement</i>	
Nref, Npar	4235, 259
R, wR2, S	0.0611, 0.1819, 1.05
w = $\sqrt{(F_0^2)^2 + (0.1190P)^2 + 0.7296P}$ WHERE $P = (F_0^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.82, 1.36

Table S2 – Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i2210 P-1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.29322(6)	0.51143(5)	0.67320(4)	0.0304(2)
N1	0.5412(4)	0.4029(3)	0.8139(2)	0.0324(9)
N2	0.6703(4)	0.7347(3)	0.7513(2)	0.0344(9)
C1	0.3743(4)	0.3875(3)	0.7455(3)	0.0298(10)
C2	0.3117(5)	0.3386(3)	0.6374(3)	0.0332(11)
C3	0.1349(5)	0.3233(4)	0.6025(3)	0.0384(11)
C4	0.0916(5)	0.3608(4)	0.6881(3)	0.0379(11)
C5	0.2400(5)	0.4001(3)	0.7778(3)	0.0347(11)
C6	0.4872(5)	0.6869(3)	0.6963(3)	0.0335(11)
C7	0.4083(5)	0.6320(4)	0.5900(3)	0.0370(11)
C8	0.2306(5)	0.6103(4)	0.5638(3)	0.0416(12)
C9	0.2028(5)	0.6530(4)	0.6551(3)	0.0412(11)
C10	0.3626(5)	0.7015(4)	0.7372(3)	0.0379(11)
C11	0.5235(5)	0.2778(3)	0.8487(3)	0.0357(11)
C12	0.6909(5)	0.2727(4)	0.9135(3)	0.0403(12)
C13	0.6340(7)	0.1377(4)	0.9384(4)	0.0574(16)
C14	0.8177(6)	0.2879(5)	0.8551(3)	0.0509(16)
C15	0.7761(6)	0.3769(4)	1.0131(3)	0.0463(14)
C16	0.7614(6)	0.8758(4)	0.7496(4)	0.0567(16)
C17	0.9411(6)	0.9202(4)	0.7532(4)	0.0558(16)
C18	0.9211(10)	0.8563(6)	0.6396(5)	0.083(2)
C19	1.0538(8)	0.8738(6)	0.8208(6)	0.099(3)
C20	1.0169(6)	1.0645(4)	0.7570(4)	0.0574(16)
C21	0.5720(7)	0.1282(4)	0.5508(4)	0.0584(16)
C22	0.4212(7)	0.0446(5)	0.5583(4)	0.0622(19)
C23	0.3485(7)	-0.0851(5)	0.5069(5)	0.0679(19)
Cl1	0.76404(12)	0.51038(9)	0.67931(7)	0.0397(3)
Cl2	0.68943(14)	0.67504(9)	0.96219(7)	0.0440(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.2 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, im September 2015