

**Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene
mit *tertiären* Alkylsubstituenten
an den Stickstoff-Atomen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- *Dr. rer. nat.* -

Vorgelegt dem
Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der
Universität Kassel

von

Bruno Alexandre Correia Bicho

24.03.2020

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2016 bis März 2020 an der Universität Kassel im Fachgebiet Metallorganische Chemie (Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften) bei Prof. Dr. Ulrich Siemeling angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Pietschnig

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. F. Mohr

Prof. Dr. D.-S. Di Fuccia

Tag der Disputation: 17.07.2020

Teilergebnisse dieser Dissertationsarbeit wurden bereits in Form von Postern auf wissenschaftlichen Fachtagungen vorgestellt und in Form von Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

Poster

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, 15th Ferrocene Colloquium, Mainz/D, **2017**.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, 13. Koordinationschemie-Treffen, Potsdam/D, **2017**.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, 16th Ferrocene Colloquium, Berlin/D, **2018**.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg/D, **2018**.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, 17th Ferrocene Colloquium, Rostock/D, **2019**.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based N-Heterocyclic Tetrylenes with tert-Alkyl Substituents at the Nitrogen Atoms*, ICCOC-GTL-16, Tokyo/Japan, **2019**.

Publikationen

J. Volk, B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Naturforsch. B* **2017**, 72, 785.

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, R. Guthardt, N. Weyer, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1329.

N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 188.

„Papa, danke für meinen Bruder!

Danke für meine Mum!

Worte, die ich früher wohl nie im Stande war zu sagen.

Es gibt da einiges nachzuholen', ich bin mir sicher du weißt wie ich mein.

Bei unserem nächsten Treffen feiern wir beide.

Ich will Dir noch einmal Danke sagen.

Ich will Dir nochmal Danke sagen.

Dich nochmal zu sehn' wäre das größte Geschenk.

Immer wenn ich an Dich denk, genau in diesem Moment;

möchte ich Dir einfach Danke sagen.“

Nico Suave & Xavier Naidoo

Renato Afonso Bicho “René“ † 17.12.2019

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Siemeling, da er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Kassel anzufertigen und für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis. Außerdem danke ich ihm für das interessante Thema, intensive bzw. exzellente Betreuung sowie für die Möglichkeit, an vielen internationalen Tagungen teilnehmen zu können. Vor allem möchte ich mich für die große Unterstützung in den letzten Monaten von ganzem Herzen bedanken.

Bei Prof. Dr. Pietschnig bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für hilfreiche Kommentare im Rahmen der Seminarvorträge.

Bei meinen Dritt- und Viertprüfer, Prof. Dr. F. Mohr und Prof. Dr. D.-S. Di Fuccia, bedanke ich mich für die nützlichen Anmerkungen zu dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern an der Universität Kassel, welche die Analytik zu dieser Dissertation durchgeführt haben und mir bei Fragen zur Verfügung standen, bedanken: Dr. Martin Maurer (NMR-Spektroskopie), Dr. Clemens Bruhn (Röntgenstrukturaufklärung), Astrid Pilz (Röntgenstrukturaufklärung), Dr. Sven Führmeier (Massenspektrometrie), Ute Ramus (Massenspektrometrie) und Martina Frühling-Schwalm (Elementaranalyse).

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Kooperationspartnern, die durch unterschiedliche Tätigkeiten die Ergebnisse dieser Arbeit bereichert haben: Prof. Dr. R. Pöttgen (Mößbauer-Spektroskopie), Theresa Block (Mößbauer-Spektroskopie), Prof. Dr. W. Uhl (Kryoskopie) und Jonas Christian Tendyck.

Außerdem möchte ich mich bei allen Praktikanten, die ich betreuen durfte, für die große Unterstützung bedanken: Christine Heume, Till Orth, David Großhennig und Florian Pfeiffer.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern, die für ein angenehmes Arbeitsumfeld gesorgt haben und mir fachlich weiter geholfen haben. Außerdem bedanke ich mich für die tollen und lustigen Gespräche, Grillabende und Kartenrunden: Kunal Kureja, Robin Guthardt, Nadine Weyer, Julia Volk, Charlotte Thie, Julian Zinke, Johannes Blanckenberg, Dr. Clemens Bruhn, Dr. Hannes Buhl, Dr. Heike

Dithmar, Dr. Jan Oetzel, Dr. Cindy Döring, Sybille Funke, Dr. Sandra Hitzel und Dr. Markus Jonek.

Ein sehr großer Dank geht an Kunal Kureja, Svenja Werner, Torsten Cellnik, Lena Deist, Julia Volk und Robin Guthardt für das sorgfältige, schnelle und umfangreiche Korrekturlesen.

Bei Kunal Kureja bedanke ich mich für die tollen/lustigen Gespräche und für die tolle Freundschaft bzw. Unterstützung.

Von Herzen bedanke ich mich bei meiner Mutter Maria de Fatima Moedas Correia Bicho und bei meinem vor kurzem verstorbenen Vater Renato Afonso Bicho, die mir das Studium ermöglichten und mir immerzu unterstützend und liebevoll zur Seite standen. Auch einen großen Dank geht an meinen Bruder Rafael Correia Bicho, der immer zu mir stand und mich unterstützt hat. Ein Dank geht auch an all meine Freunde, die in dieser schweren Zeit zu mir standen, mich unterstützt und nie an mir gezweifelt haben: Luisa Kilian, Laura Weißling, Julia Ruhnau, Anna Weiß, Michelle Rachow, Louisa Kahle, Bastian Durek, Julia Böhm, Marcel Jaschinski, Thu Trang Ho, Louisa Laufer, Fabian Nolte, Steffi Schuck, Lena Deist und Giuseppe Cava.

Ein großer Dank geht vor allem an Cindy Silva Pereira, Torsten Cellnik, Tiago Pedrosa und Larah Almeida, die mir immer Kraft gegeben haben und für mich jederzeit da waren.

Ohne all IHRE seelische, freundschaftliche und familiäre Unterstützung wäre es nicht möglich, diese Arbeit fertigzustellen.

Danke

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	KENNTNISSTAND	5
2.1	Tetrylene	5
2.1.1	Einführung	5
2.1.2	Stabilität der Tetrylene	5
2.2	Kohlenstoff	10
2.2.1	Geschichtlicher Rückblick	10
2.2.2	Allgemeine Darstellung von N-heterocyclischen Carbenen NHCs	12
2.2.2.1	Synthese der NHC-Vorläufer	13
2.2.2.2	Reaktivität von verschiedenen NHCs	15
2.2.3	Ferrocen-basierte N-heterocyclische Carbene	17
2.3	Germanium	19
2.3.1	Germylene	19
2.3.2	Darstellung von N-heterocyclischen Germylenen	21
2.3.3	Reaktivität der Germylene	22
2.4	Zinn	24
2.4.1	Stannylene	24
2.4.1.1	¹¹⁹ Sn-NMR-Spektroskopie	27
2.4.2	Darstellung von N-heterocyclischen Stannylenen	28
2.5	Blei	29
2.5.1	Plumbylene	29
2.5.2	Darstellung von N-heterocyclischen Plumbylenen	31
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	32
3.1	Forschungsstrategie: Auswahl der N-ständigen Substituenten	32
3.2	Synthese verschiedener Ferrocen-basierter Diamine mit <i>tert</i>-Alkylsubstituenten an den N-Atomen	35
3.2.1	Synthesestrategie für die Darstellung des Di(<i>tert</i> -Butylamino)ferrocens 1a	35
3.2.2	Synthese des Diimins 2 durch eine Kondensation	36

3.2.3	Synthese des Diimins über ein Aminonitril	37
3.2.3.1	Synthese des Aminonitrils 4	37
3.2.3.2	Deprotonierung der Aminonitrilverbindung 4 zum Diimin 2	39
3.2.3.3	Synthese des Diimins 2a` ausgehend des Aminonitrils 4a`	42
3.2.4	Synthese des Diamins 1a aus dem Diimin 2a	43
3.2.5	Alternative Synthese des Diamins 1a über die Cyanid-Route	45
3.2.5.1	Synthese des Di- <i>tert</i> -Butylaminoferrocens 1a	46
3.2.5.2	Synthese des Diamins 1a`	48
3.2.5.3	Vergleich von 1a mit 1a`	48
3.2.6	Synthese weiterer Diaminoferrocen-Derivate 1 mit <i>tert</i> -Alkylsubstituenten	49
3.2.6.1	Synthese von 1b über die Cyanid-Route	50
3.2.6.2	Synthese von 1c über die Imin-Route	51
3.2.6.3	Synthese von 1d über die Cyanid-Route	53
3.2.7	Vergleich der Molekülstrukturen der Diamine 1a-1d	54
3.3	Synthese und Reaktivität der fcNHCs	57
3.3.1	Synthese der Formamidiniumsalze 5	58
3.3.2	Synthese der fcNHCs 6a und 6b	60
3.3.3	Spezifische Eliminierungsreaktionen und Folgereaktionen von 7	62
3.3.3.1	Synthese eines unsymmetrischen Formamidiniumderivats 8 ausgehend vom Formamidin 7	66
3.3.4	Reaktivität der Carbene 6 gegenüber Abfangreagenzien	68
3.3.4.1	Aktivierung von kleinen Molekülen	68
3.3.4.2	Reaktion mit Schwefel	72
3.3.4.3	Reaktion mit weiteren Abfangreagenzien	73
3.4	Synthese der Tetrylene	77
3.4.1	Allgemein	77
3.4.1.1	Synthese der Ferrocen-basierten Diamide 19	78
3.4.2	Synthese der Germylene 20 und deren Reaktivität	80
3.4.2.1	Aktivierung von kleinen Molekülen	82
3.4.2.2	Reaktion mit Diphenyldiselenid	83
3.4.2.3	Reaktion mit Schwefel	85
3.4.2.4	Reaktion mit Selen	87
3.4.2.5	Kryoskopie	90
3.4.2.6	Reaktion mit Diphenylketen	92
3.4.3	Synthese der Stannylene 25 und deren Reaktivität	94
3.4.3.1	Sn- und Fe-Möbbauer-Spektroskopie	98
3.4.3.2	Aktivierung von NH ₃	103

3.4.3.3	Reaktion mit Diphenyldiselenid	103
3.4.4	Synthese der Plumbylene 27	105
3.4.4.1	Synthese der σ -Donor stabilisierten NHPb 28d und 29d	106
3.4.4.2	Versuche zur Synthese des freien Plumbylens 28d	108
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	112
4.1	Fazit	112
4.2	Synthese der Ferrocen-basierten Diaminoferrocene mit <i>tert</i>-Alkylsubstituenten	114
4.3	Synthese der Ferrocen-basierten Carbene und ihre Reaktivität	117
4.4	Synthese der Ferrocen-basierten Germylene und ihre Reaktivität	120
4.5	Synthese der Ferrocen-basierten Stannylene und ihre Reaktivität	122
4.6	Synthese der Ferrocen-basierten Plumbylene und ihre Reaktivität	124
4.7	Ausblick	127
5	EXPERIMENTELLER TEIL	129
5.1	Arbeitsmethoden, Chemikalien und Sonstiges	129
5.2	Angaben zur Analytik	130
5.3	Versuche mit <i>t</i>Bu-Substituent (a)	132
5.3.1	$\text{fc}(\text{NH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}))_2$ (4a) und $\text{fc}(\text{NH}(\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CN}))_2$ (4a')	132
5.3.2	$\text{fc}(\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ (2a)	133
5.3.3	$\text{fc}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ (1a)	134
5.3.4	$[\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}][\text{BF}_4]$ (5a)	135
5.3.5	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{C}$: (6a)	136
5.3.6	$\text{fc}(\text{N}=\text{CH}-\text{N}(t\text{Bu}))$ (7a)	136
5.3.7	$\text{fc}(\text{NH}t\text{Bu})(\text{N}(\text{CHNH})t\text{Bu})$ 12a	137
5.3.8	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CS}$ (13a)	138
5.3.9	$\text{fc}(\text{NLi}t\text{Bu})_2$ (19a)	138
5.3.10	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Ge}$: (20a)	139
5.3.11	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ (21a)	140
5.3.12	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Ge}(\text{OC}(\text{C}(\text{Ph}_2))\text{OC}(\text{C}(\text{Ph}_2)))$ (24a)	140
5.3.13	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Sn}$: (25a)	141

5.3.14	$\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{SePh})_2$ (26a)	142
5.4	Versuche mit DMPH-Substituent (b)	143
5.4.1	$\text{fc}(\text{NH}(\text{CMePhCN}))_2$ (4b)	143
5.4.2	$\text{fc}(\text{NH}(\text{DMPH}))_2$ (1b)	144
5.4.3	$[\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{CH})][\text{BF}_4]$ (5b) [§]	145
5.4.4	$\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{C})$: (6b) ^{§*}	146
5.4.5	$\text{fc}(\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{DMPH}))$ (7b) [§]	146
5.4.6	$\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{CS})$ (13b) [§]	147
5.4.7	$\text{fc}(\text{NLi}(\text{DMPH}))_2 \cdot \text{TMEDA}$ (19b·TMEDA)	148
5.4.8	$\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{Ge})$: (20b)	149
5.4.9	$\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{Sn})$: (25b)	149
5.5	Versuche mit MDPH-Substituent (c)	151
5.5.1	$\text{fc}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$ (2c)	151
5.5.2	$\text{fc}(\text{NH}(\text{MDPh}))_2$ (1c) [§]	152
5.5.3	$\text{fc}(\text{NLi}(\text{MDPh}))_2 \cdot \text{TMEDA}$ (19c·TMEDA) [§]	153
5.5.4	$\text{fc}(\text{N}(\text{MDPh})_2\text{Ge})$: (20c) [§]	154
5.5.5	$\text{fc}(\text{N}(\text{MDPh})_2\text{Sn})$: (25c) [§]	155
5.6	Versuche mit Pr*-Substituent (d)	156
5.6.1	$\text{fc}(\text{NH}(t\text{BuMeCN}))_2$ (4d)	156
5.6.2	$\text{fc}(\text{NHPr}^*)_2$ (1d)	157
5.6.3	$\text{fc}(\text{NLiPr}^*)_2$ (19d)	158
5.6.4	$\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Ge}$ (20d)	158
5.6.5	$\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ (21d)*	159
5.6.1	$[\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{GeS}]_2$ (22d)	160
5.6.2	$[\text{fc}(\text{NPr}^*)\text{GeSe}]_2$ (23d)	160
5.6.3	$\text{fc}(\text{NPr}^*)\text{Sn}$: (25d)	161
5.6.4	$\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Sn}(\text{SePh})_2$ (26d)	162
5.6.5	$\text{fc}(\text{NPr}^*)\text{Pb}$: (27d)*	163
5.6.6	$\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Pb}:\leftarrow\text{DMAP}$ (28d)*	163
5.6.7	$\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Pb}:\leftarrow\text{NHC}^{\text{Me}}$ (29d)*	164
6	VERZEICHNISSE	165
6.1	Abkürzungsverzeichnis	165
6.2	Verbindungsverzeichnis	168
6.2.1	Verbindungen mit <i>t</i> Bu-Substituent (a)	168

6.2.2	Verbindungen mit DMPH-Substituent (b)	169
6.2.3	Verbindungen mit MDPH-Substituent (c)	169
6.2.4	Verbindungen mit Pr*-Substituent (d)	170
7	LITERATUR	171
8	ANHANG	179
8.1	Kristallographischer Anhang	179
8.1.1	Röntgenkristallstrukturanalyse von 4a	179
8.1.2	Röntgenkristallstrukturanalyse von 2a	180
8.1.3	Röntgenkristallstrukturanalyse von 2c	181
8.1.4	Röntgenkristallstrukturanalyse von 4d	182
8.1.5	Röntgenkristallstrukturanalyse von 1a	184
8.1.6	Röntgenkristallstrukturanalyse von 1b	185
8.1.7	Röntgenkristallstrukturanalyse von 1c	187
8.1.8	Röntgenkristallstrukturanalyse von 1d	189
8.1.9	Röntgenkristallstrukturanalyse von 5a	189
8.1.10	Röntgenkristallstrukturanalyse von 5b	191
8.1.11	Röntgenkristallstrukturanalyse von 6a	193
8.1.12	Röntgenkristallstrukturanalyse von 8b	194
8.1.13	Röntgenkristallstrukturanalyse von 11a	196
8.1.14	Röntgenkristallstrukturanalyse von 12a	197
8.1.15	Röntgenkristallstrukturanalyse von 13a	198
8.1.16	Röntgenkristallstrukturanalyse von 20a	199
8.1.17	Röntgenkristallstrukturanalyse von 21a	199
8.1.18	Röntgenkristallstrukturanalyse von 22d	199
8.1.19	Röntgenkristallstrukturanalyse von 23d	199
8.1.20	Röntgenkristallstrukturanalyse von 24a	200
8.1.21	Röntgenkristallstrukturanalyse von 25a	202
8.1.22	Röntgenkristallstrukturanalyse von 25d	202
8.1.23	Röntgenkristallstrukturanalyse von 26a	204
8.2	Erklärung	206

1 Einleitung

Die Elemente der IV. Hauptgruppe Periodensystems, auch als Tetrele bezeichnet, unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften stark voneinander. Die Trennungslinie zwischen Nichtmetallen und Metallen im Periodensystem verläuft mitten durch diese Hauptgruppe.^[1,2] Diese Besonderheit macht sich auch in der Stabilität der Tetrel(II)-Verbindungen bemerkbar, welche vom Kohlenstoff zum Blei hin zunimmt.^[3] SnCl_2 und PbCl_2 sind unter Normalbedingungen isolierbare und stabile Verbindungen.^[1] Mithilfe von σ -Donor-Liganden können SiCl_2 und GeCl_2 stabilisiert und als Komplexe isoliert werden.^[4,5] CCl_2 ist dagegen unter Normalbedingungen nicht isolierbar und tritt nur als reaktive Zwischenstufe auf.^[4,5]

In der Natur liegen die Verbindungen von Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn nur vierwertig vor, Bleiverbindungen hingegen praktisch nur zweiwertig, was auf den Effekt des inerten Elektronenpaares zurückzuführen ist.^[1] In Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{R-E}^{\text{II}}\text{-R}'$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) liegt das Tetrel-Atom E zweibindig und zweiwertig vor. Solche Verbindungen werden als Tetrylene bezeichnet. Im Singulett-Zustand besitzen Tetrylene sowohl ein freies Elektronenpaar als auch ein unbesetztes p-Atomorbital am divalenten Tetrel-Atom. Solche Verbindungen werden als subvalente Verbindungen beschrieben, die sowohl nukleophil als auch elektrophil reagieren können und folglich eine hohe Reaktivität aufweisen.

Bis in die 1990er Jahre wurde angenommen, dass die entsprechenden Carbene bzw. Silylene nicht isolierbar seien und höchstens als Intermediate vorliegen. Jedoch konnte der amerikanische Chemiker Anthony J. Arduengo III im Jahre 1991 das erste kristalline Carben **L1** erhalten (Abbildung 1).^[6] Das Carben-Kohlenstoffatom ist hierbei Bestandteil eines fünfgliedrigen Ringes, in dem es von zwei Stickstoff-Atomen flankiert wird, die je einen 1-Adamantyl-Substituenten tragen. Dieses sogenannte Arduengo-Carben gehört aufgrund seiner Imidazol-basierten Struktur zur Klasse der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) (Abbildung 1). Im Jahre 1994 konnten R. West *et al.* das stabile N-heterocyclische Silylen (NHSi) **L2** isolieren, das die homologe Verbindung zum Arduengo-Carben ist.^[7]

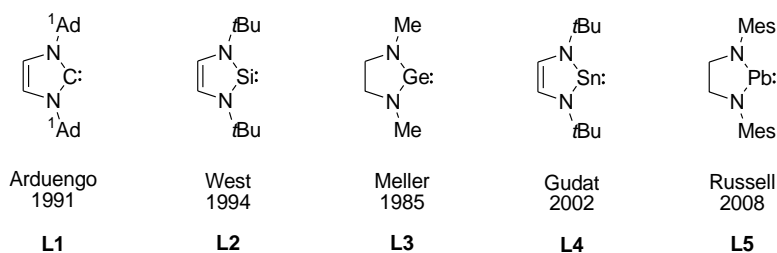
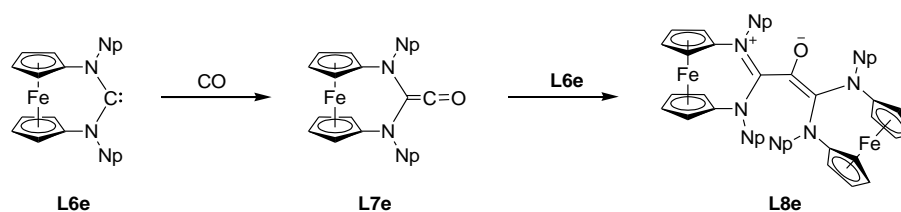


Abbildung 1: Verschiedene thermisch stabile, fünfgliedrige N-heterocyclische Tetrylene NHTs: Carben **L1**, Silylen **L2**, Germylen **L3**, Stannylen **L4** und Plumbylen **L5**.^[6-10]

Ähnliche *N*-substituierte Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis mit viergliedrigem Ring wurden schon einige Zeit zuvor synthetisiert.^[11,12] Bis heute wurde eine Vielzahl an NHCs hinsichtlich ihrer Darstellung und Reaktivität untersucht.^[13,14]

2009 publizierte unsere Arbeitsgruppe die ersten stabilen N-heterocyclischen Carbene mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (fcNHC), welche formal einen sechsgliedrigen Heterocyclus aufweisen.^[15,16] Erstaunlicherweise können solche Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Carbene eine Aktivierung von kleinen, reaktionsträgen Molekülen wie z.B. Ammoniak oder Kohlenstoffmonoxid bewirken (Schema 1).



Schema 1: fcNHC **L6e** reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zu einem intermediären Keten **L7e**, welches mit einem weiteren Äquivalent der Verbindung **L6e** zu einem zwitterionischen Enolat **L8e** reagiert.

Bis zu diesem Zeitpunkt war die Aktivierung solcher kleiner Moleküle mit Diaminocarbenen für unmöglich gehalten worden.^[17] Bei den verwandten (Alkyl)(amino)carbenen war die Aktivierung solcher kleiner Moleküle bereits bekannt, was auf ihren zugleich ausgeprägt nukleophilen und elektrophilen Charakter zurückzuführen ist.^[17] Die Inertheit von Arduengo-Carbenen wird auf deren deutlich geringere Elektrophilie zurückgeführt. Hingegen zeigt das fcNHC-System einen den cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen ähnlichen ambiphilen Charakter. Die Aktivierung von kleinen Molekülen spielt für die Anwendung in der Industrie eine große Rolle. Üblicherweise wird diese Aktivierung von Übergangsmetallen bewirkt.^[18,19]

Inzwischen konnte durch unsere Arbeitsgruppe eine ganze Reihe von Ferrocen-basierten heterocyclischen Tetrylenen (fcNHTs) mit verschiedenen Resten isoliert werden (Abbildung 2).^[15,16,20–23] Diese NHTs werden auf ihre Fähigkeit, kleine Moleküle zu aktivieren, getestet, um einen Vergleich zu entsprechenden Carbenen vom Typ **L6** (Schema 1) zu ziehen.

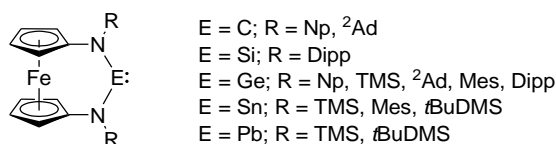


Abbildung 2: Stabile fcNHTs mit verschiedenen *N*-Substituenten R, die sich in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden (E = Si, R = Dipp: unveröffentlichte Ergebnisse von N. Weyer und U. Siemeling in Book of Abstract: International Conference On Phosphorus, Boron and Silicon, 2019, Rom).^[15,16,20–23]

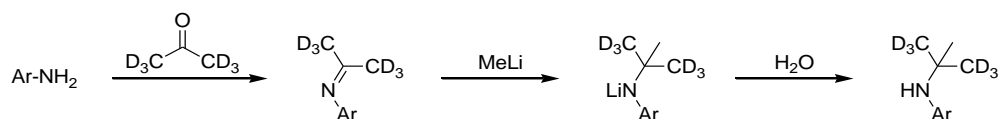
Die bisher synthetisierten stabilen fcNHTs basieren überwiegend auf Silyl- und Arylsubstituenten. Die verwendeten Alkylsubstituenten lassen sich in primäre und sekundäre Alkylsubstituenten unterteilen, wie z.B. dem Neopentyl- und 2-Adamantyl-Rest. Vorarbeiten aus unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass am Neopentyl-Substituenten im fcNHSn und fcNHPb eine β -Hydrid-Eliminierung stattfindet.^[22] Auch am 2-Adamantyl-Substituenten im fcNHSn konnte diese Art von Eliminierung beobachtet werden.^[24]

Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens soll im ersten Teil der Arbeit ein Syntheseweg entwickelt werden, um tertiäre Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen des 1,1'-Diaminoferrocens anzubringen. Die Einführung von tertiären Alkylsubstituenten an Amin-Stickstoff-Atome ist eine Herausforderung. Eine von Cummins entwickelte Methode, um eine *tert*-Butyl-Gruppe an einem Anilin-N-Atom anzubringen, beinhaltet die Addition von Methylithium an ein entsprechendes Imin nebst anschließender Hydrolyse des resultierenden Lithiumamids zum Amin (Schema 2).^[25]



Schema 2: Einführung eines *tert*-Butyl-Substituenten an einem Anilin-N-Atom mittels Addition von MeLi und anschließender Hydrolyse.

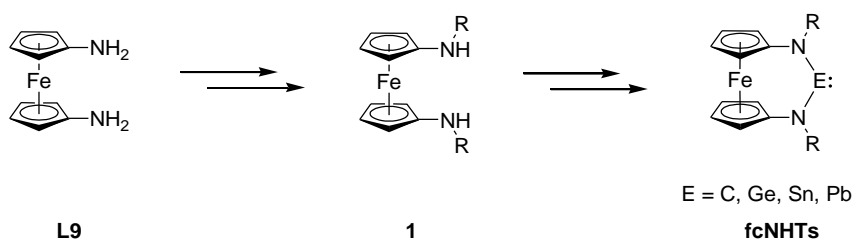
Zur Vermeidung von Konkurrenzreaktionen, die auf die Acidität der Methylgruppen des Imins zurückzuführen sind, verwendeten Cummins *et al.* dort perdeuterierte Methylgruppen ($\text{Ar-N}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$), da C-D-Bindungen stabiler sind als C-H-Bindungen (Schema 3).^[25]



Schema 3: Einführung eines *tert*-Butyl-Substituenten an einem Anilin-N-Atom mit deuterierten Methylgruppen mittels Addition von MeLi und anschließender Hydrolyse.

Es ist davon auszugehen, dass die Verwendung von tertiären Alkylsubstituenten, im einfachsten Fall *tert*-Butyl, günstig für die Stabilität entsprechender Ferrocen-basierter NHCs sowie deren schwerer Analoga ist. Mit solchen Substituenten ist keine β -Hydrid-Eliminierung möglich.

Nach erfolgreicher Synthese von 1,1'-Di-(*tert*-alkylamino)ferrocenen (**1**) sollen an diesen anschließend entsprechende Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene (fcNHTs) dargestellt werden (Schema 4). Diese sollen gründlich charakterisiert und auf ihre Reaktivität untersucht werden.



Schema 4: Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Synthese von Ferrocen-basierten Diaminen **1** mit tertiären Alkylsubstituenten R am N-Atom (R = z.B. *tert*-Butyl). Anschließend sollen die fcNHT (E = C, Ge, Sn, Pb) synthetisiert, isoliert und ihre Reaktivität überprüft werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Tetrylene

2.1.1 Einführung

Die Elemente Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb) und Flerovium (Fl) bilden die IV. Hauptgruppe des Periodensystems, die auch als Kohlenstoffgruppe oder Gruppe der Tetrylene bezeichnet wird. Das letzte Element dieser Gruppe, Flerovium, wurde künstlich hergestellt; es ist radioaktiv und zerfällt mit einer kurzen Halbwertszeit.^[26] Die anderen fünf Elemente haben einen deutlich größeren Stellungswert in der Chemie als Fl. In der Erdhülle beteiligen sich die Elemente der Kohlenstoffgruppe mit 0.02 (C), 26.3 (Si), $1.4 \cdot 10^{-4}$ (Ge), $2 \cdot 10^{-4}$ (Sn) und $12 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% (Pb).^[1]

2.1.2 Stabilität der Tetrylene

Die Verbindungen von Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn treten in der Natur nur vierwertig auf. Die Bleiverbindungen jedoch liegen praktisch nur zweiwertig vor, was auf den Effekt des inerten Elektronenpaares zurückzuführen ist.^[1] In Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R-E^{II}-R'$ ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$) liegen die Tetrel-Atome zweibindig und zweiwertig vor. Dem divalenten Atom E der Tetrylene ($R-E^{II}-R'$) stehen sechs Valenzelektronen zur Verfügung, von denen vier den beiden kovalenten Bindungen zuzuordnen sind. Die zwei übrigen Valenzelektronen können entweder gepaart oder ungepaart vorliegen. Somit sind Carbene in der Lage, zwei verschiedene geometrische Anordnungen einzunehmen. Liegen die zwei nicht-bindenden Elektronen ungepaart mit paralleler Spinorientierung vor, so liegt idealerweise das Carben linear (180° ; Triplett-Grundzustand) vor. Wird jedoch das einfachste Carben mit Triplett-Grundzustand, das Methylen ($H_2C:$), betrachtet, so beträgt der H-C-H-Bindungswinkel 137° (Abbildung 3, links).^[27,28] Liegen die zwei verfügbaren Elektronen gepaart mit antiparalleler Spinorientierung vor, so liegt idealtypisch das Carben gewinkelt (120° ; Singulett-Grundzustand) vor. Eines der einfachsten Carbene im Singulett-Grundzustand ist das Difluorcarben ($F_2C:$) (Abbildung 3, rechts).^[29] Der F-C-F-Bindungswinkel beträgt jedoch 105° .^[29] Aufgrund der vorliegenden elektronischen Verteilung besitzt $H_2C:$ einen diradikalischen und $F_2C:$ einen ambiphilen Charakter.^[27-29]

Demnach können Carbene in Abhängigkeit von den Substituenten am Carben-Kohlenstoff-Atom einen Singulett- oder einen Triplett-Grundzustand aufweisen.^[30] Im Gegensatz zum Methylen weist das entsprechende Silylen ($:\text{SiH}_2$) einen Singulett-Grundzustand auf.^[3,31] Für die schweren Homologen ist der Singulett-Zustand stets bevorzugt.^[32]

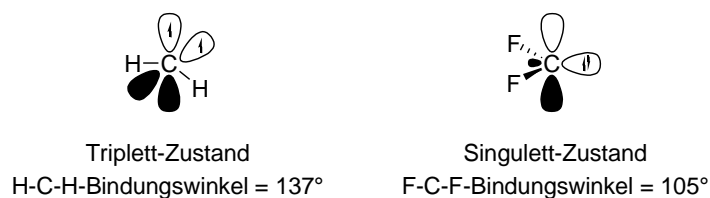


Abbildung 3: Methylen^[27-29] (links) und Difluorcarben^[29] (rechts).

Allgemein besitzen Singulett-Tetrylene eine gewinkelte Struktur und haben sowohl ein freies Elektronenpaar als auch ein leeres p-Atomorbital.^[33] Wird die Elektronenkonfiguration von Carbenen betrachtet, so ist das Carben-Kohlenstoffatom annähernd sp^2 -hybridisiert (Abbildung 4, links). Die entsprechenden drei sp^2 -Hybridorbitale spannen eine Ebene auf ($\alpha = 120^\circ$) und das unhybridisierte 2p-Orbital liegt senkrecht zur Ebene. Die zwei Substituenten R und R' sind über zwei Hybridorbitale gebunden. Der vorliegende R-C-R'-Bindungswinkel beträgt 120° . Das freie Elektronenpaar ist im sp^2 -Hybridorbital lokalisiert, das das energetisch höchstliegende besetzte Molekülorbital („highest occupied molecular orbital“ bzw. HOMO) darstellt. Das unbesetzte 2p-Orbital ist das energetisch niedrigstliegende unbesetzte Molekülorbital („lowest unoccupied molecular orbital“ bzw. LUMO).^[34,35]

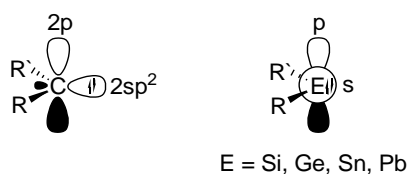


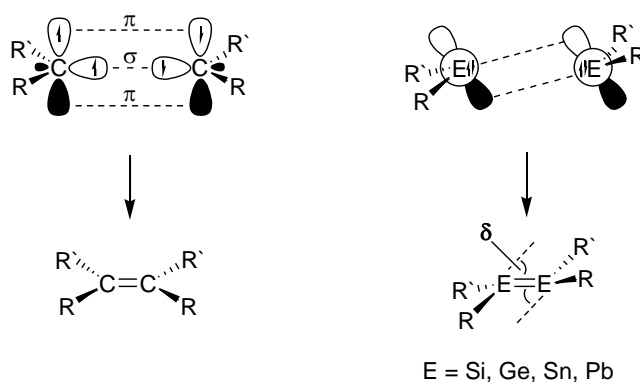
Abbildung 4: Idealisierte Darstellung der Orbitale und Bindungssituation von Tetrylenen im Singulett-Zustand. Ein hybridisiertes Singulett-Carben (links);^[34,35] ein unhybridisiertes Singulett-Tetrylen (rechts) (E = Si, Ge, Sn, Pb).^[1,3]

Werden die schweren Homologen des Kohlenstoffs betrachtet, so nimmt die Neigung zur Hybridisierung des s-Atomorbitals mit den drei p-Atomorbitalen der jeweiligen Valenzschale stetig ab.^[1] Bei einem unhybridisierten Tetrylen verfügt das divalente Atom

über drei p-Atomorbitale, die in einem Winkel von 90° zueinander stehen (Abbildung 4, rechts). Die zwei Substituenten R und R' sind über zwei dieser p-Atomorbitale gebunden, sodass ein R-E^{II}-R-Bindungswinkel (E = Si, Ge, Sn, Pb) von 90° resultiert. Das dritte p-Atomorbital ist unbesetzt und stellt das LUMO dar. Das freie Elektronenpaar befindet sich im s-Atomorbital, das zugleich dem HOMO entspricht.^[1,3]

Der Grund für die Abnahme der Hybridisierungsneigung von C zu Pb ist auf den wachsenden Größen- und Energieunterschied der s- und p-Atomorbitale der Valenzschale zurückzuführen. Außerdem werden die s-Elektronen auf Grund der zunehmenden Kernladung in der Reihe von C bis Pb stärker angezogen.^[1] Folglich sind diese weniger bereit Hybridorbitale zu bilden. Bei Blei spielt zudem noch die relativistische s-Orbitalkontraktion eine Rolle, wodurch das freie Elektronenpaar nahezu inert ist.^[1]

Die unterschiedliche elektronische Konfiguration der Carbene und der schweren Homologe der Carbene zeigt sich bei der Bildung von Doppelbindungen (CGMT-Modell). Unter Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung entsteht aus zwei Triplet-Carbenen ein planares Alken mit klassischer Doppelbindung (Schema 5, links). Im Gegensatz dazu bilden die schweren Homologen der Carbene miteinander nichtklassische Doppelbindungen. Die schweren Alken-Homologe sind nicht planar, sondern besitzen eine gewinkelte Struktur mit sog. trans-Faltung (Schema 5, rechts). Der Faltungswinkel δ nimmt von Si ($\delta = 6.5^\circ$) zu Pb ($\delta = 46.5^\circ$) enorm zu.^[36,37]



Schema 5: Unter Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung bilden zwei Triplet-Carbene ein planares Alken mit klassischer Doppelbindung (links). Die schweren Homologe der Carbene hingegen bilden nichtklassische Doppelbindungen mit resultierender gewinkelter Struktur (δ = Faltungswinkel).^[36,37]

Die Substituenten R/R` der Tetrylene ($R-E^{II}-R`$, $E = C, Si, Ge, Sn, Pb$) besitzen einen entscheidenden Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale. Bei π -Donor-Substituenten (z.B. Amino-Gruppen) wird der Singulett-Zustand stabilisiert (Abbildung 5).^[30] Diese Substituenten delokalisieren ihre Elektronendichte in das unbesetzte p-Orbital (LUMO) des Tetrels E. Als Konsequenz wird die Elektrophilie des Tetrylens abgesenkt, und das LUMO wird energetisch angehoben. Hierbei wird von einem positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt) gesprochen. Des Weiteren können elektronegative Substituenten wie Aminogruppen auf Grund des negativen induktiven Effekts (-I-Effekt) die Energie des HOMOs absenken. Der vergrößerte energetische Abstand von HOMO und LUMO führt zu stabilen Singulett-Tetrylenen. So konnten schon in den frühen 1970er Jahren stabile Diaminotetrylene isoliert und charakterisiert werden.^[38]

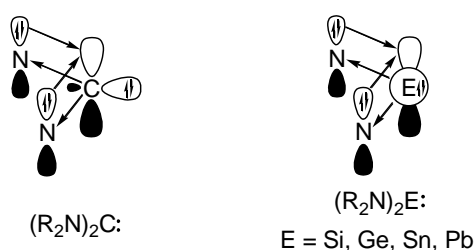
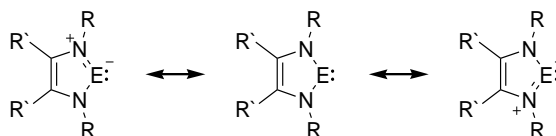


Abbildung 5: Stabilisierung der Diaminocarbene $(R_2N)_2C:$ und der schwereren Diaminotetrylene $(R_2N)_2E:$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) durch zu E/C benachbarte liegende N-Atome: mesomerer Effekt (+M-Effekt) und induktiver Effekt (-I-Effekt).^[30]

Die Stabilität von Diaminotetrylenen kann außerdem durch die Einbindung der N- E^{II} -N-Einheit ($E = C, Si, Ge, Sn$ und Pb) in einen ungesättigten fünfgliedrigen Ring erhöht werden (Schema 6). Es findet eine Erhöhung der Effizienz der π -Delokalisierung statt, weil keine freie Drehbarkeit um die N- E^{II} -Bindung wegen der Ringstruktur möglich ist. Die Stabilität der N-heterocyclischen Tetrylene (NHT) wird durch die -I- und +M-Effekte der dem divalenten Tetrel-Atom E benachbarten Heteroatome im Molekül bestimmt (thermodynamischer Effekt).^[35] Eine Inertheit bzw. relativ geringe Reaktivität von NHTs wird auch durch sperrige Reste R, wie z.B. dem Adamantyl-Rest, bewirkt (kinetischer Effekt).^[35] Dadurch können die NHTs vor nukleophilen und elektrophilen Angriffen geschützt werden. Auch eine Oligomerisierung kann so verhindert werden.^[39] Hinzu kommt bei Imidazol-basierten Diaminotetrylenen eine aromatische Stabilisierungsenergie (Schema 6).



Schema 6: Mesomeriestabilisierung Imidazol-basierter Diaminotetrylene (R' , R = Alkylrest; E = C, Si, Ge, Sn, Pb). Der Heterocyclus besitzt ein delokalisiertes 6π -Elektronensystem, das eine zusätzliche aromatische Stabilisierungsenergie bewirkt.

Das erste kristalline Carben publizierte der amerikanische Chemiker Anthony J. Arduengo III im Jahre 1991.^[6] Dieses sogenannten Arduengo-Carben gehört aufgrund seiner Imidazol-basierten Struktur zur Klasse der N-heterocyclischen Carbene (NHC). Im Jahre 1994 konnten R. West *et al.* ein stabiles N-heterocyclisches Silylen (NHSi) isolieren, das die homologe Verbindung zum Arduengo-Carben darstellt und die erste stabile Verbindung mit zweiwertigem und dikoordiniertem Silicium war.^[7] Entsprechende Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis wurden schon einige Zeit zuvor synthetisiert.^[11,12]

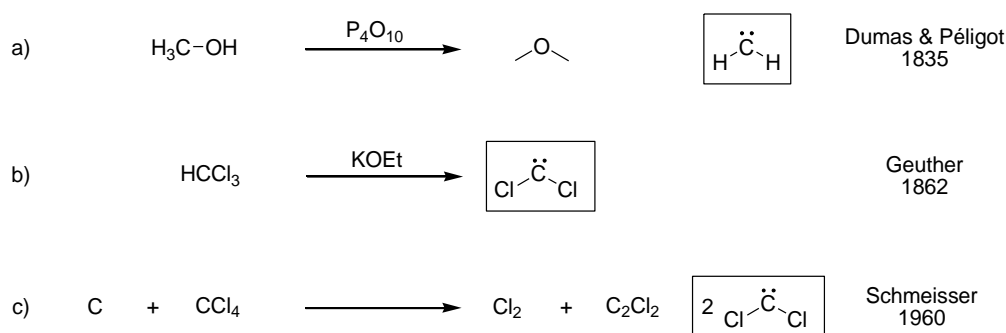
Singulett-Tetrylene besitzen, wie schon in Abbildung 4 beschrieben wurde, ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p-Orbital. Demnach können sie sowohl elektrophil als auch nukleophil reagieren. Diese Eigenschaft wird auch als ambiphiler Charakter bezeichnet.^[1,33,40-42] Bei den Diaminocarbenen ist die energetische Lage des LUMOs sehr hoch aufgrund des $-I$ und $+M$ -Effekts der flankierenden N-Atome. Deshalb reagieren diese eher nukleophil. Hingegen reagieren die Diaminoplumbylene eher elektrophil, was dem inerten Elektronenpaar-Effekt geschuldet ist.^[1,32]

2.2 Kohlenstoff

Im kommenden Kapitel wird zunächst ein kurzer geschichtlicher Rückblick der Carbene gegeben. Im Anschluss werden einige Synthesewege für die Darstellung von N-heterocyclischen Carbenen und deren Vorläufer, den Imidazoliumsalzen, vorgestellt. Auch ein kurzer Überblick über die Reaktivität von NHCs wird in einem Schema zusammengefasst und kurz erläutert. Relevant für die vorliegende Arbeit ist auch die Beschreibung der Reaktivität der Ferrocen-basierten Carbene, die aus unserer Arbeitsgruppe bekannt sind.

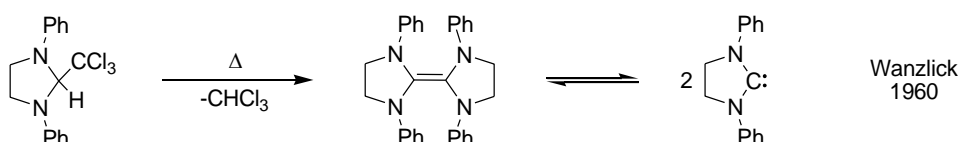
2.2.1 Geschichtlicher Rückblick

Anfang des 19. Jahrhunderts scheiterten verschiedene Arbeitsgruppen daran, ein freies Carben zu isolieren (Schema 7). Dumas und Péligot versuchten Methylen ($\text{H}_2\text{C}:$) zu isolieren.^[43] Mithilfe von wasserentziehenden Reagenzien, wie z.B. Phosphorpentoxid, versuchten sie ausgehend von Methanol das freie Carben zu synthetisieren (Schema 7, a). Stattdessen stellten sie Dimethylether her. Im Jahr 1862 beschrieb Geuther die Darstellung von Dichlorcarben ausgehend von Chloroform (Schema 7, b).^[44] Dies konnte er aufgrund fehlender präparativer und analytischer Methoden nicht nachweisen. Die Isolierung des freien Dichlorcarbens wurde von Schmeisser *et al.* über eine Redoxreaktion versucht (Schema 7, c).^[45] Die Reaktion von Kohlenstoff mit Tetrachlorkohlenstoff führte jedoch zu elementarem Chlor und Dichloracetylen. Heutzutage ist bekannt, dass CCl_2 nur als reaktive Zwischenstufe auftritt und nicht isolierbar ist.^[4,5]



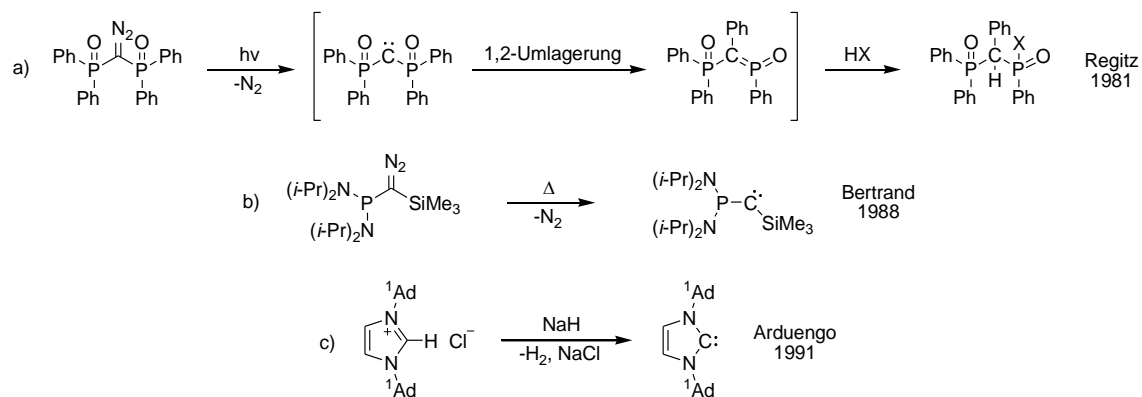
Schema 7: Kurzer Überblick der frühesten gescheiterten Versuche zur Isolierung von freien Carbenen.^[43-45]

Im Jahr 1960 versuchten Wanzlick *et al.* ein stabiles Carben zu synthetisieren und zu isolieren (Schema 8).^[46–48] Dies sollte durch α -Eliminierung von Chloroform ausgehend vom Trichlormethyl-substituierten Carben-Vorläufer erzeugt werden. Sie konnten das freie Carben nicht isolieren, als Erklärung postulierte Wanzlick ein Gleichgewicht zwischen dem Carben und seinem Dimer (Wanzlick-Gleichgewicht), was jedoch einige Jahre später von Lemal *et al.* sowie Winberg *et al.* mittels Kreuzmetatheseexperimenten widerlegt werden konnte.^[49,50]



Schema 8: Von Wanzlick postuliertes Gleichgewicht zwischen einem freien NHC und seinem Dimer; das sogenannte Wanzlick-Gleichgewicht.^[46–48]

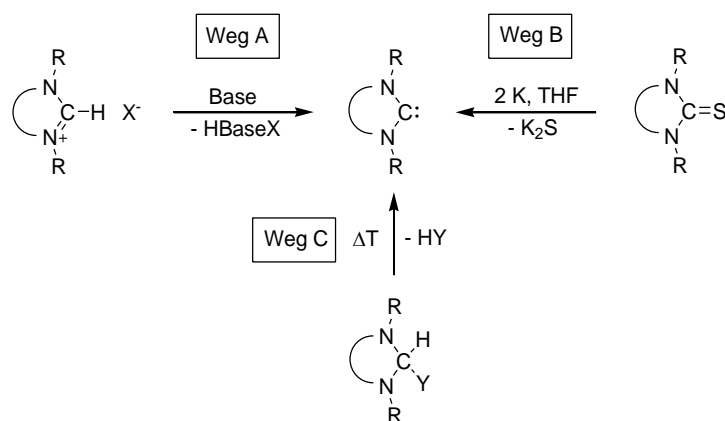
Im Jahr 1981 untersuchte die Arbeitsgruppe von Regitz die Photolyse einer Diazoverbindung in protischen nukleophilen Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol und Piperidin (Schema 9, a).^[51] Hierbei konnten sie die entsprechenden Phosphinsäure-derivate isolieren. Die Produktbildung verläuft über ein Carben- und Phosphenderivat als Zwischenstufen.^[51] Bertrand *et al.* gelang es, das erste freie Carben ausgehend von einer Diazoverbindung zu isolieren (Schema 9, b).^[52] Trotz untypischer ^{13}C -NMR-Verschiebung des Signals des Carben-Kohlenstoffatoms dieses Phosphinosilylcarbena im Hochfeld ($\delta = 143$ ppm) wird diese Verbindung als das erste in Substanz isolierte Carben angesehen.^[52,53] Arduengo *et al.* erhielten das erste kristalline Carben durch die Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes im Jahre 1991 (Schema 9, c).^[6] Das Carben-Kohlenstoffatom ist Bestandteil eines fünfgliedrigen Rings, in dem es von zwei Stickstoffatomen flankiert wird, die je einen 1-Adamantyl-Substituenten tragen. Aufgrund seiner Imidazol-basierten Struktur gehört das Arduengo-Carben zur Klasse der N-heterocyclischen Carbene (NHC).



Schema 9: Die Produktbildung der Phosphinsäurederivaten (1981, Regitz *et al.*) verläuft über ein Carben- und Phosphinderivat als Zwischenstufe (HX = H₂O, MeOH, Piperidin).^[51] Im Jahre 1988 synthetisierten Bertrand *et al.* das erste stabile Carben, und zwar ausgehend von einer Diazoverbindung.^[52,53] Jedoch publizierten Arduengo *et al.* die Synthese des ersten stabilen und vollständig charakterisierten Carbens.^[6]

2.2.2 Allgemeine Darstellung von N-heterocyclischen Carbenen NHCs

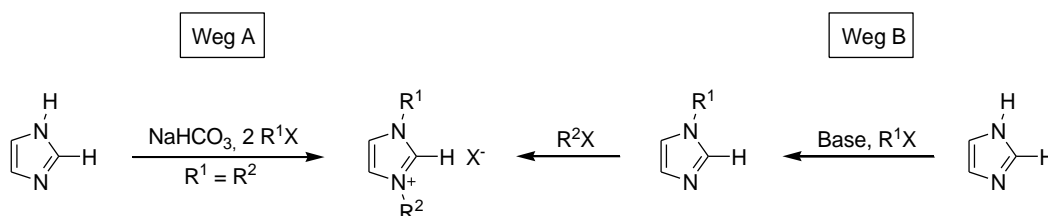
Allgemein gibt es drei Synthesewege, um freie N-heterocyclische Carbene zu erzeugen (Schema 10).^[54] Entweder durch die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen (Weg A) oder durch eine Reduktion von Imidazolin-2-thionen mit Kalium (Weg B)^[55–60] oder durch thermische Zersetzung von Imidazolidinen im Sinne einer α -Eliminierung (Weg C). Üblicherweise wird der Weg A verwendet. Hierbei wird das Imidazoliumsalz mit Hilfe einer Base, wie z.B. NaH, KO^tBu oder MHMDS (M = Li, Na, K, HMDS = Hexamethyldisilazanid), deprotoniert.



Schema 10: Drei unterschiedliche Synthesewege für NHCs: Deprotonierung (Weg A), Thioharnstoff-Reduktion (Weg B) und α -Eliminierung (Weg C).

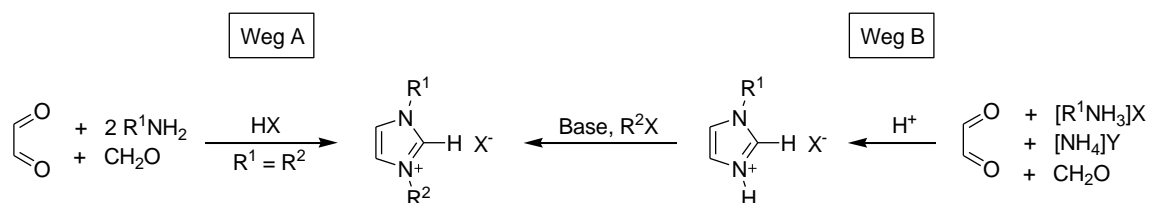
2.2.2.1 Synthese der NHC-Vorläufer

Es gibt unterschiedliche Synthesemöglichkeiten, wie Imidazoliumsalze hergestellt werden können. Die Stickstoffatome des Imidazols können jeweils durch einen nukleophilen Angriff substituiert werden (Schema 11).^[61] Im ersten Schritt wird Imidazol deprotoniert und anschließend mit einem Alkylhalogenid R^1X umgesetzt (Schema 11, Weg B). Im zweiten Schritt wird ein anderes Alkylhalogenid R^2X verwendet. Wird Imidazol von Anfang an mit zwei Äquivalenten R^1X zur Reaktion gebracht, so entsteht das symmetrische Imidazoliumsalz (Schema 11, Weg A). Demzufolge können sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze synthetisiert werden. Diese Synthesemethoden sind jedoch auf primäre Alkylgruppen beschränkt. Anstatt Alkylhalogenide können auch Arylhalogenide verwendet werden, um Aryl-Reste an einem der beiden Stickstoffatome anzubringen.^[62]



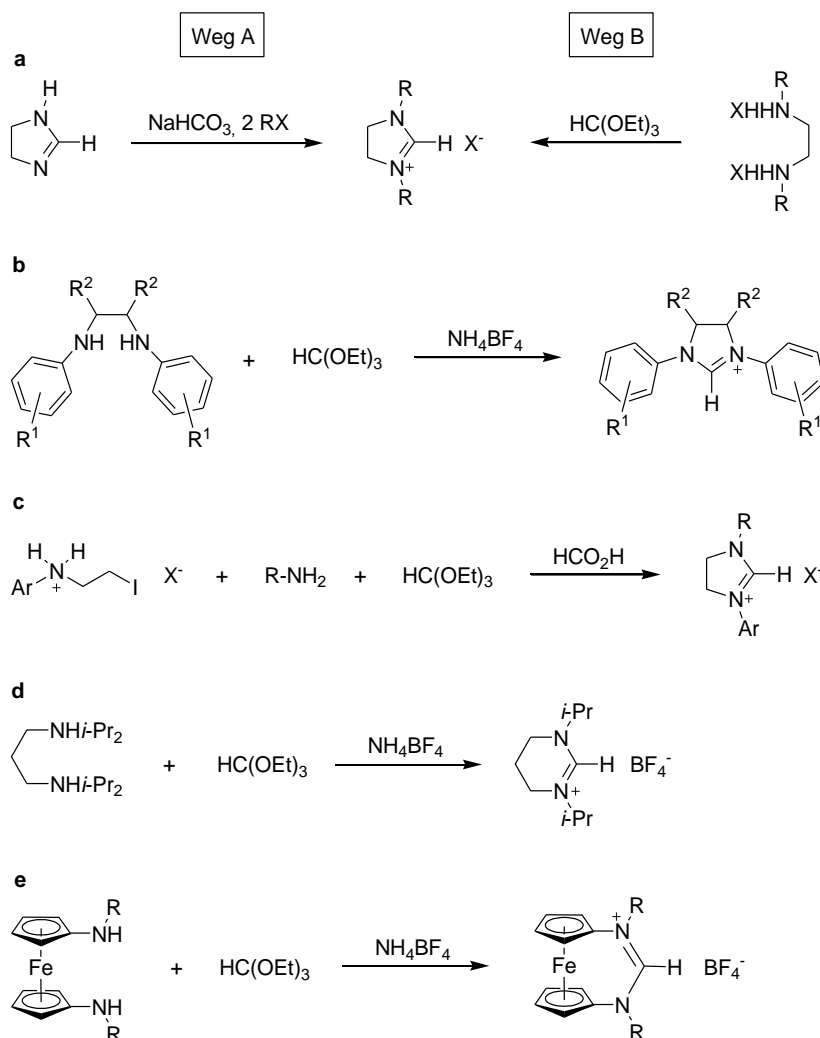
Schema 11: Synthesemöglichkeiten von Imidazoliumsalzen (R = Alkyl, Aryl).

Alternativ können Imidazoliumsalze auch durch Mehrkomponentenreaktionen dargestellt werden (Schema 12).^[63,64] Hierbei werden primäre Amine mit Glyoxal und Formaldehyd unter sauren Bedingungen umgesetzt (Schema 12, Weg B).^[65] Nachdem das Diimin *in situ* erzeugt wurde, können verschiedene Substituenten R eingeführt werden. Bei der Verwendung von einem Äquivalent eines primären Alkylammoniumsalzes und einem Äquivalent Ammoniumsalz können monosubstituierte Imidazoliumsalze hergestellt werden. Durch anschließende Deprotonierung und Zugabe eines weiteren Alkylhalogenids kann der zweite Substituent angebracht werden, sodass eine unsymmetrisch substituierte Imidazoliumverbindung entsteht. Eine Eintopfreaktion ist ebenfalls möglich (Schema 12, Weg A).^[66,67] Somit können durch diese Methoden zahlreiche Imidazolium-Derivate synthetisiert werden.



Schema 12: Mehrkomponentenreaktionen für die Darstellung von symmetrisch (Weg A) und unsymmetrisch (Weg B) substituierten Imidazoliumverbindungen.

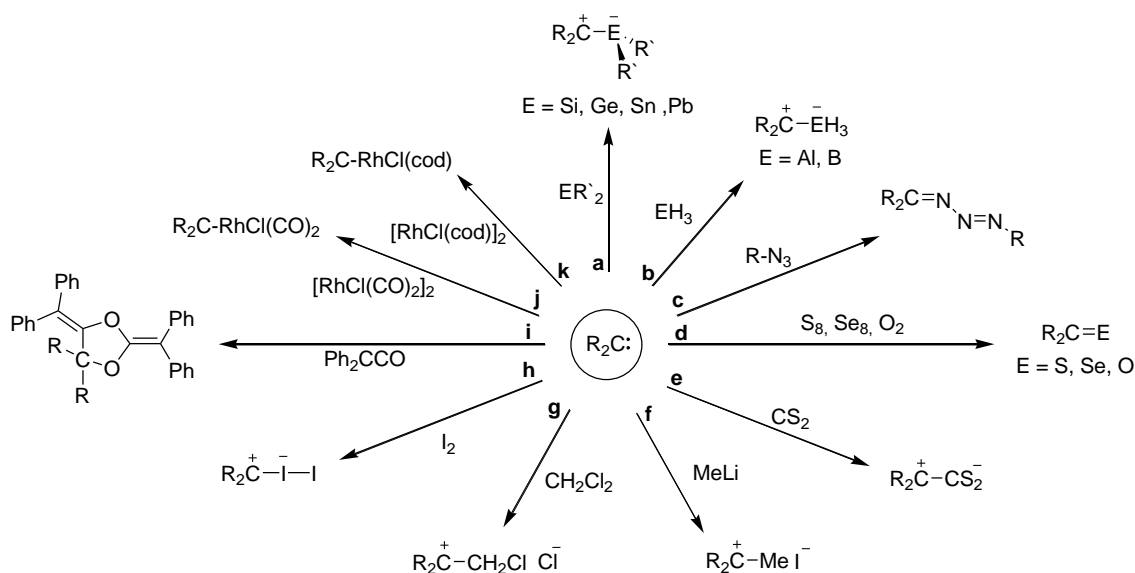
Imidazoliniumsalze können beispielsweise aus einem Dihydroimidazol durch eine Alkylierung erhalten werden (Schema 13a, Weg A).^[68,69] Die Cyclisierung eines *N,N*-Dialkyl- α,β -ethyldiamins mit Orthoformiat führt zum selben Produkt (Schema 13a, Weg B).^[68,69] Die Verwendung von Orthoformiat für den Ringschluss ist eine gängige Methode zur Darstellung von Imidazoliumsalzen. Die Orthoformiat-Route kann auch bei 1,2-Diaminen angewendet werden (Schema 13b).^[70] Die Umsetzung von Arylammoniumsalzen mit Aminen und Orthoformiat kann unsymmetrische Imidazoliniumsalze liefern (Schema 13c).^[71] Auch cyclische Formamidiniumsalze mit anderen Ringgrößen können über die Cyclisierung erhalten werden (Schema 13d).^[72] In mehreren Studien konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung eines Diaminoferrocen-Derivates mit Triethylorthoformiat ebenfalls zu einem solchen Ringschluss führt (Schema 13e).^[15,16,73,74]



Schema 13: Darstellung verschiedener Imidazolium- und Formamidiniumsalze aus unterschiedlichen Ausgangsverbindungen.

2.2.2.2 Reaktivität von verschiedenen NHCs

Seit der Isolierung des ersten kristallinen Carbens nahm die Bedeutung von NHCs in der Chemie drastisch zu.^[6] Sowohl die Entwicklung von stabilen Carbenen als auch die Reaktivität von NHCs wurden gründlich untersucht. Wegen ihrer elektronischen Eigenschaften besitzen NHCs eine große Bedeutung in der Übergangsmetallkatalyse, z.B. in Olefinmetathese-Katalysatoren oder bei Kreuzkupplungsreaktionen.^[75–82] Im Jahr 2005 erhielten die Chemiker Y. Chauvin, R.H. Grubbs und R.R. Schrock den Nobelpreis für Chemie.^[75–77] In seiner Arbeiten verwendete Grubbs u.a. ein Katalysatorsystem auf NHC-Basis (Grubbs II) für die Olefinmetathese. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Übersichtsartikeln über die Reaktivität von NHCs.^[13,35] Diese können viele unterschiedliche Reaktionen eingehen, die im folgenden Schema beispielhaft aufgeführt werden.



Schema 14: Typische Reaktivität von NHCs gegenüber diversen Reagenzien (a-k).

In den 1990er Jahren konnten Kupplungsreaktionen zwischen NHCs und Carbenoiden der 14. Gruppe (ER_2 , $E = Si, Ge, Sn, Pb$) beobachtet werden (Schema 14, a).^[83–86] Auch die Isolierung der jeweiligen Produkte war erfolgreich. Das erste beschriebene NHC-Addukt aus der 13. Gruppe wurde von Arduengo *et al.* synthetisiert (b, $R_2C^+-AlH_3^- =$ Imidazol-2-yliden-Alan-Komplex).^[87] Daraufhin publizierten Kuhn *et al.* ein stabiles Carben-Boran-Addukt (b).^[88] Die Isolierung eines Triazen-Derivates kann durch die Umsetzung eines Carbens mit einem Azid erreicht werden (c).^[89] Besonders typische Carben-Abfangreagenzien sind S_8 und Se_8 ; sie reagieren mit Carbenen zu den Harnstoffderivaten (d).^[90–93] Aus den Selenoharnstoffderivaten ($R_2C=Se$) können NMR-spektroskopisch Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des verwendeten Carbens gezogen werden.^[90,91] Insbesondere kann die π -Akzeptorfähigkeit des Carbens nach Ganter ^{77}Se -NMR-spektroskopisch ermittelt werden.^[91] Kohlenstoffdisulfid kann für Carbene ebenfalls als Standard-Abfangreagenz genutzt werden (e).^[93] Im Jahre 1997 beschrieben Arduengo *et al.* Reaktionen von Carbenen mit Methyllithium und Dichlormethan (f und g).^[94] Carbene sind auch in der Lage, stabile Addukte mit Elementen aus der 17. Gruppe, z.B. mit Iod, zu bilden (h).^[35,95] Eine [2+2+1]-Cycloaddition von Diphenylketen an ein Carben konnten Bielawski *et al.* beobachten (i).^[89] Hierbei wird ein fünfgliedriger Ring gebildet, bei dem es sich um eine 1,3-Dioxolan-homologe Einheit handelt. Chlorido-verbrückte Rh-Komplexe reagieren mit NHCs zu Rh-NHC-Komplexen (j und k).^[35,93]

2.2.3 Ferrocen-basierte N-heterocyclische Carbene

In den 2000er Jahren versuchten Bielawski *et al.* sowie zeitgleich und unabhängig unsere Arbeitsgruppe NHCs mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (**L6**) zu synthetisieren, welche formal einen sechsgliedrigen Heterocyclus aufweisen (Abbildung 6).^[15,16,74,89,96] Diese NHCs zeigen eine Kombination aus der Reaktivität der Carbene und den sterischen, elektronischen und redoxchemischen Eigenschaften des Ferrocens. Im Jahr 2008 beschrieben Bielawski *et al.* die ersten beide Vertreter des Typs **L6** (**L6a** und **L6b**).^[74] Wenige Jahre später publizierten sie ein weiteres fcNHC, nämlich **L6c**.^[89] Durch Deprotonierung der entsprechenden Formamidiniumsalze konnten Bielawskis fcNHCs **L6a-c** zwar *in situ* generiert werden; sie ließen sich jedoch nicht in Substanz isolieren, und nur **L6b** konnte NMR-spektroskopisch befriedigend charakterisiert werden. Unsere Arbeitsgruppe konnte hingegen im Jahr 2009 zwei stabile fcNHCs (**L6d** und **L6e**) isolieren und vollständig charakterisieren.^[15,16,96] Entscheidend für die Stabilität sind hier offensichtlich die sterisch anspruchsvollen Substituenten (Neopentyl und 2-Adamantyl).

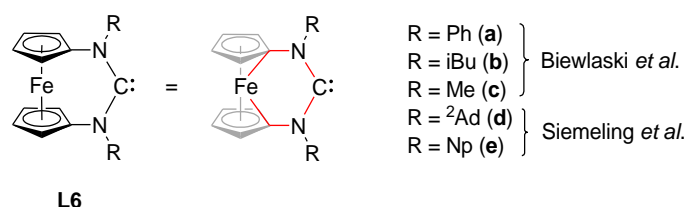


Abbildung 6: NHCs mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat **L6** mit unterschiedlichen N-Substituenten R.

Unsere Arbeitsgruppe konnte darüber hinaus ein „unsymmetrisches“ fcNHC mit zwei unterschiedlich *N*-Substituenten isolieren (Abbildung 7, links).^[97] Auch ein planar-chiraler Vertreter mit zwei *t*Bu-Gruppen am 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat erwies sich als stabil (Abbildung 7, rechts).^[98]

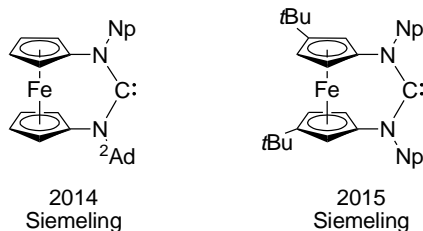
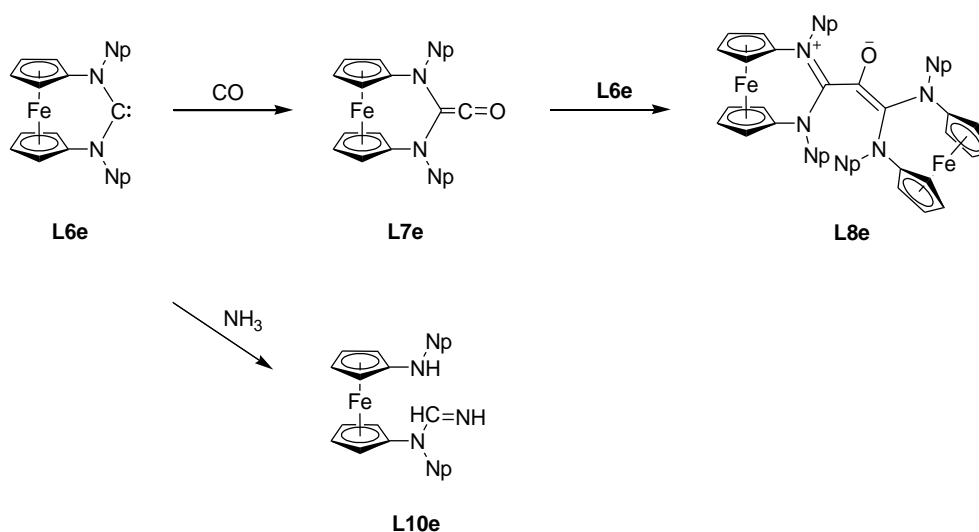


Abbildung 7: Ein *N,N'*-unsymmetrisches fcNHC (links) und ein planar-chirales fcNHC (rechts).

Erstaunlicherweise sind solche stabilen fcNHCs zur Aktivierung kleiner, reaktionsträger Moleküle wie z.B. Ammoniak oder Kohlenstoffmonoxid in der Lage. Die Aktivierung kleiner reaktionsträger Moleküle mit Diaminocarbenen war *bis dato* völlig unbekannt, da Diaminocarbene dafür nach gängiger Lehrmeinung eine zu geringe Elektrophilie aufweisen.^[17] Aufgrund des ausgeprägten nukleophilen und zugleich elektrophilen Charakters der verwandten cyclischen (Alkyl)(amino)carbene war dort eine solche Aktivierung durch Arbeiten von Bertrand bereits bekannt.^[17] Offenbar besitzen fcNHCs (**L6**) einen ähnlichen ambiphilen Charakter wie die cyclischen (Alkyl)(amino)carbene. Heutzutage spielt die Aktivierung von kleinen Molekülen vor allem in der Industrie eine entscheidende Rolle, die hauptsächlich von Übergangsmetallen übernommen wird.^[18,19]



Schema 15: Das fcNHC **L6e** reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zu einem intermediären Keten **L7e**, welches mit einem weiteren Äquivalent der Verbindung **L6e** zu einem zwitterionischen Enolat **L8e** reagiert. Unter Ringöffnung reagiert das fcNHC **L6e** mit Ammoniak zu **L10e**.

2.3 Germanium

In diesem Kapitel werden einige bekannte und interessante Germylene vorgestellt. Hierbei stehen die N-heterocyclischen Germylene (NHGe) im Vordergrund. Nach einer kurzen Erläuterung der Darstellung der ersten isolierbaren Germylene werden zwei mögliche Synthesewege zur Darstellung von NHGe beschrieben. Anschließend wird ein Überblick zur Reaktivität von verschiedenen Germylenen gegeben.

2.3.1 Germylene

Im Jahr 1973 konnten Scibellis und Curtis ein Germanocen als organische Ge(II)-Verbindung beschreiben (Abbildung 8).^[99] Jedoch ist Germanocen monomer nicht haltbar und polymerisiert in Lösung im Verlaufe einiger Stunden. Das permethylierte Homologe Cp^*_2Ge wurde 13 Jahre später von Jutzi *et al.* isoliert. Diese Verbindung zeigt keine Neigung zur Polymerisation (Abbildung 8).^[100]

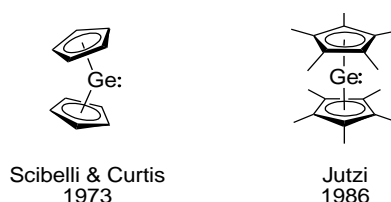


Abbildung 8: Scibelli und Curtis publizierten das Germanocen Cp_2Ge : (links). Das stabile Decamethylgermanocen Cp^*_2Ge : wurde von Jutzi *et al.* synthetisiert (rechts).

Das erste stabile acyclische Diaminogermylene $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ wurde 1974 von Lappert *et al.* synthetisiert (Abbildung 9).^[38,101,102] Auch die schweren Homologen des Lappert-Germylens ($\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ und $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$) konnten von Lappert *et al.* publiziert werden.^[38,101–103] Diese drei acyclischen Diaminotetrylene wurden durch Salzmetathese hergestellt und sind wichtige Transaminierungsreagenzien für die Darstellung von Diaminotetrylenen (N_2E , $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ wurde ausgehend von $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ und $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ synthetisiert. Sowohl in Lösung als auch in der Gasphase liegt $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ als Monomer, im Festkörper hingegen dimer (Aggregationsdimer) vor.^[5] Durch die Umsetzung von $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ und lithiierten Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan konnte die Arbeitsgruppe Veith das erste N-heterocyclische Germylene synthetisieren (Abbildung 9).^[11] Hierbei handelt es sich um

ein viergliedriges NHGe mit einer SiMe₂-Einheit im Rückgrat, das im Festkörper eine monomere Struktur aufweist.^[104]

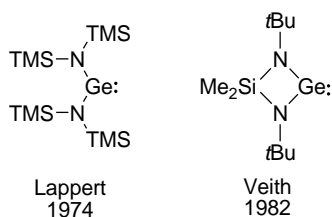


Abbildung 9: Lappert *et al.* publizierten das erste stabile acyclische Diaminogermolen Ge[N(TMS)₂]₂ (links). Veith *et al.* synthetisierten das erste NHGe (rechts) (TMS = Trimethylsilyl, Me = Methyl, *t*Bu = *tert*-Butyl).

Im Bereich der fünfgliedrigen NHGe gibt es viele stabile Verbindungen (Abbildung 10). Durch Salzmetathese synthetisierte Meller *et al.* im Jahr 1985 ein gesättigtes NHGe.^[8] Die entsprechende ungesättigte Verbindung wurde einige Jahre später von Herrmann *et al.* dargestellt.^[105] Somit konnte die Reihe des Arduengo-Carbens, welches 1991 isoliert wurde, fortgesetzt werden.^[6] Eine Reihe von benzannelierten NHGe mit verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen isolierten Meller *et al.* im Jahr 1989 (Abbildung 10).^[106,107] Später wurden auch Pyridin-basierte Vertreter von den Arbeitsgruppen Heinicke und Zabula synthetisiert (Abbildung 10).^[108–110]

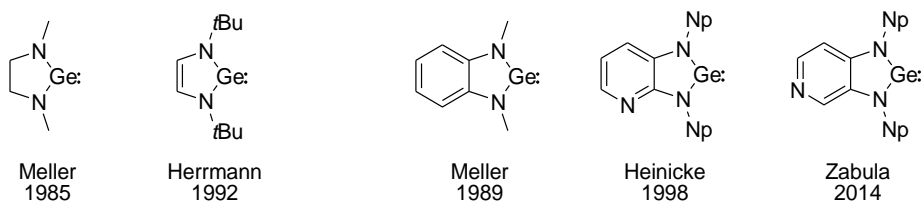


Abbildung 10: Ein gesättigtes und ungesättigtes fünfgliedriges NHGe wurde von Meller bzw. Herrmann synthetisiert. Eine Isolierung von benzannelierten bzw. Pyridin-basierten NHGe wurde von Meller, Heinicke und Zabula ermöglicht.

Auch Vertreter der sechsgliedrigen NHGe konnten von diversen Arbeitsgruppen dargestellt werden (Abbildung 11).^[111–113]

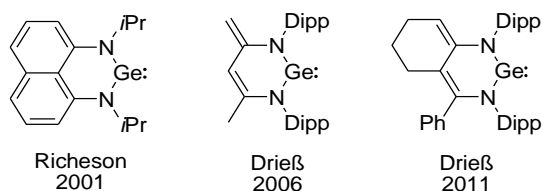


Abbildung 11: Sechsgliedriger NHGe konnten von den Arbeitsgruppen Richeson und Drieß hergestellt werden.

Im Jahr 2012 publizierten Drieß *et al.* das erste Ferrocen-basierte Germylen (Abbildung 12).^[114] Wenige Jahre später konnte unsere Arbeitsgruppe drei fcNHGe isolieren.^[22] Unabhängig davon synthetisierte Breher *et al.* im selben Jahr ebenfalls eine dieser Verbindungen (R = Mes).^[115] Die entsprechende Darstellung der Germylene erfolgte ausgehend von den Diamid-Derivaten $\text{fc}(\text{NRLi})_2$ (R = Np, Mes, TMS) mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$.^[22,115]

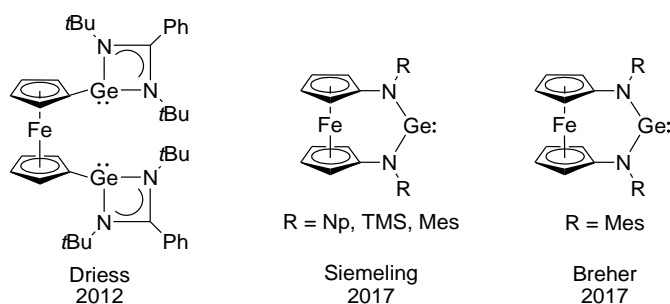


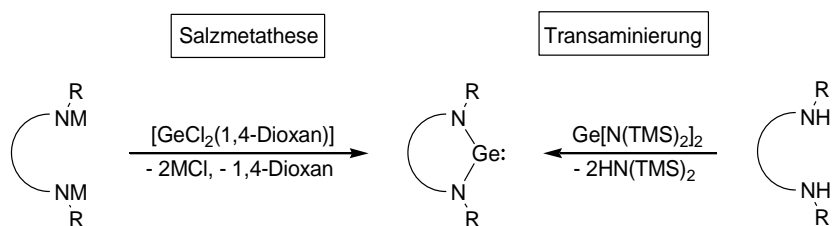
Abbildung 12: Das erste Ferrocen-basierte Bisgermylen wurde von Drieß *et al.* synthetisiert. Anschließend publizierte unsere Arbeitsgruppe drei Vertreter der Ferrocen-basierten NHGe, sowie Breher *et al.* das fcNHGe.

2.3.2 Darstellung von N-heterocyclischen Germylenen

Die zwei gängigen Synthesemöglichkeiten für die Darstellung von NHGe sind die Transaminierung und die Salzmetathese.^[38,116] Viele der gezeigten Germylene in Kapitel 2.3.1 konnten durch Salzmetathese dargestellt werden. Allgemein wird ein *N,N*-disubstituiertes Diamid mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ in einem geeigneten Solvens zur Reaktion gebracht (Schema 16). Das Solvens und 1,4-Dioxan können daraufhin unter vermindertem Druck entfernt werden. Die anorganischen Salze MCl können durch Extraktion entfernt werden, um das gewünschte NHGe rein zu erhalten.

Bei der Transaminierung wird ein *N,N*-disubstituiertes Diamin mit $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (Lappert-Germylen) in einem geeigneten Solvens umgesetzt (Schema 16). Hierbei ist die Aufarbeitung deutlich einfacher als bei der Salzmetathese. Sowohl das Solvens als auch

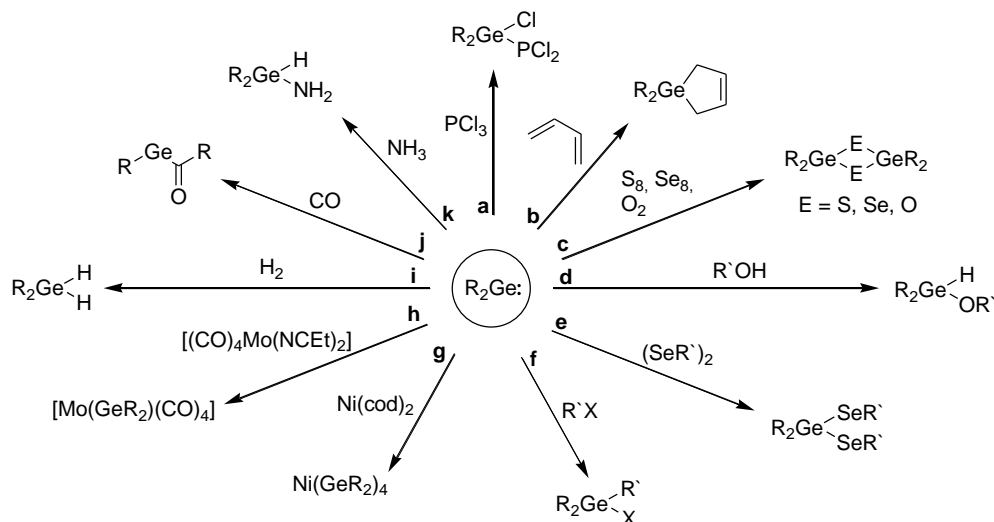
das entstehende Hexamethyldisilazan $\text{HN}(\text{TMS})_2$ können unter vermindertem Druck entfernt werden.



Schema 16: Zwei allgemeine Synthesewege für NHGe . Durch Salzmetathese reagiert eine diamidische Spezies ($\text{M} = \text{Li}$ oder K) mit $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ zum NHGe . Durch Transaminierung entsteht aus Diamin und $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ direkt das gewünschte NHGe .

2.3.3 Reaktivität der Germylene

Die Reaktivität von Germylenen ist im Vergleich zu den Stannylene und Plumbylene in der Literatur ausführlicher beschrieben worden. Im folgenden Schema werden einige Reaktionen von Germylenen erläutert (Schema 17).



Schema 17: Einige literaturbekannte Reaktionen der Germylene mit diversen Reagenzien.

In den frühen 80er Jahren konnten eine Aktivierung von P-Cl -Bindungen und Cycloadditionsreaktionen mit Germylenen beobachtet werden (Schema 17, a und b).^[117,118] Bei der Reaktion von Germylenen mit Chalkogenen besitzen die Produkte eine charakteristische rautenförmige Ge_2E_2 -Einheit, wenn der sterische Anspruch des Restes R nicht zu groß ist (c).^[111,119] Germylene reagieren unter Insertion sowohl in die O-H -Bindung von Alkoholen ($\text{R}'\text{OH}$) als auch in die Se-Se -Bindung von Diaryl- bzw.

Dialkyldiseleniden (d und e).^[104,120] Die oxidative Addition von Alkylhalogeniden R`X an Germylene ist ebenfalls bekannt (f).^[121] Germylene sind auch als Liganden einsetzbar (g und h).^[111,122] Die interessantesten Reaktionen betreffen jedoch die Aktivierungen von reaktionsträgen kleinen Molekülen. Im Jahr 2009 publizierte die Arbeitsgruppe von Power eine Aktivierung von H₂ und CO mit Germylenen (i und j).^[122,123] Eine 1,4-Addition von NH₃ an ylidischen Germylenen konnte von Sicilia *et al.* theoretisch berechnet werden (k).^[124]

2.4 Zinn

In diesem Kapitel werden einige bekannte und isolierbare Stannylene vorgestellt, insbesondere die N-heterocyclischen Stannylene (NHSn). Wie bereits im Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde, weisen Stannylene den Singulett-Grundzustand auf. Nach der Erläuterung der chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum werden gegen Ende des Kapitels mögliche Darstellungen der Stannylene zusammengefasst.

2.4.1 Stannylene

Im Jahr 1956 wurde Stannocen als organische Sn(II)-Verbindung von Fischer *et al.* veröffentlicht (Abbildung 13).^[125] Sowohl in Lösung als auch im Festkörper liegt Stannocen als Monomer vor. Innerhalb von wenigen Tagen polymerisiert es jedoch vollständig im Festkörper.^[126] Decamethylstannocen, welches von Jutzi *et al.* isoliert wurde, ist stabil und liegt monomer vor.^[100] Auch das entsprechende leichtere Homologe, Cp^*_2Ge , konnten Jutzi *et al.* isolieren (vgl. Kapitel 2.3.1).

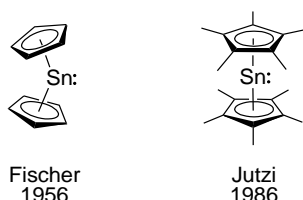


Abbildung 13: Fischer *et al.* publizierten Stannocen Cp_2Sn : (links). Das entsprechende Decamethylstannocen Cp^*_2Sn : wurde von Jutzi *et al.* synthetisiert (rechts).

Das erste stabile NHSn wurde von Schaeffer und Zuckermann *et al.* im Jahr 1974 beschrieben (Abbildung 14).^[127] Die Charakterisierung des NHSn erfolgte hauptsächlich durch ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie. Zeitgleich publizierten Lappert *et al.* das erste stabile acyclische Diaminostannylene $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (Abbildung 14).^[5,38,102] Das Lappert-Stannylene ist heutzutage ein wichtiges Transaminierungsreagenz und wird für die Darstellung von NHSn verwendet. Ein Jahr später wurde von Veith *et al.* ein viergliedriges NHSn mit einer SiMe_2 -Einheit im Rückgrat synthetisiert (Abbildung 14).^[12] Dieses Stannylene liegt in Lösung bzw. im Feststoff als Monomer vor.^[128]

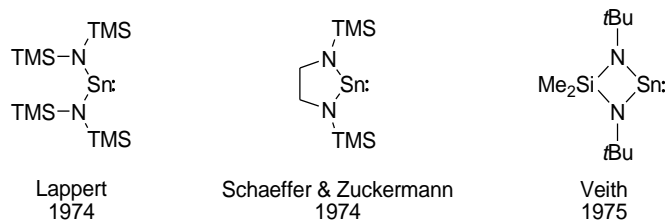


Abbildung 14: Im Jahr 1974 publizierte Lappert das erste stabile acyclische Diaminostannylen und Schaeffer & Zuckermann beschrieben das erste stabile NHSn. Die Arbeitsgruppe von Veith isolierte ein viergliedriges NHSn mit SiMe_2 -Eihneit.

Nachdem das Arduengo-Carben im Jahr 1991 bekannt wurde,^[6] konnten weitere fünfgliedrige Stannylene von diversen Arbeitsgruppen isoliert werden. Durch Transaminierung synthetisierte Gudat *et al.* ungesättigte fünfgliedrige NHSn.^[10] Die entsprechenden gesättigten Verbindungen wurden von Russel *et al.* durch Salzmetathese dargestellt.^[129] Auch die Synthese von benzannelierten bzw. Pyridin-basierten NHSn ist möglich (Abbildung 15).^[108,130]

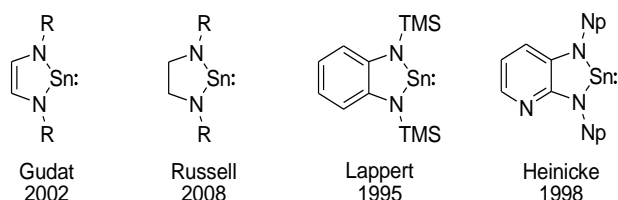


Abbildung 15: Ungesättigte fünfgliedrige NHSn publizierten Gudat *et al.* ($\text{R} = t\text{Bu}$ **L4**, Mes) und entsprechende gesättigte NHSn stellte die Arbeitsgruppe von Russell dar ($\text{R} = \text{Dipp}$, Mes). Ein benzanneliertes NHSn wurde von Lappert *et al.* und ein Pyridin-basiertes NHSn von Heinicke *et al.* dargestellt.

Die Arbeitsgruppen von Sita und Lappert publizierten im gleichen Jahr sechsgliedrige NHSn (Abbildung 16).^[131,132] Das NHSn von Sita *et al.* liegt in Lösung sowohl als Monomer sowie auch als Dimer (Aggregationsdimer) vor. Ein solches Gleichgewicht konnte beim NHSn von Lappert *et al.* nicht beobachtet werden.

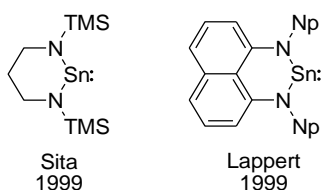


Abbildung 16: Sita *et al.* stellten ein sechsgliedriges NHSn mit gesättigtem Rückgrat dar. Die Arbeitsgruppe von Lappert isolierte ein sechsgliedriges NHSn in einem Perimidinröster.

Die ersten Ferrocen-basierten Stannylene veröffentlichten Jacob *et al.* und Jurkschat *et al.* (Abbildung 17).^[133,134] Bei den jeweiligen Stannylene-Derivaten handelt es sich um offenkettige Verbindungen, die durch die Anwesenheit von σ -Donoren das Sn-Atom intramolekular stabilisieren; Sn^{II} liegt jeweils tetrakoordiniert vor.

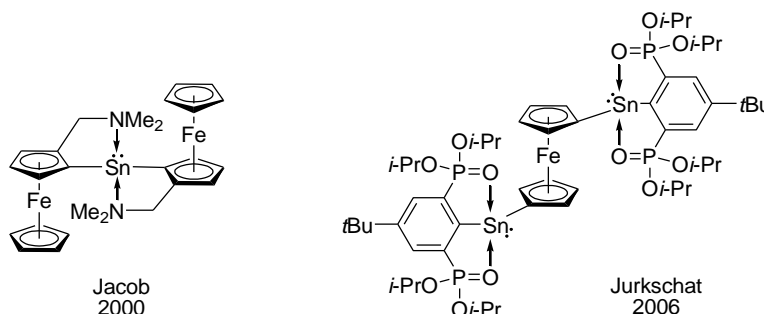
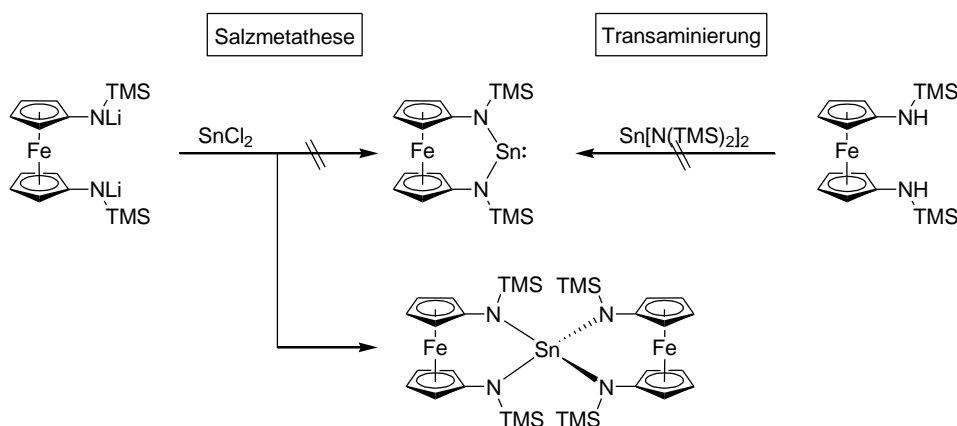


Abbildung 17: Die Arbeitsgruppen von Jacob und Jurkschat publizierten die ersten offenkettigen Ferrocen-basierten Stannylene.

Anfang der 2000er versuchten Wrackmeyer *et al.* ein NHSn mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat zu erhalten (Schema 18).^[135,136] Weder über die Salzmetathese- noch die Transaminierungs-Route konnten sie das gewünschte Stannylene synthetisieren. Lediglich die gezeigte Zinn(IV)-Spiroverbindung konnte Wrackmeyer als Produkt einer Salzmetathese erhalten; der Reaktionsverlauf blieb unklar.



Schema 18: Wrackmeyer *et al.* scheiterten an der Synthese eines Ferrocen-basierten NHSn sowohl über die Salzmetathese als auch über die Transaminierung. Bei der Route der Salzmetathese isolierten sie stattdessen eine Ferrocen-basierte Zinn(IV)-Spiroverbindung.

Im Jahr 2017 konnte unsere Arbeitsgruppe Wrackmeyers Stannylene und ein weiteres fcNHSn ohne σ -Donor erfolgreich isolieren (Abbildung 18).^[22] Die Darstellung der jeweiligen Stannylene erfolgte über die Salzmetathese in THF. In Wrackmeyers gescheiterter Darstellung des fcNHSn (R = TMS) wurde Diethylether als Lösemittel verwendet.

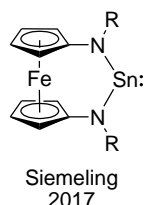


Abbildung 18: Unsere Arbeitsgruppe publizierte zwei fcNHSn (R = TMS (Wrackmeyers Zielverbindung), Mes).

2.4.1.1 ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie

Aufgrund des NMR-aktiven ¹¹⁹Sn-Kerns können NHSn mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die chemischen Verschiebungen im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der vorgestellten N-heterocyclischen Stannylene liegen bei ca. +300 bis +700 ppm. Hierbei liegt eine zweifache Koordination des Sn-Atoms vor. Bei der Verwendung von sperrigen und/oder elektronegativen Substituenten verschieben sich die ¹¹⁹Sn-Signale ins Hochfeld. Aufgrund des leeren p-Orbitals des Stannylens kann die Elektronendichte von Heteroatomen in das leere Orbital doniert werden (Abbildung 19).^[129,137] Durch diese intramolekulare Wechselwirkung liegt die Koordination des Sn-Atoms dreifach oder vierfach vor. Somit können aus den chemischen Verschiebungen im ¹¹⁹Sn-NMR der Stannylene Rückschlüsse auf die Koordinationszahl des Sn-Atoms gezogen werden.

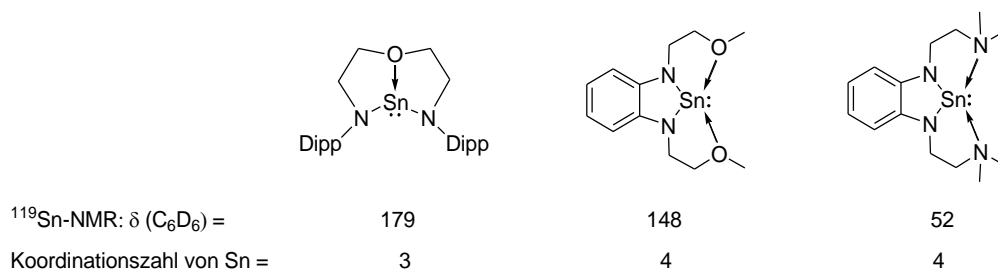


Abbildung 19: Chemische Verschiebungen in ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von verschiedenen literaturbekanntem Stannylene in C₆D₆, die eine intramolekulare Wechselwirkung aufweisen.^[129,137]

Eine teilweise Absättigung des vakanten p-Orbitals des Sn-Atoms durch σ -Donoren wie THF führt ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn -Signals (Abbildung 20).^[129,137] Beim Lappert-Stannylen wird das ^{119}Sn -Signal in Cyclohexan- d_{12} bei 779 ppm, im Donor-Solvens, Pyridin- d_5 hingegen bei 145 ppm beobachtet.^[138]

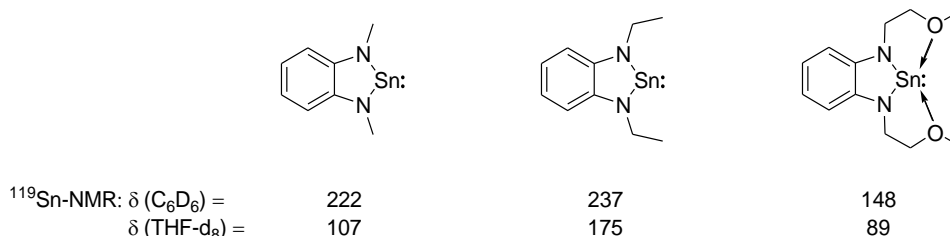
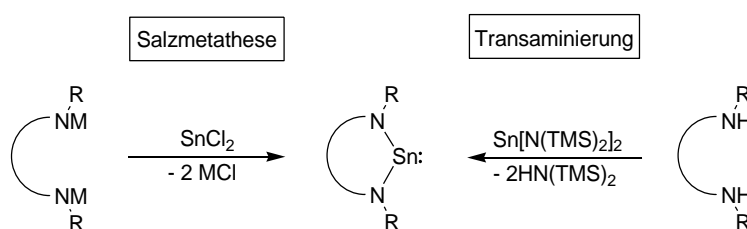


Abbildung 20: Chemische Verschiebungen in ^{119}Sn -NMR-Spektren von verschiedenen literaturbekannten NHSn in C_6D_6 und THF-d_8 , welches als σ -Donor wirkt.

2.4.2 Darstellung von N-heterocyclischen Stannylenen

Analog zu N-heterocyclischen Germylenen (vgl. Kapitel 2.3.2) können auch N-heterocyclische Stannylene durch Salzmetathese oder Transaminierung dargestellt werden (Schema 19).^[38,116] Nachdem ein N,N' -disubstituiertes Diamin in ein Diamid überführt wurde, kann dieses mit SnCl_2 zum gewünschten NHSn umgesetzt werden (Salzmetathese). Bei der Transaminierung reagiert das N,N' -disubstituierte Diamin mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS}_2)]_2$ (Lappert-Stannylen) direkt zum NHSn .



Schema 19: Zwei allgemeine Synthesewege zu NHSn . Durch Salzmetathese reagiert eine diamidische Spezies ($\text{M} = \text{Li}$ oder K) mit SnCl_2 zum NHSn . Durch Transaminierung entsteht aus dem Diamin und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS}_2)]_2$ direkt das gewünschte NHSn .

2.5 Blei

In diesem Kapitel werden einige bisher bekannte und isolierbare Plumbylene vorgestellt, insbesondere die N-heterocyclischen Plumbylene (NHPb). Im Vergleich zu den leichteren Homologen gibt es eine deutlich geringere Anzahl an NHPb. Auch die Reaktivität der Plumbylene wird in der Literatur wenig beschrieben.^[139–141] Zuletzt werden mögliche Darstellungen der Plumbylene zusammengefasst.

2.5.1 Plumbylene

Im Jahre 1956 synthetisierten Fischer *et al.* Plumbocen als die erste organische Blei(II)-Verbindung, und zwar ausgehend von Blei(II)-nitrat und Natriumcyclopentadienid (Abbildung 21).^[142] Plumbocen weist eine gewinkelte Sandwichstruktur auf und liegt in der Gasphase monomer vor. Im Festkörper bildet es polymere Kettenstrukturen. Jutzi *et al.* konnten das Decamethyl-Homologe synthetisieren, das sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper monomer vorliegt, wie es bei $\text{Cp}^*\text{}_2\text{Ge}$: und $\text{Cp}^*\text{}_2\text{Sn}$: auch der Fall ist (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.4.1).^[143]

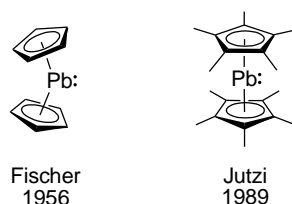


Abbildung 21: Fischer *et al.* publizierten das Plumbocen Cp_2Pb : (links). Das entsprechende Decamethyl-derivat $\text{Cp}^*\text{}_2\text{Pb}$: wurde von Jutzi *et al.* erfolgreich synthetisiert (rechts).

Nachdem Lappert *et al.* 1973 die erste rein σ -gebundene Pb^{II} -Verbindung, nämlich $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, synthetisierten, konnten sie ein Jahr später das erste Diaminoplumbylen, $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, isolieren (Abbildung 22).^[38,103,144] Heutzutage ist das letztgenannte Lappert-Plumbylen ein wirkungsvolles Transaminierungsreagenz, das für die Darstellung von N-heterocyclischen Plumbylenen von großer Bedeutung ist.^[38,102] Veith *et al.* gelang es neben dem viergliedrigen NHGe und NHSn mit einer SiMe_2 -Einheit das entsprechende NHPb zu synthetisieren (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.4.1). Die Arbeitsgruppe von Edelmann war in der Lage, erstmals ein Diarylplumbylen durch eine Salzmetathesereaktion, ausgehend von einem Lithiumorganyl und PbCl_2 , zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.^[145]

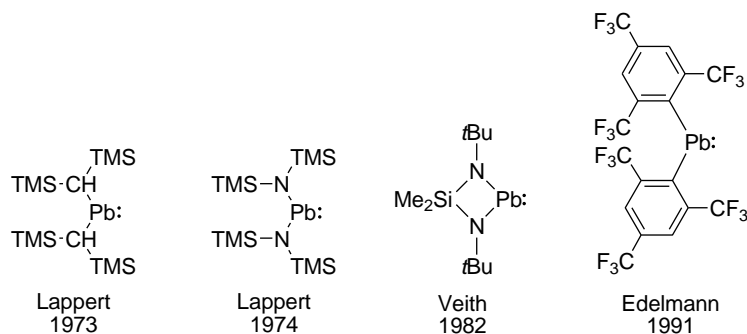


Abbildung 22: Lappert *et al.* publizierten sowohl die erste σ -gebundene Pb^{II} -Verbindung $\text{Pb}[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ als auch das stabile acyclische Diaminoplumblylen $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$. Veith *et al.* stellten das erste viergliedrige NHPb mit SiMe_2 -Einheit im Rückgrat her. Das erste Diarylplumblylen konnte von Edelmann *et al.* isoliert werden.

Auch die Darstellung von fünfgliedrigen Plumblylenen ist möglich (Abbildung 23). Wrackmeyer *et al.* konnten ein fünfgliedriges NHPb mit zwei SiMe_2 -Gruppe im Rückgrat beschreiben.^[146] Das gesättigte Pb-Homologe eines Arduengo-Carbens wurde von Hahn & Russel *et al.* publiziert.^[9]

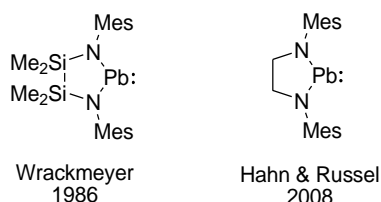
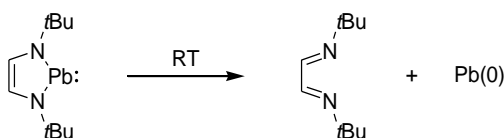


Abbildung 23: Fünfgliedrige NHPb der Arbeitsgruppen Wrackmeyer sowie Hahn & Russel.

Die entsprechende ungesättigte Verbindung ist als einziges der Arduengo-Homologen NHTs noch unbekannt (siehe Abbildung 1). Das ungesättigte fünfgliedrige Plumblylen zerfällt durch [4+1]-Cycloeliminierung zum Diimin und zu elementarem Blei (Schema 20). Dieser Zerfall konnte von Bačić *et al.* im Jahr 2018 mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[147]



Schema 20: Zerfall des ungesättigte NHPb durch [4+1]-Cycloeliminierung.

Neben den fünfgliedrigen Plumbylenen konnten Hahn & Russel *et al.* auch sechsgliedrige gesättigte NHPb synthetisieren (Abbildung 20). Beide NHPb konnten entweder über die Salzmetathese- oder Transaminierungs-Route erhalten werden.^[9] Das erste benzannelierte NHPb konnte von Hahn *et al.* im Jahr 2008 vollständig charakterisiert werden. Wenige Jahre später gelang es Zabula *et al.* das Pyridin-basierte NHPb durch Transaminierung zu synthetisieren. Im Jahr 2019 publizierte unsere Arbeitsgruppe das erste stabile Ferrocen-basierte NHPb, das ebenfalls durch Transaminierung dargestellt werden konnte.^[21]

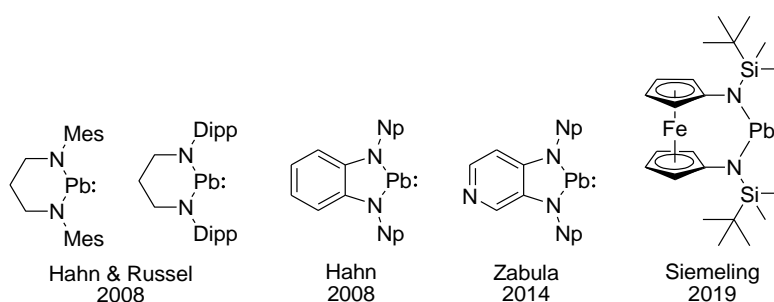
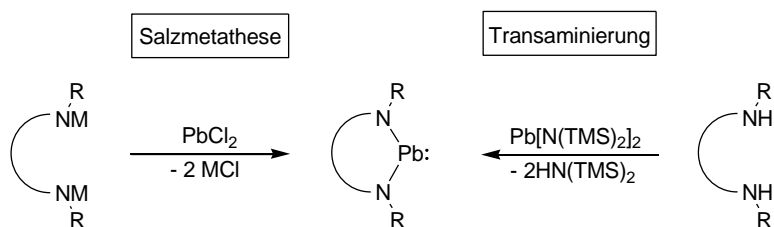


Abbildung 24: Hahn & Russel konnten auch sechsgliedrige gesättigte NHPb isolieren. Ein benzanneliertes NHPb publizierten Hahn *et al.* im Jahre 2008. 6 Jahre später wurde von Zabula das Pyridin-basierte NHPb synthetisiert. In unsere Arbeitsgruppe wurde das erste stabile fcNHPb isoliert.

2.5.2 Darstellung von N-heterocyclischen Plumbylenen

Ähnlich den Gernylenen und Stannylenen können auch Plumbylene über zwei Synthesewege dargestellt werden (Schema 21).^[38,116] Bei der Salzmetathese wird zunächst ein *N,N'*-disubstituiertes Diamin in ein Diamid überführt, bevor dieser mit PbCl_2 zum NHPb reagiert. Durch die Umsetzung eines disubstituierten Amins mit dem Lappert-Plumbylen kann durch Transaminierung direkt das NHPb erhalten werden.



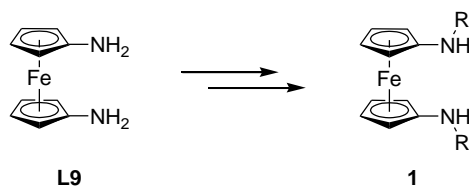
Schema 21: Zwei allgemeine Synthesewege zu NHPb. Durch Salzmetathese reagiert eine diamidische Spezies ($M = \text{Li}$ oder K) mit PbCl_2 zum NHPb. Durch Transaminierung entsteht aus dem Diamin und $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ direkt das gewünschte NHPb.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Forschungsstrategie: Auswahl der *N*-ständigen Substituenten

Es gibt verschiedene Faktoren, die den Singulett-Zustand von *N*-heterocyclischen Tetrylenen stabilisieren können. Aminogruppen, welche am divalenten Tetrel-Atom gebunden sind, erhöhen die Stabilität von Tetrylenen durch den $-I$ - und $+M$ -Effekt (vgl. Kapitel 2.1.2).^[34] Dadurch vergrößert sich der energetische Abstand von HOMO und LUMO. Auch das Rückgrat trägt zur Stabilisierung bei.^[34] Ein weiterer großer Beitrag für die Stabilisierung von NHTs ist die Verwendung von sperrigen *N*-Substituenten. Diese können das hochreaktive zweiwertige Zentrum sterisch abschirmen (kinetischer Effekt).^[35] Es besteht dabei die Möglichkeit, die sterischen Effekte der Substituenten zu variieren, ohne die elektronische Umgebung des Zentrums stark zu beeinflussen.^[148]

In der Literatur existiert eine große Bibliothek von verschiedensten *N,N*-Substituenten am 1,1'-Diaminoferrocen, die ausgehend von **L9**^[15,16,149,150] dargestellt wurden (Schema 22). Die Substituenten lassen sich in drei Klassen gliedern, die Aryl-,^[23,151–153] Alkyl-^[15,16,74,150,154,155] und Silyl-Substituenten.^[156–158] Bei den Alkylsubstituenten lassen sich diese noch in zwei Untergruppen unterteilen, in primäre und sekundäre Alkylsubstituenten. In den folgenden Abbildungen (25-27) sind die gängigsten und wichtigsten Substituenten aufgelistet.



Schema 22: Darstellung von verschiedenen *N,N*-Substituenten am literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrocen **L9** (R = Aryl-, Alkyl- und Silylsubstituenten).

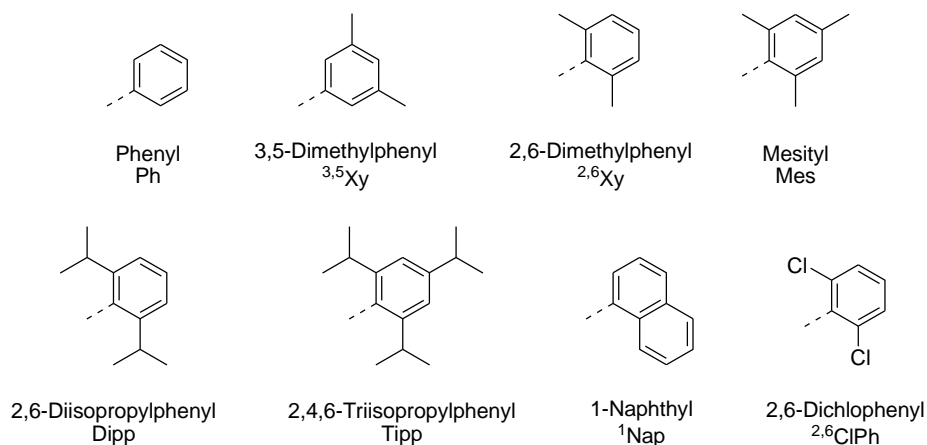


Abbildung 25: Bei literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrrocenderivaten gängige Arylsubstituenten R.^[23,151-153]

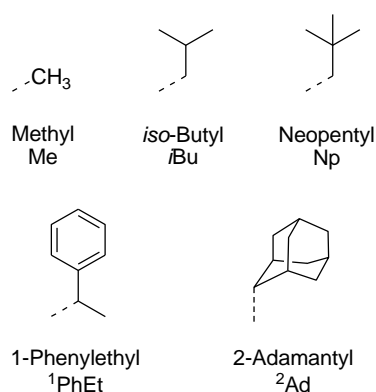


Abbildung 26: Bei literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrrocenderivaten gängige Alkylsubstituenten R (primäre (oben) und sekundäre (unten) Alkylsubstituenten).^[15,16,74,153,154]

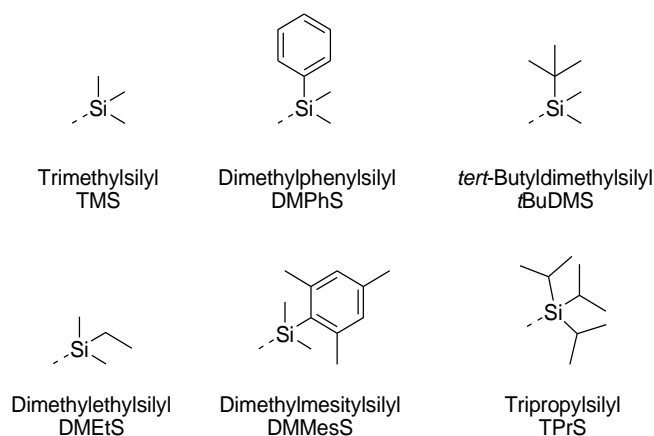


Abbildung 27: Bei literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrrocenderivaten gängige Silylsubstituenten R (oben; R = TMS, DMPHS, tBuDMS).^[156-158] Weitere Silylsubstituenten, die in unserer Arbeitsgruppe verwendet, aber noch nicht publiziert wurden (unten; R = DMETS, DMMesS und TPrS).

Die kinetische Stabilisierung der fcNHC **L6** wird durch die Verwendung von sperrigen Substituenten am Stickstoff-Atom verbessert. Bisher wurden der Neopentyl- und der 2-Adamantyl-Rest eingesetzt, also ein primärer bzw. sekundärer Alkylsubstituent.^[15,16] Vorarbeiten aus unserer Arbeitsgruppe (Dr. Oetzel) haben gezeigt, dass am Neopentyl-Substituenten im fcNHSn und fcNHPb eine β -H-Eliminierung stattfindet.^[22] Diese Eliminierung tritt auch beim 2-Adamantyl-Substituent auf.^[24] Mit *tert*-Alkylsubstituenten kann dieser Zersetzungsweg unterbunden werden. Außerdem sind diese sterisch anspruchsvoller als die primären und sekundären Alkylgruppen. Demnach soll die Bibliothek von *N,N*-Substituenten am 1,1'-Diaminoferrocen mit tertiären Alkylsubstituenten erweitert werden. In der folgenden Abbildung werden vier mögliche Substituenten aufgeführt. Dabei nimmt der sterischen Anspruch von **a** nach **d** zu.

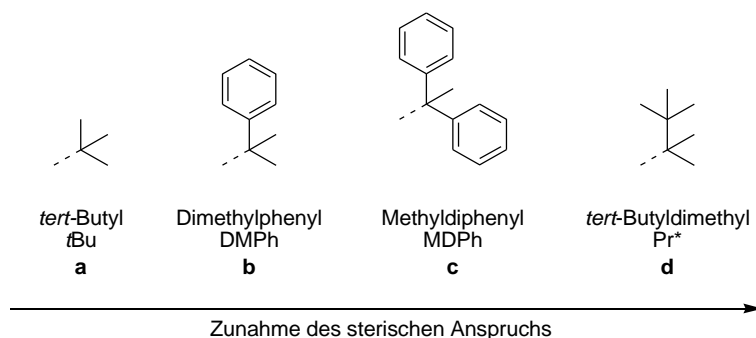
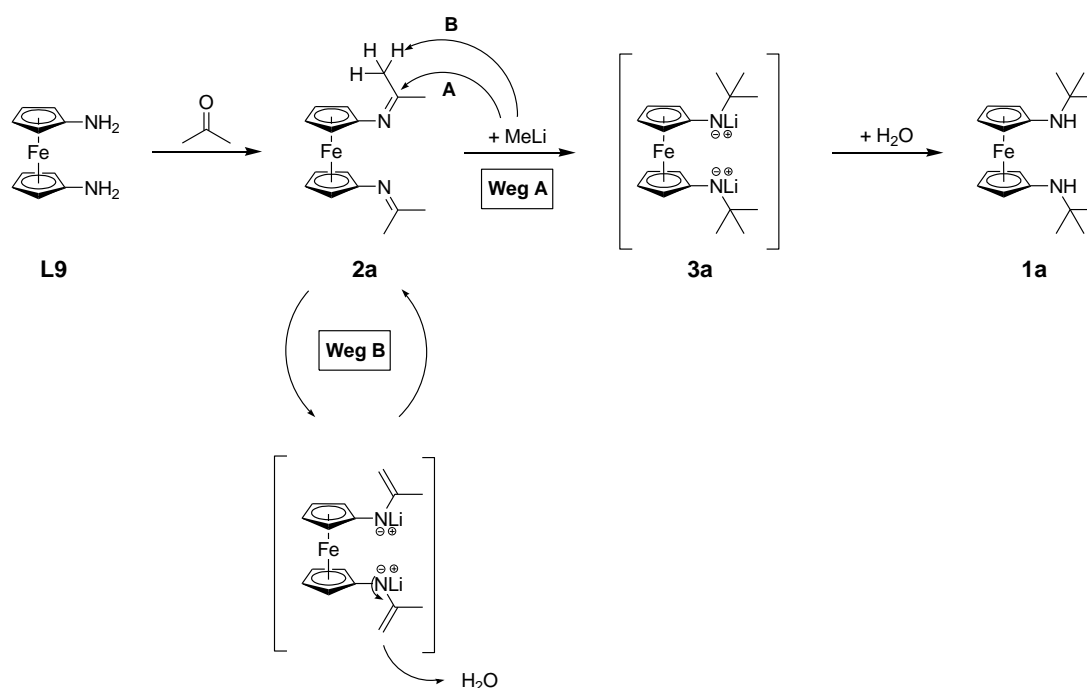


Abbildung 28: 1,1'-Diaminoferrocenderivate mit möglichen *tert*-Alkylsubstituenten R. Der sterische Anspruch nimmt von **a** nach **d** zu.

3.2 Synthese verschiedener Ferrocen-basierter Diamine mit *tert*-Alkylsubstituenten an den *N*-Atomen

3.2.1 Synthesestrategie für die Darstellung des Di(*tert*-Butylamino)ferrocens **1a**

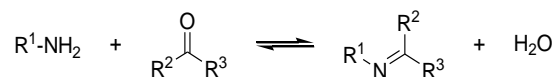
Für die Synthese des gewünschten Produktes **1a** wurde ausgehend von Ferrocen in einer sechsstufigen literaturbekannten Synthese 1,1'-Diaminoferrocen **L9** dargestellt.^[15,16,149,150] Die geplante Synthese von **1a** umfasst drei Schritte und ist an die Synthese von *N-tert*-Butylanilinen nach Cummins angelehnt.^[25] Im ersten Schritt soll in einer Kondensationsreaktion **L9** mit Aceton zu **2a** umgesetzt werden. Nach der Isolierung von **2a** soll dieses durch Addition von Methyllithium in das Lithiumamid **3a** umgewandelt und zuletzt mit Wasser zu **1a** protoniert werden (Schema 23, Weg A). Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Herausforderung hierbei voraussichtlich die Addition von Methyllithium an das Diimin **2a**. Es ist sehr wahrscheinlich, dass als Konkurrenzreaktion Methyllithium eine der Methylgruppen des Diimins **2a** deprotoniert (Schema 23, Weg B). Durch wässrige Aufarbeitung entstünde bestenfalls wieder das Diimin **2a**. Eine Möglichkeit, um den Reaktionsweg B zu unterbinden, ist die Verwendung von deuterierten Methylgruppen ($R-N=C(CD_3)_2$), da C-D-Bindungen stabiler als C-H-Bindungen sind.^[25]



Schema 23: Reaktionsschema zur Darstellung von **1a** (Weg A) sowie mögliche Konkurrenzreaktion (Weg B).

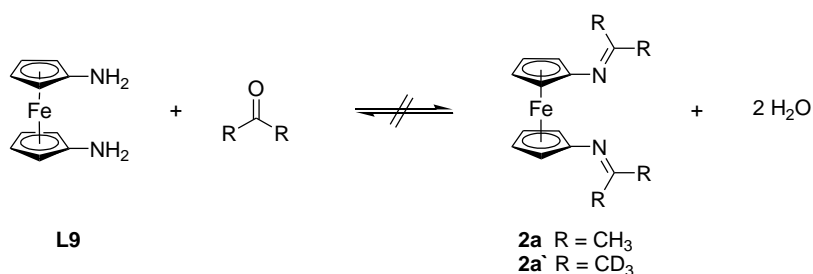
3.2.2 Synthese des Diimins **2** durch eine Kondensation

Über eine Kondensationsreaktion reagieren primäre Amine mit Aldehyden oder Ketonen zu Iminen. Das Produkt dieser Reaktion wird historisch als Schiff'sche Base bezeichnet.^[155,159]



Schema 24: Die Synthese einer Schiff'schen Base (Kondensationsreaktion) ist eine Gleichgewichtsreaktion.

Im ersten Versuch wurde **L9** in Aceton bzw. Aceton-d₆ gelöst und drei Stunden bei RT gerührt (Schema 25). Das unübersichtliche ¹H-NMR-Spektrum zeigte Signale eines Produktgemisches, dessen Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte. Somit ist es nicht möglich, **2** unter diesen Bedingungen zu synthetisieren. Da es sich bei der Kondensationsreaktion um ein chemisches Gleichgewicht handelt, wurde im zweiten Ansatz Molekularsieb (4 Å) verwendet, um das entstehende Wasser zu entfernen. Nach der Zugabe von frisch einkondensiertem Aceton oder Aceton-d₆ wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei RT gerührt. Auch hier konnte in beiden Fällen das Produktgemisch mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht identifiziert werden.

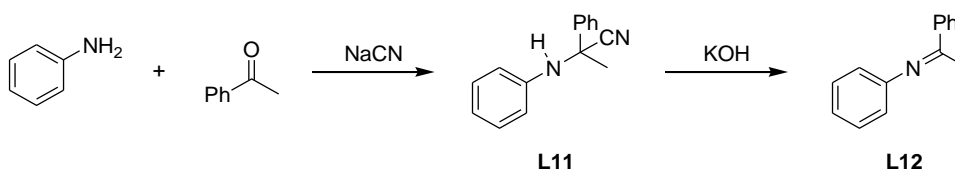


Schema 25: Die missglückte Kondensationsreaktion zu **2a** bzw. **2a'** unter Normalbedingungen (R = CH₃, CD₃; 3 h bei RT).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Reaktion die Selbstkondensation von Aceton stattfinden kann. Um diese Nebenreaktion zu minimieren, wurde die Kondensationsreaktion in der Kälte (0 °C) durchgeführt. Das ¹H-NMR-Spektrum lieferte ein ähnliches Ergebnis wie in den vorherigen Ansätzen. Die direkte Kondensationsreaktion ist zur Synthese des Diimins **2** nicht geeignet (Schema 25). Demnach wird im folgenden Unterkapitel eine alternative Syntheseroute für die Darstellung von **2a** und **2a'** beschrieben und diskutiert.

3.2.3 Synthese des Diimins über ein Aminonitril

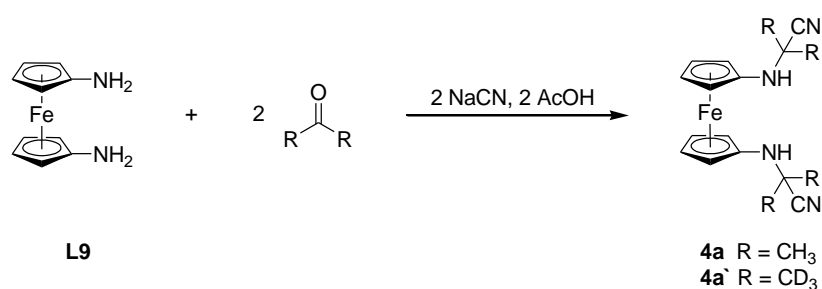
Eine weitere Möglichkeit, um ein Imin zu erhalten, beruht auf der Deprotonierung eines α -Aminonitrils. Im Ergebnis findet eine 1,2-Eliminierung von HCN statt. Im Jahre 2000 waren Stadlbauer *et al.* in der Lage, ausgehend von Anilin mit Natriumcyanid und Benzophenon das α -Aminonitril **L11** herzustellen.^[160] Anschließend lieferte die Reaktion von **L11** mit KOH das Imin **L12** (Schema 26).



Schema 26: Darstellung des Imins **L12** mittels Deprotonierung eines α -Aminonitrils **L11**.^[160]

3.2.3.1 Synthese des Aminonitrils **4**

Basierend auf den Arbeiten von Stadlbauer *et al.* wurde **L9** mit Aceton bzw. Aceton- d_6 und NaCN umgesetzt (Schema 27). Das Aminonitril-Derivat **4** konnte in beiden Fällen als voluminöser gelber Feststoff isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Abbildung 29). Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie beider Verbindungen (**4a** und **4a'**) unterscheiden sich mit Ausnahme des Methylgruppen-Signals kaum voneinander.



Schema 27: **L9** wurde mit R_2CO und NaCN zum gewünschten Aminonitril-Derivat **4** umgesetzt ($R = CH_3$ (**a**), CD_3 (**a'**)).

Im 1H -NMR-Spektrum konnte für die NH -Gruppe ein breites Singulett bei 3.03 ppm beobachtet werden. Die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen verursachen zwei Multipletts bei 3.87 und 4.17 ppm, deren spiegelsymmetrisches Signalmuster typisch für ein $AA'BB'$ - oder $AA'XX'$ -Spinsystem ist. Somit deutet dies auf eine hohe Symmetrie des jeweiligen Moleküls auf der NMR-Zeitskala (Molekulare Punktgruppe: C_{2v}). Die Methylgruppe von **4a** weist eine chemische Verschiebung von 1.08 ppm auf. Im Fall von

4a' kann ebenfalls ein Signal im Methylbereich gefunden werden, jedoch mit relativ kleinen Integral. Dies deutet auf einen H/D-Austausch hin, welcher vermutlich bei der Aufarbeitung mit Wasser erfolgt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden alle erwarteten Signale beobachtet. Von Bedeutung ist hier vor allem das Signal der Cyano-Gruppe, das bei 123.0 ppm liegt.

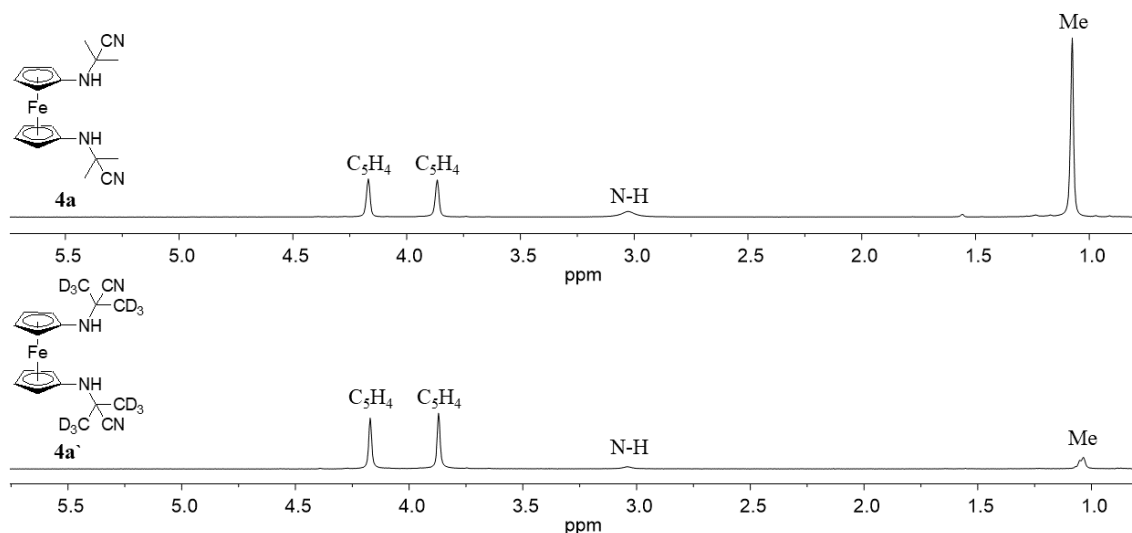


Abbildung 29: Ausschnitt eines ^1H -NMR-Spektrums von **4a** (oben) und **4a'** (unten) in C_6D_6 .

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **4a** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Dichlormethan erhalten werden (Abbildung 30). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 6.5\%$ ($wR_2 = 18.0\%$). Die Cyclopentadienylringe von **4a** haben eine perfekt gestaffelte antiperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{N}$ 180.0°). Die Bindungslängen und -winkel in der Aminonitril-Einheit ($-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) liegen nahe an entsprechenden Werten literaturbekannter Aminonitril-Derivate.^[161,162]

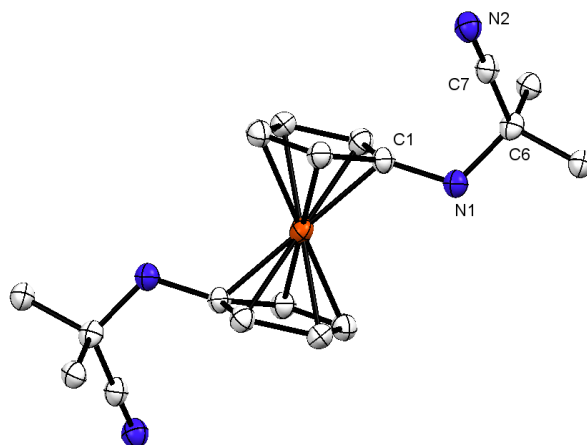
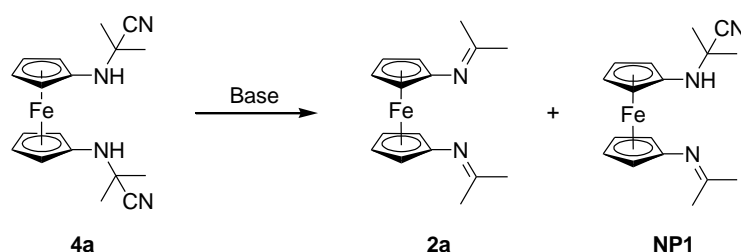


Abbildung 30: Molekülstruktur von **4a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4a**: N1-C1 1.415(6), N1-C6 1.461(7), C6-C7 1.506(7), C7-N2 1.134(7), C1-N1-C6 117.5(4), N1-C6-C7 111.7(4), C6-C7-N2 178.2(5).

Somit konnten die Verbindungen **4a** und **4a'** erfolgreich isoliert werden. Im folgenden Kapitel 3.2.3.2 werden die Ergebnisse der Deprotonierung von **4** diskutiert.

3.2.3.2 Deprotonierung der Aminonitrilverbindung **4** zum Diimin **2**

Für die Darstellung des Diimins **2a** wurde die Dicyanoverbindung **4a** mit einer Base deprotoniert (Schema 28).^[160] Die Synthese der analogen deuterierten Verbindung **2a'** wird im Anschluss (Unterkapitel 3.2.3.3) diskutiert. Allgemein wurde **4a** in Methanol gelöst, mit einer Base versetzt und unter Rückfluss bei 70 °C gerührt. Danach wurde das Solvens unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Extraktion aufgereinigt. Im Anschluss folgte die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Reaktion (Schema 28) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.



Schema 28: Bildung von **2a** über eine Deprotonierung und mögliches Nebenprodukt **NP1**.

Tabelle 1: Deprotonierungsreaktionen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Ansatz	Base	t [h]	Sonstiges	4a : 2a : NP1
1	2.2 Äq. KOH	1.5	-	- ^a
2	2.2 Äq. NEt ₃	1.5	-	73 : 0 : 27
3	2.2 Äq. NEt ₃	1.5	Molekularsieb	23 : 0 : 67
4	2.2 Äq. KOH	1.5	Molekularsieb	0 : 70 : 30
5	2.5 Äq. KOH	1.5	Molekularsieb	0 : 69 : 31
6	3.0 Äq. KOH	20	Molekularsieb	0 : 68 : 32
7	2.2 Äq. KOH	1.5	Molekularsieb; 1/3 Äq. FeCl ₂	0 : 87 : 13
8	2.2 Äq. KOH	1.5	Molekularsieb; 1/2 Äq. FeCl ₂	0 : 93 ^b : 0
9	2.5 Äq. KH	1	Molekularsieb; 1/2 Äq. FeCl ₂	0 : 100 ^c : 0
10	3.0 Äq. KH	2	Molekularsieb; 3/5 Äq. FeCl₂	0 : 100 : 0

^a Bildung von **L9**. ^b Hydrolyseprodukt **HP1**. ^c unbekannte Verunreinigung.

Unter Verwendung von KOH lieferte der erste Ansatz das 1,1-Diaminoferrrocen **L9**. Da bei der Deprotonierung von **4a** Wasser entsteht, wird das entstehende Diimin **2a** offenbar sofort zu **L9** hydrolysiert. Im Vergleich dazu war NEt₃ als Base **4a** nicht wirkungsvoll genug (Ansatz 2); die Reaktion lieferte nur **NP1** (27%). Durch Molekularsieb 4 Å erhöht sich lediglich der Anteil von **NP1** (67%); das gewünschte Produkt **2a** wurde nicht beobachtet (Ansatz 3).

Durch den Einsatz von Molekularsieb in Kombination mit KOH konnten im ¹H-NMR-Spektrum die ersten Indizien für die Bildung von **2a** festgestellt werden (Ansatz 4). Es können zwei Singulets für die Methylgruppen von **2a** beobachtet werden ($\delta = 1.56$ und 1.85 ppm). Die charakteristische chemische Verschiebung des Imin-Kohlenstoff-Atoms (-N=CMe₂) im ¹³C-NMR-Spektrum liegt wie erwartet bei 123.6 ppm.

Trotz Erhöhung der Äquivalente von KOH und der Reaktionszeit (Ansatz 5 und 6) konnte keine Verbesserung der Verhältnisse von **2a** und **NP1** erreicht werden. Durch gleichzeitige Zugabe von FeCl₂ konnte das Verhältnis **2a**:**NP1** deutlich in Richtung des Diimins **2a** verschoben werden (Ansatz 7). FeCl₂ ist in der Lage, Cyanid abzufangen. Der entstandene Eisencyanidokomplex ist in Hexan unlöslich und konnte bei der Aufarbeitung leicht entfernt werden. Dieser Komplex wurde nicht weiter untersucht. Eine Erhöhung der FeCl₂-Menge von 1/3 auf 1/2 Äquivalente führte dazu, dass die Reaktion hauptsächlich **2a** (93%) lieferte (Ansatz 8). Verbindung **2a** ist extrem

hydrolyseempfindlich, weshalb nach Aufarbeitung 7% Hydrolyseprodukt **HP1** vorgefunden wurden (Abbildung 31).

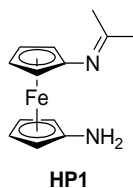


Abbildung 31: **2a** hydrolysiert zum Teil zu **HP1**.

Um die Entstehung von Wasser grundsätzlich zu vermeiden, wurde Kaliumhydrid als Base verwendet (Ansatz 9 und 10). Hierbei wird bei der Deprotonierung H_2 freigesetzt. Es konnte **2a** selektiv in einer Ausbeute von 66% als kristalliner brauner Feststoff isoliert werden. Das Verhältnis von **2a** zu **NP1** wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie ermittelt (Abbildung 32).

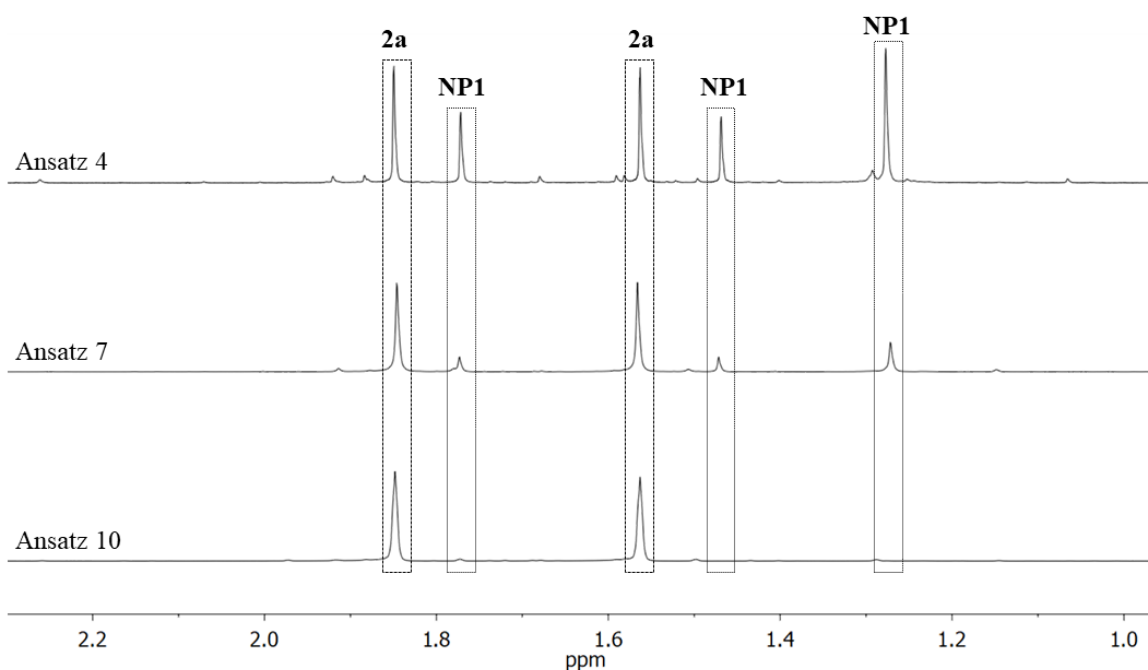


Abbildung 32: Das Verhältnis von **2a** zu **NP1** wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie im Ansatz 4, 7 und 10 ermittelt in C_6D_6 .

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2a** konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes in Hexan gewonnen werden (Abbildung 33). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 5.4\%$ ($wR_2 = 14.0\%$). Die Cyclopentadienylringe zeigen

eine gestaffelte antiperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N 178.1°). Die Bindungslängen und -winkel des Imins **2a** sind mit denjenigen strukturverwandter Imin-Derivate vergleichbar.^[159,163,164]

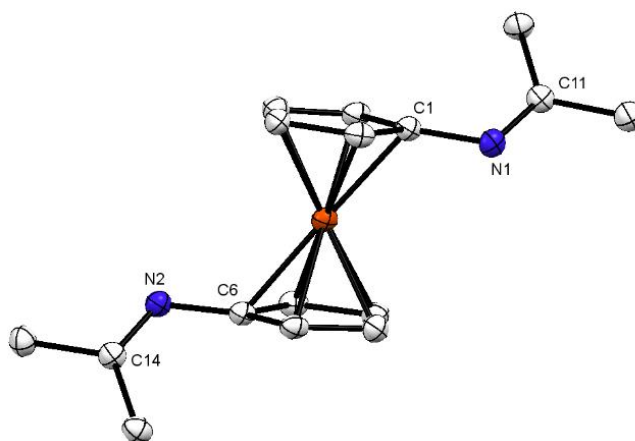
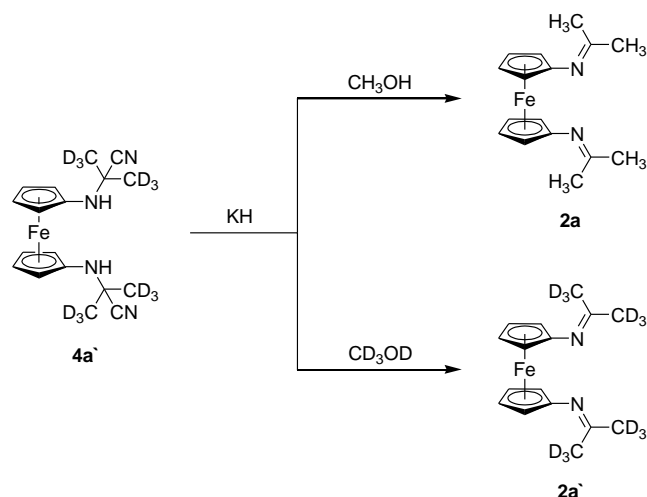


Abbildung 33: Molekülstruktur von **2a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2a**: N1-C1 1.414(9), N1-C11 1.272(8), N2-C6 1.406(9), N2-C14 1.281(7), C1-N1-C11 120.8(5), C6-N2-C14 119.6(5).

3.2.3.3 Synthese des Diimins **2a** ausgehend des Aminonitrils **4a**

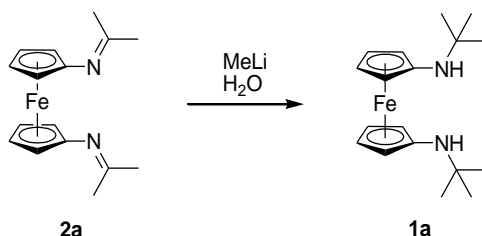
Bei der Darstellung des Diimins **2a** wurden vergleichbare Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **2a** verwendet (Tabelle 1, Ansatz 10). Bei einer erfolgreichen Synthese von **2a** sollten im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale für die deuterierten Methyl-Gruppen (-CD₃) beobachtet werden können. Dies war jedoch nicht der Fall. Es wurde ausschließlich Verbindung **2a** erhalten (Schema 29). Grund für den offensichtlichen H/D-Austausch ist die Verwendung von Methanol als Lösemittel. Es findet ein H/D-Austausch zwischen der Hydroxy-Gruppe (CH₃OH) und CD₃-Gruppe statt. Bei Verwendung von Methanol-d₄ wurde das Produkt **2a** erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde kein Signal für die Methylgruppe (-CD₃) gefunden.



Schema 29: Deprotonierung von **4a'** mittels KH in Methanol zu **2a** und in deuteriertem Methanol zu **2a'**.

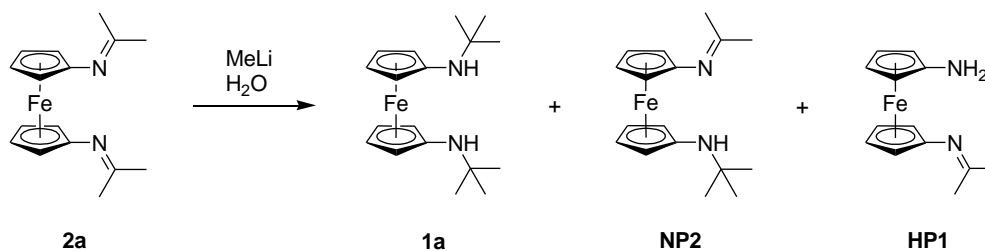
3.2.4 Synthese des Diamins **1a** aus dem Diimin **2a**

Um die gewünschte Zielverbindung **1a** zu erhalten, wurde zuerst Methylolithium an die N=C-Bindung addiert und anschließend mit Wasser hydrolysiert (Schema 30).



Schema 30: Geplante Synthese von **1a** aus **2a** und MeLi.

Das Diimin **2a** wurde in einem geeigneten Lösemittel, wie z.B. THF oder Toluol, gelöst und die Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Methylolithium-Lösung (1.6 M in Et_2O) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. Die gekühlte Lösung von **2a** wurde langsam zur MeLi-Lösung getropft und eine Stunde bei gleichbleibender Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) gerührt. Nach Aufwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und alle flüchtigen Substanzen unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Extraktion aufgereinigt und dann NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Reaktion (Schema 31) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.



Schema 31: Die Reaktion von **2a** mit MeLi und H_2O .

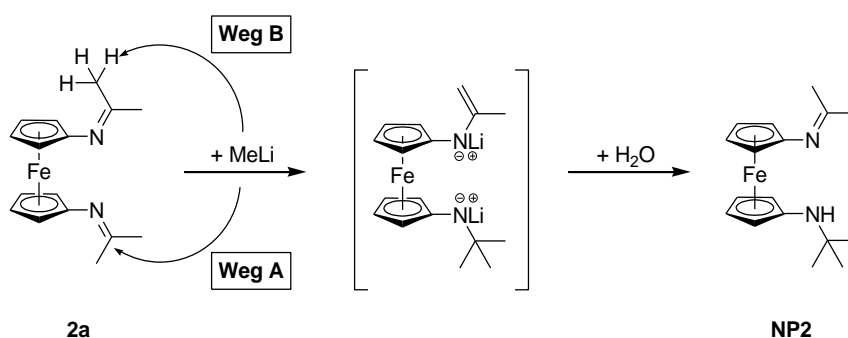
Tabelle 2: Ansätze bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Ansatz	MeLi [Äq.]	LM	t [h] bei RT	1a : NP2 : HP1
1	4	THF	1	0 : 70 : 7 ^[a]
2	4	THF	16	0 : 84 : 16
3	4	Toluol	16	27 : 62 : 11

^[a]**2a** zu 23% isoliert.

Nachdem das Reaktionsgemisch in THF eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend eine Stunde bei RT gerührt wurde, konnte das Zielprodukt **1a** nicht isoliert werden (Ansatz 1). **2a** konnte mit MeLi nicht vollständig umgesetzt werden, sodass **NP2** und **2a** vorliegen. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von **2a** wurde auch **HP1** in geringen Mengen (7%) isoliert. Bei Erhöhung der Reaktionszeit (Ansatz 2) lieferte die Reaktion **NP2** und **HP1**.

Durch Verwendung von Toluol anstatt THF konnte erstmalig die Bildung von **1a** festgestellt werden (Ansatz 3). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt das Signal der *t*Bu-Gruppe von **1a** bei 1.08 ppm und das charakteristische *NH*-Signal bei 2.34 ppm. Der hohe Anteil an **NP2** ist erklärbar, da sowohl die Addition von MeLi am Imin als auch die Deprotonierung an einer der Methylgruppe stattfinden kann (Schema 32, Weg A und B).^[165]



Schema 32: Die Addition von MeLi am Imin **2a** (Weg A) und die Deprotonierung einer Methylgruppe (Weg B) können gleichzeitig stattfinden.^[165]

Das unpolare Lösemittel Toluol spielt bei der Synthese von **1a** eine entscheidende Rolle. Das Imin-Kohlenstoffatom in **2a** ist partiell positiv geladen und wird vom verwendeten polaren Lösemittel THF blockiert (Abbildung 34). Folglich wird an dieser Stelle die Addition von MeLi an der N=C-Bindung zusätzlich erschwert.^[165]

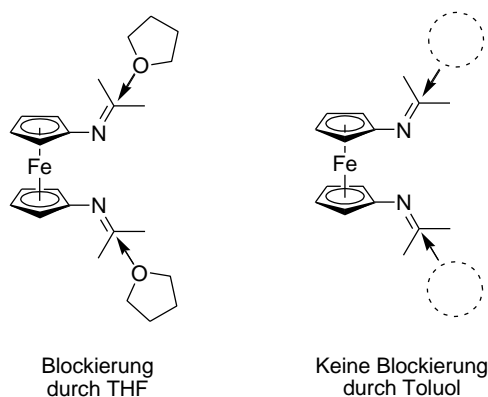
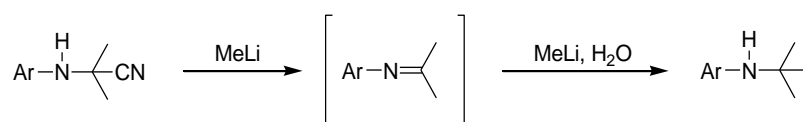


Abbildung 34: Das partiell positiv geladene Imin-Kohlenstoffatom wird vom polaren Lösemittel THF blockiert. Das unpolare Lösemittel Toluol kann das Imin-Kohlenstoffatom nicht blockieren.

Da die Hydrolyseempfindlichkeit von **2a** ein großes Problem darstellt, muss **2a** ausgehend von der Aminonitrilverbindung **4a** *in situ* hergestellt werden. Diese Vorgehensweise lehnt sich an die von Romero *et al.* beschriebene Synthese an und wird im kommenden Kapitel näher erläutert.^[165]

3.2.5 Alternative Synthese des Diamins **1a** über die Cyanid-Route

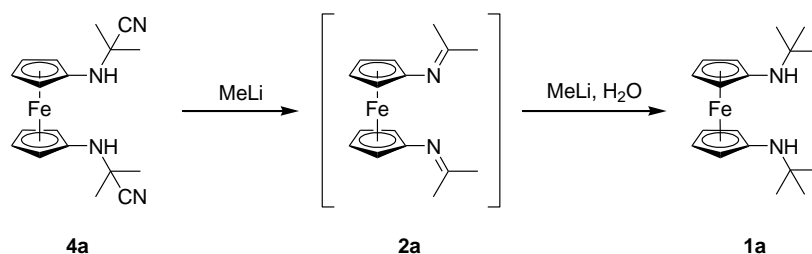
Romero *et al.* waren in der Lage, in mäßigen Ausbeuten (40-60%) einige Amin-Derivate mit *tert*-Butylgruppe aus α -Aminonitrilen darzustellen (Schema 33), wobei MeLi als Base verwendet wurde, um das α -Aminonitril zu deprotonieren.^[165] Das *in situ* erzeugte Imin wurde sofort weiter mit MeLi im Sinne einer Additionsreaktion umgesetzt. Hydrolytische Aufarbeitung lieferte das gewünschte Amin.



Schema 33: Ausgehend von einem Aminonitril synthetisierten Romero *et al.* *tert*-Butylamin-Derivate. Für die Synthese verwendeten sie einen Überschuss an MeLi, da dieses zugleich auch zur Deprotonierung des Eduktes diente.

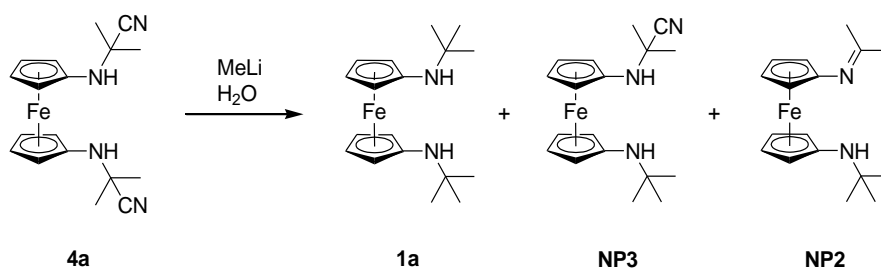
3.2.5.1 Synthese des Di-*tert*-Butylaminoferrocens **1a**

Da das Aminonitril-Derivat **4a** bereits erfolgreich isoliert werden konnte (vgl. Kapitel 3.2.3.1), wurde **4a** mit MeLi umgesetzt. Im ersten Schritt fungiert es dabei als Base, und im zweiten Schritt findet die Addition von MeLi an das *in situ* erzeugte Diimin **2a** statt (Schema 34).^[25]



Schema 34: Synthese von **1a** ausgehend von **4a** mit MeLi als Base.

4a wurde in Toluol bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und langsam in die kalte MeLi-Lösung ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) getropft (vgl. Kapitel 3.2.4). Nach 16 Stunden bei RT wurde das Solvens *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt extrahiert. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Reaktion (Schema 35) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die Verhältnisse des Produktes **1a** und der Nebenprodukte (**NP2** und **NP3**) wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.



Schema 35: Bei der Reaktion von **5a** mit MeLi entsteht neben **1a** auch **NP3** und **NP2**.

Tabelle 3: Unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die Synthese von **1a**.

Ansatz	MeLi [Äq.]	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für t [min]	1a : NP3 : NP2
1	8	45	53 : 16 : 31
2	20	45	61 : 39 : 0
3	30	45	55 : 45 : 0
4	20	100	62 : 38 : 0
5 ^a	20	45	66 : 0 : 44
5.1 ^a	10	45	100 : 0 : 0

^aZugabe von $3/5$ Äq. FeCl_2 .

Bereits der erste Versuch lieferte ein vielversprechendes Ergebnis (Tabelle 3, Ansatz 1). Im ^1H -NMR-Spektrum konnten nicht nur Signale von **1a** zugeordnet werden, sondern auch von **NP2** und **NP3** (Abbildung 35, Ansatz 1). Durch Erhöhung der eingesetzten Menge an MeLi (20 Äq.) konnte die Bildung von **NP2** vermieden werden (Ansatz 2). Eine weitere Erhöhung der MeLi-Menge führte leider zu keiner Verbesserung des Verhältnisses von **1a** zu **NP3** (Ansatz 3). Auch die Verlängerung der Reaktionszeit führte nicht zum Erfolg (Ansatz 4).

Mithilfe von FeCl_2 (vgl. Kapitel 3.2.3.2) konnte das Verbleiben von **NP3** vermieden werden (Ansatz 5). Abgespaltenes Cyanid wird durch Fe^{2+} koordinativ aus dem Gleichgewicht entfernt und die Entstehung des gewünschten Produkts somit begünstigt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde **1a** jedoch im Gemisch mit **NP2** isoliert. Eine säulenchromatographische Trennung scheiterte. Das Produktgemisch wurde ein weiteres Mal mit 10 Äq. MeLi versetzt, wobei **NP2** vollständig umgesetzt wurde. Das Produkt **1a** wurde in einer Ausbeute von 70% als honigartige Substanz isoliert (Ansatz 5.1).

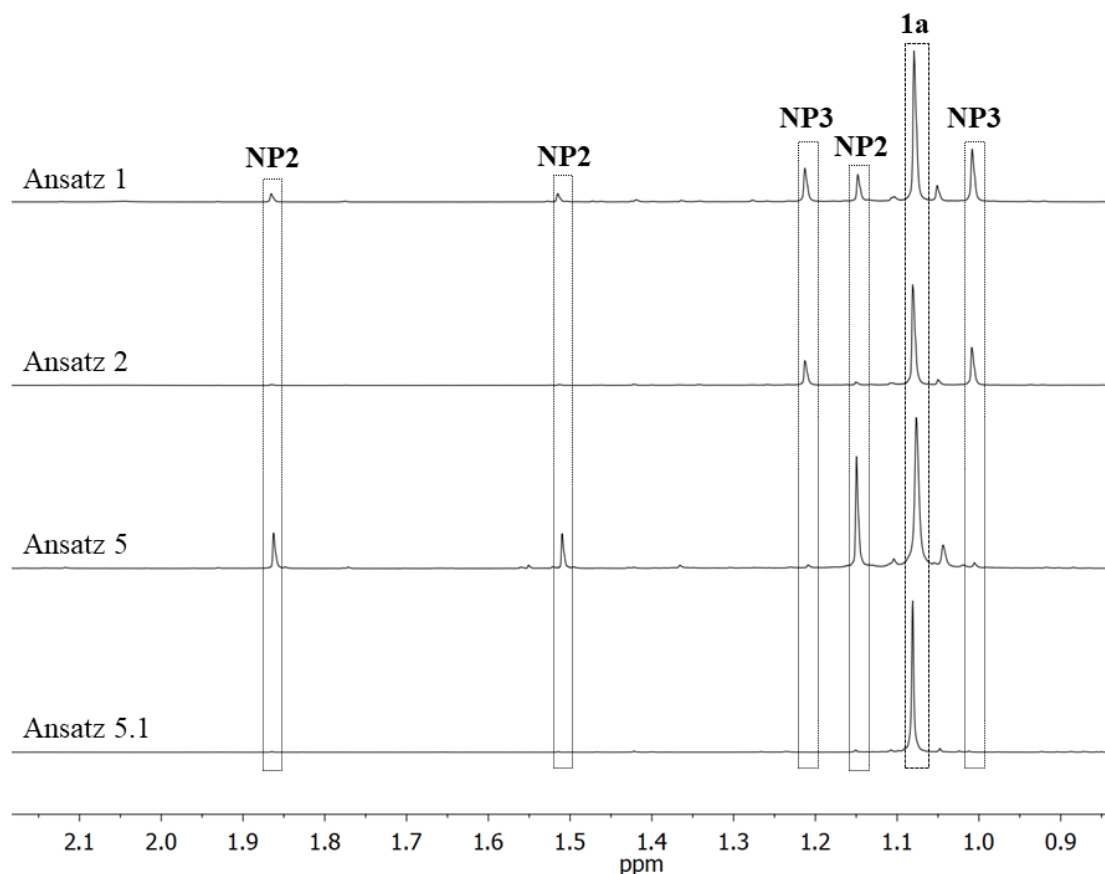
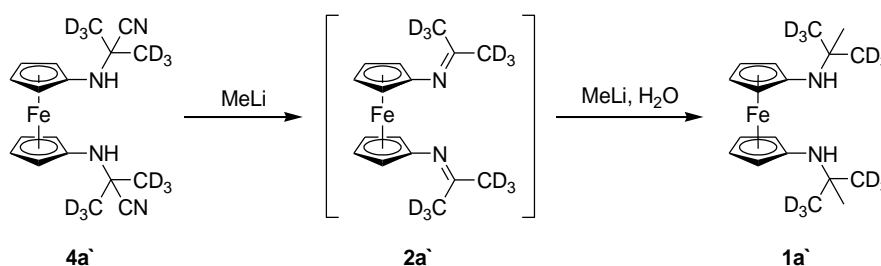


Abbildung 35: Das Verhältnis von **1a** zu **NP1** und **NP2** wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt in C_6D_6 .

Somit kann **1a** ausgehend von **4a** in guten Ausbeuten hergestellt werden. Im Gegensatz zur Arbeit von Cummins *et al.* müssen die Methylgruppe von **2a**, welches *in situ* erzeugt wird, nicht deuteriert sein.^[25] Außerdem konnte bei der optimierten Synthese (Ansatz 5.1) **1a** ohne Säulenchromatographie rein isoliert werden. Die von Romero *et al.* publizierten *tert*-Butylamin-Derivate mussten säulenchromatographisch aufgereinigt werden.^[165] Im folgenden Unterkapitel wird die Isolierung der deuterierten Verbindung **1a'** dargestellt, um einen Vergleich zur Synthese von **1a** zu ziehen.

3.2.5.2 Synthese des Diamins **1a'**

Für die Synthese der deuterierten Verbindung **1a'** (Schema 36) wurden identische Reaktionsbedingungen wie für die Darstellung von **1a** verwendet (Tabelle 3, Ansatz 5). Nach Aufarbeitung konnte im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts festgestellt werden, das bereits reines **1a'** vorlag und eine weitere Aufreinigung nicht nötig war. Es war also auch nicht erforderlich, das Rohprodukt **1a'** erneut mit MeLi umzusetzen (Tabelle 3, Ansatz 5.1). Diimin **2a'**, welches *in situ* erzeugt wird, wird vom eingesetzten MeLi nicht deprotoniert, da die C-D-Bindungen stabiler als C-H-Bindungen sind.^[25]



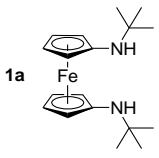
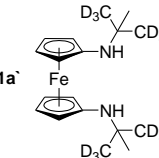
Schema 36: Darstellung von **1a'** über **4a'** folgt analog wie für die Darstellung von **1a**.

3.2.5.3 Vergleich von **1a** mit **1a'**

Die beiden Diamine **1a** und **1a'** konnten in guten Ausbeuten (70 - 80%) auf dieselbe Art und Weise synthetisiert werden. Dennoch gibt es Vor- und Nachteile im Hinblick auf die Isolierung von **1a** und **1a'** (Tabelle 4). Der Nachteil bei der Synthese von **1a** ist, dass bei der Reaktion Nebenprodukte entstehen. Das Rohprodukt muss erneut mit MeLi umgesetzt werden, um **1a** rein zu erhalten. Demnach wird bei der Synthese von **1a** eine deutlich größere Menge an MeLi verwendet. Um **1a'** zu synthetisieren, wird deuteriertes Aceton benötigt, welches sehr kostspielig ist. Außerdem kann für **1a'** nicht ausgeschlossen werden, dass bei Folgereaktionen einen H/D-Austausch stattfindet (vgl.

Kapitel 3.2.3.3). Dies erschwert die Interpretation von Protonen-Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile der Synthese von **1a** und **1a'**.

	Vorteile	Nachteile
 <p>1a</p>	<ul style="list-style-type: none"> - niedrigere Kosten (30 Äq. MeLi¹ + Aceton²) 	<ul style="list-style-type: none"> - größere Menge an MeLi (30 Äq.) - Reaktionsdurchführung zweimal
 <p>1a'</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bildung von Nebenprodukten unterbunden 	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung von Aceton-d₆ - höhere Kosten (20 Äq. MeLi + Aceton-d₆³) - H/D-Austausch

3.2.6 Synthese weiterer Diaminoferrocen-Derivate **1** mit *tert*-Alkylsubstituenten

Ausgehend von Diaminoferrocen **L9** konnte **1a** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Mit diesen Vorkenntnissen wurden weitere Diaminoferrocen-Derivate mit verschiedenen tertiären Alkylsubstituenten (**b**, **c** und **d**) am Stickstoff-Atom synthetisiert (Abbildung 36). Hierbei nimmt der sterische Anspruch der Alkylsubstituenten von **a** nach **d** zu.

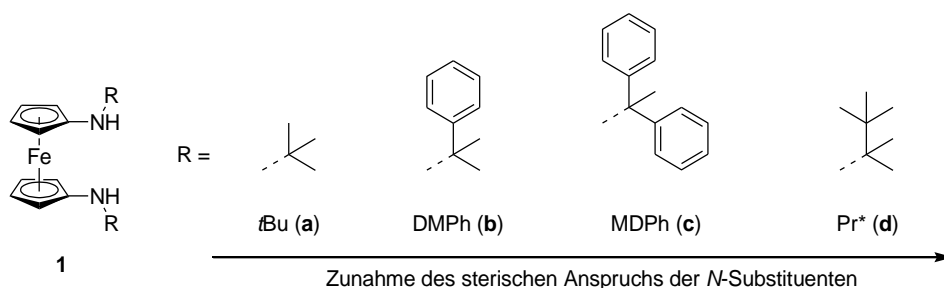


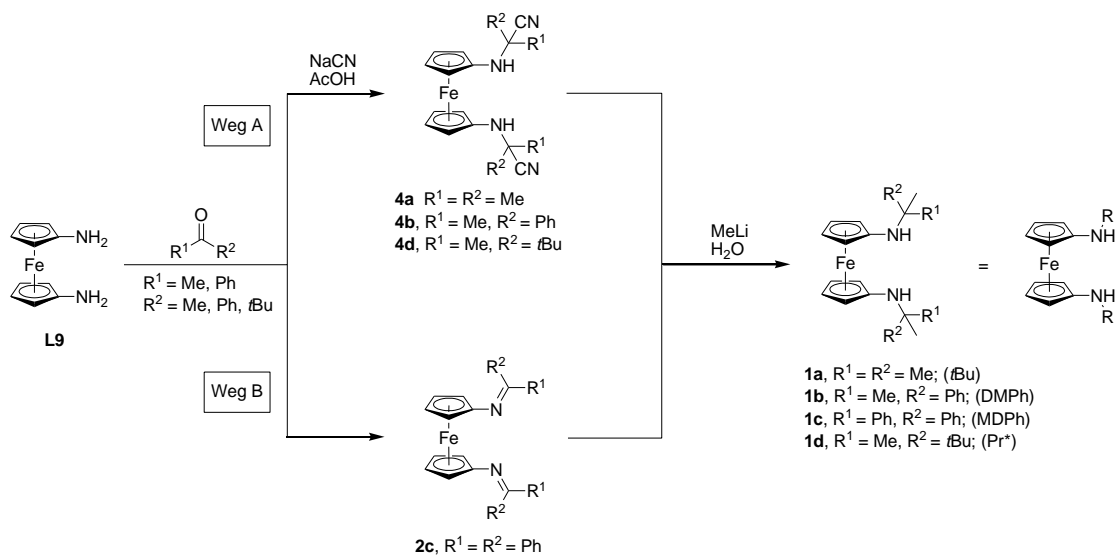
Abbildung 36: Diaminoferrocen-Derivate mit verschiedenen tertiären Alkylsubstituenten (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH = (**c**), Pr* (**d**)).

¹ Methyllithium in Diethylether (1.6 M); 100 mL = 47.90 € (Zugriff auf Sigma-Aldrich 13.03.20, 10:00).

² Aceton; 10 mL = 0.43 € (Zugriff auf Sigma-Aldrich 13.03.20, 14:00).

³ Aceton-d₆; 10 mL = 45.20 € (Zugriff auf Sigma-Aldrich 13.03.20, 10:00)

In Abhängigkeit vom Substituenten jeweiligen (**a-d**) verläuft die Synthese von **1** entweder über die Cyanid-Route (Weg A) oder über die Imin-Route (Weg B). Durch anschließende Umsetzung mit MeLi konnten nach wässriger Aufarbeitung die jeweiligen Amine (**1a-1d**) erhalten werden. Im folgenden Schema ist eine Übersicht der synthetisierten Zwischenprodukte (**4a, 4b, 4d** und **2c**) und Amin-Derivate (**1a-1d**) dargestellt.

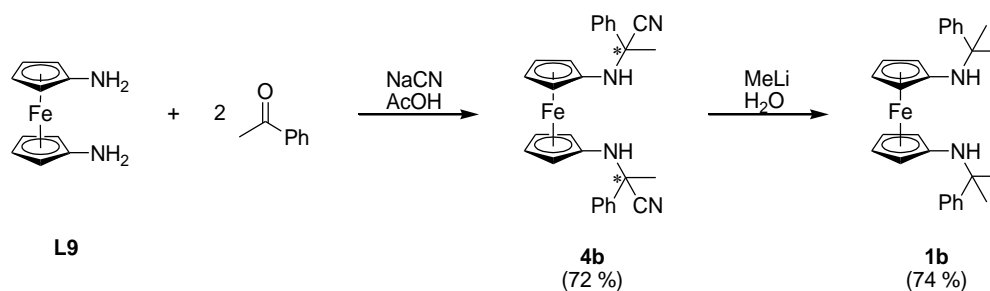


Schema 37: Zusammenfassung der Synthese von **1** ausgehend von **L9**. Die Darstellung von **1** verläuft entweder über die Cyanid-Route (Weg A) oder über die Imin-Route (Weg B) ($R = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**), $\text{MDPh} = (\text{c})$, Pr^* (**d**)).

In den kommenden Abschnitten werden die Synthesen der Diamine **1b-d** kurz diskutiert.

3.2.6.1 Synthese von **1b** über die Cyanid-Route

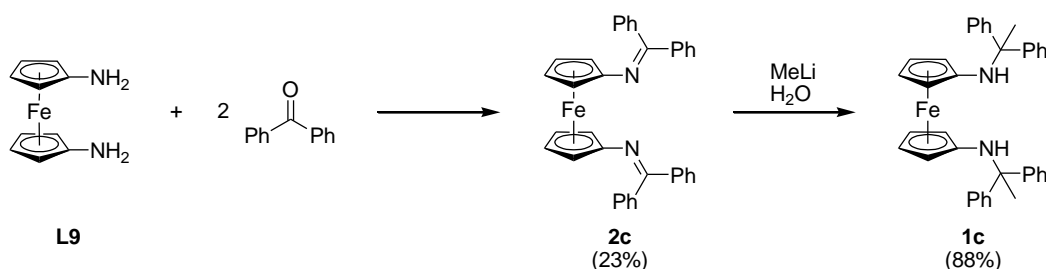
Die Darstellung von **1b** erfolgte über die Cyanid-Route (Schema 37, Weg A). Sowohl für das Zwischenprodukt **4b** als auch für das Diamin **1b** wurden dieselben Reaktionsbedingungen und Durchführungen verwendet wie zur Darstellung von **4a** (Schema 27) und **1a** (Tabelle 3, Ansatz 5.1). **4b** wurde als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 72% isoliert. Anders als **4a** besitzt **4b** zwei Stereozentren (in Schema 28 mit * markiert), was sich in den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren widerspiegelte. Eine Trennung der Diastereomere erschien nicht sinnvoll, da die Stereoinformationen bei der Umsetzung mit MeLi verloren gehen. **1b** wurde als rote, honigartige Substanz in einer Ausbeute von 74% erhalten. Die Molekülstruktur von **1b** wird gemeinsam mit denjenigen von **1a, 1c** und **1d** im Kapitel 3.2.7 vergleichend beschrieben.



Schema 38: Die Synthese von **1b** über die Cyanid-Route.

3.2.6.2 Synthese von **1c** über die Imin-Route

Die Synthese von **1c** erfolgte über die Imin-Route (Schema 37, Weg B). Dabei reagierte **L9** mit Benzophenon in einer Kondensationsreaktion zu **2c** (Schema 39). Für die Darstellung von **1c** wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **1a** verwendet (Tabelle 3, Ansatz 5.1).



Schema 39: Die Synthese von **1c** über die Imin-Route.

Das Rohprodukt der Synthese von **2c** enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei wesentliche Verunreinigungen, nämlich zum einen das Zwischenprodukt **ZP1** (Abbildung 37) und zum anderen nicht umgesetztes Benzophenon. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Reaktionstemperatur ($\text{RT} \rightarrow 80^\circ\text{C}$) erhöht und/oder die Reaktionsdauer ($24 \text{ h} \rightarrow 48 \text{ h}$) verlängert. Diese Änderungen führten zu keiner Verbesserung der Ausbeute von **2c**. Auch die gleichzeitige Zugabe von Molekularsieb (4 \AA) führte nicht zum Erfolg. Die gezeigte Kondensationsreaktion in Schema 39 scheint kinetisch stark gehemmt zu sein. Vor allem die Reaktion von **ZP1** mit Benzophenon ist sehr schleppend, was sich in der schlechten Ausbeute von **2c** (23%) widerspiegelt.

2c wurde säulenchromatographisch (Hexan:Ethylacetat = 7:3) gereinigt. Reste von nicht umgesetztem Benzophenon wurden durch Sublimation im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach dieser umfangreichen Aufarbeitung konnte **2c** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 23% isoliert werden. **2c** stellte sich als luft- und hydrolysestabil dar, weshalb davon

auszugehen ist, dass **ZP1** kein Hydrolyseprodukt von **2c** ist. Das ^{13}C -NMR-Signal des Imin-Kohlenstoff-Atoms von **2c** ($\text{N}=\text{C}$) liegt bei 165.4 ppm und damit im für Imine typischen Bereich.^[166–169]

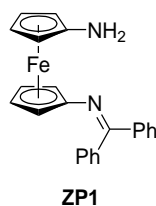


Abbildung 37: Reaktionsträges Zwischenprodukt **ZP1**.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **2c** konnten durch Vakuumsublimation erhalten werden (Abbildung 38). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 2.9\%$ ($wR_2 = 7.7\%$). Die Cyclopentadienylringe von **2c** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{N}$ 19.9°), anders als bei **2a**, für das eine gestaffelte antiperiplanare Konformation der Cyclopentadienylringe gefunden wurde. Die Bindungslängen und -winkel der Imin-Einheit liegen im zu erwartenden Bereich, wie ein Vergleich mit strukturverwandten Imin-Derivaten zeigt.^[166–169]

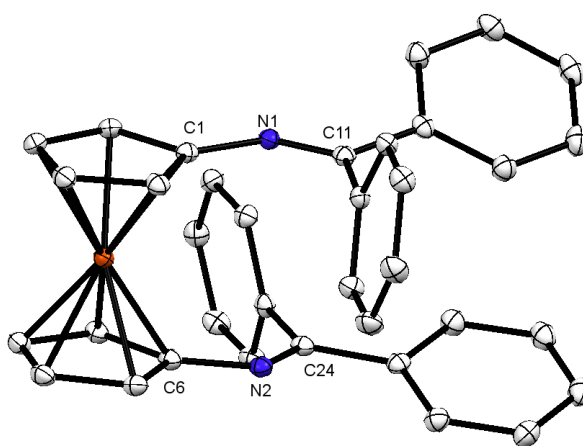


Abbildung 38: Molekülstruktur von **2c** im Kristall (30% Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2c**: $\text{N1}-\text{C1}$ 1.399(2), $\text{N1}-\text{C11}$ 1.287(2), $\text{N2}-\text{C6}$ 1.400(2), $\text{N2}-\text{C24}$ 1.284(2), $\text{C1}-\text{N1}-\text{C11}$ $125.8(1)$, $\text{C6}-\text{N2}-\text{C24}$ $126.0(1)$.

Der wesentliche Unterschied zwischen **2a** und **2c** liegt in ihrer Stabilität. **2a** ist hydrolyseempfindlich und muss unter inerten Bedingungen gelagert werden. **2c** ist jedoch gegenüber Wasser stabil und zeigt keine Zersetzung an der Luft. Die Stabilität von **2c** wird durch die Phenylsubstituenten bewirkt (π -Konjugation mit der Imin-Einheit).

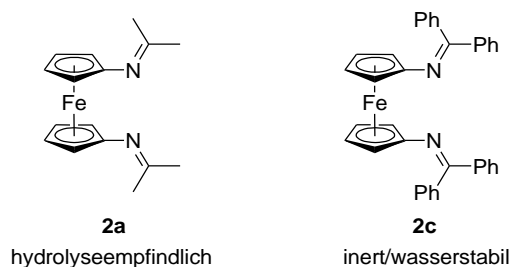
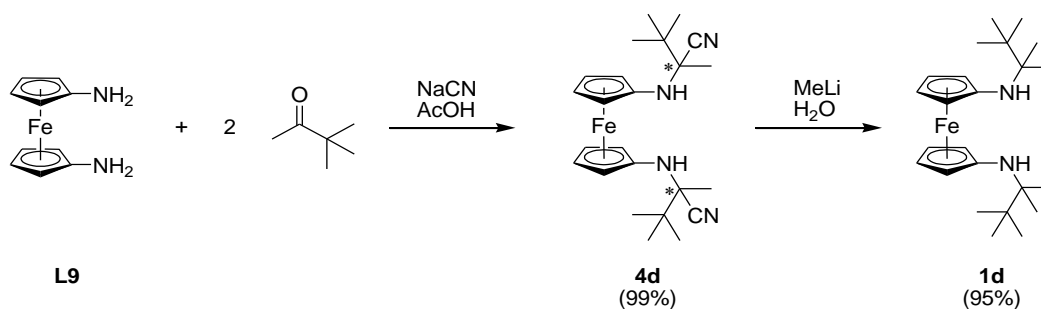


Abbildung 39: **2a** ist hydrolyseempfindlich und **2c** nicht.

Die Synthese des Diamins **1c** erfolgte in Analogie zur Synthese von **1a** (Tabelle 3, Ansatz 5.1). Allerdings war ein Zusatz von FeCl_2 nicht notwendig. **1c** wurde als dunkelroter Feststoff in einer Ausbeute von 88% isoliert. Aufgrund der geringen Ausbeuten der Verbindung **2c** (23%) wurde in dieser Arbeit **1c** nicht weiter untersucht. Es wurden bisher noch keine systematischen Optimierungsversuche unternommen, um die Ausbeute von **2c** zu erhöhen.

3.2.6.3 Synthese von **1d** über die Cyanid-Route

Als letztes wurden die besonders sperrigen CMe_2tBu -Substituenten an **L9** angebracht (Schema 40). **1d** konnte über die Cyanid-Route (Schema 37, Weg A) synthetisiert werden. **4d** wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als brauner Feststoff isoliert. Die Verbindung besitzt, wie **4b**, zwei Stereozentren, die durch Umsetzung mit MeLi verloren gehen (in Schema 40 mit * markiert). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes **4d** aus Toluol gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 5.0\%$ ($wR_2 = 14.5\%$). Die Cyclopentadienylringe von **4d** haben eine nahezu ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-N}$ 7.3°). Die Bindungslängen und -winkel der Cyanoverbindung **4d** unterscheiden sich kaum von denjenigen von **4a**.^[162,170,171]



Schema 40: Die Synthese von **1d** über die Cyanid-Route

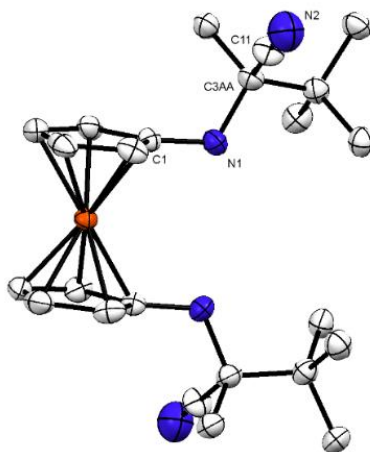


Abbildung 40: Molekülstruktur von **4d** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4d**: N1-C1 1.423(7), N1-C3AA 1.478(8), C11-N2 1.167(11), C1-N1-C3AA 117.7(5), C3AA-C11-N2 176.2(8).

Das gewünschte Diamin **1d** wurde als orangefarbene, honigartige Substanz in einer Ausbeute von 95% ausgehend von **4d** erhalten. Im Vergleich zu den zuvor synthetisierten Diaminoderivaten (**1a-1c**) verläuft die Addition vom MeLi gradliniger, und das Rohprodukt musste nicht erneut mit MeLi versetzt werden. Die Molekülstruktur von **1d** wird zusammen mit denjenigen der anderen drei neu synthetisierten Diamine (**1a-1c**) in Kapitel 3.2.7 beschrieben.

3.2.7 Vergleich der Molekülstrukturen der Diamine 1a-1d

Durch die Verwendung verschiedener tertiärer Alkylsubstituenten wird die Bibliothek der *N,N'*-substituierten 1,1'-Diaminoferrrocene mit den Verbindungen **1a-1d** erheblich erweitert (siehe Kapitel 3.1). Einkristalle der Verbindungen **1a**, **1c** und **1d** konnten jeweils durch Verdunsten einer Toluollösung isoliert werden. Einkristalle der Verbindung **1b** wurden aus einer konzentrierten Lösung des Produktes in Toluol durch Abkühlen auf -20 °C erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen sind den

Abbildungen 41 und 42 zu entnehmen. Werden die vier Diamine **1a-1d** miteinander verglichen, so fällt auf, dass Ähnlichkeiten bestehen (Tabelle 5).

Die Cyclopentadienylringe von **1a**, **1c** und **1d** haben eine nahezu synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N: **1a** (7.2°), **1c** (5.3°), **1d** (6.1°)). Der relative große Torsionswinkel in **1b** (14.9°) ist auf ein Molekül Kristallwasser zurückzuführen. Dies ist in der Lage intermolekulare NH···O-Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen (NH···O 2.08 und 2.26 Å, N-H···O 144° und 143°), sodass die Cyclopentadienylringe stärker zueinander verdrillt sind.^[172]

Die *t*Bu-Gruppe in **1a** ermöglicht eine relativ dichte Annäherung der beiden N-Atome auf ca. 3.05 Å, die durch eine intramolekulare NH···N-Wasserstoffbrücke verursacht wird und zu leicht geneigten Cyclopentadienylringen führt. Der N-H···N-Winkel beträgt hier ca. 112°. Der N···N-Abstand ist etwa 0.30 Å kürzer als der interplanare Abstand zwischen den Cp-Ringen in Ferrocen. Die aufgrund der Daten hier vorliegende schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist für Diamine keineswegs ungewöhnlich.^[173–176] Durch Verwendung des sterisch anspruchsvollen CMe₂tBu-Substituenten wird diese Wechselwirkung erheblich geschwächt. In diesem Fall entspricht der Abstand zwischen den beiden N-Atomen (3.30 Å) dem Ringebenen-Abstand der beiden praktisch koplanaren Cyclopentadienylringe. Letztendlich wird aus Tabelle 5 ersichtlich, dass der sterische Anspruch der Substituenten an den Stickstoff-Atomen mit dem N···N-Abstand korreliert.

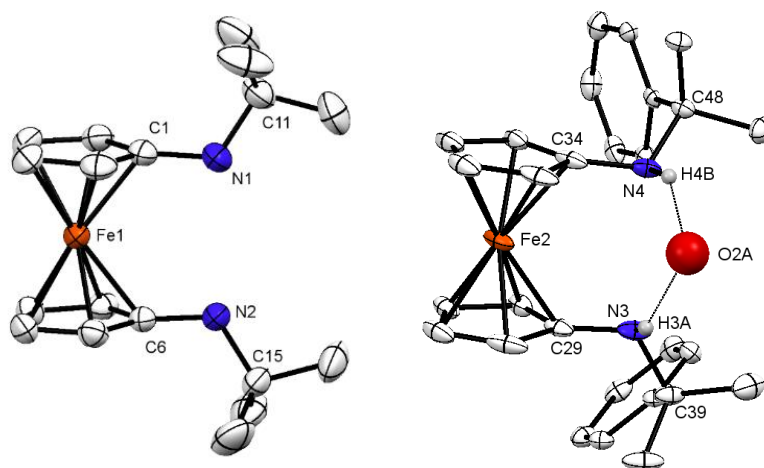


Abbildung 41: Molekülstruktur von **1a** (links) und **1b·H₂O** (rechts) im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt (Ausnahme in **1b**: H3A und H4B). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1a**: N1-C1 1.411(5), N1-C11 1.462(6), N2-C6

1.414(5), N2-C15 1.475(3), C1-N1-C11 118.8(3), C6-N2-C15 117.8(2) Bei Verbindung **1b** ist nur eines der beiden Moleküle dargestellt, die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Außerdem beinhaltet die Struktur ein Molekül Kristallwasser, welches dargestellt wird. Intermolekulare NH \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen sind mit gestrichelter Linie gekennzeichnet Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **1b**: N3-C29 1.426(8), N3-C39 1.497(8), N4-C34 1.451(8), N4-C48 1.489(6), C29-N3-C39 116.4(4), C34-N4-C48 117.5(4).

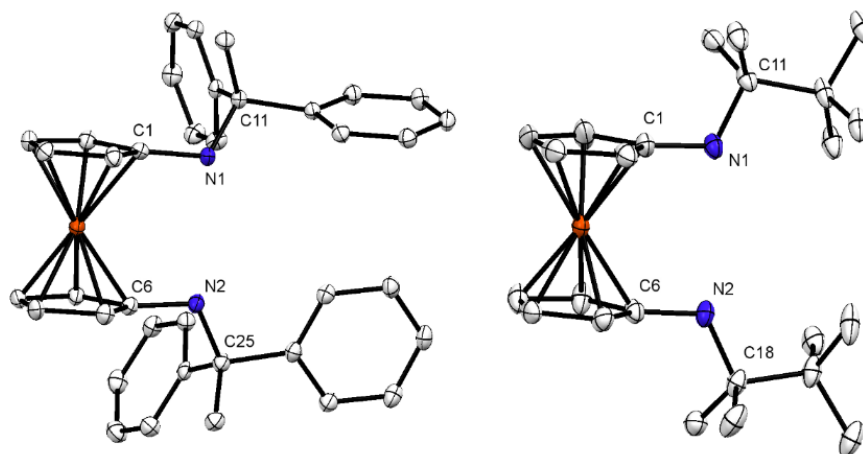


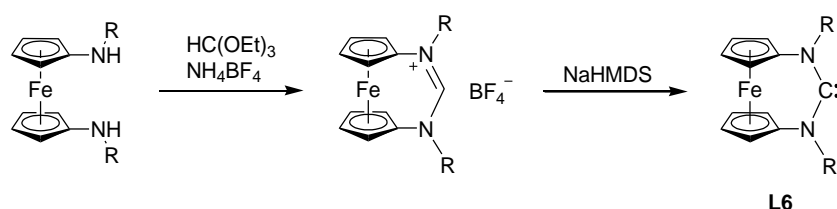
Abbildung 42: Molekülstruktur von **1c** (links) und **1d** (rechts) im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Bei Verbindung **1c** wird das Lösemittelmolekül Benzol der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1c**: N1-C1 1.431(1), N1-C11 1.485(4), C6-N2 1.430(3), N2-C25 1.492(4), C1-N1-C11 116.4(2), C6-N2-C25 115.7(2). Bei Verbindung **1d** ist nur eines der beiden Moleküle dargestellt, die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1d**: N1-C1 1.424(3), N1-C11 1.494(4), N2-C6 1.423(3), N2-C18 1.495(4), C1-N1-C11 116.7(2), C6-N2-C18 116.7(2).

Tabelle 5: Ausgewählte Daten der Strukturen von **1a-1d**.

	1a	1b·H₂O	1c	1d
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Z	2	4	2	4
<i>R</i> ₁ [%]	4.3	8.3	4.7	4.0
N \cdots N-Abstand [Å]	3.045(4)	3.069(6)	3.104(5)	3.297(3)
N-C _{ipso} -C _{ipso} -N [°]	7.2	14.9	5.3	6.1
Neigungswinkel [°]	2.7	4.3	1.6	0.7

3.3 Synthese und Reaktivität der fcNHCs

N-heterocyclische Carbene mit einem 1,1-Ferrocendiyl-Rückgrat (fcNHC) weisen besondere Eigenschaften auf.^[72,177] Das Ferrocen-basierte Rückgrat ist redoxaktiv und kann für redoxsteuerbare Katalyse nützlich sein.^[154,178,179] Solche fcNHCs weisen einen ambiphilen Charakter auf und sind in der Lage, kleine reaktionsträge Moleküle, wie z.B. CO und NH₃, zu aktivieren.^[18,96] Eine vergleichbare Aktivierung ist von den verwandten (Alkyl)(amino)carbenen bekannt.^[17] Bisher bekannte stabile fcNHCs enthalten einen primären oder einen sekundären *N*-Alkylsubstituenten und werden aus ihren Vorläufern (Formamidiniumsalze) durch eine Deprotonierungsreaktion gebildet (Schema 41).^[15,16,73,74,97,98] Diese Vorläufer können durch die Umsetzung eines Di(alkylamino)ferrocen-Derivates mit Triethylorthoformiat in Anwesenheit von NH₄BF₄ gewonnen werden.^[15,16,73,74]



Schema 41: Literaturbekannte Synthese für die Darstellung von fcNHCs **L6** (thermisch stabil für R = ²Ad (**d**), Np (**e**)).

Diese etablierte Syntheseroute (Schema 41) wird hier auf die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten *tert*-alkylsubstituierten Diaminoferrocenderivate **1a-d** angewendet, und die neuen fcNHC mit Standard-Abfangreagenzien, wie z.B. (SePh)₂ oder Se₈, umgesetzt. Desweiteren wird die Reaktivität dieser Carbene in Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle (CO, NH₃) untersucht. In den folgenden Kapiteln werden die erzielten Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.

3.3.1 Synthese der Formamidiniumsalze **5**

Von den vier Diaminoderivaten **1a-1d** war der Ringschluss nur bei **1a** und **1b** erfolgreich (Schema 43).^[73,74] Für die Darstellung von **5b** wurde zusätzlich eine katalytische Menge Essigsäure benötigt.^[71] Für die Isolierung von **5a** musste das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt werden (SiO₂/Ethylacetat). Im Fall von **5b** war eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht erforderlich. Beide Produkte konnten als dunkelbraune Feststoffe in einer Ausbeute von 71% (**5a**) bzw. 52% (**5b**) gewonnen werden

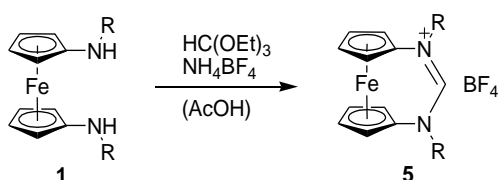


Abbildung 43: Darstellung der Formamidiniumsalze **5** (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**)).

In den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren können die charakteristischen Signale für die kationische N₂CH-Einheit beobachtet werden (Tabelle 6). Die mögliche Ursache für die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des Signals des Formamidiniumprotons von **5b** könnte in der Abschirmung des Protons durch das π-System der Phenylgruppe (Ringstromeffekt) verursacht werden (siehe Abbildung 44, rechts). Die weiteren chemischen Verschiebungen von **5a** und **5b** liegen im erwarteten Bereich für Ferrocen-basierten Formamidiniumsalze.^[15,16,73,74]

Tabelle 6: Charakteristische chemische Verschiebungen von **5a** und **5b** im ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂.

5	¹ H-NMR: C-H [ppm]	¹³ C-NMR: C-H [ppm]
a	8.2	156
b	7.5	160

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten gesättigter Lösungen (**5a**: Ethylacetat; **5b**: Dichlormethan) gewonnen werden (Abbildung 44). Verbindung **5a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei *R*₁ = 6.6% (*wR*₂ = 17.2%). Demgegenüber kristallisiert **5b** in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*, und die

Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 8.0\%$ ($wR_2 = 20.8\%$). Die Cyclopentadienylringe haben jeweils eine nahezu perfekte ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N: 1.1° (**5a**), 0.0° (**5b**)). Die Koordinationsumgebung der N-Atome ist stets trigonal planar. Der N-C-N-Winkel von **5a** beträgt $130.8(9)^\circ$ und von **5b** $131.4(3)^\circ$. In der N₂C-Einheit liegen die Bindungslängen zwischen 1.31-1.33 Å. Der Abstand vom Eisenatom zum Formamidinium-C-Atom beträgt 3.27 Å für **5a** und 3.26 Å für **5b**. Diese Atomabstände und Bindungswinkel ähneln denjenigen des 2-Adamantyl- und Neopentyl-Homologen.^[15,16]

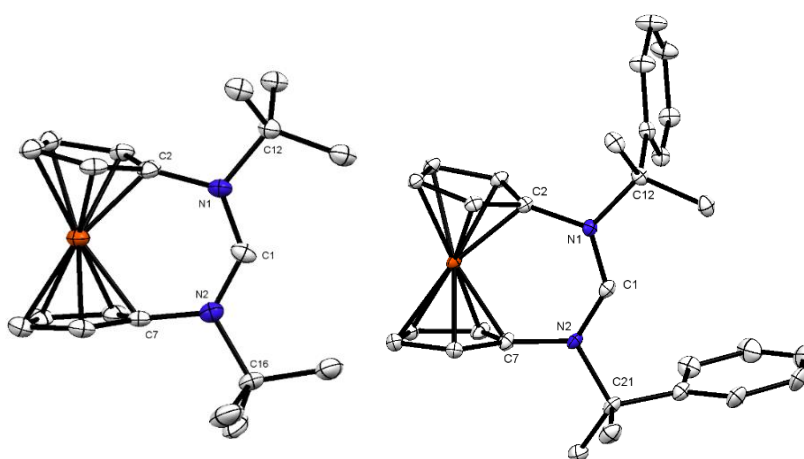
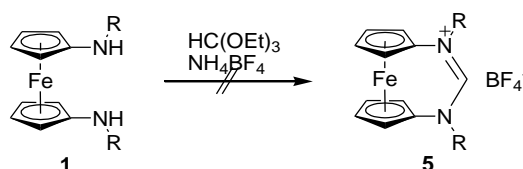


Abbildung 44: Molekülstruktur von **5a** (links) und **5b** (rechts) im Kristall (30% Ellipsoide). Die BF_4^- -Anionen und Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Bei Verbindung **5a** wird nur eines der beiden Moleküle dargestellt, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] von **5a**: N1-C2 1.443(11), N1-C1 1.326(11), N1-C12 1.523(11), N2-C7 1.444(11), N2-C1 1.321(11), N2-C16 1.541(11), C2-N1-C12 116.4(7), C12-N1-C1 119.7(7), C2-N1-C1 124.0(7), C7-N2-C16 115.6(7), C16-N2-C1 119.4(7), C7-N2-C1 125.0(8), N1-C1-N2 130.8(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] von **5b**: N1-C2 1.433(4), N1-C1 1.310(4), N1-C12 1.523(4), N2-C7 1.434(4), N2-C1 1.323(4), N2-C21 1.536(4), C2-N1-C12 115.6(2), C12-N1-C1 120.4(2), C2-N1-C1 123.9(3), C7-N2-C21 118.6(2), C21-N2-C1 116.6(2), C7-N2-C1 124.6(3), N1-C1-N2 131.4(3).

Versuche zur Darstellung von **5c** und **5d** waren bislang erfolglos (Schema 42).^[15,16,73,74]

Es wurde jeweils ein unlöslicher brauner Rückstand isoliert, der nicht identifiziert werden konnte. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit (2 h \rightarrow 4 h) zur Darstellung von **5c** konnte keine Verbesserung bewirkt werden. Für **5d** wurde die für die angestrebte Cyclisierung nötige Brønsted -Säure variiert, jedoch ohne Erfolg (Tabelle 7).



Schema 42: Gescheiterte Synthese der Formamidiniumsalze **5** (R = MDPH (**c**), Pr* (**d**)).

Tabelle 7: Änderung der äquimolaren Menge an NH_4BF_4 und Variation der Brønsted-Säure zur Darstellung von **5d**.

Ansatz	Brønsted-Säure	Additiv	Rohprodukt
1 ^a	1.2 Äq. NH_4BF_4	-	nicht identifizierbar
2 ^a	2 Äq. NH_4BF_4	-	nicht identifizierbar
3 ^a	2 Äq. NH_4BF_4	AcOH_{kat}	nicht identifizierbar
4 ^a	1.2 Äq. HCl	-	[1dH₂]₂X₂
5 ^a	1.2 Äq. $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	-	[1dH₂]₂X₂

^a LM = Toluol; 3 Äq. $\text{HC}(\text{OEt})_3$; Ölbadtemperatur = 140 °C, 2 h

Durch die Zugabe von stärkeren Säuren (Ansatz 5 und 6) wurde **1d** zum Ammoniumsalz **[1dH₂]₂X₂** protoniert (Abbildung 45). Offenbar lässt der sterische Anspruch der *N*-Substituenten MDPH (**c**) und Pr* (**d**) den Ringschluss zu **5** nicht zu.

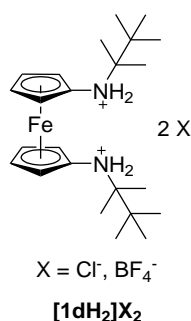
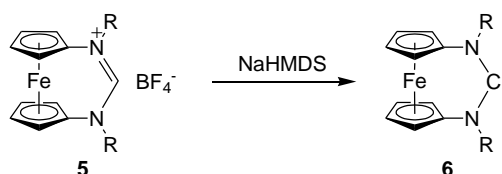


Abbildung 45: Bei Ansatz 4 und 5 konnte **[1dH₂]₂X₂** isoliert werden.

3.3.2 Synthese der fcNHCs **6a** und **6b**

Um **6** zu erzeugen, wurde das Formamidiniumsalz **5** mit NaHMDS in Toluol umgesetzt (Schema 43). Da sich die NMR-Spektren von **6a** und **6b** kaum unterscheiden, wird im folgenden Abschnitt die Auswertung der Spektren exemplarisch für **6a** gezeigt und diskutiert (Abbildung 46). Im ¹H-NMR Spektrum können wie erwartet drei Signale beobachtet werden, nämlich ein Singulett für die *t*Bu-Gruppe und zwei Multipletts für die Cyclopentadienyl-Einheiten, deren spiegelsymmetrisches Erscheinungsbild typisch für ein AA'XX'-Spinsystem ist (vgl. Kapitel 3.2.3.1) und somit auf eine hohe Symmetrie des

Moleküls auf der NMR-Zeitskala hindeutet (molekulare Punktgruppe: C_{2v}). Das charakteristische Carben-Signal von **6a** liegt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 260.9 ppm.



Schema 43: Synthese von fcNHC **6** ausgehend vom Vorläufer **5** mit NaHMDS (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**)).

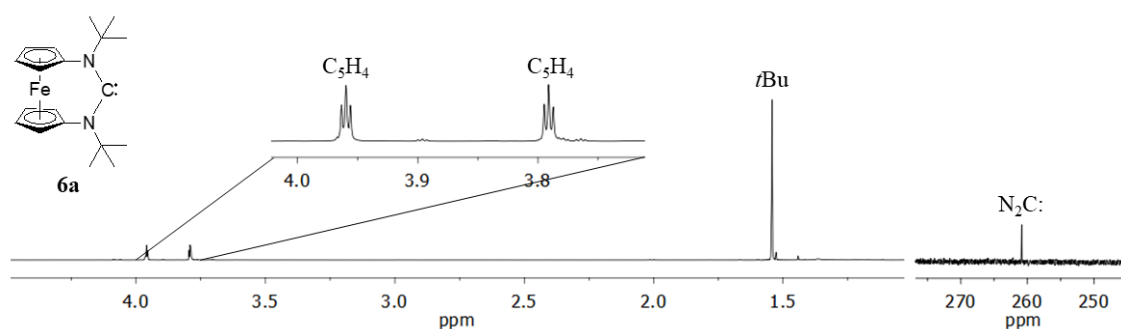


Abbildung 46: ^1H - (links) und Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (rechts) von **6a** in C_6D_6 .

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten von **6a** durch Verdunsten einer gesättigten Toluollösung gewonnen werden (Abbildung 47). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 10.9\%$ ($wR_2 = 31.6\%$). Die Cyclopentadienylringe von **6a** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-N}$ 1.2°). Der N-C-N Winkel beträgt 121.6° und ähnelt den Winkeln acyclischer Diaminocarbone (ca. 121°).^[180–183] Der Winkel ist ca. 10° kleiner als beim entsprechenden Formamidiniumsalz **5a** (130.8°). Somit vergrößert sich wie erwartet auch der $\text{Fe}\cdots\text{C}$ -Abstand von 3.27 \AA in **5a** ($\text{Fe}\cdots\text{CH}$) auf 3.43 \AA in **6a** ($\text{Fe}\cdots\text{C}_{\text{Carben}}$). Ähnliche Bindungslängen und -winkel konnten bereits beim 2-Adamantyl- und Neopentyl-Homologen beobachtet werden.^[15,16] Die Werte weisen auf einen geringeren Grad an π -Delokalisierung in der N_2C -Einheit von NHC **6a** im Vergleich zum Formamidiniumvorläufer **5a** hin.

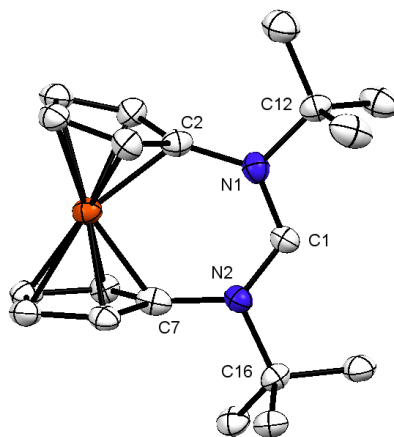
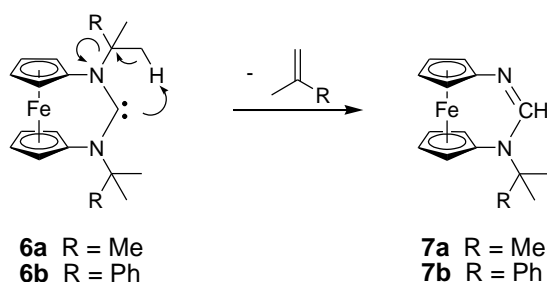


Abbildung 47: Molekülstruktur von **6a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6a**: N1-C2 1.427(12), N1-C12 1.522(12), N1-C1 1.360(11), N2-C7 1.455(13), N2-C16 1.502(11), N2-C1 1.344(11), C2-N1-C12 115.5(7), C12-N1-C1 115.1(7), C2-N1-C1 129.1(8), C7-N2-C16 113.3(7), C16-N2-C1 117.9(7), C7-N2-C1 128.2(8), N1-C1-N2 121.6(8).

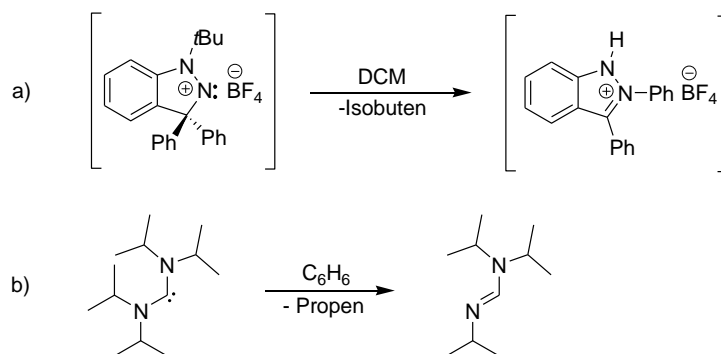
3.3.3 Spezifische Eliminierungsreaktionen und Folgereaktionen von **7**

Wurden die Carbene **6a** und **6b** in C_6D_6 -Lösung nach 24 Stunden 1H -NMR-spektroskopisch untersucht, so konnten neue Signale festgestellt werden, da **6a** und **6b** eine langsame spezifische Zersetzung im Sinne einer Eliminierungsreaktion erleiden (Schema 44). Durch die Abspaltung von Isobuten (R = Me) bzw. 2-Methylstyrol (R = Ph) kommt es zur Bildung eines Ferrocen-basierten Formamidins **7**.



Schema 44: Eliminierungsreaktion von **6** führt zu **7** (R = Me, Ph).

Ähnliche Eliminierungsreaktionen konnten von Stephan *et al.* und unserer Arbeitsgruppe beobachtet werden (Schema 45).^[184,185] Die Abspaltung von Isobuten (Schema 45, a) bzw. Propen (Schema 45, b) wurde jeweils NMR-spektroskopisch festgestellt. Beide Eliminierungsreaktionen finden intramolekular statt.



Schema 45: Zwei Beispiele von literaturbekannten Alken-Eliminierungsreaktionen.^[184,185]

Die in Schema 44 gezeigte Eliminierungsreaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Abbildung 48 dargestellt. Die Verhältnisse von **6a** zu **7a** können Tabelle 8 entnommen werden. Nach zwei Stunden bei RT konnten erste Hinweise für die Bildung von **7a** beobachtet werden. Nach 24 Stunden Reaktionsdauer lag **7a** bereits zu 17% vor. Eine beinahe vollständige Umsetzung von **6a** zu **7a** konnte nach 144 Stunden festgestellt werden. Die Cyclopentadienylprotonen von **7a** ergeben vier Multipletts ($\delta = 3.70, 3.89, 4.06$ und 4.08 ppm; beide Cyclopentadienyl-Einheiten weisen unterschiedliche AA'XX'-Spinsystem auf). Das charakteristische N₂CH-Signal wird bei 7.59 ppm beobachtet. Isobuten ist für die ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 1.60$ und 4.75 ppm verantwortlich.

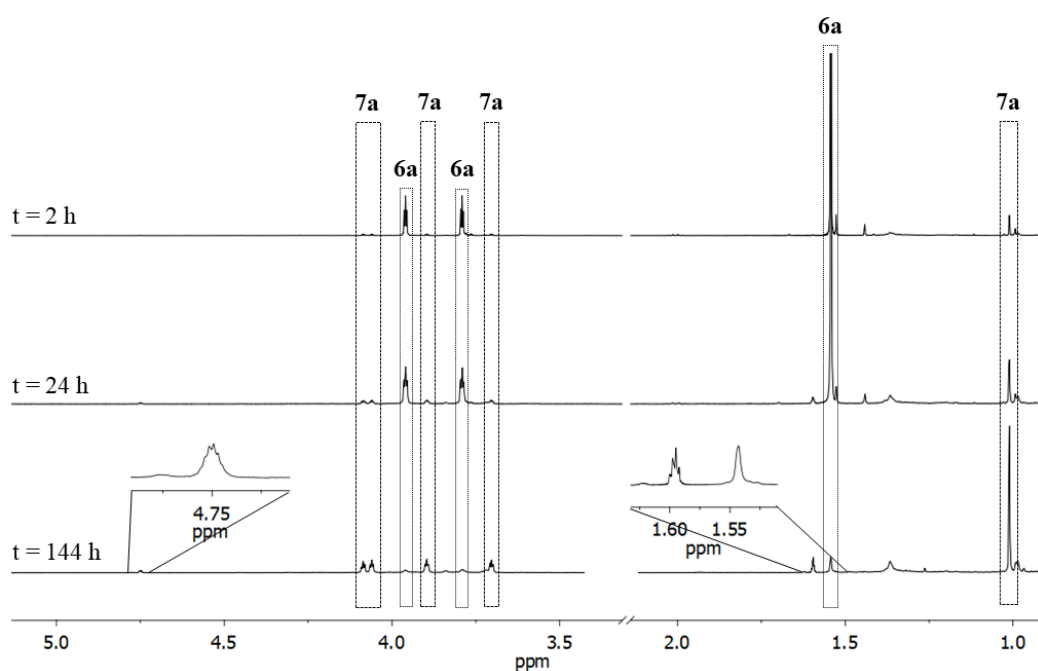


Abbildung 48: Untersuchung der Eliminierungsreaktion von **6a** in C₆D₆ bei RT mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Tabelle 8: Bestimmung des Verhältnisses von **6a** und **7a** zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in C_6D_6 bei RT.

Messung	t [h]	6a [%]	7a [%]
1	2	93	7
2	24	83	17
3	144	8	92

Einkristalle von **7a** wurden durch Verdunsten einer Benzollösung gewonnen (Abbildung 49). Das vorläufige Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse kann die Konnektivität der Atome liefern. Die Cyclopentadienylringe haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation. Der N-C-N-Bindungswinkel beträgt 132.8° , was für derartige Formamidin-basierte Verbindungen verhältnismäßig groß ist. Bei einem strukturverwandten Ferrocen-basierten Formamidin liegt der N-C-N-Bindungswinkel bei 124.3° .^[186] Auch der N-C-N-Winkel von fünfgliedrigen (ca. $118 - 120^\circ$)^[187-189] und sechsgliedrigen Formamidinderivaten (ca. $120 - 126^\circ$)^[190,191] ist deutlich kleiner. Die Bindungslängen und -winkel von **7a** ähneln denjenigen des Vorläufers **5a** (vgl. Kapitel 3.3.1) und des 2-Adamantyl- und Neopentyl-Homologen.^[15,16]

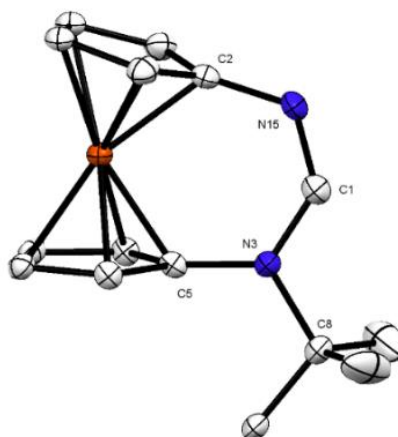


Abbildung 49: Vorläufige Molekülstruktur von **7a** im Kristall (30% Ellipsoide). Es wird nur eines der beiden Moleküle dargestellt, die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7a**: N15-C2 1.399(10), N15-C1 1.302(10), N3-C5 1.415(9), N3-C8 1.494(9), N3-C1 1.358(11), C2-N15-C1 122.0(8), N15-C1-N3 132.8(8), C1-N3-C5 123.8(6), C1-N3-C8 116.6(6), C5-N3-C8 119.6(6).

Die Eliminierung von Isobuten läuft deutlich schneller ab, wenn NaHMDS hinzugegeben wird (Tabelle 9, Messung 2). NaHMDS ist in der Lage, eine der Methylgruppen zu deprotonieren, sodass nach zwei Stunden nur noch 44% des Carbens **6a** vorhanden sind (statt 93% ohne Zusatz von NaHMDS). Eine Temperaturerhöhung auf 65 °C ohne Zusatz der Base beschleunigt die Eliminierung erwartungsgemäß ebenfalls (Tabelle 9, Messung 3).

Tabelle 9: Stabilität von **7a** in Lösung (C₆D₆) unter unterschiedlichen Bedingungen nach 2h.

Messung	T	Additiv	6a [%]	7a [%]
1	RT	-	93	7
2	RT	1 Äq. NaHMDS	44	56
3	65 °C	-	28	72

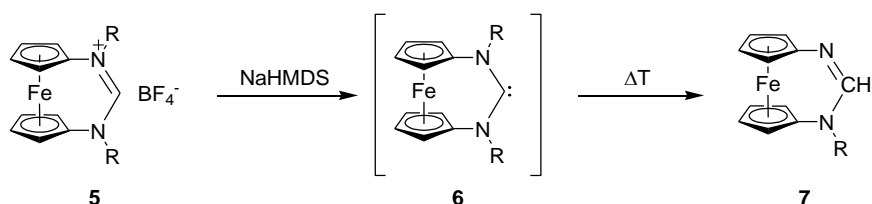
Der Reaktionsverlauf von **6b** nach **7b** zeigt ähnliche Ergebnisse wie die Reaktion von **6a** zu **7a** (Schema 44). Der einzige Unterschied ist, dass die Eliminierung von 2-Methylstyrol schneller abläuft als die Abspaltung von Isobuten (Tabelle 10). Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass es sich bei 2-Methylstyrol um das stabilere Alken handelt. Somit ist **6a** in Lösung deutlich stabiler als **6b**.

Tabelle 10: In Lösung (C₆D₆) ist **6a** stabiler als **6b**. Reaktionszeit 2h bei RT.

R	6 [%]	7 [%]
a	93	7
b	66	34

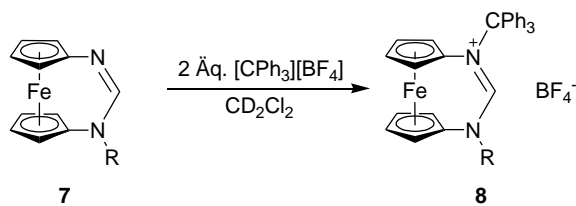
3.3.3.1 Synthese eines unsymmetrischen Formamidiniumderivats **8** ausgehend vom Formamidin **7**

7 wurde ausgehend von **5** hergestellt (Schema 47). Die Reaktion lieferte **7a** und **7b** als braune Feststoffe in guten Ausbeuten (ca. 90%). **7a** konnte vorläufig strukturell charakterisiert werden (siehe Kapitel 3.3.3). Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das charakteristische Signal der N_2CH -Einheit wie erwartet im Tieffeld (für **7a** bei $\delta = 154.0$ und für **7b** bei $\delta = 152.8$ ppm).



Schema 46: Alken-Eliminierungsreaktion von **6** führt zu **7** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**)).

Ausgehend von **7** können unsymmetrische Formamidiniumsalze **8** dargestellt werden (Schema 47).^[185,192] Erste Versuche dazu fanden im NMR-Maßstab statt. **7** wurde in CD_2Cl_2 gelöst und mit $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$ (2 Äq.) versetzt. In der folgenden Abbildung wird exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von **7b** sowie das der Reaktionslösung gezeigt, das ganz offensichtlich Signale des erwarteten Produkts **8b** aufweist.



Schema 47: Mögliche Darstellung von unsymmetrischen Formamidiniumsalze **8** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), MDPh (**b**)).

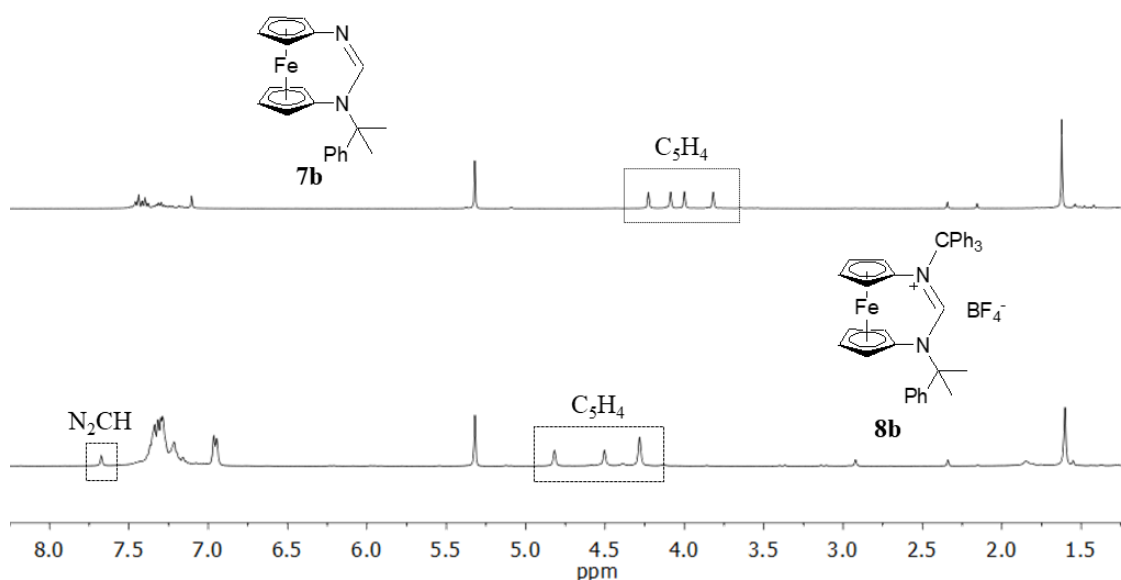


Abbildung 50: ¹H-NMR-Spektren von **7b** (oben) und der **8b** enthaltenden Reaktionslösung (unten) in CD₂Cl₂.

Die Resonanzsignale der Cyclopentadienylprotonen von **8b** sind im Vergleich zu **7b** stärker ins Tieffeld verschoben. Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Alkylierungsreaktion ist das Signal bei 7.67 ppm, welches dem Formamidiniumproton (N₂CH) zuzuordnen ist. Das Signal des Kohlenstoffatoms dieser Einheit liegt im ¹³C-NMR-Spektrum liegt bei 164 ppm.

Die NMR-Analyse von **8a** zeigte ähnliche Ergebnisse wie bei **8b**. In der folgenden Tabelle werden nur die wichtigsten Resonanzsignale von **8a** und **8b** aufgeführt. Wie bei den Formamidiniumsalzen **5** liegt auch das Signal des Formamidiniumprotons **8b** stärker im hohen Feld als das von **8a** (vgl. Kapitel 3.3.1, Ringstromeffekt).

Tabelle 11: ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektrum von **8a** und **8b** in CD₂Cl₂.

8	¹ H-NMR: C-H [ppm]	¹³ C-NMR: C-H [ppm]
a	8.1	161
b	7.5	164

Es konnten Einkristalle der Verbindung **8b** durch Verdunsten einer Produktlösung aus Benzol gewonnen werden. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese von **8b** (Abbildung 51). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c*. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei

$R_1 = 5.0\%$ ($wR_2 = 11.8\%$). Die Cyclopentadienylringe von **8b** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N: 5.3°). Der N-C-N-Winkel von **8b** beträgt 130.9° , und die entsprechenden C-N-Bindungslängen sind ca. 1.32 \AA . Die Bindungsparameter von **8b** sind mit denjenigen von **5a** bzw. **5b** (vgl. Kapitel 3.3.1) und ähnlichen Formamidiniumsalzen mit Ferrocenrückgrat vergleichbar.^[15,16]

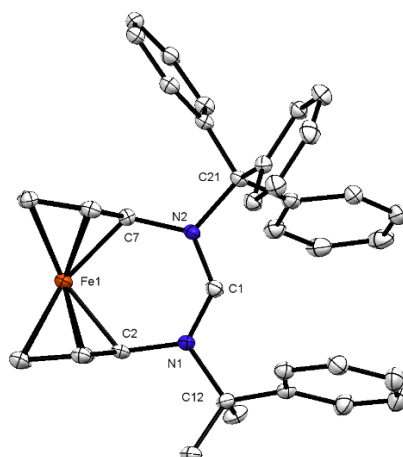


Abbildung 51: Molekülstruktur von **8b** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome, das BF_4^- -Anion und das Lösemittelmolekül Benzol werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **8b**: N2-C7 1.445(4), N2-C21 1.544(4), N2-C1 1.322(4), N1-C2 1.436(4), N1-C12 1.533(4), N1-C1 1.322(4), C7-N2-C21 118.6(3), C21-N2-C1 116.9(3), C7-N2-C1 124.4(3), C2-N1-C12 116.7(3), C12-N1-C1 117.6(3), C2-N1-C1 124.7(3), N2-C1-N1 $130.9(3)$.

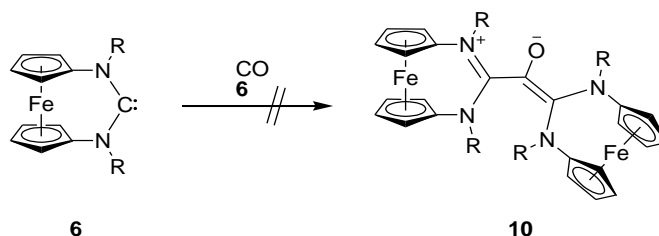
3.3.4 Reaktivität der Carbene **6** gegenüber Abfangreagenzien

Im folgenden Kapitel wird die Reaktivität von **6** gegenüber kleinen, reaktionsträgen Molekülen (CO , NH_3) beschrieben (vgl. Kapitel 2.2.3).^[96] Außerdem wurde **6** mit typischen Carbenabfangreagenzien wie S_8 , Se_8 , $(\text{SePh})_2$, CS_2 , $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ und Ph_2CCO zur Reaktion gebracht (vgl. Kapitel 2.2.2.2).^[93,180,183,193] Die Reaktionen von **6** mit diesen Abfangreagenzien lassen sich als oxidative Addition bzw. als Koordination im Fall von $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ und als Cycloaddition im Fall von Ph_2CCO beschreiben.

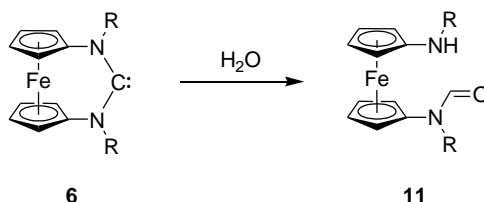
3.3.4.1 Aktivierung von kleinen Molekülen

Zuerst wurde die Reaktivität von **6** gegenüber CO und NH_3 geprüft (Schema 48). Das *in situ* hergestellte Carben **6** war in C_6D_6 gelöst und wurde in einem Druckschlenkrohr vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde bei Flüssigstickstoff-Temperatur eingefroren. Zu dieser gefrorenen Lösung wurde mithilfe einer Glasapparatur eine definierte Menge CO bzw. NH_3 (3 Äq.) einkondensiert und die Apparatur geschlossen. Nach dem Auftauen der

Lösung wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt und schließlich NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde keine Reaktion von **6** mit CO beobachtet (Schema 48). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass es sich beim isolierten Produkt um Verbindung **11** handelt, also das Produkt der Hydrolyse von **6** (Schema 49). Die ungewollte Hydrolyse eines fcNHC durch Spuren von Feuchtigkeit wurde von unserer Arbeitsgruppe bereits dokumentiert.^[98]



Schema 48: Die Reaktion von **6** mit CO führte nicht zum erwarteten Produkt **10** (R = *t*Bu (**a**), MDPh (**b**)).



Schema 49: **6** hydrolysiert mit Spuren von Feuchtigkeit bereitwillig zu **11** (R = *t*Bu (**a**), MDPh (**b**)).

Einkristalle von **11a** wurden langsames Verdampfen einer Benzollösung erhalten (Abbildung 52). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 6.3\%$ ($wR_2 = 17.3\%$). Die Cyclopentadienylringe von **11a** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N 3.6°). Ähnliche Bindungslängen und -winkel konnten bereits beim Hydrolyseprodukt des Neopentyl-Homologen beobachtet werden.^[98]

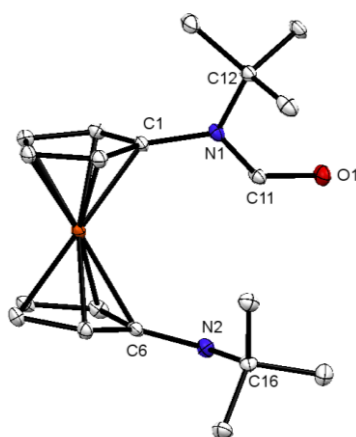


Abbildung 52: Molekülstruktur von **11a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **11a**: C1-N1 1.434(8) N1-C12 1.511(6), N1-C11 1.349(9), C11-O1 1.230(8), C6-N2 1.371(9), N2-C16 1.462(7), C1-N1-C11 118.0(5) C12-N1-C1 120.5(4), C12-N1-C11 121.6(5), N1-C11-O1 126.4(5), C6-N2-C16 126.5(5).

Wesentlicher Grund für die Bildung von **11** ist, dass das eingesetzte CO mit Spuren von Wasser kontaminiert ist. Um diese Kontamination zu entfernen, wurden verschiedene Versuche unternommen. Zum einen wurde CO durch eine Schicht Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) geleitet. Dies führte jedoch zu keinem Erfolg, und es wurde wieder **11** isoliert. Ebenfalls nicht erfolgreich war die Entfernung von Wasser durch Auskondensieren (Abbildung 53). Hierbei wurde CO durch ein U-Rohr geleitet, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde (Sdp. von $N_2 = -196.15\text{ °C}$ und $CO = -191.15\text{ °C}$).^[1]

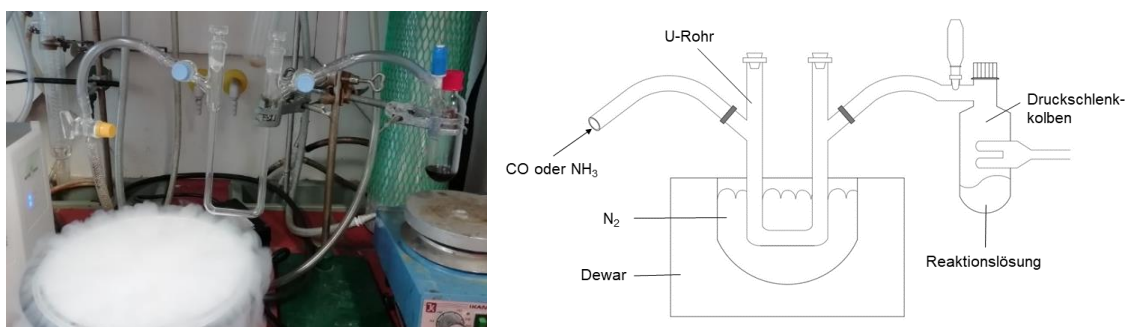
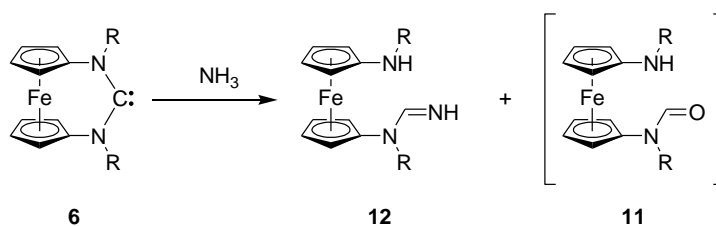


Abbildung 53: Versuchsaufbau zur Entfernung von Wasser.

Die Reaktion von **6a** mit NH_3 (Schema 50) führte erwartungsgemäß zur Bildung eines Produktes der Stoffklasse der Amino-Amidin-Derivate (**12a**).^[194] Alle Resonanzsignale im 1H -NMR-Spektrum sind stark verbreitert, was die Auswertung erschwert. Im Cyclopentadienylbereich zeigt **12a** drei neue Signale (3 Multipletts bei $\delta = 4.19, 3.95$ und 3.71 ppm). Neben Signalen von **12a** konnten auch Signale von **11a** erfasst werden. Das

Verhältnis von **12a** und **11a** lag ungefähr bei 1:1. Die Umsetzung von **6b** mit NH_3 führte nicht zu **12b**. Hierbei konnte nur das Hydrolyseprodukt **11b** isoliert werden.



Schema 50: **6a** reagiert mit NH_3 zu **12a**. **6a** reagiert teilweise mit Spuren von Wasser zu **11a**. Die Aktivierung von NH_3 mit **6b** scheiterte. **6b** reagiert ungewollt mit Spuren von Wasser vollständig zu **11b** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**)).

Hocker *et al.* beschreiben derartige Amino-Amidin-Derivate als Öle, die nicht kristallisierbar seien.^[194] Auch in unserer Arbeitsgruppe widersetzte sich die Verbindung **L10e** einer Kristallisation.^[96] **12a** jedoch ließ sich durch Eindampfen einer Benzollösung kristallisieren. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigte die Identität von Verbindung **12a** (Abbildung 54). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 5.7\%$ ($wR_2 = 15.7\%$). Die Cyclopentadienylringe von **12a** haben eine gestaffelt-antiperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N-C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{N}$ 166.7°).

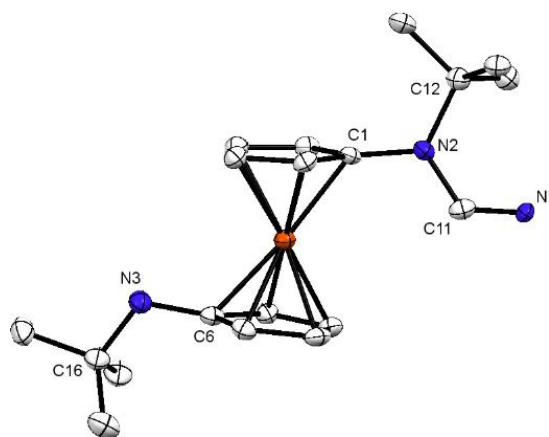
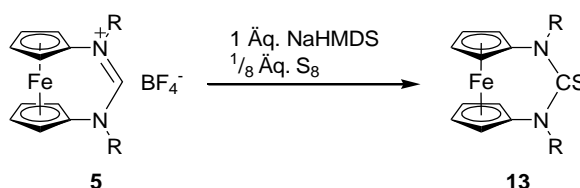


Abbildung 54: Molekülstruktur von **12a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **12a**: C1-N2 1.42(1), N2-C12 1.52(1), N2-C11 1.32(1), C11-N1 1.22(1), N3-C6 1.42(1), N3-C16 1.47(1), C1-N2-C11 119.2(6), C1-N2-C12 119.6(6), C11-N2-C12 121.0(6), N2-C1-N1 126.7(8), C16-N3-C6 118.3(7).

3.3.4.2 Reaktion mit Schwefel

Für die Darstellung der Thioharnstoffe **13a** und **13b** wurde **6** *in situ* ausgehend von **5** mit Schwefel unter milden Bedingungen umgesetzt (Schema 51).^[93,193] **13a** konnte als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 84% isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum können drei Signale beobachtet werden, nämlich ein Singulett für die *t*Bu-Gruppe ($\delta = 1.68$ ppm) und zwei Multipletts ($\delta = 3.90$ und 3.96 ppm) für die Cyclopentadienyl-Einheiten, deren spiegelsymmetrische Erscheinungsbild typisch für einen AA'XX'-Spinsystem ist (vgl. Kapitel 3.2.3.1). Das charakteristische Kohlenstoff-Signal (C=S) liegt im ¹³C-NMR-Spektrum bei 167 ppm, was mit dem Literaturwert für Thioharnstoff übereinstimmt.^[193]



Schema 51: Verbindung **6**, *in situ* erzeugt ausgehend von **5**, reagiert mit Schwefel in einer oxidativen Addition zu **13** (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**)).

Zusätzlich konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Verdunsten einer Lösung des Produktes **13a** aus Hexan gewonnen werden (Abbildung 55). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 2.3\%$ ($wR_2 = 6.2\%$). Die Cyclopentadienylringe von **13a** haben eine nahezu perfekte ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N 0.7°). Die Winkelsumme für C1 (C_{Harnstoff}-Atom) zeigt mit $\approx 360^\circ$ eine nahezu planare Bindungsumgebung an. Die C-S-Bindungslänge beträgt 1.69 \AA und liegt im zu erwartenden Bereich für Thioharnstoffe.^[195–197]

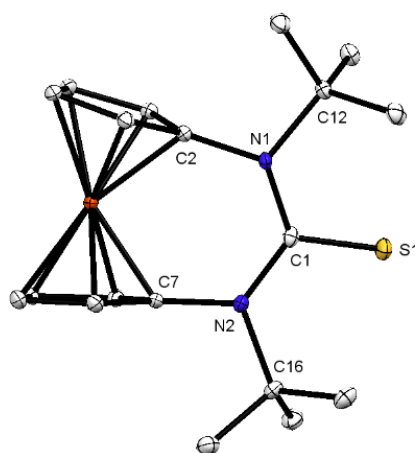
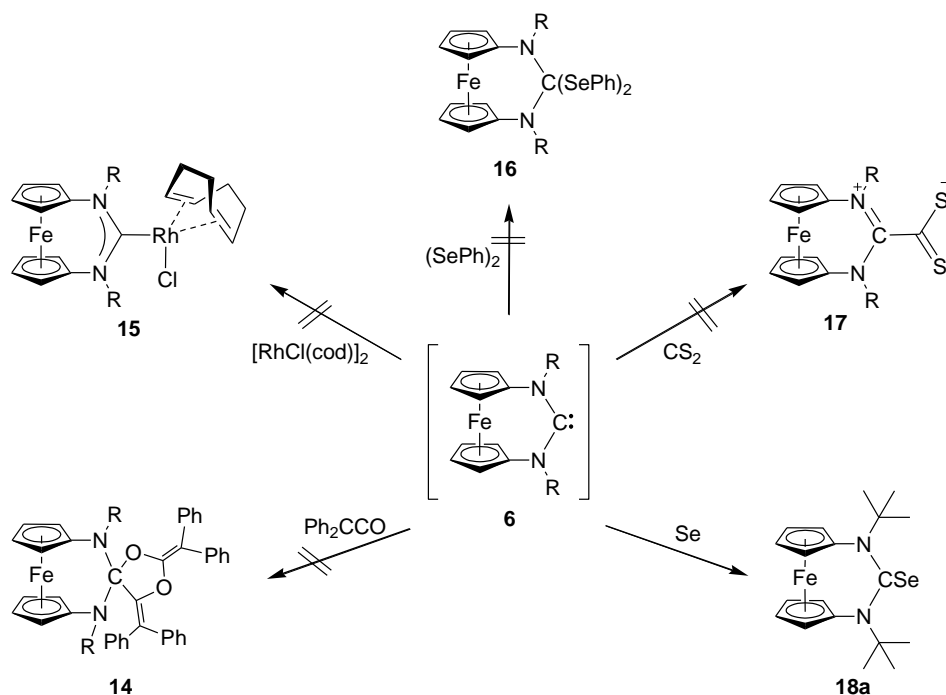


Abbildung 55: Molekülstruktur von **13a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13a**: C2-N1 1.434(3), N1-C12 1.534(3), N1-C1 1.395(3), C7-N2 1.430(3), N2-C16 1.531(4), N2-C1 1.392(3), C1-S1 1.685(3), C2-N1-C12 111.60(19), C12-N1-C1 122.6(2), C2-N1-C1 122.2(2), C7-N2-C16 112.3(2), C16-N2-C1 122.3(2), C1-N2-C7 122.8(2), N2-C1-S1 120.10(19), N1-C1-S1 119.97(19), N1-C1-N2 119.9(2).

Die Reaktion mit dem deutlich thermolabileren fcNHC **6b** lieferte ein Gemisch aus **13b** und **7b** (Eliminierungsprodukt) als orangefarbenen Feststoff (Schema 51). Das Verhältnis von **13b** zu **7b** lag bei 68:32. Eine Senkung der Reaktionstemperatur von RT auf 0 °C konnte die Bildung von **7b** nicht verhindern, aber geringfügig eindämmen (vgl. Kapitel 3.3.3). **13b** konnte nicht säulenchromatographisch gereinigt werden (SiO₂, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat 1:1 und 9:1). Auch der Versuch, **13b** durch Umkristallisation rein zu isolieren, führte nicht zum Erfolg.

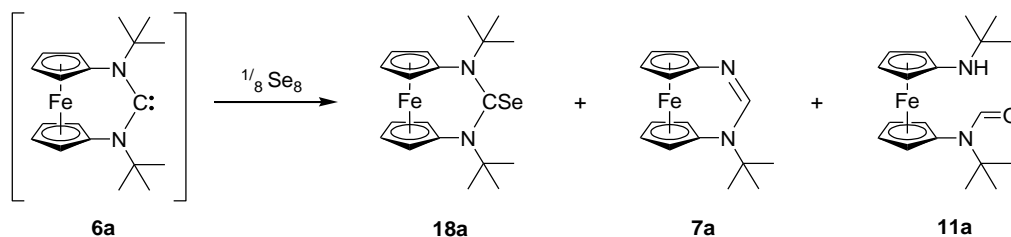
3.3.4.3 Reaktion mit weiteren Abfangreagenzien

Die Reaktivität von **6** wurde mit weiteren typischen Carben-Abfangreagenzien wie z.B. Selen, (SePh)₂, [Rh(cod)Cl]₂, CS₂, und Ph₂CCO geprüft (Schema 52).^[93,180,183,193] Das *in situ* erzeugte Carben **6** wurde in C₆D₆ vorgelegt. Nach der Zugabe des jeweiligen Abfangreagenzes (1 Äq.) wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei RT gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Mit einer kleinen Einschränkung (siehe Schema 52) konnte in keinem Fall eine Umsetzung von **6** festgestellt werden. Die Verwendung der Abfangreagenzien im Überschuss (bis zu 3 Äq.) führte ebenfalls zu keiner Umsetzung. Wurde die jeweilige Reaktionslösung mehrere Stunden gerührt, so fand substantielle fcNHC-Zersetzung durch Alken-Eliminierung statt (vgl. Kapitel 3.3.3).



Scheme 52: Keine Umsetzung von **6** mit typischen Carbenabfangreagenzien mit einer Ausnahme (R = *t*Bu (a), DMPH (b)).

Eine Reaktion von **6a** mit grauem Selen unter milden Bedingungen (1 h bei RT) fand nicht statt. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur (50 °C) konnte nur das Eliminierungsprodukt **7a** isoliert werden. Im Gegensatz dazu konnte mit rotem Selen immerhin für **6a** eine Reaktion (3 h bei RT) beobachtet werden (Schema 53). Im ¹H-NMR- und im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum konnten Indizien für die Bildung des Selenoharnstoffderivates **18a** sowie die beide Nebenprodukte **7a** (Alken-Eliminierung) und **11a** (Carben-Hydrolyse) festgestellt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden die Signale der *t*Bu-Gruppen der jeweiligen Verbindungen gekennzeichnet (Abbildung 56).



Scheme 53: Die Reaktion von **6a** mit rotem Selen.

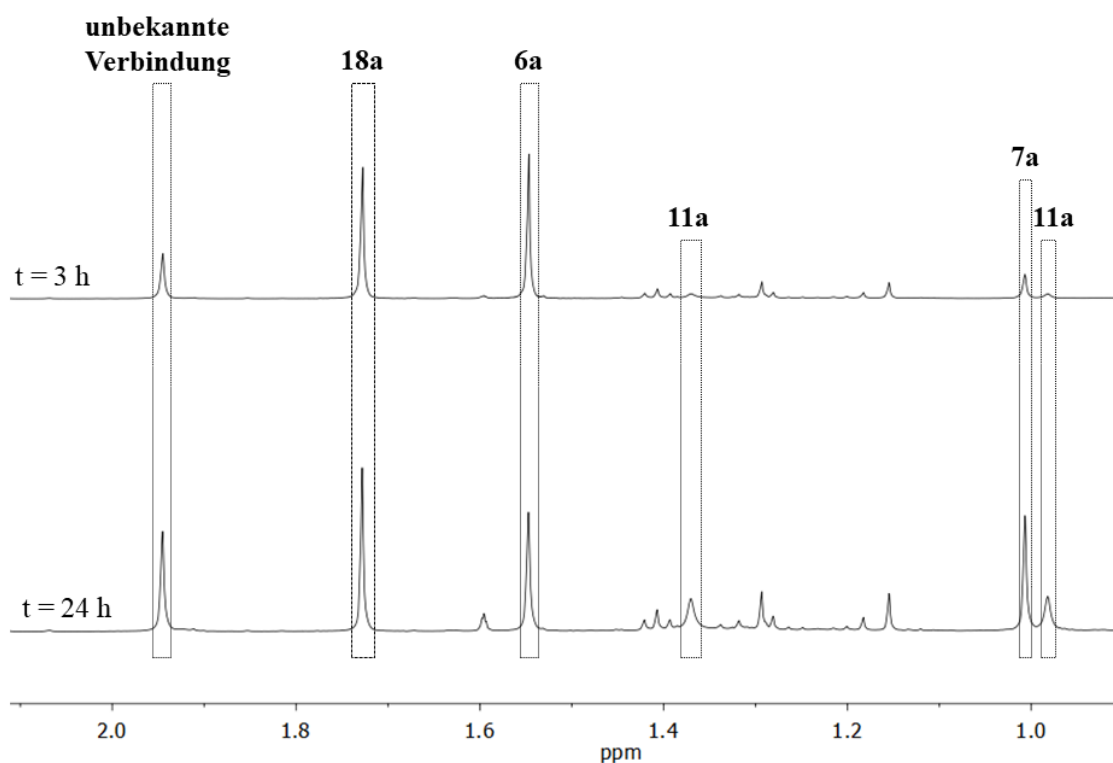


Abbildung 56: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (**6a** mit rotem Selen in C_6D_6) zu zwei unterschiedlichen Reaktionszeiten (oben 3 h und unten 24 h).

Nach drei Stunden (Abbildung 56, oben) konnten im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzsignale für das mögliche Produkt **18a** beobachtet werden ($\delta = 1.73$ (*t*Bu), 3.96 (C_5H_4) und 3.97 ppm (C_5H_4)). Da **6a** nicht vollständig umgesetzt war, wurde die Reaktionslösung weitere 21 Stunden bei RT gerührt (Abbildung 56, unten). Durch die längere Rührzeit erhöhte sich wie erwartet der Anteil des Eliminierungsprodukts **7a**. Auch die zunehmende Bildung des Hydrolyseprodukts **11a** konnte nicht vermieden werden. Zusätzlich konnten drei Signale detektiert werden, welche nicht zugeordnet werden konnten (unbekannte Verbindung: $\delta = 1.95$ (*t*Bu), 3.56 (C_5H_4) und 3.87 ppm (C_5H_4)).

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum (nach 3 h) liefert ein Indiz für das Vorliegen von **18a** in Form eines Signals bei 453 ppm), dessen Lage mit chemischen Verschiebungen ähnlicher literaturbekannter Verbindungen vergleichbar ist ($\delta = 303$ ppm für $[\text{fc}(\text{N}-\text{CH}_2\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_2\text{CSe}]$ und $\delta = 307$ ppm für $[\text{fc}(\text{N}-\text{CH}_2\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}_2)_2\text{CSe}]$ in CDCl_3).^[73] Außerdem liegen im Hochfeld vier weitere Signale vor (Abbildung 57), die auf verschiedene Modifikationen von Selen zurückzuführen sein könnten (z.B. in CS_2 -Lösung: $\delta = 996$ ppm für Se_7 ; im ^{77}Se -Festkörper-NMR: $\delta = 1393$ ppm für elementares

Selen, $\delta = \text{ca. } 1000 \text{ ppm}$ Signalsatz für rotes Selen, $\delta = 794 \text{ ppm}$ für amorphes Selen).^[198,199]

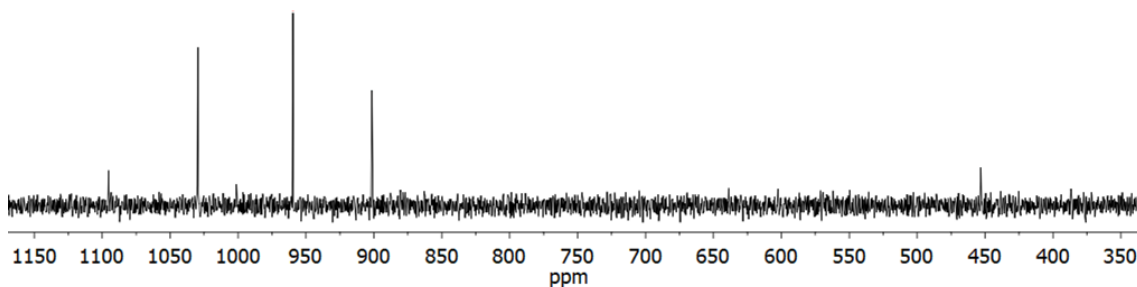


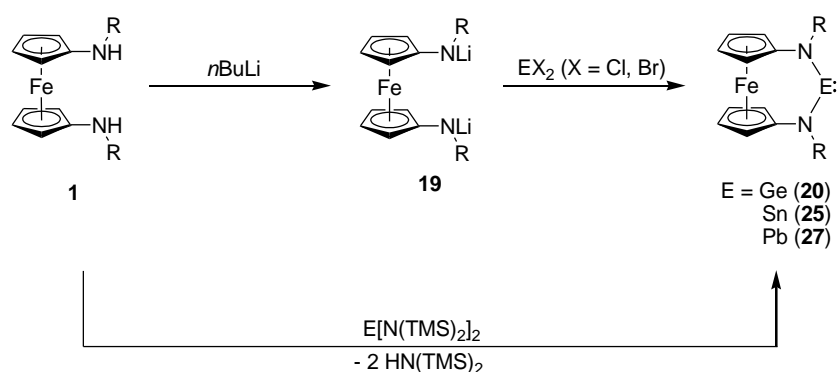
Abbildung 57: ⁷⁷Se-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **6a** mit rotem Selen in C₆D₆.

Der Hauptgrund für die fehlende Reaktivität von **6a** und **6b** gegenüber gängigen Carbenabfangreagenzien unter milden Bedingungen (Schema 52) ist wahrscheinlich der sterische Anspruch der *tert*-Alkylsubstituenten (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**)). Diese können das Carbenzentrum effizient abschirmen. Folglich können relativ große Reaktanten mit dem Carbenzentrum keine oxidative Addition bzw. koordinative Bindungen eingehen. Die Reaktion von **6a** mit rotem Selen findet unter milden Bedingungen statt. Diese Reaktion verläuft im Vergleich zur Reaktion mit S₈ erstaunlich langsam (vgl. Kapitel 3.3.4.2).

3.4 Synthese der Tetrylene

3.4.1 Allgemein

Es gibt zwei etablierte Syntheserouten für die Darstellung N-heterocyclischer Tetrylene, die Transaminierung^[38] und die Salzmetathese^[116]. Bei der Transaminierung wird in unserem Fall **1** mit $E[N(TMS)_2]_2$ ($E = Ge, Sn$ und Pb) zum gewünschten Tetrylen umgesetzt (Schema 54).^[38] Demgegenüber erfolgt bei der Salzmetathese zuerst eine Deprotonierung von **1** (Schema 54). Dieser Syntheseschritt wurde für strukturverwandte Diaminoferrrocene in unserer Arbeitsgruppe entwickelt.^[116] Im Anschluss wird das resultierende Amid mit EX_2 ($E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br$) zum entsprechenden Tetrylen umgesetzt werden (Salzmetathese).



Schema 54: Die Darstellung von fcNHTs durch Transaminierung^[38] oder die Salzmetathese.^[116]

In der Literatur sind beide Routen weit verbreitet, jedoch bietet die Transaminierung einen großen Vorteil gegenüber der Salzmetathese im Hinblick auf die Aufarbeitung. Solvens und entstehendes $HN(TMS)_2$ können leicht unter vermindertem Druck entfernt werden. Bei der Salzmetathese-Route muss zunächst das ausgefallene Lithiumchlorid vom gewünschten Produkt, z.B. mittels Filtration bzw. Extraktion, abgetrennt werden. Abschließend kann die Reaktivität der neu synthetisierten fcNHT gegenüber Standard-Abfangreagenzien (z.B. $Se, S_8, (SePh)_2$) sowie kleinen, reaktionsträgen Molekülen (NH_3, CO) untersucht werden.

3.4.1.1 Synthese der Ferrocen-basierten Diamide **19**

Die jeweiligen Diamine (**1a-1d**) wurden in Hexan gelöst, 20 min bei 0 °C gerührt und dann mit einer Lösung von *n*BuLi in Hexan versetzt (Abbildung 58).^[116] Bei Zugabe von *n*BuLi fielen die Amide **19a** und **19d** direkt als dunkelrote Feststoffe aus. Bei den Reaktionen von **1b** und **1c** verändert sich zwar die Farbe der Lösung, jedoch fiel kein Feststoff aus. Mithilfe von TMEDA konnten diese zwei Amide in Form ihrer TMEDA-Addukte (**19b·TMEDA** und **19c·TMEDA**) als rosafarbene Feststoffe isoliert werden (Tabelle 12). Jegliche Versuche um Einkristalle von **19a-d** zu isolieren, waren erfolglos (Kristallisations- und Diffusionsansätze).

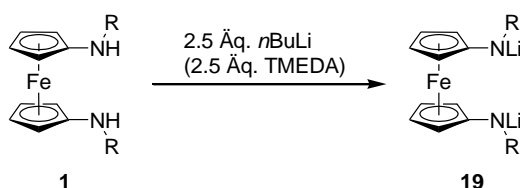


Abbildung 58: Bei der Deprotonierung von **1** mit *n*BuLi konnten **19a** und **19d** als dunkelrote Feststoffe isoliert werden. Durch die Zugabe von TMEDA konnten **19b·TMEDA** und **19c·TMEDA** als rosafarbene Feststoffe erhalten (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH (**c**), Pr* (**d**)).

Tabelle 12: Isolierung der Amide **19**. Nur von **19d** konnten interpretierbare NMR-Spektren erhalten werden (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH (**c**), Pr* (**d**)).

19	TMEDA [Äq.]	NMR	Ausbeute [%]
a	-	Nein	79
b	2.5	Nein	71
c	2.5	Nein	65
d	-	Ja	98

Von **19a-c** (Abwesenheit von TMEDA) konnten keine interpretierbaren NMR-Spektren erhalten werden. Grund hierfür ist das Vorliegen der Amide (**19a-c**) als Oligomere in Lösung, welche mit uneinheitlichen Aggregationsgraden vorkommen können.^[200] Auch durch die Zugabe von TMEDA, das als Deaggregationsadditiv wirkt, konnten keine interpretierbaren Spektren von **19a-c** erhalten werden. Die stöchiometrischen Verhältnisse von TMEDA zu den Diamiden **19b** und **19c** konnten für die Addukte nicht bestimmt werden. Bei weiterer Umsetzung der TMEDA-Addukte (**19b·TMEDA** und **19c·TMEDA**) wurde das Verhältnis 1:1 gewählt.

Trotz der schlechten Löslichkeit von **19d** konnten hier ohne TMEDA-Zusatz aussagekräftige ^1H -NMR- und ^7Li -NMR-Spektren aufgenommen werden (Abbildung 59). Im ^1H -NMR-Spektrum können für die Cyclopentadienyl-Einheiten drei Multipletts ($\delta = 3.55$, 3.77 und 4.04 ppm) beobachtet werden, deren Signalmuster typisch für ein ABCD-Spinsystem ist. Auffällig hierbei ist es, dass zwei C_5H_4 -Signale sich bei $\delta = 4.04$ ppm überlagern (Isochronie). In Lösung weist **19d** keinen höheren Aggregationsgrad auf. Das Erscheinungsbild des ^1H -NMR-Spektrums deutet auf das Vorliegen von **19d** in monomerer Form hin. Im ^7Li -NMR-Spektrum wurde ein Signalsatz bei 2.3 ppm gefunden. Dieser Signalsatz liefert wahrscheinlich ein Indiz dafür, dass **19d** in Lösung als Monomer sowie auch als Dimer (Aggregationsdimer) vorliegen könnte. Diese stehen zueinander im Gleichgewicht. Ein ähnliches ^7Li -NMR-Spektrum wurde in unserer Arbeitsgruppe für das Silyl-Homologe $\text{fc}(\text{LiNSiMe}_2t\text{Bu})_2$ erhalten ($\delta = 2.6$ ppm).^[23] Im Festkörper aggregiert $\text{fc}(\text{LiNSiMe}_2t\text{Bu})_2$ als Dimer und $\text{fc}(\text{LiNMe}_2)_2$ als Tetramer.^[23]

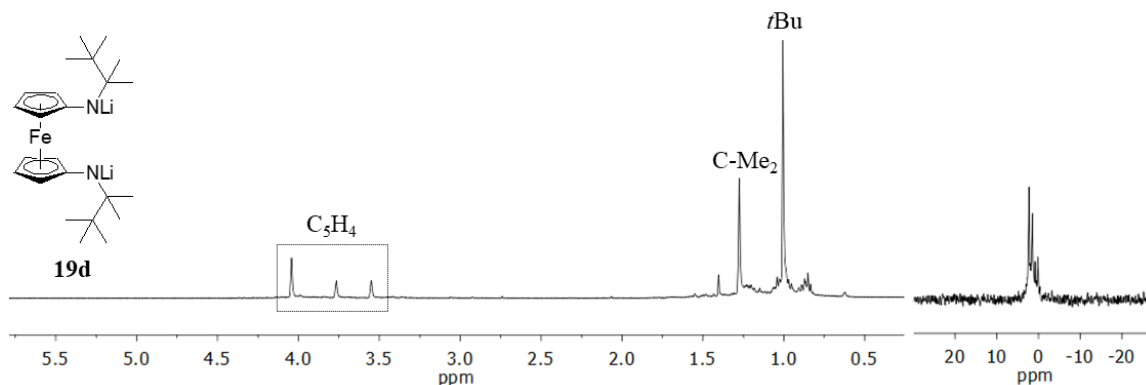


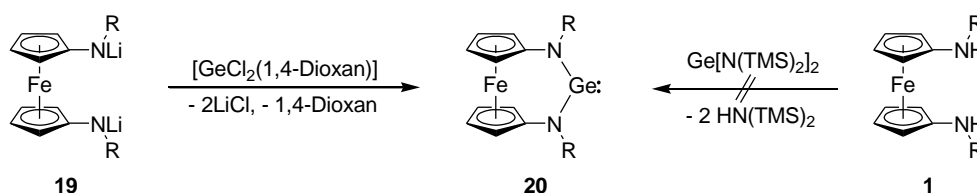
Abbildung 59: ^1H -NMR- und ^7Li -NMR-Spektrum von **19d** in C_6D_6 .

3.4.2 Synthese der Germylene **20** und deren Reaktivität

Für die Darstellung der fcNHGe **20** wurde das entsprechende Diamid **19** mit [GeCl₂(1,4-Dioxan)] umgesetzt (Schema 55).^[116] **20a** konnte als gelber Feststoff und **20b-20d** konnten als gelbe honigartige Substanzen in guten Ausbeuten isoliert werden (> 90%, im Falle von **20b** liegt 18% **1b** vor).^[24,201]

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **20a-d** unterscheiden sich kaum voneinander. Für die Cyclopentadienyl-Einheiten können zwei Multipletts beobachtet werden, deren spiegelsymmetrisches Signalmuster typisch für ein AA'XX'-Spinsystem ist (molekulare Punktgruppe C_{2v}; vgl. Kapitel 3.2.3.1). Im Falle von **20a** wird für diese Protonen ein schlecht aufgelöstes Multiplett bei 3.94 ppm detektiert, das wie ein breites Singulett erscheint. Um die Aufarbeitung von **20** zu umgehen (Salzmetathese), wurde versucht, **20** über die Route der Transaminierung darzustellen (Schema 55).^[38]

Die ¹H-NMR-Spektren zeigten, dass keine Umsetzung von **1** mit Ge[N(TMS)₂]₂ stattfand, und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (RT → 60 °C) und Reaktionszeit (2 h → 24 h) führte ebenfalls zu keiner Reaktion.



Schema 55: Über die Salzmetathese-Route konnten die fcNHGe **20a-d** ausgehend von **19** mit [GeCl₂(1,4-Dioxan)] erfolgreich isoliert werden. Über die Route der Transaminierung mit **1** und Ge[N(TMS)₂]₂ war dies nicht möglich (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH (**c**), Pr* (**d**)).

Einkristalle von **20a** für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Lösung des Produktgemisches in Toluol bei -20 °C gewonnen werden (Abbildung 60).^[24] Die Molekülstruktur von **20a** ist vergleichbar mit denjenigen bereits bekannter Ferrocen-basierter N-heterocyclischer Germylene aus unserer Arbeitsgruppe (fc(NTMS)₂Ge **L14** und fc(NNp)₂Ge **L15**).^[22]

In der folgende Tabelle sind einige wichtige Parameter und Bindungslängen bzw. -winkel aufgelistet (Tabelle 13). Die Cyclopentadienylringe von **20a** haben eine nahezu ekliptische synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N: 4.8°), und die N-Atome haben eine trigonal-planare Bindungsumgebung. Der N-Ge-N Bindungswinkel

von **20a** (107.5°) ist praktisch identisch mit dem Winkel des acyclischen Diaminogermylens $\text{Ge}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (107.1°) von Lappert.^[202] Eine solche Ähnlichkeit konnte auch für den N-C-N Bindungswinkel des Ferrocen-basierten NHCs **6a** (121.6°) und entsprechenden acyclischen Diaminocarbenen (ca. 121°) beobachtet werden (siehe Kapitel 3.3.2).^[180–183]

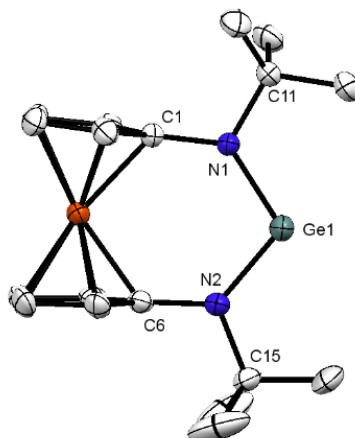


Abbildung 60: Molekülstruktur von **20a** im Kristall (30% Ellipsoide). Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20a**: C1-N1 1.425(5), N1-C11 1.503(5), N1-Ge1 1.861(3), C6-N2 1.428(6), N2-C15 1.506(6), N2-Ge1 1.854(3), C1-N1-Ge1 128.3(3), C1-N1-C11 113.3(3), C11-N1-Ge1 117.6(3), C6-N2-C15 113.7(4), C15-N2-Ge1 118.2(3), C6-N2-Ge1 128.2(3), N1-Ge1-N2 $107.5(2)$.

Tabelle 13: Ausgewählte Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen von **20a** verglichen mit den literaturbekannten fcNHGe (**L14** und **L15**).

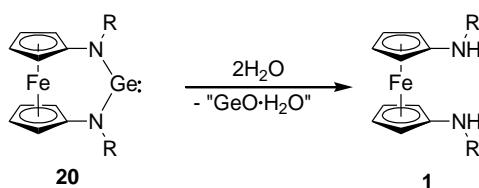
Verbindung	20a	L14	L15
R_1 [%]	5.1	3.0	4.7
N-Ge Bindungslängen [\AA]	1.861(3)	1.845(2)	1.852(5)
	1.854(3)	1.845(2)	1.834(6)
N-Ge-N Bindungswinkel [$^\circ$]	$107.5(2)$	$106.48(13)$	$106.7(2)$
N-Winkelsummen [$^\circ$]	$359.2(3)$	$359.55(15)$	$359.0(4)$
	$359.9(3)$	$359.55(15)$	$358.7(4)$
N- C_{ipso} - C_{ipso} -N [$^\circ$]	4.8	9.5	3.1
Neigungswinkel [$^\circ$]	6.5	8.3	6.5

In den folgenden Unterkapiteln werden die Reaktivitäten von **20a** und **20d** gegenüber diversen kleinen Molekülen (z.B. NH_3) und zusätzlich $(\text{SePh})_2$ untersucht.

3.4.2.1 Aktivierung von kleinen Molekülen

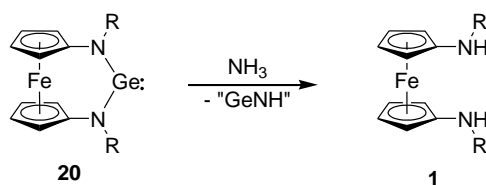
fcNHCs sind in der Lage, kleine, reaktionsträge Moleküle, wie z.B. CO und NH₃, zu aktivieren (siehe Kapitel 2.2.3).^[18,96] Somit ist es interessant zu beobachten, ob die Aktivierung reaktionsträger Moleküle mit den schweren Carbenanaloga **20a** und **20d** ebenfalls erfolgt. **20** wurde in Toluol gelöst und die Lösung bei Flüssigstickstoff-Temperatur eingefroren (vgl. Kapitel 3.3.4.1). Zu dieser gefrorenen Lösung wurde mithilfe einer Glasapparatur eine definierte Menge CO bzw. NH₃ (3 Äq.) einkondensiert und die Apparatur geschlossen. Nach dem Auftauen der Lösung wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei RT gerührt, das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt schließlich NMR-spektroskopisch untersucht.

Zunächst wurde die Reaktivität von **20a** und **20d** gegenüber CO geprüft. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass **20** zum Diamin **1** hydrolysiert wurde (Schema 56). Hierbei entsteht neben **1** vermutlich Germanium(II)-hydroxid „GeO·H₂O“.^[203–205] Grund für die Hydrolyse ist das nicht völlig wasserfreie CO, wie schon bei der Aktivierung von CO mit fcNHC **6** festgestellt wurde (vgl. Kapitel 3.3.4.1). Maßnahmen, um letzte Spuren von Wasser aus dem verwendeten CO zu entfernen, die in Kapitel 3.3.4.1 bereits beschrieben wurden, blieben auch hier ohne Erfolg.



Schema 56: **20** reagiert mit Wasser zu **1** (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

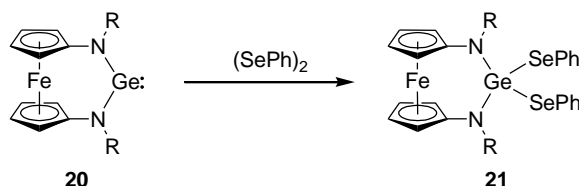
Die Reaktion von NH₃ mit **20a** bzw. **20d** wurde wie vorher bereits beschrieben in Toluol durchgeführt (Schema 57). Nachdem die Reaktionsgemische jeweils eine Stunde lang bei RT gerührt wurden, fiel ein orangefarbener Feststoff aus. Dieser unlösliche Rückstand ist ein Indiz für die Bildung von unlöslichem Germaniumimid „GeNH“, welches schon früher beschrieben wurde, jedoch schlecht definiert ist.^[206,207] Hierbei handelt es sich um eine Ammonolysereaktion. Franklin erhielt einen ähnlichen, unlöslichen orangefarbenen Rückstand beim Lösen von Blei(II)-nitrat in Ammoniak.^[208,209] Bei diesem Rückstand handelt es sich um Bleiimid „PbNH“, das auch schlecht definiert ist.



Schema 57: Ammonolyse von **20** zu **1**. Hierbei fiel das unlösliche Germaniumimid „GeNH“ aus (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

3.4.2.2 Reaktion mit Diphenyldiselenid

Zunächst wurde die Reaktivität von **20a** und **20d** mit Diphenyldiselenid untersucht (Schema 58). Wie schon im Kenntnisstand beschrieben (siehe Kapitel 2.3.3), handelt es sich bei dieser Reaktion um eine oxidative Addition. Die Reaktion lieferte die gewünschten Germanderivate **21a** bzw. **21d** in Ausbeuten von 98% bzw. 86%. Ähnliche Germanderivate konnten bereits zuvor in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden ($\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ und $\text{fc}(\text{NAd})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$).^[201]



Schema 58: fcNHGe **20** reagiert in einer oxidativen Addition mit $(\text{SePh})_2$ zum Germanderivat **21** (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Germanderivate **21a** und **21d** unterscheiden sich kaum voneinander. Nicht überraschend liegen die Cyclopentadienyl-Protonen in einem $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem vor (vgl. Kapitel 3.2.3.1), wie dies auch bei den Germylenen **20** der Fall ist (vgl. Kapitel 3.4.2). Die ^{77}Se -NMR-Verschiebung von **21a** und **21d** ist identisch (Isochronie; $\delta = 271$ ppm) und vergleichbar mit anderen literaturbekannten Germanverbindungen vom Typ $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$.^[210,211]

Für Verbindung **21a** konnten Einkristalle durch Verdunsten einer konzentrierten Lösung des Rohproduktes in Hexan bei RT gewonnen werden (Abbildung 61). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 6.6\%$ ($wR_2 = 9.9\%$). Die Bindungslängen und -winkel zeigen große Ähnlichkeiten mit denjenigen der Molekülstrukturen von $\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ **L16** und $\text{fc}(\text{NMes})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ **L17** (Tabelle 14).^[201]

Auffälligerweise ist jedoch der Se-Ge-Se Bindungswinkel bei **21a** (95.6°) deutlich kleiner als bei **L16** (104.6°). Der Se-Ge-Se-Bindungswinkel von 95.6° (**21a**) ist auch im Vergleich mit anderen literaturbekannten Verbindungen ungewöhnlich klein (Se-Ge-Se Bindungswinkel ca. 110°).^[211–213] Wird die Molekülstruktur **21a** genauer betrachtet, so fallen kurze CH \cdots Se Abstände auf (Abbildung 61). Je eine Methylgruppe pro *t*Bu-Gruppe interagiert mit je einen Selen-Atom (CH \cdots Se 2.79 Å; C-H \cdots Se 145°). Diese intramolekularen CH \cdots Se-Kontakte sind kompatibel mit Wasserstoffbrückenbindungen.^[214] Solche CH \cdots Se-Bindungen sind äußerst selten und haben eine hohe Bedeutung in der Biochemie.^[214,215] Das erste Beispiel für derartige Kontakte wurde im Jahr 1994 von Tomoda *et al.* beschrieben (CH \cdots Se 2.92 Å; C-H \cdots Se 102°).^[216] Nach aktuellen Kenntnisstand wurde die bisher kürzesten bekannte C-H \cdots Se-Bindungen von Singh *et al.* beschrieben (CH \cdots Se 2.70 und 2.71 Å; C-H \cdots Se 112 und 111°);^[215] sie ist kürzer als die in **21a**.

Im Fall von $\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ **L16** welches das Silyl-Homologe von **21a** ist, fehlen solche Interaktionen.^[201] Der Grund hierfür ist, dass ein Si-Atom größer als ein C-Atom ist.^[217] Die Si-C Bindung in der TMS-Gruppe ist länger als die C-C Bindung in der *t*Bu-Gruppe. Demnach ist der sterische Einfluss der *t*Bu-Gruppe größer als die der TMS-Gruppe.^[217]

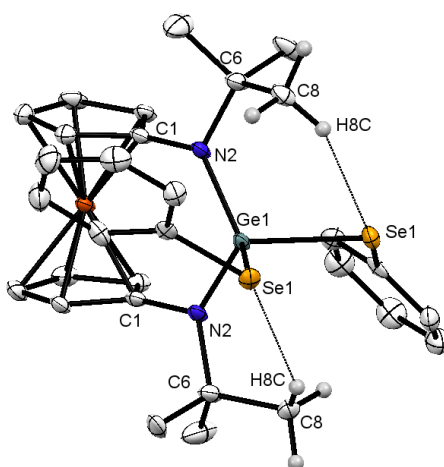


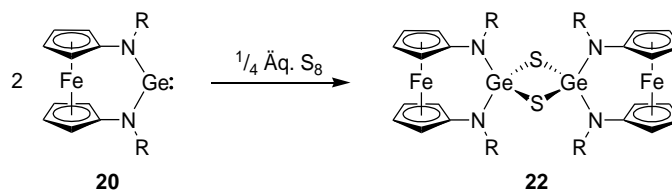
Abbildung 61: Molekülstruktur von **21a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, außer bei zwei Methylgruppen. Intramolekulare CH \cdots Se-Wechselwirkungen, die vereinbar mit Wasserstoffbrückenbindungen sind, sind mit gestrichelter Linie gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] von **21a**: C1-N2 1.425(9), N2-C6 1.508(9), N2-Ge1 1.843(6), Ge1-Se1 2.3985(9), C1-N2-C6 $112.7(6)$, C1-N2-Ge1 $122.4(5)$, C6-N2-Ge1 $123.5(5)$, N2-Ge1-Se1 $110.7(2)$, N2-Ge1-Se1 $111.7(2)$, Se1-Ge1-Se1 $95.57(5)$, N2-Ge1-N2 $114.9(4)$.

Tabelle 14: Ausgewählte Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen von **25a** verglichen mit den literaturbekannten Verbindungen $\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ **L16** und $\text{fc}(\text{NMes})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ **L17**.

Verbindung	21a	L16	L17
Se-Ge Bindungslänge [Å]	2.3985(9)	2.3809(1)	2.3534(9)
N-Ge Bindungslänge [Å]	1.843(6)	1.831(2)	1.866(5)
N-Ge-N Bindungswinkel [°]	114.9(4)	115.34(11)	106.24(14)
Se-Ge-Se Bindungswinkel [°]	95.57(5)	104.562(16)	112.22(4)
N-C _{ipso} -C _{ipso} -N [°]	1.6	3.9	0.6
Neigungswinkel [°]	5.8	6.4	6.5

3.4.2.3 Reaktion mit Schwefel

Bei der Reaktion von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ge}$ mit elementarem Schwefel handelt es ebenfalls um eine oxidative Addition.^[218–220] Bei der Reaktion entsteht ein Dithiadigermetan (siehe Kapitel 3.3.3). Ein solches Germanthion-Dimer $[(\text{R}_2\text{N})\text{Ge}(\mu\text{-S})]_2$ besitzt eine charakteristische rautenförmige Ge_2S_2 -Einheit. **20d** reagiert mit elementarem Schwefel zum erwarteten Produkt **22d** (Schema 59). Ein Indiz für die Darstellung von **22a** konnte *bis dato* lediglich das ^1H -NMR-Spektrum liefern. **22a** konnte nicht rein isoliert werden. **22d** wurde hingegen erfolgreich in Reinsubstanz isoliert und umfassend charakterisiert.

**Schema 59:** **20** reagiert in einer oxidativen Addition mit S_8 zum Germanthion-Dimer **22** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), Pr^* (**d**)).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **22d** (Abbildung 62) zeigt für die Cyclopentadienyl-Einheit vier Multipletts ($\delta = 3.79, 4.08, 4.21$ und 4.70 ppm). Das Signalmuster der Cyclopentadienyl-Protonen weist auf eine geringere Symmetrie hin. Dieses Signalmuster ist typisch für ein ABCD-Spinsystem. Die entsprechenden vier Kohlenstoffsignale (Cyclopentadienyl-CH) können im ^{13}C -NMR-Spektrum klar voneinander separiert werden. Die $t\text{Bu}$ -Gruppe der CMe_2tBu -Einheit ergibt ein Signal bei 1.19 ppm. Jedoch zeigen die beiden weiteren Methylgruppen der CMe_2tBu -Einheit ein diastereotropes Verhalten. Sowohl im ^1H -NMR- ($\delta = 1.67$ und 1.92 ppm) als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 29.4$ und 29.6 ppm) verursachen sie zwei unterschiedliche Signale.

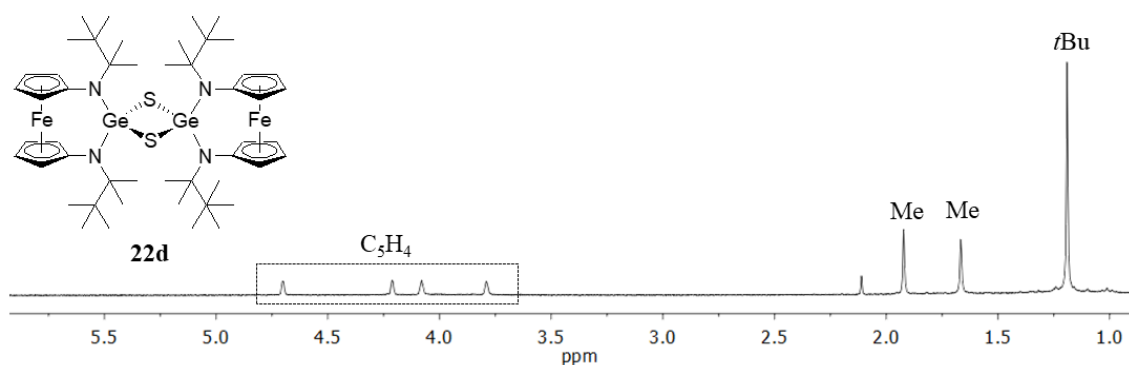


Abbildung 62: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **22d** in C_6D_6 .

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **22d** konnten durch Verdunsten einer konzentrierten Lösung des Rohprodukts in Benzol bei RT gewonnen werden (Abbildung 63). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 8.5\%$ ($wR_2 = 23.0\%$). Die Cyclopentadienylringe von **22d** haben eine ekliptisch- synperiplanare Konformation (Torsionswinkel $\text{N-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-N}$ 0.9°) und einen Neigungswinkel von 9.1° . In der Molekülstruktur können kurze $\text{CH}\cdots\text{S}$ -Abstände beobachtet werden, die vereinbar mit schwachen Wasserstoffbrückenbindungen sind.^[214]

Bei dieser Wechselwirkung handelt es zum einen um den Kontakt eines S-Atoms mit einer Methylgruppe des N-Substituenten ($\text{CH}\cdots\text{S}$ 2.61 \AA , $\text{C-H}\cdots\text{S}$ 149°). Zum anderen gibt es einen Kontakt des S-Atoms und einer Cyclopentadienyl-CH Einheit ($\text{CH}\cdots\text{S}$ 2.61 \AA , $\text{C-H}\cdots\text{S}$ 122°). Ähnliche intramolekulare Interaktionen und Bindungslängen bzw. -winkel wurden auch bei $[\text{fc}(\text{NAd})_2\text{Ge}(\mu\text{-S})]_2$ festgestellt.^[201]

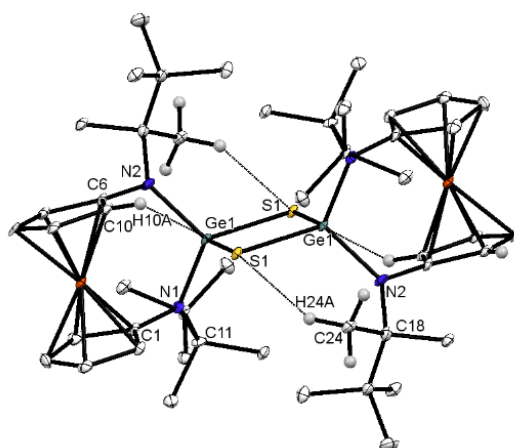
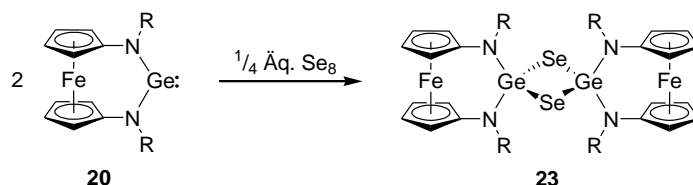


Abbildung 63: Molekülstruktur von **22d** im Kristall (30% Ellipsoide). Das Lösemittelmolekül Benzol und Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt (Ausnahme: Die intramolekularen

CH...S-Kontakte, die vereinbar mit Wasserstoffbrückenbindungen sind, sind mit gestrichelter Linie gekennzeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **22d**: C1-N1 1.407(9), N1-C11 1.529(9), N1-Ge1 1.863(6), C6-N2 1.436(9), N2-C18 1.518(8), N2-Ge1 1.869(6), Ge1-S1 2.2194(19), Ge1-S1 2.2803(18), C1-N1-Ge1 110.5(4), C1-N1-C11 118.8(5), C11-N1-Ge1 130.5(4), C6-N2-Ge1 110.9(4), C6-N2-C18 119.3(6), C18-N2-Ge1 129.7(5), N1-Ge1-N2 108.9(3), Ge1-S1-Ge1 88.79(6), S1-Ge1-S1 91.21(7).

3.4.2.4 Reaktion mit Selen

Die Reaktion von Diaminogermylenen $(R_2N)_2Ge$ mit elementarem Selen führt zu Diselenadigermetanen. Die Reaktion verläuft analog der oxidativen Addition von Schwefel an $(R_2N)_2Ge$ (vgl. Kapitel 3.4.2.3). Die Germylene **20a** und **20d** wurden mit rotem Selen in Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 60). Im Fall von **20a** konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Eine plausible Erklärung konnte *bis dato* nicht gefunden werden (vgl. Kapitel 3.4.2.3). Die Reaktion von **20d** mit rotem Selen lieferte das erwartete Produkt **23d** in einer Ausbeute von 92%, welches vollständig charakterisiert werden konnte.



Schema 60: $fcNHGe$ **20d** reagiert in einer oxidativen Addition mit Se_8 zum erwarteten Dimer **23d**. Die Reaktion von **20a** mit Se_8 liefert kein Produkt ($R = tBu$ (**a**), Pr^* (**d**)).

Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung von **23d** lieferte ein ähnliches Bild wie bei **22d** (vgl. Kapitel 3.4.2.3). Im ^{77}Se -NMR-Spektrum kann ein Signal bei $\delta = 764$ ppm beobachtet werden, welches eine ungewöhnliche Tieffeldverschiebung aufweist. Die analoge Verbindung $[fc(NAd)_2Ge(\mu-Se)]_2$ zeigt eine chemische Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum von $\delta = 371$ ppm.^[201]

Durch die Variation der *N*-Substituenten beider Verbindungen ändert sich die Lage der ^{77}Se -NMR-Signale also enorm. Ein derartiges Ergebnis wurde bereits von Leung sowie Meller *et al.* beobachtet (^{77}Se -NMR-Signal: $[(Me_3Si)(2\text{-pyridiyl})RC]_2GeSe$ für $R = SiMe_3$ bei $\delta = -97$ ppm; für $R = Ph$ bei 1097 ppm).^[220,221] Der große Unterschied der ^{77}Se -NMR-Signale von **23d** und $[fc(NAd)_2Ge(\mu-Se)]_2$ **L18** spiegelt sich auch in den Ergebnissen der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der beiden Verbindungen wider.^[201] Im Fall von **23d** kann ein ABCD-Spinsystem der Cyclopentadienyl-Protonen im 1H - und

^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. **L18** weist hingegen ein AA'XX'-Spinsystem der Cyclopentadienyl-Protonen auf.^[201]

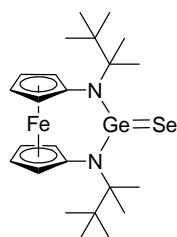
Tabelle 15: ^{77}Se -NMR-Daten von literaturbekannten Verbindungen des Typs $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ge}(\text{Se})]_n$ ($n = 1, 2$).

	^{77}Se -NMR [ppm]	Ge(IV)-KZ	
23d	764	4	Dimer
L18 ^[201]	371	4	Dimer
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\mu\text{-Se})_2\}$ ^[222]	-476	4	Dimer
Tbt(Tipp)GeSe ^[223]	941	3	Monomer
Tbt[(Me ₃ Si) ₂ CH]GeSe ^[223]	872	3	Monomer

Tbt = C₆H₂-2,4,5-[CH(SiMe₃)₂]₃, Tipp = C₆H₂-2,4,6-*i*Pr₃

In der Literatur können nur sehr sporadisch ^{77}Se -NMR-Daten für Diselenadigermetane vom Typ $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ge}(\mu\text{-Se})_2]$ gefunden werden (Tabelle 15). Das ^{77}Se -NMR-Signal von **23d** weicht in seiner Lage stark von dem des literaturbekannten Diselenadigermetans $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\mu\text{-Se})_2\}$ ab.^[222]

Die wenigen Verbindungen, die eine ähnliche chemische Verschiebung im Tieffeld aufweisen wie **23d**, sind monomere Germanseleone (Tabelle 15), deren Koordinationszahl (KZ) drei beträgt. Aus diesem Grund könnte **23d** in Lösung dissoziiert, also als Monomer **23d'**, vorliegen (Abbildung 64). Mithilfe einer kryoskopischen Untersuchung kann überprüft werden, ob **23d** in Lösung zum Monomer **23d'** dissoziiert. Das Ergebnis der Kryoskopie wird im folgenden Kapitel 3.4.2.5 diskutiert.



23d'

Abbildung 64: Aufgrund des tieffeldverschobenen ^{77}Se -NMR-Signals liegt der Vermutung nahe, dass **23d** in Lösung dissoziiert, sodass das monomere Germanseleon **23d'** vorliegt.

Von Verbindung **23d** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse durch Verdunsten einer Benzollösung gewonnen werden (Abbildung 65). Im Festkörper liegt **23d** als Diselenadigermetan vor. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 6.3\%$ ($wR_2 = 17.5\%$). Die Cyclopentadienylnringe von **23d** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel $N-C_{\text{ipso}}-C_{\text{ipso}}-N$ 5.1°) und einen Neigungswinkel von 9.5° . Wie bei **22d** (siehe Kapitel 3.4.2.3), können auch hier in der Molekülstruktur **23d** kurze $CH\cdots$ Chalogen Kontakte beobachtet werden, die Wasserstoffbrückenbindungen vereinbar sind ($CH_3\cdots Se$ 2.79 \AA , $C-H\cdots Se$ 130° und $C_5H_4\cdots Se$ 2.68 \AA , $C-H\cdots Se$ 127°).^[214] Der zuletzt genannte $CH\cdots Se$ -Kontakt (2.68 \AA) gilt *bis dato* als kürzeste bekannte $CH\cdots Se$ -Kontakt (vgl. Kapitel 3.4.2.2).^[215] Ähnliche intramolekulare Interaktionen und Bindungslängen bzw. -winkel wurden auch bei $[fc(NAd)_2Ge(\mu-Se)]_2$ festgestellt.^[201]

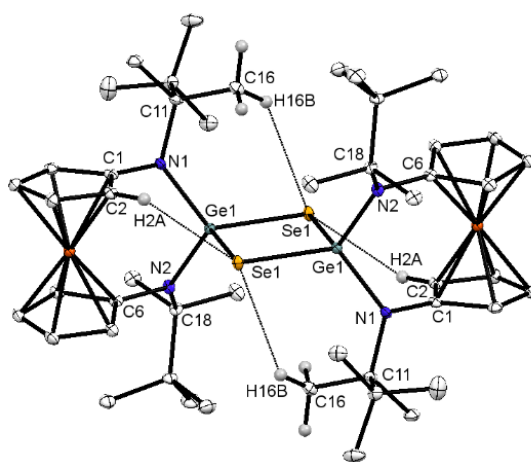


Abbildung 65: Molekülstruktur von **23d** im Kristall (30% Ellipsoide). Das Lösemittelmolekül Benzol und Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. (Ausnahme: Die intramolekularen $CH\cdots Se$ -Kontakte, die vereinbar mit Wasserstoffbrückenbindungen sind, sind mit gestrichelter Linie gekennzeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **23d**: C1-N1 1.418(5), C11-N1 1.527(5), N1-Ge1 1.873(4), C6-N2 1.424(5), N2-C18 1.510(5), N2-Ge1 1.875(4), Ge1-Se1 2.3764(6), Ge1-Se1 2.4312(6), C1-N1-C11 115.2(3), C1-N1-Ge1 112.7(3), C11-N1-Ge1 127.8(3), C6-N2-C18 117.2(3), C6-N2-Ge1 111.4(3), C18-N2-Ge1 129.7(3), Ge1-Se1-Ge1 88.68(2), Se1-Ge1-Se1 91.32(2).

3.4.2.5 Kryoskopie

Die kryoskopische Molmassenbestimmung wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Uhl an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) durchgeführt.

Die Kryoskopieapparatur besteht aus mehreren kleinen Glasapparaturen (Abbildung 66). Unter Schlenkbedingung wurde in einem derartigen Schlenkkolben das Lösemittel (Benzol *abs.*) mit und ohne Probe **23d** vorgelegt, welcher in einem leeren Behälter plaziert wurde, sodass ein Luftzwischenraum entsteht. Mithilfe eines Kältebades wurde die Lösung gekühlt und gerührt.

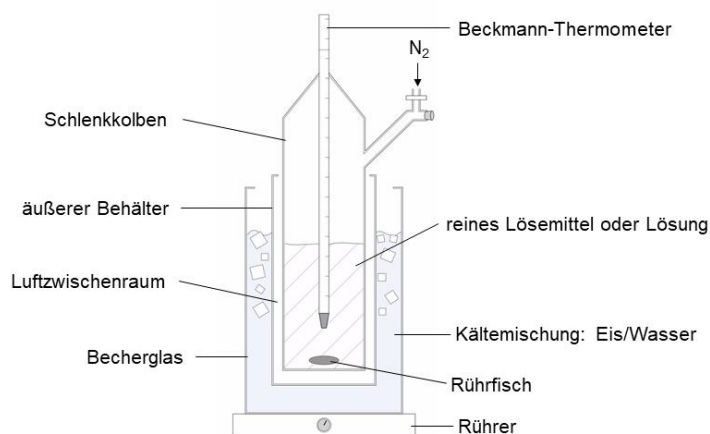
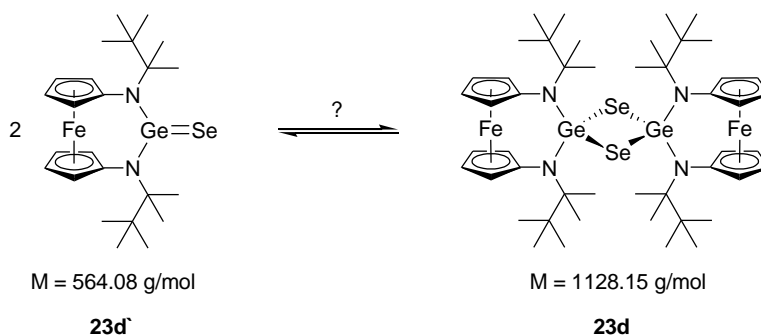


Abbildung 66: Aufbau der Kryoskopieapparatur (links); schematische Darstellung der Apparatur (rechts).

23d besitzt es eine molare Masse von 1128.15 g/mol (Schema 61). Das Monomer **23d'** weist eine molare Masse von 564.08 g/mol auf. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der kryoskopischen Messung zusammengefasst (Tabelle 16). Aus der Differenz der jeweiligen Mittelwerte \bar{T} kann die Gefrierpunktniedrigung $\Delta T_{\text{Gef.}}$ berechnet werden.



Schema 61: Mögliches Gleichgewicht zwischen **23d'** (Monomer) und **23d** (Dimer) in Lösung.

Tabelle 16: Ergebnisse der kryoskopischen Messung. T_{Benzol} = Gefrierpunkt von Benzol; T_{Probe} = Gefrierpunkt der Probe in Benzol; \bar{T} = Bildung des Mittelwerts.

Messung	1	2	3	4	5	\bar{T}
T_{Benzol} [K]	3.80	3.80	3.80	-	-	3.80
T_{Probe} [K]	3.73	3.72	3.72	3.72	3.73	3.724

Im Versuch wurden 400 mg der Probe **23d** in 25 mL Benzol *abs.* (V_L) gelöst, und mit Gleichung (1) kann die gesuchte molare Masse M berechnet werden ($k_{\text{kr}} = 5.12 \text{ K}/(\text{kg}\cdot\text{mol})$ und $\rho_L = 0.874 \text{ g}/\text{cm}^3$).^[224] Aus dem Ergebnis geht hervor, dass die molare Masse der Substanz 1233 g/mol beträgt. Dieser Wert weicht ca. 9% von der berechneten molaren Masse des Diselenadigermetan **23d** ($M = 1128.15 \text{ g/mol}$) ab, und der berechnete Wert liegt somit im üblichen Fehlerbereich ($\pm 10\%$). Folglich kann eine signifikante Dissoziation von **23d** in das monomere Germaneselenon **23d'** in Benzol bei $\approx 4 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 61) ausgeschlossen werden.

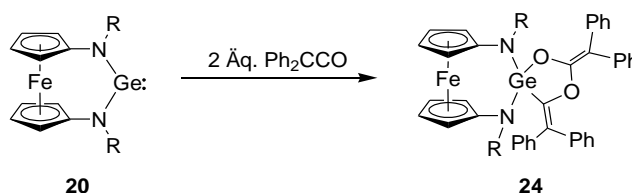
$$M = k_{\text{kr}} \cdot \frac{m}{\Delta T_{\text{Gefr.}} \cdot V_L \cdot \rho_L} \quad (1)$$

$$M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 5.12 \left[\text{K} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{400 \text{ mg}}{0.076 \text{ K} \cdot 25 \text{ mL} \cdot 0.874 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]} \quad \text{Werte in (1)}$$

$$M = 1233.29 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

3.4.2.6 Reaktion mit Diphenylketen

Im Folgenden wird die Reaktivität von **20** gegenüber Diphenylketen beschrieben (Schema 62). Wegen des sterischen Anspruchs der *N*-Substituenten wurde keine Reaktion von Ph₂CCO mit **20d** beobachtet. Jedoch reagiert **20a** mit Ph₂CCO interessanterweise zur Verbindung **24a**, die in einer Ausbeute von 55% isoliert werden konnte.



Schema 62: **20a** reagiert mit Diphenylketen in einer [2+2+1]-Cycloaddition zu **24a**. **20d** weist keine Reaktivität gegenüber Diphenylketen auf (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

Im ¹H-NMR-Spektrum werden für die Cyclopentadienyl-Protonen vier Multipletts bei $\delta = 3.33, 3.77, 3.84$ und 3.90 ppm beobachtet (ABCD-Spinsystem). Im ¹³C-NMR-Spektrum liegen die Signale der zwei Kohlenstoff-Atome im fünfgliedrigen Ring im Tieffeld-Bereich (für GeCO bei 149 ppm und für OCO bei 153 ppm).

Bei der Addition von Diphenylketen am Germylen **20a** handelt es sich um eine [2+2+1]-Cycloaddition. Bei dem entstandenen fünfgliedrigen Ring handelt es sich um eine 1,3-Dioxolan-homologe Einheit. Eine analoge [2+2+1]-Cycloaddition wurde bereits von der Arbeitsgruppe Bielawski beschrieben.^[89] Jedoch fand hier die Addition von Diphenylketen an einem Diamidocarbon statt. Eine Addition von einem Keten an ein Germylen ist bisher nicht bekannt. Bekannt hingegen ist das bei **24a** vorliegende Dioxolan-homologe Strukturmotiv, nämlich durch eine Arbeit von Mochida, in der Acetophenon mit einem Germylen umgesetzt wurde.^[225]

Mithilfe des Ergebnisses der Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die vermutete Molekülstruktur von **24a** bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten hier durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Benzol gewonnen werden (Abbildung 67). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 5.5\%$ ($wR_2 = 16.4\%$). Die Cyclopentadienylringe von **24a** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N 14.6°) und einen Neigungswinkel von 6.8° .

Die literaturbekannte Molekülstruktur der 1,3-Dioxolan-homologen Einheit zeigt ähnliche Bindungslängen und -winkel wie die von **24a**.^[225]

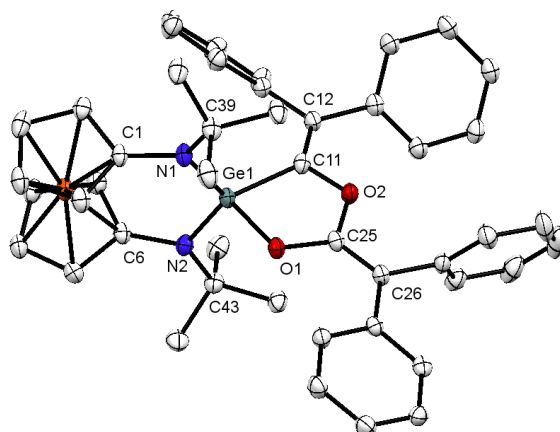
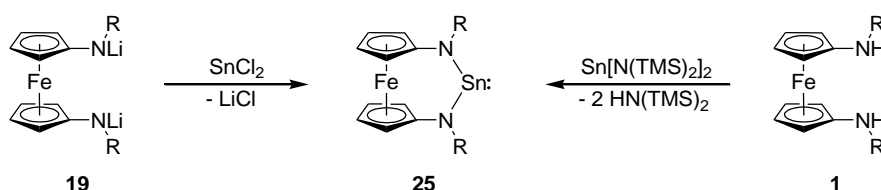


Abbildung 67: Molekülstruktur von **24a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **24a**: C1-N1 1.428(6), N1-C39 1.517(6), N1-Ge1 1.803(3), C6-N2 1.431(6), Ge1-N2 1.815(3), N2-C43 1.506(5), Ge1-C11 1.947(5), Ge1-O1 1.851(3), O1-C25 1.349(6), C25-O2 1.382(5), C11-C12 1.342(5), C25-C26 1.336(6), C1-N1-C39 114.1(3), C39-N1-Ge1 122.7(3), C1-N1-Ge1 121.7(3), C6-N2-C43 113.3(3), C43-N2-Ge1 122.8(3), Ge1-N2-C6 120.6(3), N2-Ge1-N1 116.5(2), O1-Ge1-C11 85.8(2), Ge1-C11-O2 108.2(3), C11-O2-C25 117.0(3), O2-C25-O1 115.0(3), C25-O1-Ge1 113.5(3), O1-C25-C26 126.8(4), C26-C25-O2 118.1(4), C12-C11-O2 119.7(4), C12-C11-Ge1 132.1(3).

3.4.3 Synthese der Stannylene **25** und deren Reaktivität

Für die Synthese der Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Stannylene **25** wurde zunächst das Diamid **19** mit Zinn(II)-chlorid umgesetzt (Schema 63).^[116] Über die Salzmetathese-Route konnten die Stannylene **25a**, **25b** und **25d** erhalten werden.^[24] Die Synthese von **25c** erfolgte durch Transaminierung.^[38,102] Die Salzmetathese-Methode lieferte für **25c** deutlich schlechtere Resultate. Die Stannylene **25b-d** konnten als orangefarbene honigartige Substanzen (im Falle von **25b** lag 10% **1b** als Verunreinigung vor) und **25a** als orangefarbener Feststoff isoliert werden.^[24]

Die vier neu synthetisierten Stannylene **25** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ihre ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden sich im Cyclopentadienyl-Bereich kaum voneinander. Wie erwartet ergaben die Cyclopentadienyl-Protonen ein AA'XX'-Spinsystem, was zu einem spiegelsymmetrischen Signalmuster im ¹H-NMR-Spektrum führt (vgl. Kapitel 3.2.3.1 und 3.4.2). Im Falle von **25a** wird für diese Protonen ein schlecht aufgelöstes Multiplett bei 3.94 ppm detektiert, das wie ein breites Singulett erscheint. Diese schlechte Auflösung wurde bereits beim Germylen **20a** festgestellt. Interessantere Erkenntnisse liefern die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der jeweilige Stannylene **25a-d** (Tabelle 17).



Schema 63: Über die Salzmetathese-Route konnten die fcNHSn **25a**, **b** und **d** ausgehend von **19** mit SnCl₂ erhalten werden. **25c** konnte über die Route der Transaminierung von **1** mit Sn[N(TMS)₂]₂ dargestellt werden (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPh (**c**), Pr* (**d**)).

Tabelle 17: Chemische Verschiebung der ¹¹⁹Sn-Signale in C₆D₆ von **25a-d**.

25	a	b	c	d
¹¹⁹ Sn-NMR [ppm]	542	489	285	115

Die chemischen Verschiebungen der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale von **25a** und **25b** liegen im üblichen Bereich literaturbekannter Diaminostannylene (≈ 350 - 700 ppm).^[22,138,226,227] Für Stannylene **25d** wurde ein ¹¹⁹Sn-NMR Signal bei ungewöhnlich hohem Feld detektiert (δ = 115 ppm). Allgemein beeinflusst die Art der Substituenten die chemischen

Verschiebungen der ^{119}Sn -NMR-Signale. Sowohl elektronegative als auch sperrige Substituenten verschieben die ^{119}Sn -NMR Signale zu hohem Feld (vgl. Kapitel 2.4.1.1).^[226] Lewis-Basen können Elektronendichte in das leere p-Orbital des Sn-Atoms donieren, dessen Koordinationszahl sich durch diese Wechselwirkung erhöht. Folglich verschiebt sich das ^{119}Sn -NMR-Signal zu hohem Feld.^[138] Der Grund für das hochfeldverschobene ^{119}Sn -Signal von **25d** beruht sehr wahrscheinlich auf einer intramolekularen Lewis-Säure/Lewis-Base Wechselwirkung, welche in der Molekülstruktur von **25d** im Festkörper ersichtlich wird (Abbildung 68, gekennzeichnet mit gestrichelter Linie).

Einkristalle von **25d** für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Lösung des Produktes in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität ($R_1 = 14.8\%$) kann an dieser Stelle die Strukturverfeinerung nicht angewandt werden. Die Konnektivität der Atome kann die Analyse allerdings liefern. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle von **25d** in der asymmetrischen Einheit. Der Abstand der Schweratome Fe und Sn kann mit vernünftiger Präzision bestimmt und diskutiert werden. Beide Moleküle weisen jeweils einen kurzen $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstand auf ($3.045(6)\text{ \AA}$ und $3.162(6)\text{ \AA}$), welcher auf eine intramolekulare $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung hindeutet (mit gestrichelter Linie in Abbildung 68 gekennzeichnet). Ähnliche koordinative Bindungen wurden in einem Übersichtsartikel von Ringenberg ausführlich beschrieben.^[228] Die von Tamm durchgeführte quantenchemische Berechnungen ergaben, dass eine Faltung im formalen sechsgliedrigen Heterocyclus energetisch günstiger ist als die planare Form.^[229] Infolgedessen kommt es zu $\text{Fe}\cdots\text{Metall}$ -Interaktionen (Metall = Pd, Pt, Ni) in Tamms Ferrocen-Metall-Derivaten. Diese Faltung kann in der Molekülstruktur von **25d** auch beobachtet werden (Abbildung 68).

Eine intramolekulare $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung konnte erstmalig durch die Arbeitsgruppe von Heinze *et al.* beschrieben werden ($\text{Sn}[\text{fcNTMS}]_2$).^[230] Die entsprechenden $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstände liegen dort bei 3.54 und 3.67 \AA . Diese $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstände sind größer als die in **25d**. Ein weiterer möglicher Beitrag für den kurzen $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstand ist der sterisch anspruchsvolle *N*-Substituent in **25d**.

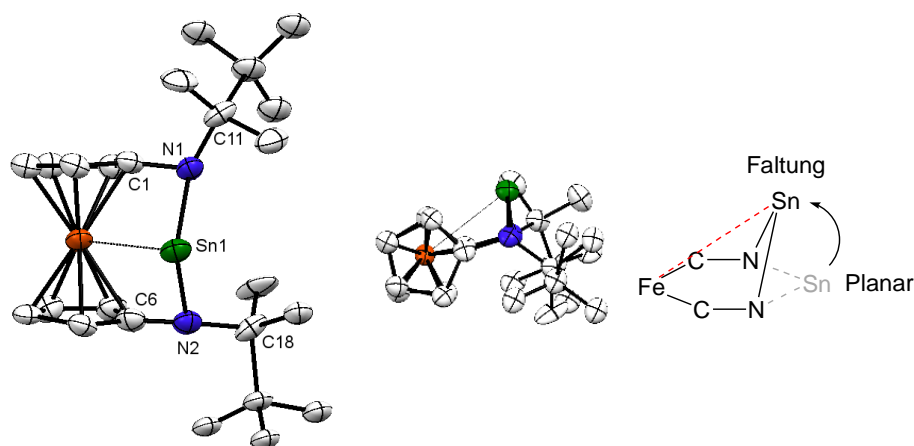


Abbildung 68: Molekülstruktur von **25d** im Kristall (30% Ellipsoide). Es ist nur eines der beiden Moleküle dargestellt, die in der asymmetrischen Einheit kristallisiert sind. Beim gemessenen Einkristall handelt es sich um einen Kristallzwilling, was den R-Wert in ungünstiger Weise beeinflusst. Die Präparation des Einkristalls musste in der Kälte durchgeführt werden ($\approx -10\text{ °C}$), da sich das Produkt bei RT wieder im Öl löste (Phasenwechsel). Die $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung ist mit gestrichelter Linie gekennzeichnet. Seitenansicht (links) und Draufsicht (Mitte). Schematische Darstellung des formal vorliegenden sechsgliedrigen Heterocyclus von **25d** (rechts). Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Atome des sechsgliedrigen Heterocyclus dargestellt.

Einkristalle der Verbindung **25a** wurden aus einer konzentrierten Lösung des Produktes in Toluol bei -40 °C gewonnen (Abbildung 69). Der $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstand in **25a** beträgt 3.93 Å , ist also ca. 0.8 bis 0.9 Å länger als bei Verbindung **25d**. Es findet hier keine $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung statt, und das ^{119}Sn -NMR-Signal liegt im für Diaminostannylene üblichen Bereich ($\delta = 542\text{ ppm}$) (Tabelle 17). Die Molekülstruktur von **25a** ist vergleichbar mit derjenigen des literaturbekannten Ferrocen-basierten N-heterocyclischen Stannylen $\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$ **L19** aus unserer Arbeitsgruppe (Tabelle 18).^[22] Der N-Sn-N-Bindungswinkel und die Sn-N-Bindungslängen von **25a** sind denen des von Lappert publizierten acyclischen Diaminostannylen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ sehr ähnlich ($\angle_{\text{NSN}} = 105^\circ$; $\text{Sn-N} = 2.096(1)$ und $2.088(6)\text{ Å}$).^[103]

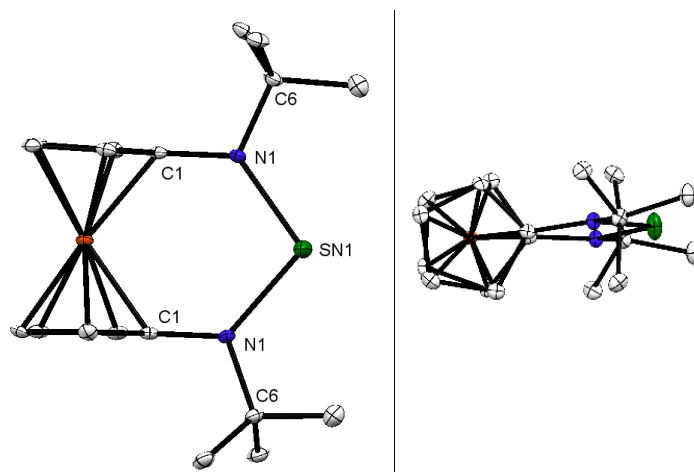


Abbildung 69: Molekülstruktur von **25a** im Kristall (30% Ellipsoide). Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **25a**: C1-N1 1.423(7), N1-C6 1.510(7), N1-SN1 2.066(4), C1-N1-SN1 127.1(3), C1-N1-C6 112.3(4), C6-N1-SN1 119.6(4), N1-SN1-N1 103.8(2).

Tabelle 18: Ausgewählte Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse von **25a** verglichen mit der des literaturbekannten fcNHSn **L19**.

Verbindung	25a	L19
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Z	4	4
R_1 [%]	4.79	6.87
Sn-N Bindungslängen [Å]	2.066(4)	2.059(6)
N-Sn-N Bindungswinkel [°]	103.8(2)	103.1(2)
N-Winkelsummen [°]	359.0(4)	359.3(5)
N-C _{ipso} -C _{ipso} -N [°]	10.8	10.4
Neigungswinkel [°]	3.0	5.1

Ähnlich wie bei **25d** zeigt auch **25c** eine ungewöhnliche, jedoch nicht ganz so ausgeprägte Hochfeldverschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\delta = 285$ ppm). Es konnten *bis dato* keine Einkristalle der Verbindung **25c** gewonnen werden. Jedoch kann vermutet werden, dass der Fe \cdots Sn-Abstand in **25c** deutlich unter dem für **25a** gefundenen Wert von 3.93 Å liegt, jedoch oberhalb des für **25d** bestimmten Werts von ca. 3.1 Å. Aus Tabelle 17 wird ersichtlich, dass ein zunehmender sterischer Anspruch der N-Substituenten zu einer Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale führt.

3.4.3.1 Sn- und Fe-Mößbauer-Spektroskopie

Im Jahre 1958 entdeckte Rudolf L. Mößbauer während seiner Dissertation die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Für diese bedeutsame Entdeckung erhielt er drei Jahre später im Alter von 32 Jahren den Nobelpreis für Physik.^[231–233] In dieser Spektroskopie hat dieser sogenannte Mößbauer-Effekt rasch eine große Bedeutung eingenommen, da Bindungsverhältnisse, Molekülsymmetrie, magnetische Erscheinungen und dynamischen Vorgänge untersucht werden können.^[234] Es gibt zahlreiche Elemente, die den Mößbauer-Effekt zeigen, jedoch eignen sich nur wenige für breite praktische Anwendungen (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb und ^{151}Eu). Neben NMR- und ESR-Spektroskopie ist die Mößbauer-Spektroskopie als Resonanzmethode ein fester Bestandteil in der Analytik.

Ein im kurzlebigen angeregten Zustand der Energie E_a befindlicher Atomkern A1 geht in den Grundzustand über, der die Energie E_g besitzt (Abbildung 70). Dabei wird die Energie E_0 ($E_0 = E_a - E_g$) in Form eines γ -Quants freigesetzt. Sobald dieses γ -Quant auf einen gleichartigen Atomkern A2 trifft, der sich im Grundzustand befindet, absorbiert dieser diese Energie und wird vom Grundzustand E'_g in den angeregten Zustand E'_a angehoben. Diese Resonanzerscheinung tritt nur ein, wenn die Energie des transmittierten γ -Quants ($E_0 = E_a - E_g$) exakt mit der Energiedifferenz $E'_a - E'_g$ des Empfängers übereinstimmt ($E_0 = E_a - E_g = E'_a - E'_g$).

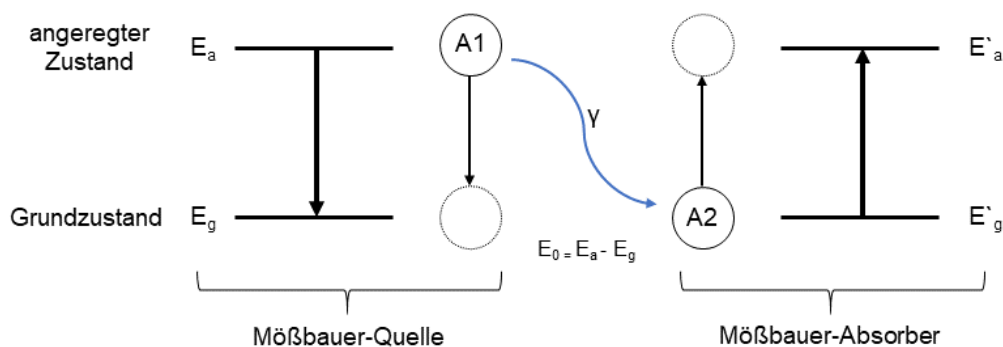


Abbildung 70: Das Prinzip der Kernresonanzabsorption durch γ -Strahlen. Der angeregte Atomkern A1 fällt in den Grundzustand und gibt eine bestimmte Energie E_0 ab in Form eines γ -Quants ($E_0 = E_a - E_g$). Das freiwerdende γ -Quant trifft auf einen identischen Atomkern A2 im Grundzustand und regt dies in den angeregten Zustand an. Verändert nach Literatur.^[234]

Jedoch muss bei einem frei beweglichen angeregten Atom bzw. Molekül (in der Gasphase oder in Lösung) der Impulserhaltungssatz berücksichtigt werden (Abbildung 71). Bei der Emission eines γ -Quants erfährt der Atomkern A1 einen Rückstoß, dessen Energie E_R ist.

Folglich entspricht die tatsächliche Energie des emittierten γ -Quants E_γ der Energiedifferenz von E_0 und E_R ($E_\gamma = E_0 - E_R$).

Durch den Rückstoß werden γ -Quanten freigesetzt, die eine geringere Energie (E_γ) besitzen als E_0 . Für die Absorption durch A2 werden jedoch γ -Quanten mit einer größeren Energie als E_γ benötigt. Um dieser Rückstoß nahezu zu verhindern und möglichst geringen Energieverlust zu haben, werden Probe und Quelle gekühlt. Hierbei wird von einer rückstoßfreien Kernresonanzabsorption (Mößbauer-Effekt) gesprochen. Somit können Feststoffe bzw. eingefrorene Flüssigkeiten Mößbauer-spektroskopisch untersucht werden.^[234]

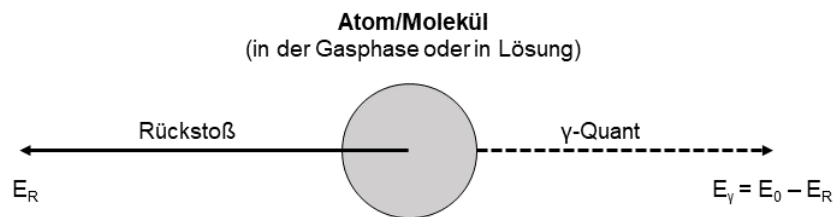


Abbildung 71: In Bezug auf den Impulserhaltungssatz verliert ein freibewegliches angeregtes Atom/Molekül die Rückstoßenergie E_R . Das entsprechende emittierte γ -Quants besitzt die Energie E_γ , die der Energiedifferenz von E_0 und E_R entspricht ($E_\gamma = E_0 - E_R$). Verändert nach Literatur.^[234]

Der Mößbauer-Spektrometer besteht aus einer beweglichen Quelle, einem Absorber und einem Detektor für die γ -Strahlung (Abbildung 72).

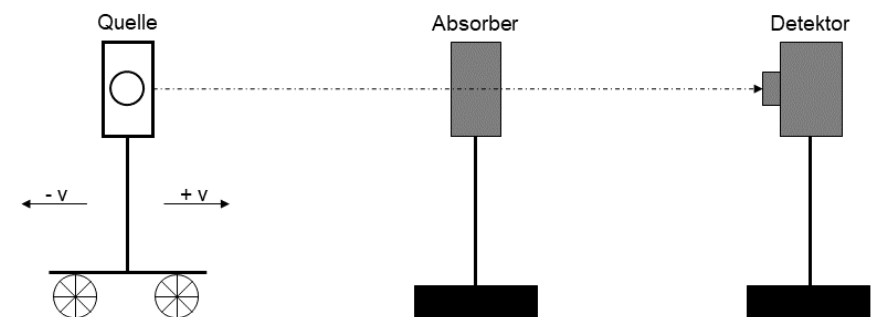
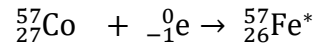


Abbildung 72: Allgemeiner Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers bestehend aus Quelle, Absorber und Detektor. Die Quelle bewegt sich parallel bzw. antiparallel zum Strahlengang $\pm v$. Verändert nach Literatur.^[234]

Die Quelle liefert kontinuierlich γ -Quanten gleicher Energie. Die angeregten Mößbauer-Kerne entstehen durch radioaktiven Zerfall eines Ausgangsnuklids. Dieser radioaktive

Zerfall des Ausgangsnuklids wird z.B. mit dem radioaktiven $^{57}_{27}\text{Co}$ realisiert, das durch K-Einfang (Einfang eines Elektrons aus der K-Schale) in den angeregten Zustand $^{57}_{26}\text{Fe}^*$ übergeht (Schema 64). Im angeregten Zustand besitzt das entsprechende Nuklid $^{57}_{26}\text{Fe}^*$ eine Energie E_a von 14.4 keV und eine mittlere Lebensdauer τ von $\approx 10^{-7}$ s.^[234]



Schema 64: K-Einfang vom radioaktiven Cobalt $^{57}_{27}\text{Co}$.

Um die Energie der ausgestrahlten γ -Quanten zu variieren, wird sich hier der Dopplereffekt zu Nutze gemacht. Die Quelle bewegt sich parallel bzw. antiparallel zum Strahlengang ($\pm v$). Sobald sich die Quelle zum Absorber weg bewegt ($-v$), entstehen γ -Quanten mit niedrigerer Energie. Bewegt sich die Quelle zum Absorber hin, liegen γ -Quanten mit höherer Energie vor. Mit diesem Effekt können Kerne unterschiedlicher Energiedifferenzen ($E_0 = E_a - E_g$) angeregt werden. Die emittierten γ -Quanten treffen auf den gekühlten Absorber, und es werden ^{57}Fe -Kerne vom Grundzustand in den angeregten Zustand angeregt. Fallen die angeregten Fe-Kerne in den Grundzustand zurück, so werden die daraus resultierten emittierten γ -Quanten vom Detektor registriert. Folglich liefert der Detektor das Ergebnis des Mößbauer-Spektrums. Hierbei können eine oder mehrere Resonanzlinien vorliegen, die durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort bestimmt werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Valenzelektronen bzgl. elektrischer und magnetischer Felder können geringfügige Veränderungen in der Valenzschale mittels Mößbauer-Spektroskopie detektiert werden.^[234]

Diese Wechselwirkung wird im Mößbauer-Spektrum von drei Parametern beschrieben: die Isomerieverschiebung δ [mm/s], die elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q [mm/s] und die magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/s].^[234] Für die vorliegende Arbeit wird im folgenden Abschnitt kurz auf die Isomerieverschiebung δ und die elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q eingegangen.

Bei der Isomerieverschiebung δ handelt sich um die elektrostatische Wechselwirkung der Kernladung mit der Ladung der Elektronen. Demnach können z.B. Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Mößbauer-Nuklids, die Elektronegativität der Liganden oder die Bindungseigenschaften in Komplexverbindungen gezogen werden.^[234] Bei der

elektrischen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q handelt sich um die elektrischen Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment eines Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort.^[234] Anhand der elektrischen Quadrupolaufspaltung lassen sich Aussagen über die Molekülsymmetrie sowie Ligandenfeldeffekte treffen.^[234]

Für eine genauere Untersuchung des Stannylens **25d** wurden die beiden Mößbauer-aktiven Kerne ^{57}Fe und ^{119}Sn in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Pöttgen (Universität Münster) geprüft. Die Interpretation des ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrums erfolgte mithilfe von Fr. T. Block aus der Arbeitsgruppe Pöttgen.

Im ^{57}Fe -Mößbauerspektrum (Abbildung 73) konnte wie erwartet ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.42(1)$ mm/s und einer starken Quadrupolaufspaltung von 2.46(1) mm/s beobachtet werden (Tabelle 19), was auf einen Fe^{II} -Kern hindeutet. Das Eisen-Atom wird durch zwei substituierte und nicht perfekt koplanare Cyclopentadienylliganden koordiniert. Dies führt zu einer unsymmetrischen Koordination des Fe-Atoms, welche zu einer großen Quadrupolaufspaltung führt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen demnach gut mit den an literaturbekannten Ferrocen-Derivaten gewonnenen überein.^[235,236] Die Linienbreite liegt mit 0.29(1) mm/s im erwarteten Bereich für ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren.

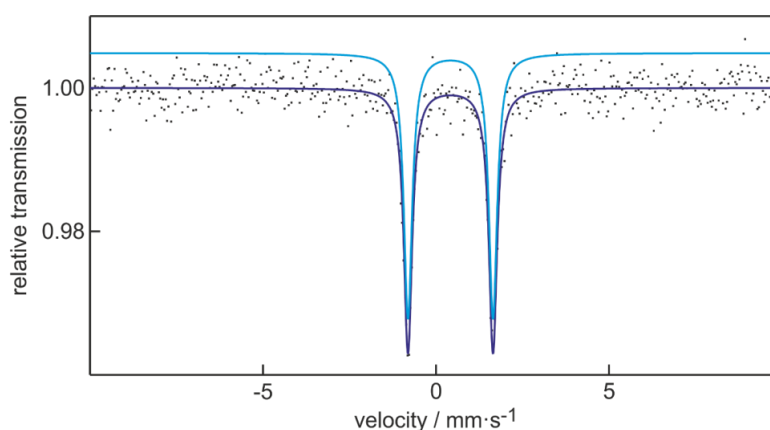


Abbildung 73: Experimentelle (Datenpunkte) und simulierte (durchgehende Linien) ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **25d** bei einer Messtemperatur von 6 K.

Tabelle 19: Anpassungsparameter der ^{119}Sn - und ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen von **25d** bei einer Messtemperatur von 6 K; δ = Isomerieverschiebung; ΔE_Q = elektrische Quadrupolaufspaltung; Γ = experimentelle Linienbreite; A = Flächenverhältnis der Quadrupolaufspaltungsresonanz. Mit * gekennzeichnete Parameter: SnO_2 .

Messung	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]
^{57}Fe	0.42(1)	2.46(1)	0.29(1)	^{57}Fe
^{119}Sn	2.96(1)	2.20(1)	0.96(1)	91(1)
	0.08*	0.65*	1.05(8)	9(1)

Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **25d** ist in Abbildung 74 dargestellt. Durch Überlagerung von zwei Signalen unterschiedlicher Intensitäten konnte das Spektrum gut reproduziert werden (Anpassungsparameter in Tabelle 19). Das Hauptsignal (91(1)%) zeigt eine Isomerieverschiebung von $\delta = 2.96(1)$ mm/s, was auf eine hohe Elektronendichte am Zinnkern hinweist. Dies spricht für ein zweiwertiges Zinn-Atom. Das freie Elektronenpaar am Zinn-Atom bewirkt eine unsymmetrische Umgebung, die eine große Quadrupolaufspaltung von 2.20(1) mm/s verursacht. Die hier ermittelte Quadrupolaufspaltung ist vergleichbar mit denjenigen literaturbekannter N-heterocyclischer Stannylene.^[16,89,127,210,237,238] 2017 publizierte unsere Arbeitsgruppe das Ferrocen-basierte Stannylene $\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Sn}$, das ähnliche ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren aufweist wie **25d**.^[22] Das intensitätsschwächere Signal (9(1)%) weist auf die Oxidation von Sn (SnO_2) hin. Sowohl die Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q = 0.65$ mm/s) als auch die Isomerieverschiebung ($\delta = 0.08$ mm/s) stimmen gut mit der Literatur überein (Parameter auf Mg_2Sn bezogen).^[239] Die Linienbreiten liegen im für ^{119}Sn -Mößbauer-Messungen typischen Bereich.

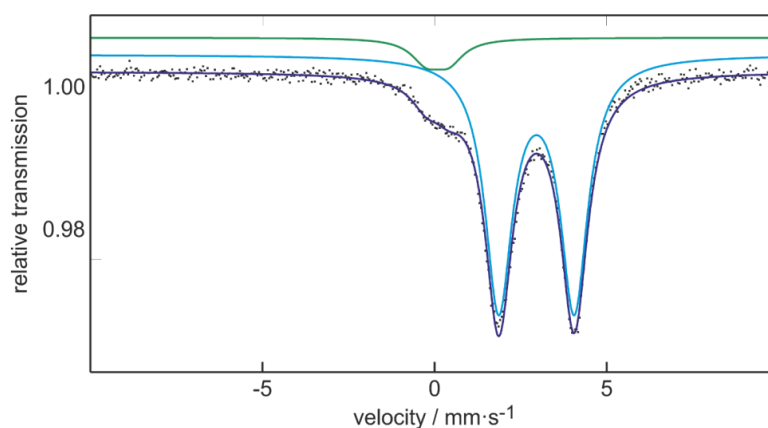
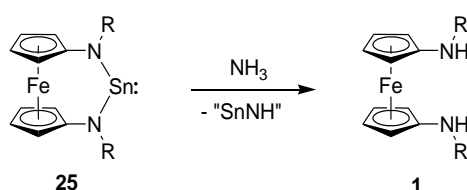


Abbildung 74: Experimentelle (Datenpunkte) und simulierte (durchgehende Linien) ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **25d** bei einer Messtemperatur von 6 K.

3.4.3.2 Aktivierung von NH₃

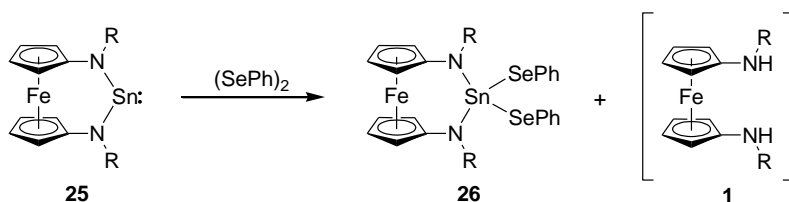
In diesem Kapitel wurde die Aktivierung von NH₃(g) mit **25a** und **25d** untersucht (Schema 65). Zunächst wurde **25** in Toluol gelöst und die Lösung bei flüssiger N₂-Temperatur eingefroren. Zu dieser gefrorenen Lösung wurde mithilfe einer Glasapparatur eine definierte Menge NH₃ (3 Äq.) einkondensiert und die Apparatur geschlossen. Nach dem Auftauen der Lösung wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Hierbei fiel ein feiner unlöslicher orangefarbener Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich um Zinnimid „SnNH“ handelt (vgl. Kapitel 3.4.2.1).^[206,208,209,240] Die Reaktion lieferte Verbindung **1**, und es handelt sich hierbei wieder um eine Ammonolysereaktion (vgl. die Reaktionen der Germylene **20a** und **20d** gegenüber NH₃).



Schema 65: Ammonolyse von **25** zu **1**. Hierbei fiel das unlösliche „SnNH“ aus (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

3.4.3.3 Reaktion mit Diphenyldiselenid

Vor kurzem konnte unsere Arbeitsgruppe erstmalig die Reaktion einer cyclischen NHSn bzw. fcNHSn mit Diphenyldiselenid beschreiben und die Produkte vollständig charakterisieren.^[20] Die Reaktion der Stannylene **25** mit (SePh)₂ führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie die analoge Reaktion der Germylene **20** (vgl. Kapitel 3.4.2.2). Erste Indizien für eine erfolgreiche Umsetzung der Stannanderivate **26a** und **26d** (Schema 66) konnten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie erhalten werden. Es wurde jedoch in beiden Fällen **1** als ungewolltes Hydrolyseprodukt erhalten (**26a:1a** = 86:14; **26d:1d** = 82:16). Die Cyclopentadienyl-Protonen von **26a** und **26d** ergeben ein AA'XX'-Spinsystem (**26a**: δ = 3.87 und 4.04 ppm; **26d**: δ = 3.87 und 4.34 ppm), wie es auch bei den Germenderivaten **21a** und **21d** der Fall ist (vgl. Kapitel 3.4.2.2).



Schema 66: **25** reagiert mit (SePh)₂ zu **26**. Außerdem entsteht ungewollt **1** durch Hydrolyse (R = *t*Bu (**a**), Pr* (**d**)).

Einkristalle der Verbindung **26a** für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktgemisches in Toluol gewonnen werden (Abbildung 75). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei $R_1 = 2.9\%$ ($wR_2 = 6.4\%$). Die Cyclopentadienylringe von **26a** haben eine ekliptisch-synperiplanare Konformation (Torsionswinkel N-C_{ipso}-C_{ipso}-N 13.3°) und einen Neigungswinkel von 1.1° . Die Sn-Se-Bindungslängen, Se-Sn-Se- und N-Sn-N-Bindungswinkel von **26a** ähneln stark denen des literaturbekannten acyclischen Stannan $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Sn}(\text{SePh})_2$ (Sn-Se 2.55 \AA , Se-Sn-Se 107.4°).^[212] Die ähnlichen Bindungslängen und -winkel in **26a** sind ebenfalls vergleichbar mit denjenigen anderer Ferrocen-basierter Stannanderivate aus unserer Arbeitsgruppe.^[20] Wie beim Germananalogen **21a** (vgl. Kapitel 3.4.2.2) können in der Molekülstruktur von **26a** kurze CH \cdots Se-Abstände beobachtet werden. Diese intramolekularen CH \cdots Se-Wechselwirkungen sind mit Wasserstoffbrückenbindungen vereinbar (CH \cdots Se 2.98 \AA , C-H \cdots Se 150°).^[214]

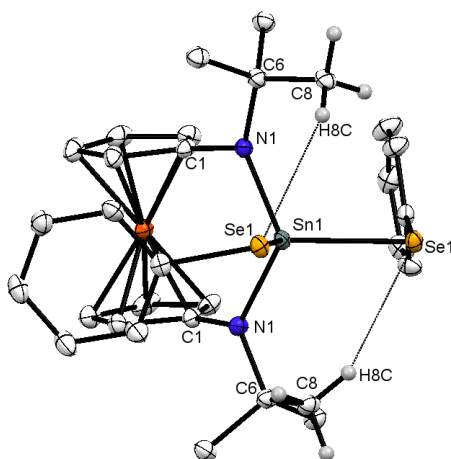
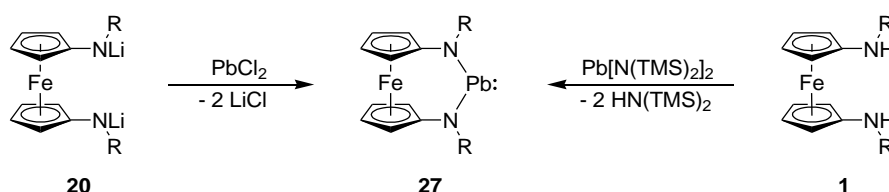


Abbildung 75: Molekülstruktur von **26a** im Kristall (30% Ellipsoide). Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, außer bei zwei Methylgruppen. Intramolekulare CH \cdots Se-Kontakte, die vereinbar mit Wasserstoffbrückenbindungen sind, sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **26a**: C1-N1 $1.420(4)$, N1-C6 $1.501(5)$, N1-Sn1 $2.029(3)$, Sn1-Se1 $2.5674(4)$, C1-N1-C6 $114.0(3)$, C6-N1-Sn1 $124.1(2)$, Sn1-N1-C1 $119.2(2)$, N1-Sn1-Se1 $107.71(8)$, N1-Sn1-Se1 $108.71(9)$, N1-Sn1-N1 $114.31(16)$, Se1-Sn1-Se1 $109.63(2)$.

3.4.4 Synthese der Plumbylene 27

Wie bereits im Kenntnisstand beschrieben wurde (vgl. Kapitel 2.5.2), können Plumbylene des Typs **27** über zwei Synthesewege synthetisiert werden, nämlich entweder durch Umsetzung der Amide **20** mit PbCl_2 (Salzmetathese) oder durch Umsetzung des Diamins **1** mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (Transaminierung) (Schema 67).



Schema 67: Zwei mögliche Synthesewege für die Darstellung von fcNHPb **27**: die Umsetzung des Amid-Derivats **19** mit PbCl_2 (Salzmetathese) und die Reaktion des Diamins **1** mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$ (a), DMPH (b), MDPh (c), Pr* (d)).

Plumbylene sind häufig mangels Stabilität nicht isolierbar und thermisch nicht stabil (vgl. Kapitel 2.5.1). Ein einfacher Weg, um Plumbylene zu stabilisieren, ist die Verwendung eines zusätzlichen σ -Donors, der im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung Elektronendichte in das vakante p-Orbital des Bleis delokalisiert. Als geeignete σ -Donoren kommen insbesondere 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden (NHC^{Me}) in Frage (Abbildung 76).^[241] Die wesentlichen Unterschiede zwischen DMAP und NHC^{Me} liegen in der Donorfähigkeit und Sterik. NHC^{Me} ist ein stärkerer σ -Donor, aber auch sterisch anspruchsvoller als DMAP.

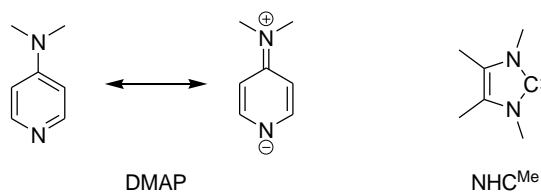
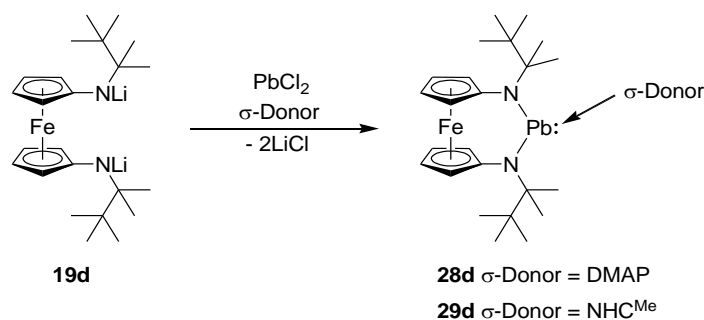


Abbildung 76: Resonanzstrukturen von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) sowie 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden (NHC^{Me}).

Im Jahre 2000 publizierten Lappert *et al.* das erste NHC-stabilisierte Plumbylen.^[242] 7 Jahre später konnte von Briand und Schurko das erste DMAP-Plumbylen-Addukt isoliert werden.^[243] 2019 war unsere Arbeitsgruppe in der Lage, nicht nur Addukte Ferrocen-basierter Plumbylene, sondern auch ein entsprechendes freies Plumbylen selbst zu isolieren.^[21] Im folgenden Unterkapitel 3.4.4.1 werden die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von σ -Donor-stabilisierten NHPb zusammengefasst.

3.4.4.1 Synthese der σ -Donor stabilisierten NHPb **28d** und **29d**

Aus den gewonnenen Erkenntnissen in der Darstellung der Tetrylene (vgl. Kapitel 3.4.2 und 3.4.3) wurde für die Synthese des Plumbylens **27d** die Salzmetatheseroute ausgewählt. Über diese Syntheseroute konnten in Anwesenheit eines σ -Donors (DMAP und NHC^{Me}) die entsprechenden Addukte **28d** und **29d** synthetisiert werden (Schema 68). Die Darstellung von **28d** und **29d** stellte eine besondere Herausforderung dar, was in kommenden Abschnitt näher erläutert wird.



Schema 68: Die Darstellung von fcNHPb **28d** und **29d** in Anwesenheit eines σ -Donors.

Für die Synthese von **28d** wurde **19d** mit PbCl₂ und DMAP in Toluol suspendiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, dass keine Umsetzung stattfand. Hier wurde das Amid **19d** isoliert. Grund hierfür ist die sehr schlechte Löslichkeit von PbCl₂ in Toluol. Deshalb wurde im Anschluss ein Toluol/THF-Gemisch (10:1) verwendet. Es wurde jedoch nur das Amin **1d** nach Aufarbeitung erhalten.

Um systematische Fehler, die zur Bildung des Hydrolyseproduktes **1d** führen könnten, zu vermeiden, wurde zuerst das verwendete PbCl₂ über Nacht *in vacuo* getrocknet. Auch hier wurde nach Aufarbeitung nur **1d** isoliert. Als nächstes wurden zusätzlich alle verwendeten Glasgeräte mittels Hexamethyldisilazan (HMDS) silanisiert, um hydrophobe Si(CH₃)₃-Gruppen an der Glasoberfläche zu gewährleisten. Diese Maßnahmen zusammen führten zum Erfolg. Bei der Reaktion konnte diesmal ein brauner Feststoff isoliert werden, welcher in Hexan unlöslich war. Hierbei handelte es sich um das gewünschte Produkt **28d**.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 77) können Signale für das koordinierte DMAP in **28d** detektiert werden ($\delta = 2.38, 6.36$ und 8.86 ppm; freies DMAP: $\delta = 2.20, 6.06$ und 8.55 ppm). Für die Cyclopentadienyl-Protonen wurden drei Multipletts beobachtet ($\delta = 3.35, 3.46$ und 4.81 ppm). Das unsymmetrische Signalmuster deutet auf ein ABCD-

Spinsystem hin. Die beiden Methylgruppen der CMe_2tBu -Einheit sind diastereotop; sie ergeben zwei Singulets bei $\delta = 0.56$ und 1.13 ppm.

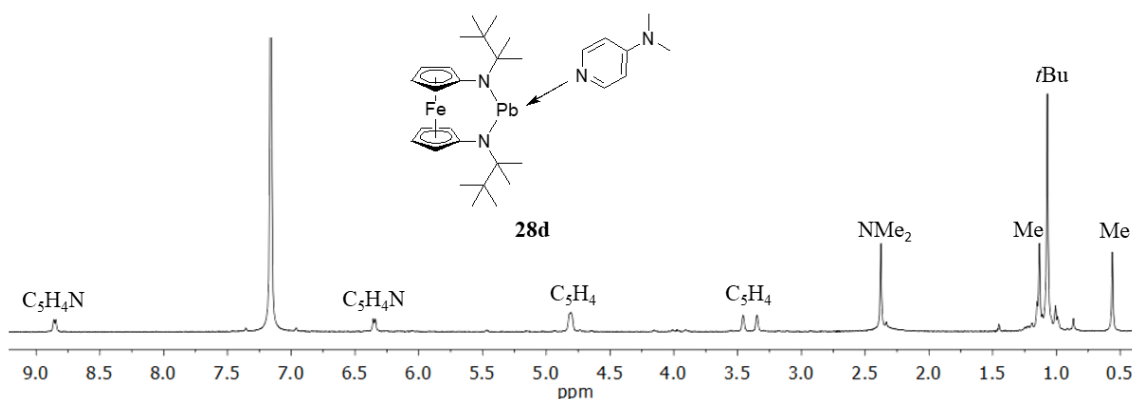


Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **28d** in C_6D_6 . $\text{Pb} \leftarrow \text{N}$ -Bindungsachse annähernd senkrecht zur Papierebene.

Nachdem **28d** isoliert werden konnte, wurden zur Darstellung von **29d** ähnliche Reaktionsbedingungen wie für **28d** verwendet. Auch hier ist es entscheidend, dass alle verwendeten Glasgeräte silanisiert sind. Bei der Reaktion von **29d** kann als Solvens jedoch auch Toluol anstelle eines Toluol/THF-Gemisch (10:1) verwendet werden. Die Reaktion lieferte die gewünschte Verbindung **29d** als roten Feststoff.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von **29d** (Abbildung 78) lieferte ein ähnliches Ergebnis wie bei **28d**. Die Signale des NHC^{Me} -Donors weisen auf eine Koordination des Donors am Plumblylen hin (2 Singulets bei $\delta = 1.90$ und 3.48 ppm; freies NHC^{Me} : $\delta = 1.59$ und 3.35 ppm).^[241] **29d** weist ein ABCD-Spinsystem für die Ferrocen-Protonen auf und die beiden Methylgruppen der CMe_2tBu -Einheit sind wiederum diastereotop. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das charakteristische Carbonsignal bei 197 ppm beobachtet werden (freies NHC^{Me} : $\delta = 212$ ppm (N_2C :)).^[241]

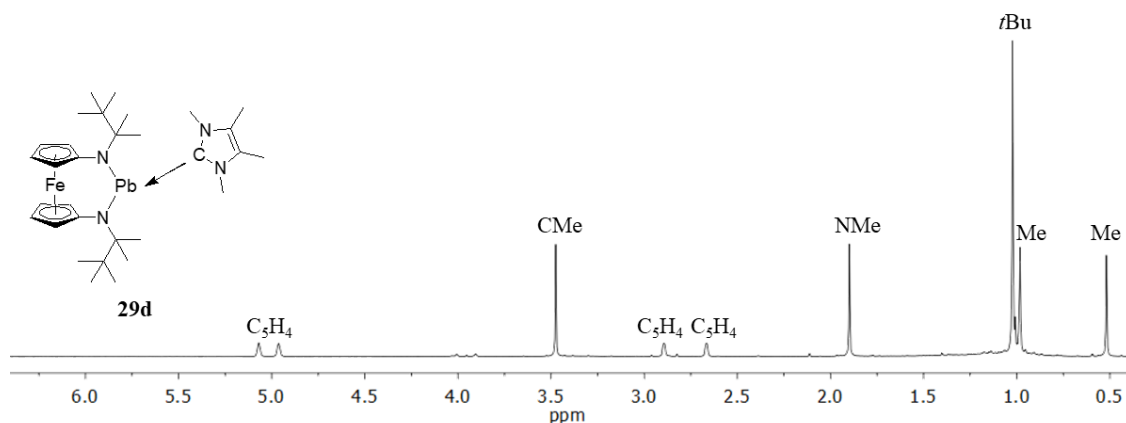
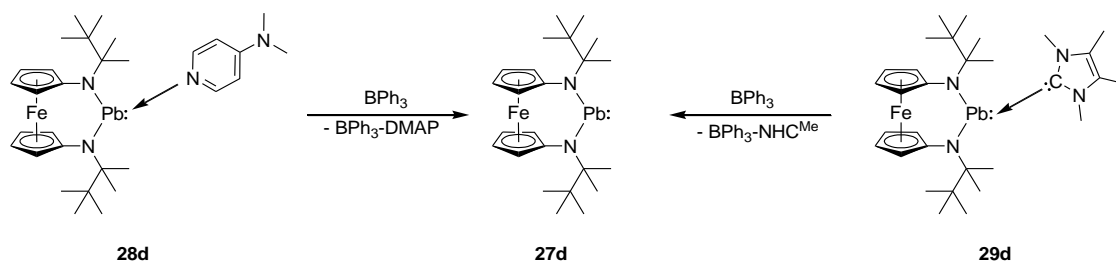


Abbildung 78: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **29d** in C_6D_6 . $\text{Pb} \leftarrow \text{C}$ -Bindungsachse annähernd senkrecht zur Papierebene.

Die σ -Donor-stabilisierten NHPb **28d** und **29d** konnten nur mittels ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopischer Untersuchungen identifiziert werden. Ein ^{207}Pb -NMR-Spektrum von **28d** und **29d** konnte nicht erhalten werden. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit konnten *bis dato* keine Einkristalle von **28d** und **29d** erhalten werden.

3.4.4.2 Versuche zur Synthese des freien Plumbylens **28d**

Um eine Isolierung des freien Plumbylens **27d** zu ermöglichen, wurde der entsprechende σ -Donor von **28d** bzw. **29d** mittels Triphenylboran entfernt (Schema 69). Das gebildete Lewis-Säure-Base-Addukt (BPh_3 -DMAP oder BPh_3 - NHC^{Me}) kann extraktiv von **28d** und **29d** getrennt werden. Wichtig bei der Darstellung von **27d** ist wieder die Silanisierung aller verwendeten Glasgeräte. **28d** bzw. **29d** wurden zunächst *in situ* ausgehend von **19d** mit PbCl_2 und dem entsprechenden σ -Donor in einem Toluol/THF-Gemisch dargestellt (siehe Kapitel 3.4.4.1). Zu der roten Lösung wurde langsam BPh_3 gegeben, wobei sich die Reaktionslösung in beiden Fällen schlagartig tiefblau färbte (Abbildung 79). Für die Blaufärbung ist vermutlich das freie Plumbylen **27d** verantwortlich.



Schema 69: Mögliche Darstellung des freien Plumbylens **27d** durch die Zugabe von BPh_3 .



Abbildung 79: Durch die Zugabe von BPh_3 in die Reaktionslösung von **28d** oder **29d** färbte sich die Lösung schlagartig tiefblau. Hierbei handelt es sich vermutlich um das freie Plumbylen **27d**.

Nachdem das Solvens *in vacuo* entfernt wurde, wurde das Rohprodukt zunächst ohne Aufarbeitung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Beide Reaktionen lieferten praktisch identische ^1H -NMR-Spektren. Neben den Signalen von **1d** (Hydrolyseprodukt) können im Cyclopentadienyl-Bereich vier Multipletts für eine neue Verbindung detektiert werden, vermutlich NHPb **27d** ($\delta = 3.98, 4.16, 4.74$ und 5.47 ppm). Das entsprechende Erscheinungsbild deutet auf ein ABCD-Spinsystem der Cyclopentadienyl-Protonen hin. Ein derartiges Signalmuster der Cyclopentadienyl-Einheiten konnte schon bei **19d**, **22d** und **23d** beobachtet werden (vgl. Kapitel 3.4.1.1, 3.4.2.3 und 3.4.2.4). Hierbei handelt es sich um „Dimere“, anders als bei **27d** (Monomer).

Die Interpretation des ungewöhnlichen Signalmusters (ABCD-Spinsystem) von **27d** unterscheidet sich hier von den drei zuletzt genannten Verbindungen. Der formal sechsgliedrige Heterocyclus in **27d** (Abbildung 80, links) ist wahrscheinlich auf der NMR-Zeitskala nicht planar, sodass Pb aus der Ebene herausragt (Abbildung 80 rechts). Dies spiegelt sich auch im ^{207}Pb -NMR Spektrum wider und wird im kommenden Abschnitt diskutiert.

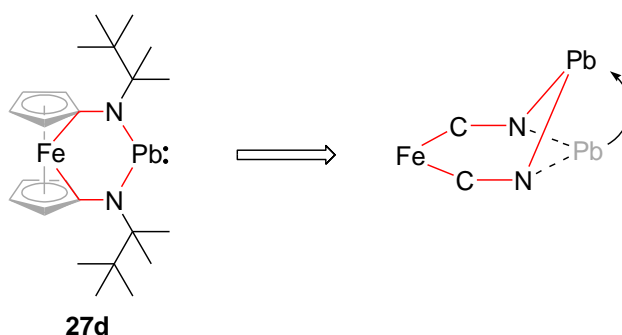


Abbildung 80: Schematische Darstellung des formal sechsgliedrigen Heterocyclus von **27d** (rechts) in Lösung (C_6D_6). Aus Übersichtlichkeit halber sind nur die Atome des sechsgliedrigen Heterocyclus dargestellt.

Interessanterweise zeigt das freie Plumbylen **27d** im ^{207}Pb -NMR Spektrum ein Signal bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = 1715$ ppm), welches für ein zweifach koordiniertes Pb^{II} -Atom untypisch ist (Abbildung 81). Vertreter der Diaminoplumbylene-Lewis-Base-Addukte weisen im ^{207}Pb -NMR-Spektrum Bleiverschiebungen im Bereich von 1500-3000 ppm auf.^[21,244] In diesen Fällen liegt das Pb^{II} -Atom dreifach koordiniert vor. Beim Stannylen-Analogen **25d** wurde ebenfalls ein hochfeldverschobenes ^{119}Sn -Signal beobachtet, welches sehr wahrscheinlich auf einen $\text{Sn}\cdots\text{Fe}$ -Kontakt zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 3.4.3). Eine ähnliche Beobachtung wurde in unserer Arbeitsgruppe beim Plumbylen-Homologen $\text{fc}(\text{NSiMe}_2t\text{Bu})_2\text{Pb}$ **L20** gemacht (^{207}Pb -NMR: $\delta = 2550$ ppm).^[21] Als Grund für das hochfeldverschobene Signal konnte in diesem Fall der kurze $\text{Fe}\cdots\text{Pb}$ -Abstand (3.27 Å im Festkörper) verantwortlich gemacht werden, der eine schwache intermetallische Bindung widerspiegelt.^[21]

Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von **27d** konnten *bis dato* keine Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden, um den $\text{Fe}\cdots\text{Pb}$ -Kontakt zu bestimmen.

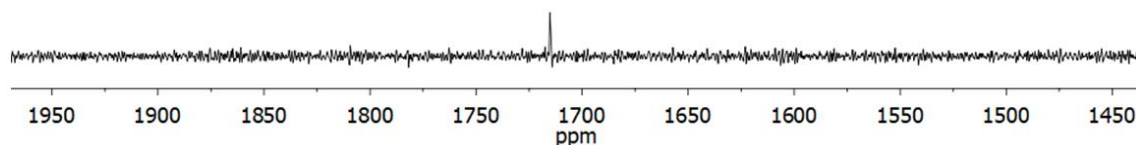
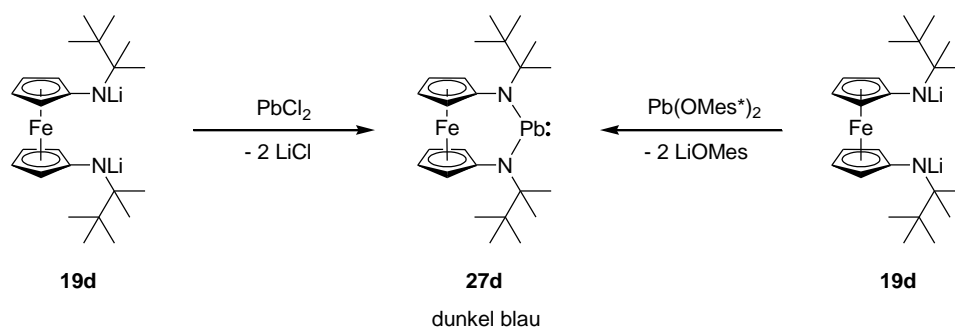


Abbildung 81: ^{207}Pb -NMR-Spektrum der Verbindung **27d** in C_6D_6 .

Nach den zuvor gewonnenen Erkenntnissen wurde das freie Plumbylen schließlich ohne Umweg ausgehend von **19d** mit PbCl_2 in Toluol/THF synthetisiert (Schema 70). Erst nach einer Stunde Reaktionszeit färbte sich die Reaktionslösung dunkelblau (vgl. Abbildung 79).

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 82) zeigte dasselbe Bild wie bei den Reaktionen von **28d** und **29d** mit BPh_3 (Schema 69). Trotz enormer Hydrolyseempfindlichkeit von **27d** war dieser nur mit ca. 10% Diamin **1d** verunreinigt ($\delta = 0.99, 1.01, 3.90$ und 4.01 ppm; vgl. Kapitel 3.2.5.1). Da die Cyclopentadienyl-Protonen ein für ein ABCD-Spinsystem typisches Signalmuster ergeben, überrascht es nicht, dass die beiden Methylgruppen der

CMe_2tBu -Einheit diastereotop sind (2 Singulets bei $\delta = 1.11$ und 1.45 ppm). Um das Löslichkeitsproblem des $PbCl_2$ zu umgehen, wurde $Pb(OMes^*)_2$ mit **19d** umgesetzt (Schema 70).^[245] Das 1H -NMR-Spektrum zeigte dieselben Signale wie in Abbildung 82, jedoch bietet diese Reaktion praktisch keine Vorteile; lediglich die Bildung von **27d** konnte hier weiter untermauert werden.



Schema 70: Die Reaktion von **20d** mit $PbCl_2$ oder $Pb(OMes^*)_2$ liefert die Verbindung **28d**.

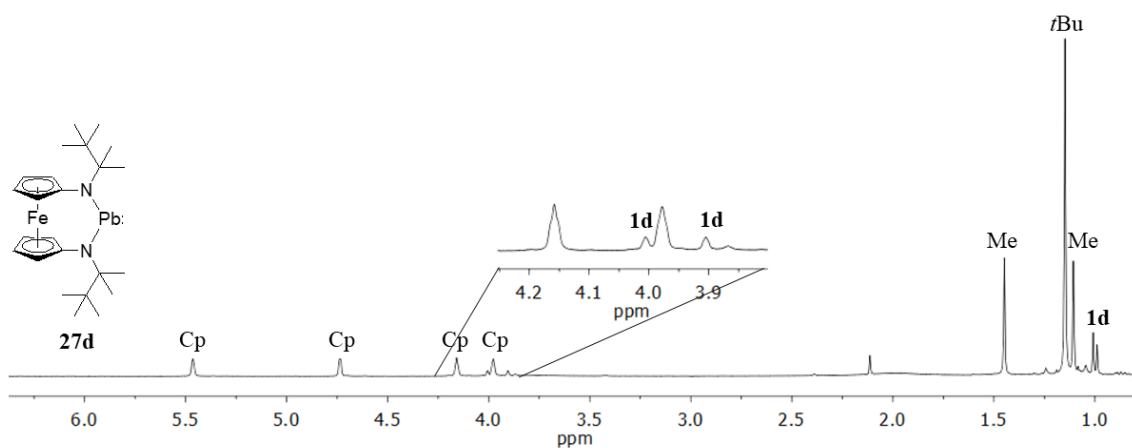


Abbildung 82: Ausschnitt eines 1H -NMR-Spektrum von **27d** ausgehend von **19d** mit $PbCl_2$ in C_6D_6 . 10% **1d** liegen noch vor.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Fazit

2009 veröffentlichte unsere Arbeitsgruppe zwei stabile N-heterocyclische Carbene (NHCs) mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat (fc).^[15,16] Beide Verbindungen besitzen formal einen sechsgliedrigen Heterocyclus (Abbildung 83). Die Stabilisierung der fcNHCs wird durch die Verwendung sperriger *N*-Substituenten begünstigt, nämlich Neopentyl bzw. 2-Adamantyl-Rest, also einen primären bzw. sekundären Alkylsubstituenten. Im Gegensatz zu anderen cyclischen Diaminocarbenen (NHCs) sind die fcNHCs in der Lage, kleine Moleküle, wie NH₃ und CO, zu aktivieren. Grund für diese Fähigkeit ist der ambiphile Charakter, ähnlich dem cyclischer (Alkyl)(amino)carbene.^[17]

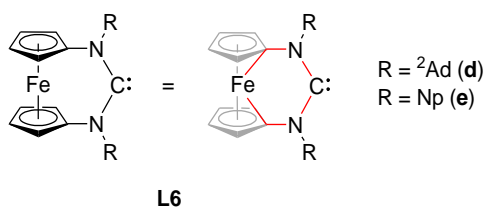


Abbildung 83: Literaturbekannte fcNHCs **L6d** und **L6e** aus unserer Arbeitsgruppe.

Ausgehend davon konnte unsere Arbeitsgruppe weitere Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene (NHTs) mit einer Reihe unterschiedlicher *N*-Substituenten isolieren.^[15,16,20–23] Jedoch wurde am Neopentyl- und 2-Adamantyl-substituierten Stannylen bzw. Plumbylen eine β -H-Eliminierung beobachtet.^[22,24] Es ist davon auszugehen, dass die Verwendung von tertiären Alkylsubstituenten, wie z.B. *tert*-Butyl, noch zuträglicher für die Stabilität solcher Ferrocen-basierter NHCs sowie deren schwerer Analoga ist. Bei *tert*-Alkylresten ist eine β -Hydrid-Eliminierung nämlich nicht möglich.

Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens im Arbeitskreis Siemeling wurden tertiär alkylsubstituierte Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene (NHT) synthetisiert (Abbildung 84). Dabei nimmt der sterische Anspruch der verwendeten tertiären Alkylsubstituenten von **a** nach **d** zu. Anschließend wurden die erhaltenen Tetrylene auf ihre Reaktivität in Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle untersucht.

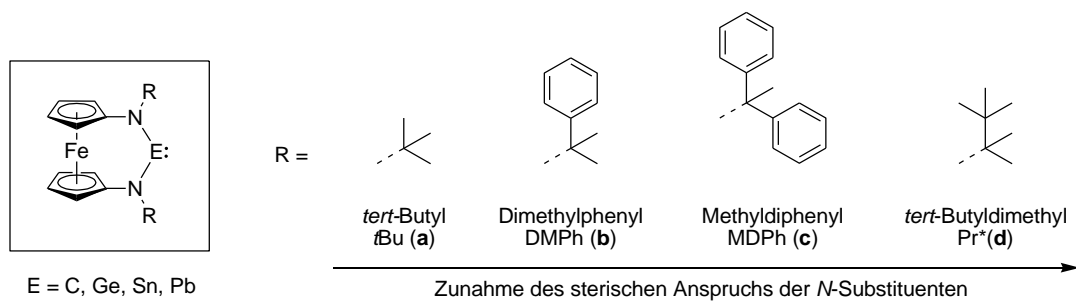
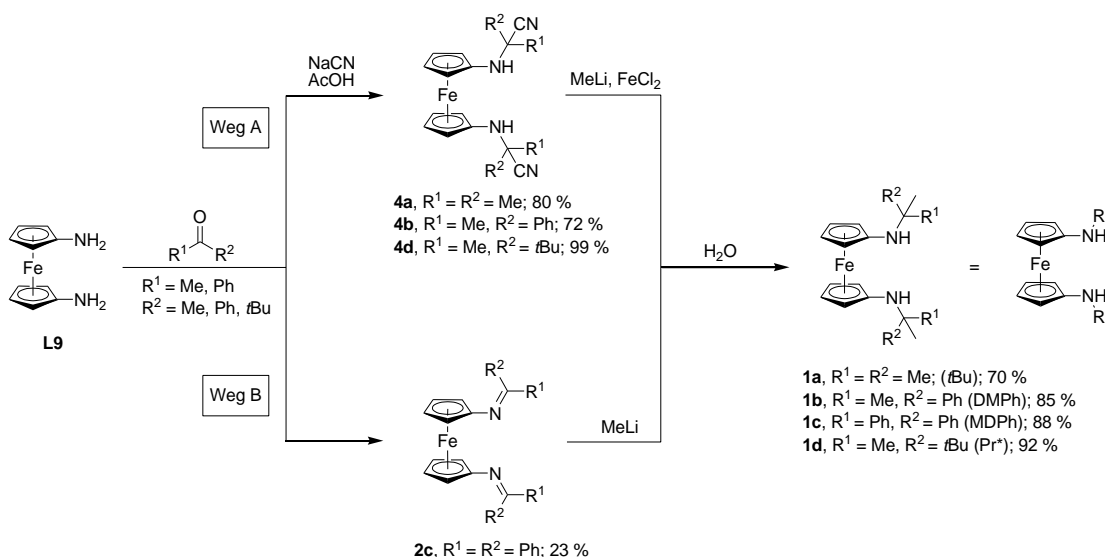


Abbildung 84: Eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Darstellung von Ferrocen-basierten N-heterocyclische Tetrylenen (E = C, Ge, Sn, Pb) mit tertiären Alkylsubstituenten R am N-Atom (R = *t*Bu (a), DMPH (b), MDPH (c), Pr* (d)).

4.2 Synthese der Ferrocen-basierten Diaminoferrocene mit *tert*-Alkylsubstituenten

Eine Herausforderung war die Einführung von tertiären Alkylsubstituenten an Diaminoferrocen **L9**. Eine Methode, um eine *tert*-Butyl-Gruppe am primären Amin-N-Atom anzubringen, beinhaltet die Addition von Methyllithium an ein zuvor synthetisiertes entsprechendes Imin ($R-NH_2 + Me_2C=O \rightarrow R-N=CMe_2$; $R-N=CMe_2 + MeLi \rightarrow R-NLi-CMe_3$) nebst anschließender Hydrolyse des resultierenden Lithiumamids zum Amin.^[25] Zur Vermeidung von Konkurrenzreaktionen, die auf die Acidität der Methylgruppen des Imins zurückzuführen sind, verwendeten Cummins und Mitarbeiter in diesem Zusammenhang deuterierte Methylgruppen ($R-N=C(CD_3)_2$), da C-D-Bindungen stabiler als C-H-Bindungen sind.^[25]

Diese Herausforderung konnte erfolgreich gemeistert werden. Die Entwicklung der Synthese von **1** orientierte sich an einschlägigen Arbeiten von Cummins^[25] und Romero^[165]. Im Ergebnis stellt sich heraus, dass die Darstellung von **1** (Schema 71) entweder über die Cyanid-Route (Weg A) oder über die Imin-Route (Weg B) erfolgen kann.



Schema 71: Zusammenfassung der Synthese von **1** ausgehend von **L9**. Die Darstellung von **1** verläuft entweder über die Cyanid-Route (Weg A) oder über die Imin-Route (Weg B) ($R = tBu$ (**a**), DMPH (**b**), MDPh (**c**), Pr* (**d**)).

Eine direkte Kondensationsreaktion ausgehend von **L9** mit Aceton, Acetophenon oder *tert*-Butylmethylketon lieferte unter laborüblichen Bedingungen kein Diimin-Derivat. Die entsprechenden Diimin-Derivate konnten *in situ* ausgehend von Zwischenstufe **4** (**a**, **b** und **d**) erzeugt und mit Methyllithium direkt zum Produkt **1** umgesetzt werden (Weg A). Für die effiziente Darstellung von **1a**, **1b** und **1d** ist der Zusatz von FeCl₂ nötig. Dabei wird das Cyanid aus der Reaktionslösung durch Komplexierung mit Fe²⁺ entfernt.

Die Synthese von **1c** verlief über die Imin-Route (Weg B). Die wasser- und luftstabile Verbindung **2c** konnte durch eine Kondensationsreaktion ausgehend von **L9** und Benzophenon dargestellt werden. Diese Kondensationsreaktion (Schema 39) scheint kinetisch stark gehemmt zu sein, sodass hauptsächlich das Zwischenprodukt **ZP1** bildet, was sich in der schlechten Ausbeute von **2c** (23%) widerspiegelt.

2c musste säulenchromatographisch und anschließend durch sublimativ aufgereinigt werden. Diese aufwendige Prozedur spiegelte sich in der geringeren Ausbeute von nur 23% wider. Durch Addition von Methyllithium an Diimin **2c** und wässrige Aufarbeitung konnte **1c** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Aufgrund der geringeren Ausbeute der Zwischenstufe **2c** wurde die Reaktivität von **1c** im Vergleich zu den anderen Diaminen nicht intensiv untersucht.

Neben **1a** wurde auch die analoge deuterierte Verbindung **1a'** über der Cyanid-Route synthetisiert. Die Verwendung von deuterierten Methylgruppen ist jedoch nicht erforderlich, um ein *tert*-Butyl-disubstituiertes Diaminoferrrocenderivat darzustellen, was im Kontrast zu der von Cummines *et al.* publizierten Arbeit steht.^[25] Außerdem wurde für **1a'** ein H/D-Austausch mit bestimmten Lösemitteln, wie z.B. Methanol oder Wasser, beobachtet.

Von allen vier Ferrocen-basierten Diaminen **1** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. In allen Fällen waren die Cyclopentadienylringe ekliptisch angeordnet. Eine Auffälligkeit hierbei ist, dass der sterische Anspruch der *N*-Substituenten mit dem N-N-Abstand korreliert (Tabelle 20). Durch den steigenden sterischen Anspruch am N-Atom nimmt der N-N-Abstand zu.

Tabelle 20: Vergleich der N-N-Abstände von **1a** - **1d** (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH (**c**), Pr* (**d**)).

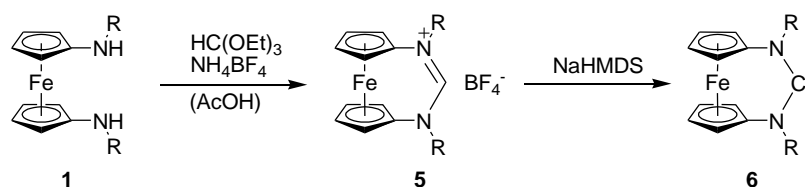
	a	b ·H ₂ O	c	d
N-N-Abstand [Å]	3.045(4)	3.069(6)	3.104(5)	3.297(3)

1

4.3 Synthese der Ferrocen-basierten Carbene und ihre Reaktivität

Der Formamidinium-Ringschluss mittels Triethylorthoformiat konnte nur für Diamine **1a** und **1b** erfolgreich durchgeführt werden (**5a** und **5b**) (Schema 72). Die Reaktion zu **5b** erfolgte unter Zugabe von katalytischen Mengen Essigsäure. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der sterisch besonders anspruchsvollen *N*-Substituenten in **1c** und **1d** der Ringschluss scheiterte. Die Molekülstrukturen von **5a** und **5b** im Festkörper zeigen ähnliche Bindungslängen und -winkel wie die 2-Adamantyl- und Neopentyl-Homolgen (N-C-N-Winkel: für **5a** = 130.8° und für **5b** = 131.4°; CN-Bindungslänge in der NCN-Einheit = 1.31 - 1.33 Å).^[15,16] Um das freie Carben **6a** bzw. **6b** zu erhalten, wurde **5a** bzw. **5b** mit NaHMDS deprotoniert.

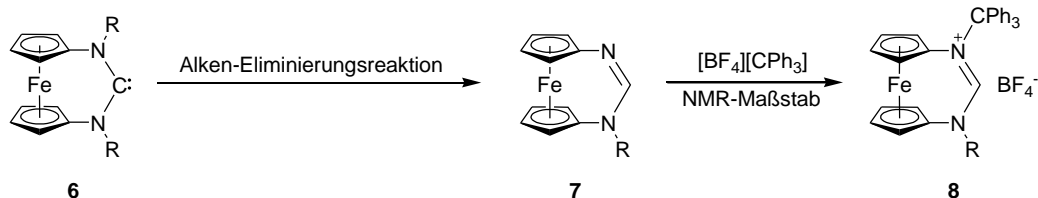
Der N-C-N Winkel in der Molekülstruktur von **6a** beträgt 121.6° und ist wie erwartet ca. 10° kleiner als beim Vorläufer **5a**. Es konnten in der Molekülstruktur keine Auffälligkeiten in den Bindungslängen und -winkel gefunden werden.^[15,16]



Schema 72: Darstellung der Formamidiniumsalze **5** und Carbene **6** (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**)).

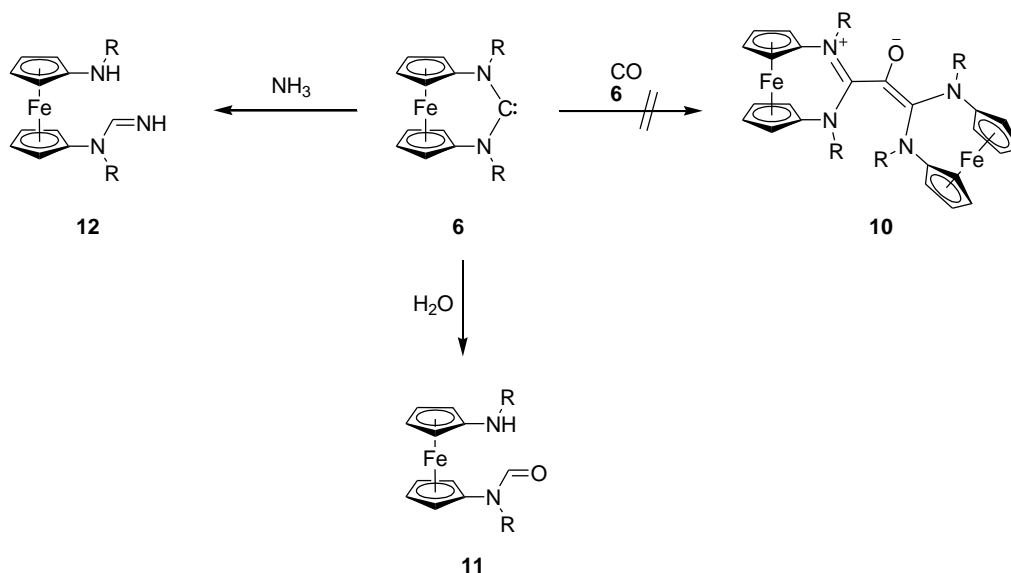
Bei der Untersuchung der Carbene **6a** und **6b** wurde eine Alken-Eliminierung festgestellt, die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie genauer studiert werden konnte (Schema 73). Die Stabilität von **6a** in Lösung ist größer als die von **6b** (nach 24 h bei RT liegt **6a** noch zu 93%, **6b** nur noch zu 66% vor). Ausgehend von **6** kommt es durch die Abspaltung von Isobuten bzw. 2-Methylstyrol zur Bildung des Ferrocen-basierten Formamidins **7** (**a** bzw. **b**). Ähnliche Eliminierungsreaktionen konnte bereits von Stephan *et al.* sowie von unserer Arbeitsgruppe beobachtet werden.^[184,185]

Interessanterweise bietet **7** (**a** und **b**) eine mögliche Ausgangsverbindung für die Darstellung von unsymmetrischen Formamidiniumsalzen **8**. Vorläufige Ergebnisse zeigen eine erfolgreiche Umsetzung zu **8** im NMR-Maßstab. Es konnten Einkristalle von **8b** erhalten werden, deren kristallographische Analyse die Bildung des Produktes bestätigt.



Schema 73: **6** reagiert in Lösung zu **7**. Die Reaktion von **7** mit $[\text{BF}_4][\text{CPh}_3]$ liefert Verbindung **8** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**)).

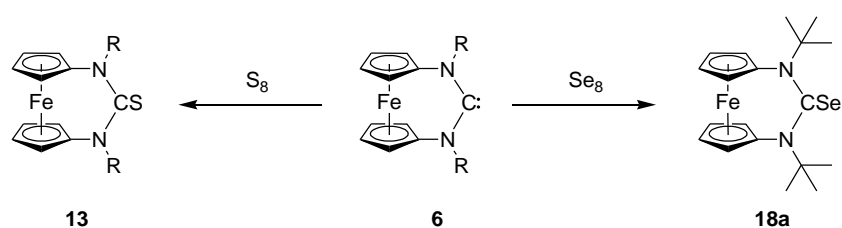
Die Untersuchung der Reaktivität beider fcNHC (**6a** und **6b**) gegenüber CO führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Experimente lieferten nur das Hydrolyseprodukt **11**. Grund für die Hydrolyse von **6** (**a** und **b**) sind Spuren von Wasser im verwendeten CO , die sich trotz größter Anstrengungen nicht vermeiden ließen. Die Aktivierung von NH_3 mit **6b** lieferte die Verbindung **11b** (Hydrolyseprodukt). Jedoch konnte die Ringöffnung von **6a** mittels NH_3 zum gewünschten Produkt **12a** beobachtet werden. Hierbei konnten Einkristalle von **12a** für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.



Schema 74: Reaktionen von **6** mit kleinen Molekülen (CO , NH_3 und H_2O) ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**)).

Des Weiteren war **6** (**a** und **b**) inert gegenüber gängigen Carben-Abfangreagenzien ($(\text{SePh})_2$, $[\text{RhcodCl}]_2$, CS_2 , und Ph_2CCO).^[93,180,183,193] Dies liegt wahrscheinlich am sterischen Anspruch der N -Substituenten von **6** (**a** und **b**), die das Carbenzentrum stark abschirmen.

Es konnte allerdings eine Umsetzung von **6a** mit rotem Selen beobachtet werden. Die ^1H -NMR- und ^{77}Se -NMR-Spektren zeigen Indizien für die Entstehung von **18a** (^{77}Se -NMR: $\delta = 453$ ppm).^[73] Jedoch konnte **18a** nicht in reiner Form isoliert werden. Die Reaktion von **6** mit Schwefel fand unter milden Bedingungen statt, und es konnten die Thioharnstoff-Derivate **13** synthetisiert werden. Neben **13b** entsteht bei der Reaktion noch das Eliminierungsprodukt **7b**, welches von **13b** nicht abgetrennt werden konnte. Von **13a** konnte strukturell mittels Röntgenkristallstrukturanalyse analysiert werden. Die Bindungslängen bzw. -winkel liegen im erwarteten Bereich für Thioharnstoffe.^[195–197]



Schema 75: Reaktionen von **6** mit Se₈ und S₈ (R: **a** = *t*Bu, **b** = DMPH).

4.4 Synthese der Ferrocen-basierten Germylene und ihre Reaktivität

Es wurden vier neue Ferrocen-basierte NHGe **20** durch Salzmetathesereaktionen ausgehend von den entsprechenden Lithiumamiden **19** und $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$ dargestellt (Abbildung 85). Jedoch konnte keine Reaktion von **1** mit $\text{Ge}[(\text{N}(\text{TMS})_2)_2]$ festgestellt werden, sodass **20** durch Transaminierungen nicht zugänglich ist. **20a** und **20d** konnten vollständig charakterisiert werden.^[24,201] Von **20a** wurden Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten. Die Bindungslängen und -winkel der Verbindung **20a** zeigen große Ähnlichkeiten mit denjenigen anderer Germylene aus unserer Arbeitsgruppe ($\text{fc}(\text{NTMS})_2\text{Ge}$ **L14** und $\text{fc}(\text{NNp})_2\text{Ge}$ **L15**).^[22]

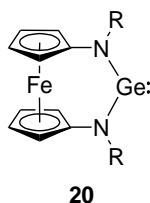
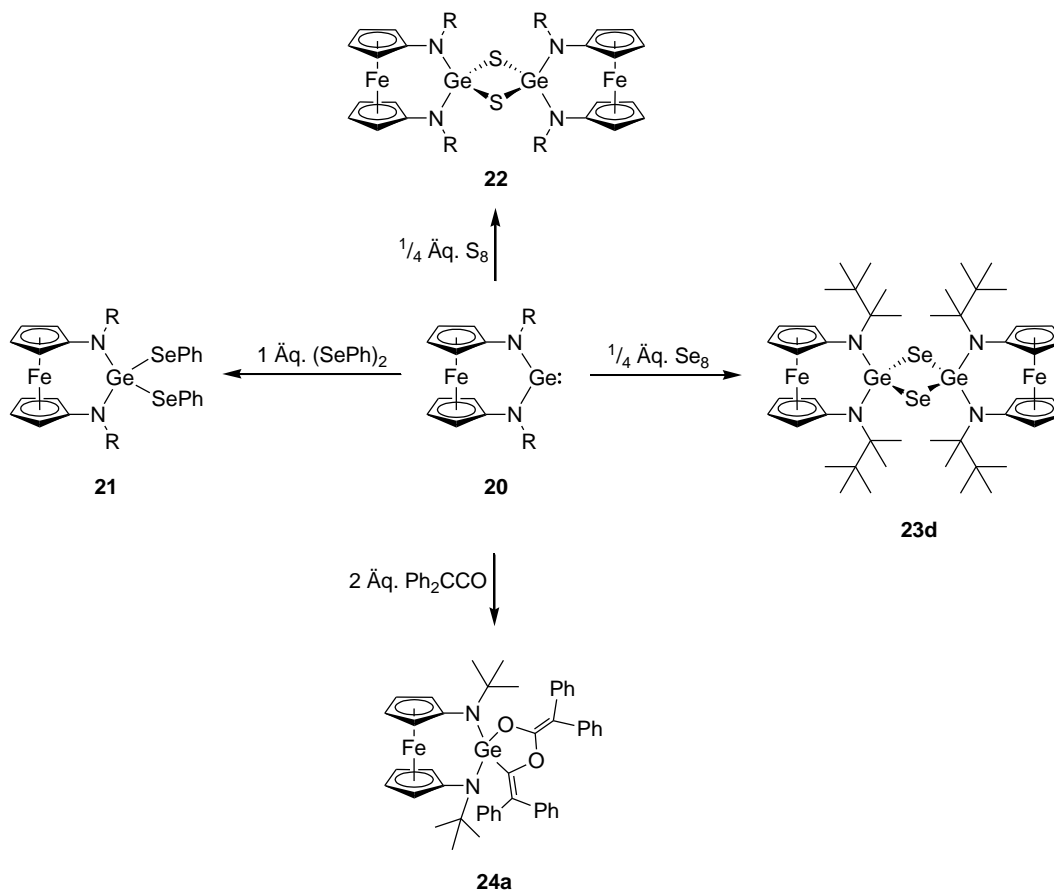


Abbildung 85: fcNHGe **20** ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**), MDPh (**c**), Pr^* (**d**)).

Beide fcNHGe (**20a** und **20d**) reagierten mit $(\text{SePh})_2$ zu **21**, wobei Einkristalle von **21a** für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden konnten.

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnten Indizien für eine Umsetzung von **20a** mit Schwefel zu **22a** erhalten werden. Bei der Reaktion von **20a** mit Selen konnte kein Produkt isoliert werden. Eine plausible Erklärung konnte *bis dato* nicht gefunden werden. Anders als bei **20a** reagierte **20d** mit Schwefel und Selen. In beiden Fällen entstand das erwartete Produkt (**22d** und **23d**). Beide Dimere besitzen eine charakteristische raute-förmige Ge_2A_2 -Einheit ($\text{A} = \text{S}, \text{Se}$), wie in der jeweiligen Molekülstruktur zu erkennen ist. Das $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektrum von **23d** zeigt ein Signal bei ungewöhnlich tieferen Feld ($\delta = 764$ ppm), was mögliches Indiz für das Vorliegen eines Germanselon **23d** in Lösung ist. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Uhl an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) wurde mithilfe von kryoskopischen Messungen eine signifikante Dissoziation von **23d** in das monomere Germanselon **23d** ausgeschlossen.

Die Reaktion von **20a** mit Diphenylketen zu **24a** findet über eine [2+2+1]-Cycloaddition statt, wobei es sich beim fünfgliedrigen Ring um eine 1,3-Dioxolan-homologe Einheit handelt.^[89] **20d** reagierte nicht mit Diphenylketen, da wahrscheinlich der sterischen Anspruch des *N*-Substituenten zu groß ist.

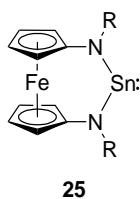


Schema 76: Die Reaktivitäten von **20a** und **20d** mit Diphenyldiselenid, Schwefel, Selen und Diphenylketen (R = *t*Bu (a), Pr* (d)).

4.5 Synthese der Ferrocen-basierten Stannylene und ihre Reaktivität

Als nächstes wurden die Ferrocen-basierten NHSn **25** untersucht (Abbildung 86). **25a**, **b** und **d** ließen sich durch Salzmetathesereaktionen aus den entsprechenden Diamide **19** mit SnCl_2 darstellen. **25c** wurde durch Transaminierung aus dem Diamin **1c** und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ erhalten.

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren der fcNHSn zeigten zum Teil ungewöhnlich hochfeldverschobene Signale. Die ^{119}Sn -Signale von **25a** und **25b** liegen im üblichen Bereich literaturbekannte Diaminostannylene.^[22,138,226,227] Hingegen wurden für **25c** und **25d** ^{119}Sn -NMR-Signale im Hochfeld-Bereich detektiert.



25	a	b	c	d
^{119}Sn -NMR [ppm]	542	489	285	115

Abbildung 86: Chemische Verschiebung der ^{119}Sn -Signale in C_6D_6 von **25a-d** (R = *t*Bu (**a**), DMPH (**b**), MDPH (**c**), Pr^* (**d**)).

Grund für die ungewöhnliche chemische Verschiebung sind die sperrigen *N*-Substituenten (**25c** und **25d**). Diese haben zur Folge, dass die Molekülstruktur von **25d** (Abbildung 87, links) einen kurzen $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstand aufweist (3.045(6) und 3.162(6) Å, zwei unabhängige Moleküle, trikoordiniertes Sn^{II}). Eine derartige intramolekulare Fe-Sn-Wechselwirkung konnte erstmalig von Heinze *et al.* beobachtet werden (3.54 und 3.67 Å).^[230] Von **25b** und **25c** konnten keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden.

Im Fall des sterisch weniger anspruchsvollen *N*-Substituenten *t*Bu (**a**) wurde ein deutlich größerer $\text{Fe}\cdots\text{Sn}$ -Abstand bestimmt (3.93 Å; Abbildung 86, rechts). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich durch zunehmenden, sterischen Anspruch der *N*-Substituenten von **25** die ^{119}Sn -Signale zu höherem Feld verschieben.

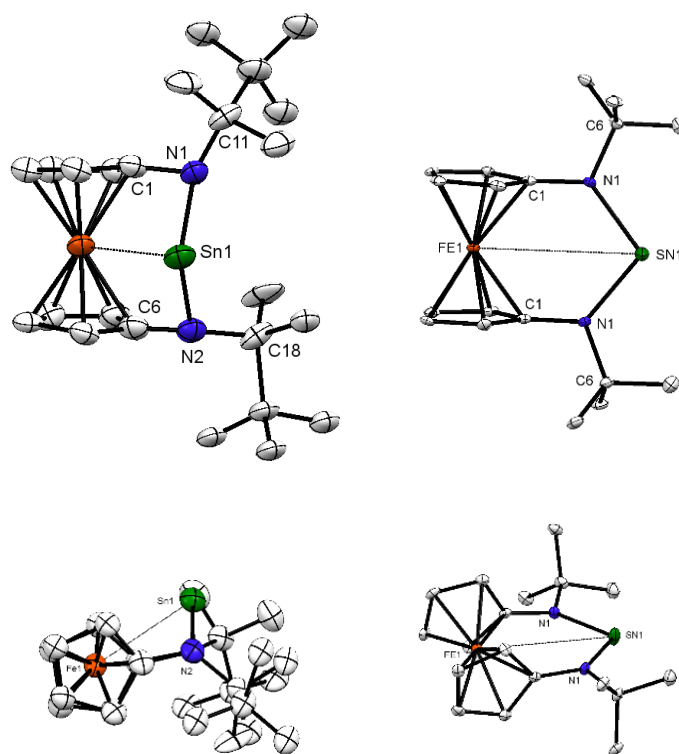


Abbildung 87: Molekülstruktur von **25d** (links) und **25a** (rechts) im Kristall (30% Ellipsoide). Fe...Sn-Kontakte sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Seiten- (oben) und Draufsicht (unten).

25d wurde in Kooperation mit Prof. Dr. R. Pöttgen *et al.* an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) Mößbauer-spektroskopisch untersucht. Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **25d** weist sowohl eine Isomerieverschiebung als auch eine Quadrupolaufspaltung im für NHSn typischen Bereich auf ($IS = 2.96(1) \text{ mm/s}$; $\Delta E_Q = 2.20(1) \text{ mm/s}$).^[16,89,127,210,237,238] Die Ergebnisse des ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrums zeigen keine Auffälligkeiten; die Werte liegen im für Ferrocen-Derivate typischen Bereich ($IS = 0.42(1) \text{ mm/s}$; $\Delta E_Q = 2.46(1) \text{ mm/s}$).^[235,236] Schließlich konnten erste Indizien für eine erfolgreiche Reaktion von **25a** und **25d** mit Diphenyldiselenid mittels ^1H -NMR-Spektroskopie erhalten werden.

4.6 Synthese der Ferrocen-basierten Plumbylene und ihre Reaktivität

Im Vergleich zu den leichteren Homologen stellte die Darstellung von fcNHPb eine besonders, große Herausforderung dar. Als aussichtsreichster Vertreter für eine Isolierung wurde **27d** mit dem sperrigen *N*-Substituenten CMe₂tBu gewählt (Abbildung 88), da unsere Arbeitsgruppe bereits das Silyl-Homologe fc(NSiMe₂tBu)₂Pb **L20** darstellen konnte.^[21]

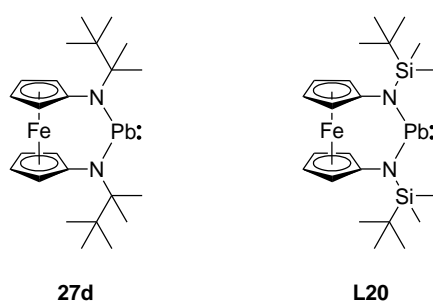
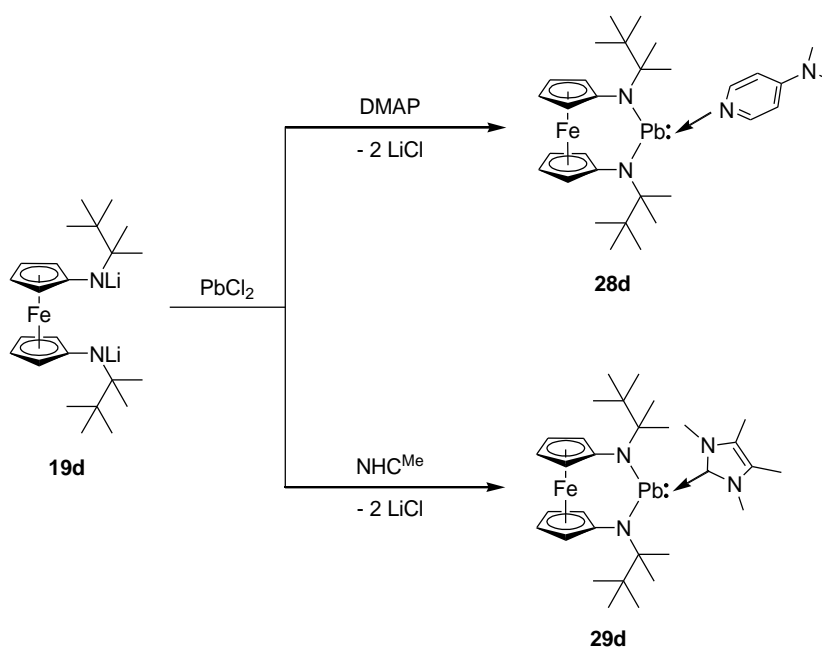


Abbildung 88: **27d** und **L20**.

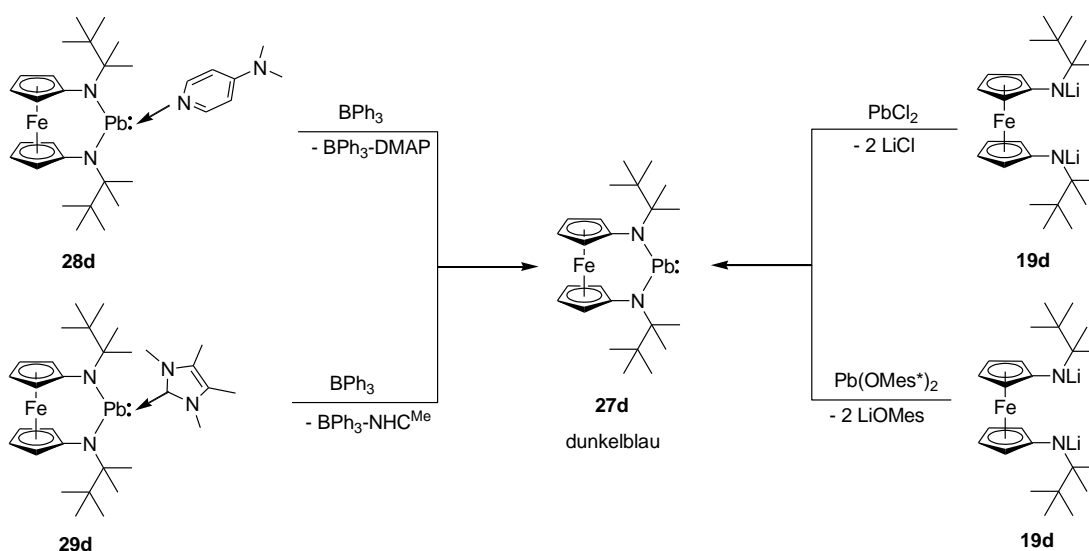
Durch Salzmetathesereaktion des Diamids **19d** mit PbCl₂ in Anwesenheit eines σ -Donors (DMAP oder NHC^{Me}) konnten **28d** und **29d** synthetisiert und ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Schema 77).



Schema 77: Reaktionen von **19d** mit PbCl₂ und DMAP bzw. NHC^{Me}.

Beide Plumbylen-Addukte weisen eine extrem hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, sodass alle verwendeten Glasgeräte silanisiert werden mussten. Die Reaktion in Toluol war nicht erfolgreich wegen der Schwerlöslichkeit des PbCl_2 . Deshalb wurde als Solvens ein Toluol/THF-Gemisch (10:1) verwendet.

Um das freie fcNHPb **27d** zu erhalten, wurde der jeweilige σ -Donor mit Triphenylboran unter Bildung des entsprechenden Lewis-Säure-Base-Adduktes entfernt (Schema 78). In beiden Fällen färbte sich die Reaktionslösung schlagartig tief blau. Beide ^1H -NMR-Spektren lieferten dasselbe Ergebnis.



Schema 78: Alle vier dargestellten Reaktionen lieferten die Verbindung **27d**.

Im ^1H -NMR-Spektrum konnten vier Signale für **27d** im Cyclopentadienyl-Bereich beobachtet werden ($\delta = 3.98, 4.16, 4.74$ und 5.47 ppm). Das entsprechende Erscheinungsbild zeigt unerwartet ein ABCD-Spinsystem. Grund hierfür ist vermutlich die Faltung des formal sechsgliedrigen Heterocyclus. Dies hat auch Auswirkung auf die chemische Verschiebung des ^{207}Pb -NMR-Signals. Im ^{207}Pb -NMR Spektrum konnte für **27d** ein Signal bei ungewöhnlich hohem Feld detektiert werden ($\delta = 1715$ ppm).

Eine derartige Beobachtung konnte bereits beim Stannylen-Analogen **25d** im ^{119}Sn -NMR gemacht werden. Wie bereits erwähnt wurde, ist das hochfeldverschobene ^{119}Sn -NMR-Signal in **25d** auf den kurzen $\text{Sn}\cdots\text{Fe}$ -Abstand zurückzuführen. Auch beim fcNHPb-Homologen **L20** (Abbildung 88) wurde das ^{207}Pb -NMR-Signal bei ungewöhnlich hohem Feld detektiert (^{207}Pb -NMR: $\delta = 2550$ ppm), wofür eine schwache intrametallische

Bindung als Ursache verantwortlich ist (Fe...Pb-Abstand = 3.27 Å, trikoordiniertes Pb^{II}).^[21] Aufgrund der enormen Hydrolyseempfindlichkeit von **27d** konnten keine Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse isoliert werden.

¹H-NMR-Experimente zur Reaktion **19d** mit PbCl₂ und mit Pb(OMes*)₂ lieferten dieselben Produkt-Signale wie die beiden gerade erwähnten Reaktionen mit BPh₃ (Schema 78). Die Reaktionslösungen färbten sich ebenfalls dunkelblau.

4.7 Ausblick

Die erfolgreiche Darstellung der vier neuen Diamine **1** öffnet neue Türen für weitere Projekte. So könnten mit den tertiären *N*-Substituenten neue Ferrocen-basierte Silylene zugänglich werden (Abbildung 89).

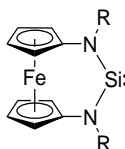
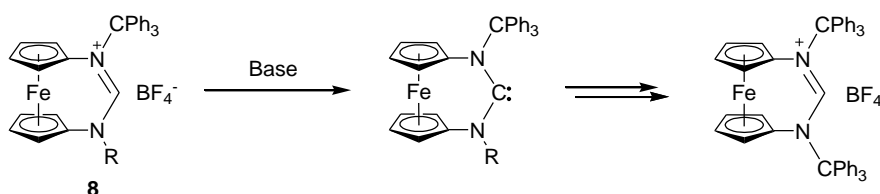


Abbildung 89: Ferrocen-basiertes Silylen mit tertiären Alkylsubstituenten ($R = t\text{Bu}$ (**a**), DMPH (**b**), MDPh (**c**), Pr^* (**d**)).

Orientierende Untersuchungen ergaben, dass die Darstellung von **8** möglich ist (Schema 79). Somit könnten „unsymmetrische“ Imidazoliumderivate isoliert werden. Mithilfe einer geeigneten Base sollte **8** zum entsprechenden Carben deprotoniert werden können (Schema 79). Interessant hierbei ist, ob eine weitere Eliminierungsreaktion durch die Abspaltung von Isobuten bzw. 2-Methylstyrol stattfinden kann. Durch anschließende Umsetzung des Formamidins mit $[\text{BF}_4][\text{CPh}_3]$ könnte dann an beiden N-Atomen der sterisch besonders anspruchsvolle Ph_3C -Rest angebracht werden. Das resultierende Formamidiniumsalz wäre die direkte Vorstufe zur bisher sterisch anspruchsvollsten NHC.



Schema 79: Mögliche Synthese eines Imidazolium-Derivates mit zwei sterisch besonders anspruchsvollen Ph_3C -Resten ausgehend von **8** ($R = t\text{Bu}$ (**a**), $\text{DMPH} =$ (**b**)).

Die Aktivierung von kleinen Molekülen, wie CO und NH_3 , mit **6a** und **6b** ist nicht ausgeschlossen. Immerhin konnte nämlich eine Reaktivität von **6a** gegenüber NH_3 beobachtet werden. Problematisch bei den Reaktanten CO und NH_3 ist, dass die Entfernung letzter Spuren von Wasser äußerst schwierig ist, so dass als Konkurrenzreaktion die Hydrolyse des Carbens **6** auftritt und ggf. dominiert.

Die Reaktivität der jeweiligen fcNHSn **25** wurde aus Zeitgründen nur gegenüber (PhSe)₂, nicht aber gegenüber Schwefel und Selen untersucht. Dies sollte komplettiert werden. Für die etablierte Synthese von **27d** können die Darstellung von weiteren fcNHPb **27** mit den *N*-Substituenten **a**, **b** und **c** realisiert werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden, Chemikalien und Sonstiges

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle präparativen Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Standard-Schlenk-Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) bei RT durchgeführt. Des Weiteren wurden Synthesen besonders empfindlicher Substanzen in einer Glovebox (Typ: UniLab 2000/M. Braun oder Mega 4/GS) mit integrierter Gasreinigung (Argon 5.0) 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. Sämtliche Lösungsmittel und Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben und wie erhalten eingesetzt. Alle Lösungsmittel – sofern dies angegeben ist – wurden nach Standardmethoden^[246] absolutiert und fortan unter einer Stickstoff- bzw. Argon-Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (3 oder 4 Å) aufbewahrt. Als Lösungsmittel für Kernresonanzspektren wurde Benzol-d₆, DMSO-d₆, THF-d₈ und Toluol-d₈ verwendet. Diese wurden ggf. zuvor mit Molekularsieb (3 Å) getrocknet und bis zur Nutzung über Molekularsieb (3 Å) unter Schutzgas gelagert.

Bei den beschriebenen Synthesevorschriften in Kapitel 5.4.4, 5.6.5, 5.6.10, 5.6.11 und 5.6.12 wurden alle verwendeten Glasgeräte mit Hexamethyldisilazan (HMDS) silanisiert (Kapitelüberschrift mit * markiert). Hierbei wurden die Glasgeräte zunächst unter Standard-Schlenk-Bedingungen behandelt und mit 1-2 mL HMDS versetzt. Im geschlossenen Zustand wurden die Glasgeräte erhitzt, bis die HMDS-Lösung die innere Glaswand vollständig silanisiert wurde. Nach Abkühlen wurde HMDS *in vacuo* entfernt. Diese Vorgehensweise wurde insgesamt dreimal wiederholt.

Einige Versuche wurden im Rahmen ihrer Bachelorarbeit von B. Sc. Till Orth (§) und B. Sc. David Großhenning (\$) unter meiner Aufsicht betreut. Dementsprechend sind die Versuche mit § bzw. \$ gekennzeichnet.

5.2 Angaben zur Analytik

NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden standardmäßig bei RT mit den beiden Spektrometern Unity Inova MR-400 [Messfrequenzen: 399.9 (^1H); 100.5 (^{13}C) und NMRS-500 [Messfrequenzen: 499.7 (^1H); 125.7 (^{13}C); 95.3 (^{77}Se); 186.4 (^{119}Sn); 104.9 (^{207}Pb) MHz] der Firma Varian (Palo Alto / USA) aufgenommen. Als Nullstandards wurden $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (^1H ; ^{13}C ; ^{29}Si), $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (^{77}Se) und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (^{119}Sn) eingesetzt. Für die Auswertung der NMR-Spektren wurde die Software Mestrenova 11.0 verwendet. Alle chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf die in der Literatur angegebenen chemischen Verschiebungen der Lösemittel gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.^[247] Dabei dienten die Resonanzsignale der nicht vollständig deuterierten Lösemittelmoleküle als interner Standard für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{77}Se -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Spektren wurden relativ zu den jeweiligen Nullstandards indirekt referenziert. Die Multiplizitäten der Signale wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multiplett) abgekürzt sowie ggf. als br. (breites Signal) beschrieben.

Röntgenstrukturaufklärung

Die Röntgenstrukturanalysen der Einkristalle wurden entweder mit einem IPDS2-Diffraktometer (Stoe & Cie) mit einem 2-Kreis-Goniometer und Flächendetektor oder einem StadiVari-Diffraktometer mit 4-Kreis-Goniometer und einem PILATUS 200K-A Detektor der Firma Dektris durchgeführt. Es wurde entweder $\text{Mo-K}\alpha$ - ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) oder $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet.

Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Pöttgen an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster (Deutschland) zusammen mit T. Block durchgeführt. Für die ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopische Messungen von $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{FeN}_2\text{Sn}$ **25d** wurde ^{57}Co als γ -Strahlenquelle in einer Rh-Matrix verwendet. Die ^{119}Sn -Mößbauer-spektroskopische Messungen wurde unter Verwendung

einer $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ als γ -Strahlenquelle durchgeführt. Die entsprechende Quelle emittiert K-Röntgenstrahlung, und um diese zu reduzieren, wurde eine Palladium-Folie mit einer Dicke von 0.05 mm verwendet. Die Probe wurde in einen dünnwandigen PMMA-Behälter mit einer Dicke von 10 mg/cm^2 Fe und Sn gegeben. Beide Messungen wurden in üblicher Transmissionsgeometrie in einem Durchlauf-Kryostat-System (Janis Research Co LLC) bei 6 K durchgeführt. Die Daten wurden mit dem Computerprogramm Normos-90 ausgewertet.^[248]

Massenspektrometrie

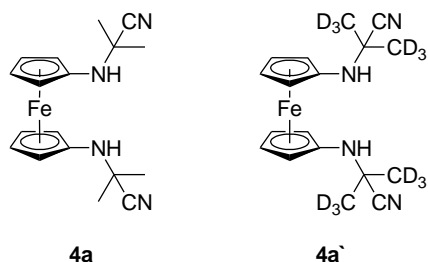
ESI-exakte Massenbestimmungen wurden auf dem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltonics unter Verwendung einer ApolloTM "Ion Funnel" ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard der Firma Agilent. Datenaufnahme und -auswertung erfolgten anhand eines Personalcomputers unter Windows XP mit der Steuerungssoftware Compass (Version 1.1).

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator des Typs EURO EA-CMHS von HEKATECH durchgeführt.

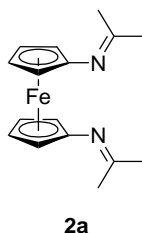
5.3 Versuche mit *t*Bu-Substituent (a)

5.3.1 $\text{fc}(\text{NH}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}))_2$ (**4a**) und $\text{fc}(\text{NH}(\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CN}))_2$ (**4a'**)



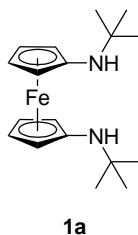
In einem 500 mL-Schlenkkolben wurde 1,1'-Diaminoferrocen (3.06 g, 14.2 mmol) in 21 mL entgastem Aceton oder Aceton- d_6 suspendiert. Das Gemisch wurde mithilfe eines Kältebades 10 min bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 9.2 mL Essigsäure *tec.* wurden zu dieser orangefarbenen Reaktionslösung Natriumcyanid (3.00 g, 61.2 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden weiterhin bei 0 °C gerührt und anschließend 18 Stunden bei -20 °C im Gefrierschrank gelagert. Das Produkt wurde mit 300 mL Wasser/Eis-Gemisch gefällt, mit einer Umkehrfritte abfiltriert, mit kaltem Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Die Reaktion lieferte die Verbindung **4** in einer Ausbeute von 80 - 86% (Für **4a**: 3.97 g, 11.3 mmol; für **4a'**: 4.41 g, 12.2 mmol) als voluminösen gelben Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.08 (s, 12 H, CMe_2CN), 3.03 (s, 2H, NH), 3.87, 4.17 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 27.5 (CMe_2CN), 50.9 (CMe_2CN), 65.0, 66.0 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 100.9 (Cyclopentadienyl-CN), 123.6 (CMe_2CN). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 350.1193$ [M] $^+$, ber. 350.1189 für [$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_4$] $^+$. **CHN**: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FeN}_4$ (350.12): ber. C 61.73, H 6.33, N 16.00; gefunden C 61.73, H 6.33, N 15.85.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Produktes in Dichlormethan erhalten werden.

5.3.2 $\text{fc}(\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ (**2a**)

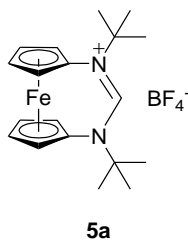
Für die Synthese der Verbindung **2a** wurde zunächst in einem 50 mL-Schlenkkolben **4a** (50 mg, 0.14 mmol) in 7 ml Methanol *abs.* gelöst. Nach der Zugabe von FeCl_2 (11 mg, 0.1 mmol), Molekularsieb (4 Å, 3.8 g) und KH (17 mg, 0.4 mmol) wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei 75 °C unter Rückfluss gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wurde dann auf RT abgekühlt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (3 x 10 mL) extrahiert und mittels einer Umkehrfritte abfiltriert. Das Solvens wurde vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **2a**, welches in der *Glovebox* gelagert wurde, in einer Ausbeute von 66% (28 mg, 0.10 mmol) als orangefarbenen kristallinen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.56, 1.85 (2s, 2 x 6H, NCMe_2), 4.14, 4.28 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 20.6, 29.5 (NCMe_2), 65.4, 67.2 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 106.8 (Cyclopentadienyl-CN), 167.8 (NCMe_2). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 297.1052$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, ber. 297.1049 für $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{FeN}_4]^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Hexan gewonnen werden. Aufgrund ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit wurden bisher keine befriedigenden CHN-Werte für diese Verbindung erhalten.

5.3.3 $\text{fc}(\text{NHtBu})_2$ (**1a**)

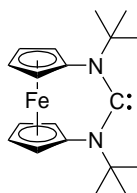
In einem 500 mL-Schlenkkolben wurde Verbindung **4a** (3.52 g, 10.1 mmol) in 100 mL Toluol *abs.* gelöst und FeCl_2 zugegeben (0.76 g, 6.0 mmol). Die Mischung wurde 20 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Parallel dazu wurde in einem 1 L-Schlenkkolben MeLi (126 mL, 201 mmol, 1.6 M in Et_2O) mit 60 mL Toluol *abs.* vereinigt und 20 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) wurde die Edukt-Suspension mithilfe einer Kanüle langsam in die MeLi-Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die Gemisch 18 Stunden bei RT gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit entgastem Wasser (100 mL) gequench, eine Stunde gerührt und alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 200 mL Toluol *abs.* extrahiert und die Prozedur wurde wiederholt. Der einzige Unterschied lag in der Menge von MeLi (anstatt 20 Äq. \rightarrow 10 Äq.). Schließlich wurde das Lösemittel vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte die Verbindung in einer Ausbeute von 70% als orangefarbene honigartige Masse (2.30 g, 7.0 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.08 (s, 18H, CMe_3), 2.34 (br. s, 2H, NH), 3.91, 4.00 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 30.0 (CMe_3), 51.6 (CMe_3), 65.8, 67.2 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 101.5 (Cyclopentadienyl-CN). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 329.2487$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 329.1680 für $[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{FeN}_2]^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Toluol gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichte die Menge an Kristalle nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.3.4 [fc(N^tBu)₂CH][BF₄] (**5a**)

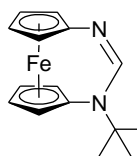
Für die Synthese der Verbindung **5a** wurden zunächst in einem 250 mL-Schlenkkolben **1a** (445 mg, 1.36 mmol) und NH₄BF₄ (284 mg, 2.7 mmol) in 40 mL Toluol *abs.* vorgelegt. Nach der Zugabe von Triethylorthoformiat (0.68 mL, 4.1 mmol) wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei 140 °C (Ölbadtemperatur) unter Rückfluss gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde auf ca. 3 mL eingeeengt. Durch die Zugabe von Diethylether *tec.* (50 mL) fiel ein brauner Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, aus Ethanol *tec.* (150 mL) umkristallisiert und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂/Ethylacetat). Das Lösemittel wurde vom Eluat *in vacuo* entfernt und die Reaktion lieferte Verbindung **5a** in einer Ausbeute von 71% als dunkelbraunen Feststoff (410 mg, 0.96 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.51 (s, 18 H, CMe₃), 4.46, 4.52 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 8.24 (s, 1H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 29.4 (CMe₃), 66.1 (CMe₃), 70.0, 73.1 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 90.7 (Cyclopentadienyl-CN), 155.9 (N₂C-H). HRMS/ESI (+): m/z = 339.1483 [M]⁺, ber. 339.1518 für [C₁₉H₂₇FeN₂]⁺. CHN: C₁₉H₂₇FeN₂BF₄ (426.15): ber. C 53.56, H 6.39, N 6.57; gefunden C 52.13, H 6.42, N 6.37.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes in Ethylacetat gewonnen werden.

5.3.5 $\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{C}$: (**6a**)**6a**

In einem 50 mL-Schlenkcolben wurde der Carben-Vorläufer **5a** (21 mg, 0.05 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* vorgelegt. Dann wurde NaHMDS (8 mg, 0.04 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Suspension durch Celite filtriert und das Filtrat *in vacuo* zur Trockne gebracht. Die Reaktion lieferte Verbindung **6a** in einer Ausbeute von 82% als gelben Feststoff (13 mg, 0.04 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.54 (s, 18 H, CMe_3), 3.79, 3.96 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.7 (CMe_3), 60.8 (CMe_3), 68.7, 69.6 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 100.3 (Cyclopentadienyl-CN), 260.9 (N_2C).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes in Toluol gewonnen werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung (Alken-Eliminierung) konnte keine CHN-Analyse des Produktes durchgeführt.

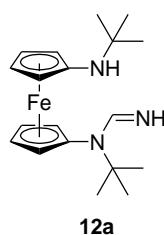
5.3.6 $\text{fc}(\text{N}=\text{CH}-\text{N}(t\text{Bu}))$ (**7a**)**7a**

In einem Druckschlenkrohr wurden der Carbenvorläufer **5a** (30 mg, 0.07 mmol) und NaHMDS (13 mg 0.07 mmol) in Toluol *abs.* (5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann 3 Stunden bei 60 °C (Ölbadtemperatur) gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mit Hexan *tec.* (10 mL) extrahiert. Das Solvens wurde vom Extrakt entfernt und die Reaktion lieferte die Verbindung in einer Ausbeute von 81% als braune honigartige Masse (16 mg, 0.06 mmol). $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.01 (s, 9H, CMe₃), 3.70, 3.89, 4.06, 4.08 (4 m, 4 x 2H, Cyclopentadienyl-CH), 7.59 (s, 1H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 30.1 (CMe₃), 57.9 (CMe₃), 65.0, 69.3, 70.1, 70.6 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 87.5, 105.1 (2 x Cyclopentadienyl-CN), 154.0 (C-H).

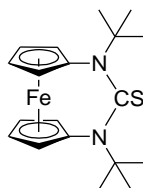
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes in Benzol gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichte die Menge an Kristalle nicht aus um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.3.7 fc((NH*t*Bu)(N(CHNH)*t*Bu)) 12a



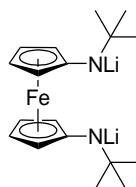
In einem 50 mL-Schlenkkolben wurde der Carbovorläufer **5a** (20 mg, 0.05 mmol) in Toluol *abs.* (3 mL) vorgelegt. Dann wurde NaHMDS (8 mg, 0.05 mmol) zugegeben und das Gemisch 30 min bei RT gerührt. Danach wurde die gelbe Reaktionslösung durch Celite in ein Druckschlenkrohr filtriert. Die gelbe Lösung wurde bei Flüssigstickstoff-Temperatur eingefroren. Zu dieser gefrorenen Lösung wurde mithilfe einer Glasapparatur eine definierte Menge NH₃ (0.15 mmol) einkondensiert und die Apparatur geschlossen. Nach dem Auftauen der Lösung wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt und anschließend das Solvens *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch (1:1) aus **12a** und **11a** (Hydrolyseprodukt von **6a**) als gelben Feststoff.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Gemisches in Benzol-d₆ gewonnen werden. Aufgrund der Verunreinigung durch **11a** in **12a** wurde keine CHN-Analyse durchgeführt.

5.3.8 $\text{fc}(\text{NtBu})_2\text{CS}$ (**13a**)**13a**

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurde der Carbovorläufer **5a** (20 mg, 0.05 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* vorgelegt. Dann wurde NaHMDS (8 mg, 0.05 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde elementarer Schwefel (2 mg, 0.01 mmol) zugegeben und die Lösung 45 min bei RT gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde durch Celite filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Die Reaktion lieferte **13a** in einer Ausbeute von 84% als orangefarbener Feststoff (15 mg, 0.04 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.68 (s, 18 H, CMe_3), 3.90, 3.96 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 29.7 (CMe_3), 61.8 (CMe_3), 69.9, 70.5 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 90.8 (Cyclopentadienyl-CN), 167.0 (C-S). **HRMS/ESI** (+): m/z = 371.2213 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 371.1244 für $[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeN}_2\text{S}]^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes in Hexan gewonnen werden. Bisher wurden keine befriedigenden CHN-Werte des Produktes erhalten.

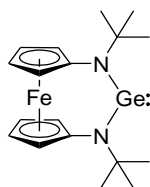
5.3.9 $\text{fc}(\text{NLi}t\text{Bu})_2$ (**19a**)**19a**

In einem Druckschlenkrohr wurde **1a** (982 mg, 3.0 mmol) in 50 mL Hexan *abs.* gelöst und mit Hilfe eines Eisbad (0 °C) abgekühlt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde tropfenweise *n*-BuLi-Lösung (3 mL, 7.5 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Das Produkt fiel sofort als roter Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde

30 min weiter bei der gleichen Temperatur gerührt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und der verbleibender Feststoff mit Hexan *abs.* (3 x 15 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und in der *Glovebox* gelagert. Die Reaktion lieferte Verbindung **19a** in einer Ausbeute von 79% als roten feinen Feststoff (800 mg, 2.4 mmol).

Aufgrund das Vorliegen der Verbindung als Oligomere in Lösung mit uneinheitlichen Aggregationsgraden sowie der schlechten Löslichkeit in C₆D₆ konnten keine interpretierbaren NMR-Daten erhalten werden. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnten keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden.

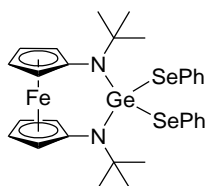
5.3.10 **fc(NtBu)₂Ge: (20a)**



20a

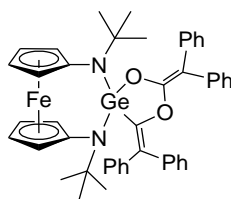
19a (76 mg, 0.22 mmol) wurde in 5 mL THF *abs.* gelöst und [GeCl₂(Dioxan)] (51 mg, 0.22 mmol) wurde hinzugefügt. Das Gemisch wurde 20 Stunden bei RT gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (10 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Extrakt entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **20a** in einer Ausbeute von 96% (85 mg, 0.21 mmol) als gelber Feststoff. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.39 (s, 18 H, CMe₃), 3.94 (m, 8H, Cyclopentadienyl-CH). ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 34.5 (CMe₃), 58.8 (CMe₃), 67.5, 70.5 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 109.1 (Cyclopentadienyl-CN). **CHN**: C₁₈H₂₆N₂FeGe (398.9): ber. C 54.20, H 6.57, N 7.02; gefunden C 54.31, H 6.67, N 6.79.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -20 °C erhalten.

5.3.11 $\text{fc}(\text{NtBu})_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ (**21a**)**21a**

Für die Synthese der Verbindung **21a** wurde zunächst in einem 50 mL-Schlenkkolben **20a** (39 mg, 0.10 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Anschließend wurde Diphenyldiselenid (31 mg, 0.10 mmol) zugegeben. Nach 30 min Rühren wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **21a** in einer Ausbeute von 98% (69 mg, 0.10 mmol) als orangefarbene honigartige Masse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.51 (s, 18 H, CMe_3), 3.77, 3.85 (m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.87 (m, 10H, SePh). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.9 (CMe_3), 60.7 (CMe_3), 68.1, 71.3 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 99.9 (Cyclopentadienyl-CN), 127.4, 129.3, 129.4, 136.1 (4 x Ph). $^{77}\text{Se-NMR}$ (186 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 271.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Hexan gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnte, reichte die Menge an Kristalle nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

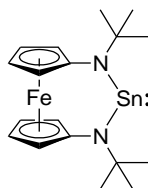
5.3.12 $\text{fc}(\text{NtBu})_2\text{Ge}(\text{OC}(\text{C}(\text{Ph})_2)\text{OC}(\text{C}(\text{Ph})_2))$ (**24a**)**24a**

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden **19a** (20 mg, 0.06 mmol) und $[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$ (14 mg, 0.06 mmol) in 5 mL THF *abs.* gelöst und zwei Stunden gerührt. Zu dieser orangefarbenen Reaktionslösung wurde Diphenylketen (23 mg, 0.12 mmol) gegeben und die Mischung eine weitere Stunde bei RT gerührt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt

und das Rohprodukt mit Hexan *abs.* (3 x 3 mL) gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in 5 mL Benzol *abs.* gelöst, filtriert und das Lösemittel vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **24a** in einer Ausbeute von 55% (25.5 mg, 0.03 mmol) als gelbe honigartige Masse. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.28 (s, 18 H, CMe_3), 3.33, 3.77, 3.84, 3.90 (4 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.05 (m, 6H, Phenyl-CH), 7.26 (m, 6H, Phenyl-CH), 7.37 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.39 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.55 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.57 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.60 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.61 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.96 (m, 1H, Phenyl-CH), 7.98 (m, 1H, Phenyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.0 (CMe_3), 59.4 (CMe_3), 67.9, 68.3, 70.9, 71.5 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 98.7 (Cyclopentadienyl-CN), 124.8, 126.0, 128.7, 128.9, 129.2, 130.0, 131.5, 132.0, 138.9, 140.2, 140.9, 141.3 (Ph_2C), 149.1 (GeCO), 153.0 (OCO).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Benzol gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichte die Menge an Kristalle nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.3.13 $\text{fc}(\text{NtBu})_2\text{Sn}$: (**25a**)



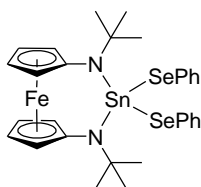
25a

19a (80 mg, 0.24 mmol) wurde in einem Benzol *abs.*/THF *abs.*-Gemisch (6:1, 14 mL) gelöst und SnCl_2 (45 mg, 0.24 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (10 mL) extrahiert, und das Produkt wurde nach dem Entfernen des Solvens unter vermindertem Druck in einer Ausbeute von 97% (102 mg, 0.23 mmol) als orangefarbener Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.31 (s, 18 H, CMe_3), 3.94 (m, 8H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 34.9 (CMe_3), 59.8 (CMe_3), 66.6, 71.3 (2 x Cyclopentadienyl-CH),

112.4 (Cyclopentadienyl-CN). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (185 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 542. **CHN**: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{FeSn}$ (445.0): ber. C 48.59, H 5.89, N 6.30; gefunden C 49.00, H 6.08, N 5.65.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produktes in Toluol *abs.* bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden.

5.3.14 $\text{fc}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{SePh})_2$ (**26a**)



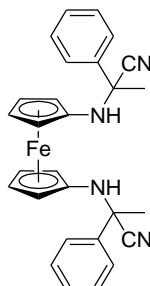
26a

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden **19a** (20 mg, 0.06 mmol) und SnCl_2 (11 mg, 0.06 mmol) in ein Benzol *abs.*/THF *abs.*-Gemisch (6:1, 7 mL) gelöst. Nach eine Stunde Rührzeit wurde zu der orangefarbenen Reaktionslösung Diphenyldiselenid (14 mg, 0.06 mmol) gegeben und die Mischung eine Stunde bei RT gerührt. Das Rohprodukt wurde mit Hexan *abs.* (5 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch bestehend aus **26a** und **1a** (16 mg, **26a:1a** = 86:14). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.40 (s, 18H, CMe_3), 3.80 (m, 8H, Cyclopentadienyl-CH), 7.02 (m, 6H, Phenyl-CH), 7.90 (m, 4H, Phenyl-CH).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Gemisches in Toluol gewonnen werden. Aufgrund der Verunreinigung konnte keine CHN-Analyse durchgeführt werden.

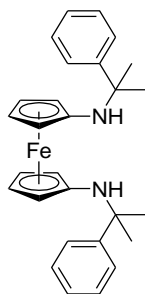
5.4 Versuche mit DMPH-Substituent (b)

5.4.1 $\text{fc}(\text{NH}(\text{CMePhCN}))_2$ (4b)

**4b**

In einem 500 mL-Schlenkkolben wurde **L9** (1.02 g, 4.7 mmol) in 6.8 mL entgastem Acetophenon suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde mithilfe eines Kältebades 10 min bei 0°C gerührt. Nach der Zugabe von 3.1 mL Essigsäure *tec.* wurde zu dieser braunen Reaktionslösung Natriumcyanid (1.03 g, 21.0 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei derselben Temperatur gerührt und anschließend 18 Stunden im -20 °C Gefrierschrank gelagert. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mit Toluol *abs.* (150 mL) extrahiert. Das Solvens wurde vom Extrakt unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt 18 Stunden bei 50 °C getrocknet. Die Reaktion lieferte die Verbindung in einer Ausbeute von 72% als roten Feststoff (1.60 g, 3.4 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.16, 2.13 (2 s, 2 x 3H, CMePh), 3.66, 3.78, 4.00, 4.05, 4.31, 4.41, 4.52, 4.58 (8 m, 8 x 1H, Cyclopentadienyl-CH), 4.42 (m, 2H, NH), 6.95, 7.10, (2 m, 2 x 3H, Phenyl-CH), 7.60, 7.90 (2 m, 2 x 2H, Phenyl-CH). ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 18.3, 32.0 (2 x CMePh), 58.6 (CMePh), 63.7, 64.6, 65.9, 66.0 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 66.7 (CMePh), 67.0, 67.2, 67.6, 67.6 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 100.8, 103.3 (2 x Cyclopentadienyl-CN), 123.0 (CMeCN), 125.8, 127.2, 127.3, 128.6, 128.9, 130.0 (6 x Phenyl-CH), 141.2, 141.3 (Phenyl-C), 168.1 (CMeCN). HRMS/ESI (+): m/z = 474.1486 [M]⁺, ber. 474.1502 für [C₂₈H₂₆FeN₄]⁺.

Bisher konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse keine geeigneten Einkristalle erhalten werden, sowie keine befriedigenden CHN-Werte des Produktes.

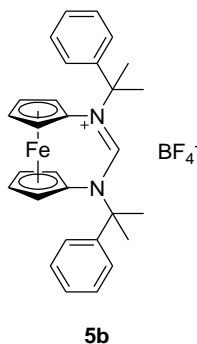
5.4.2 $\text{fc}(\text{NH}(\text{DMPH}))_2$ (**1b**)**1b**

In einem 500 mL-Schlenkkolben wurde **4b** (1.57 g, 3.3 mmol) in 100 mL Toluol *abs.* gelöst und FeCl_2 zugegeben (259 mg, 2.1 mmol). Die Reaktionslösung wurde 20 min bei -80°C gerührt. Parallel dazu wurde in einem 1 L-Schlenkkolben MeLi (41 mL, 66 mmol, 1.6 M in Et_2O) mit 70 mL Toluol *abs.* vereinigt und 20 min bei -80°C gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur (-80°C) wurde die Edukt-Suspension tropfenweise in die MeLi-Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit entgastem Wasser (60 mL) gequench, eine Stunde gerührt und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 100 mL Toluol *abs.* extrahiert und die Prozedur wurde wiederholt. Der einzige Unterschied lag in der Menge von MeLi (anstatt 20 Äq. \rightarrow 10 Äq.). Schließlich wurde das Lösemittel vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **1b** in einer Ausbeute von 85% als rote honigartige Masse (1.58 g, 3.5 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.39 (s, 12 H, CMe_2Ph), 2.65 (s, 2H, NH), 3.65, 3.71 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.12 (m, 2H, Phenyl-CH), 7.23 (m, 4H, Phenyl-CH), 7.54 (m, 4H, Phenyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 30.2 (CMe_2Ph), 56.9 (CMe_2Ph), 65.3, 64.3 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 126.5, 126.6, 128.4 (Phenyl-CH), 149.1 (Phenyl- C_{ipso}). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 452.1962$ $[\text{M}]^+$, ber. 452.1915 für $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{FeN}_2]^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung des Produktgemisches in Toluol *abs.* bei -20°C gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige

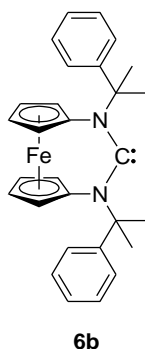
wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichte die Menge an Kristalle nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.4.3 [fc(N(DMPh)₂CH)][BF₄] (**5b**)^{\$}



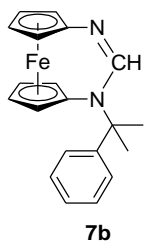
In einem 150 mL-Schlenkkolben wurden **1b** (386 mg, 0.85 mmol) und NH₄BF₄ (181 mg, 1.7 mmol) in 10 mL Toluol *abs.* vorgelegt. Nach Zugabe von Triethylorthoformiat (1.0 mL, 6.0 mmol) und katalytischen Mengen Essigsäure (6 Tropfen) wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei 140 °C (Ölbadtemperatur) unter Rückfluss gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde auf ca. 3 mL eingeeengt, und durch die Zugabe von Diethylether *tec.* (40 mL) fiel ein brauner Feststoff aus. Nachdem das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei -40 °C (Gefrierschrank) gelagert wurde, wurde der Feststoff mittels Celite abfiltriert und in Dichlormethan *tec.* (20 mL) gelöst. Das Solvens wurde vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **5b** in einer Ausbeute von 52% als kristallinen braunen Feststoff (245 mg, 0.45 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.61 (br. s, 12 H, CMe₂), 4.57 (m, 8H, Cyclopentadienyl-CH), 7.37 (m, 10H, Phenyl-CH), 7.53 (s, 1H, CH). ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 28.8 (CMe₂), 70.3 (CMe₂), 69.8, 73.4 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 91.1 (Cyclopentadienyl-CN), 126.6, 129.5, 130.1 (Phenyl-CH), 142.5 (Phenyl-C_{ipso}), 160.3 (N₂C-H). HRMS/ESI (+): m/z = 463.2809 [M]⁺, ber. 463.1831 für [C₂₉H₃₁FeN₂]⁺.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Dichlormethan gewonnen werden. Trotz mehrmaliger Versuche wurden bisher keine befriedigenden CHN-Werte des Produktes erhalten.

5.4.4 $\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH})_2\text{C})$: (**6b**)^{§*}

Der Carbovorläufer **5b** (25 mg, 0.05 mmol) wurde in einem 50 mL-Schlenkkolben in 3 mL C_6D_6 vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min bei 5 °C gerührt. Nach der Zugabe von NaHMDS (7 mg, 0.04 mmol) wurde die Lösung 20 min bei 5 °C weiter gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. ¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.93 (s, 12 H, CMe_2), 3.46, 3.74 (2 x m, 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.14 (m, 2H, p-Phenyl-CH), 7.46 (m, 4H, Phenyl-CH), 7.57 (m, 4H, Phenyl-CH). ¹³C-NMR (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.4 (CMe_2), 65.7 (CMe_2), 68.4, 69.3 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 100.1 (Cyclopentadienyl-CN), 126.5, 126.9, 127.9 (Phenyl-CH), 149.2 (Phenyl- C_{ipso}), 261.3 (C:).

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit (Alken-Eliminierung) war es nicht möglich Einkristalle zu erhalten. Aus diesem Grund wurde auch keine CHN-Analyse des Produktes durchgeführt.

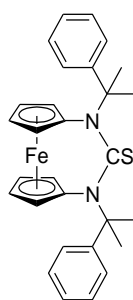
5.4.5 $\text{fc}(\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{DMPH}))$ (**7b**)[§]

In einem Druckschlenkrohr wurden der Carbovorläufer **5b** (20 mg, 0.04 mmol) und NaHMDS (7 mg 0.04 mmol) in Toluol *abs.* (5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei 60 °C (Ölbadtemperatur) gerührt, filtriert und das Lösemittel vom Extrakt wurde *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **7b** in einer Ausbeute

von 73% als braune honigartige Masse (9 mg, 0.03 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.33 (s, 6H, CMe_2), 3.76, 3.89, 4.05, 4.09 (4 m, 4 x 2H, Cyclopentadienyl-CH), 7.36 (s, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 30.3 (CMe_2), 62.0 (CMe_2), 64.0, 69.3, 69.4, 70.2 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 87.6, 108.4 (2 x Cyclopentadienyl-CN), 126.2, 127.3, 128.9 (Phenyl-CH), 147.9 (Phenyl- C_{ipso}), 152.8 (C-H). **HRMS/ESI (+)**: m/z = 345.1945 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ber.: 345.105 für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FeN}_2]^+$.

Da das Produkt als honigartige Masse isoliert wurde, konnte keine CHN-Analyse durchgeführt werden. Auch Einkristalle konnten bisher nicht erhalten werden.

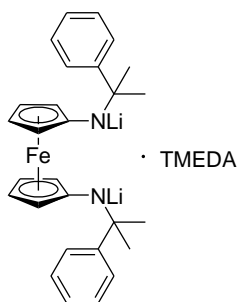
5.4.6 $\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH}))_2\text{CS}$ (**13b**)[§]



13b

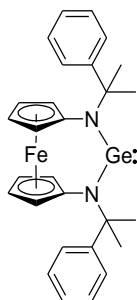
In einem Druckschlenkrohr wurde der Carbenvorläufer **5b** (20 mg, 0.04 mmol) in Toluol *abs.* (3 mL) vorgelegt. Dann wurde NaHMDS (7 mg, 0.04 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von elementarem Schwefel (1 mg, 0.01 mmol) wurde die Lösung eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan *abs.* (5 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde vom Extrakt unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch der Verbindung **13b** und **7b** (Alken-Eliminierung) als orangefarbenen Feststoff (15 mg; **13b**:**7b** = 76:24). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.69 (s, 12 H, CMe_2), 3.82, 4.00 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.20 (m, 4 H, Phenyl-CH), 7.27 (m, 6 H, Phenyl-CH). **HRMS/ESI (+)**: m/z = 527.2820 $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$, ber. 527.522 für $[\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{FeN}_2\text{OS}]^+$.

Es konnte bis dato keine Einkristalle erhalten werden. Wegen der Verunreinigung von **13a** mit **7b** war keine CHN-Analyse nicht sinnvoll.

5.4.7 $\text{fc}(\text{NLi}(\text{DMPH}))_2 \cdot \text{TMEDA}$ (**19b**·TMEDA)**19b**·TMEDA

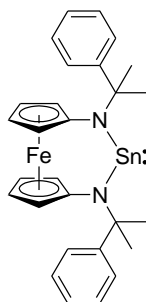
In einem Druckschlenkrohr wurde **1b** (380 mg, 0.84 mmol) in Hexan *abs.* (30 mL) gelöst und 15 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von TMEDA (218 mg, 0.3 mL, 1.9 mmol) wurde langsam *n*-BuLi-Lösung (0.8 mL, 2 mmol, $c = 2.5$ M in *n*-Hexan) zu der Reaktionslösung gegeben. Das Produkt fiel als rosafarbener Feststoff aus, und das Reaktionsgemisch wurde 30 min weiter gekühlt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt mit Hexan *abs.* (3 x 5 mL) gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Die Reaktion lieferte Verbindung **19b**·TMEDA in einer Ausbeute von 71% als rosafarbenen Feststoff (345 mg, 0.60 mmol).

Aufgrund des Vorliegens der Verbindung als Oligomere in Lösung mit uneinheitlichen Aggregationsgraden sowie der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 konnten keine interpretierbaren NMR-Daten erhalten werden. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnten keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden.

5.4.8 $\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH}))_2\text{Ge}$: (**20b**)**20b**

19b (25 mg, 0.04 mmol) wurde in Toluol *abs.* (5 mL) gelöst und $[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$ (8 mg, 0.04 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, und anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (10 mL) extrahiert. Das Solvens wurde vom Extrakt entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch der Verbindung **20b** und **1b** (Hydrolyseprodukt) als gelbe honigartige Masse (18 mg, **20b:1b** = 82:18). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.69 (s, 12 H, CMe_2Ph), 3.64, 3.73 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.08 (m, 2H, Phenyl-CH), 7.19 (m, 4H, Phenyl-CH), 7.47 (m, 4H, Phenyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 33.4 (CMe_2Ph), 63.4 (CMe_2Ph), 66.9, 69.6 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 109.4 (Cyclopentadienyl-CN), 126.5, 126.9, 128.6 (Phenyl-CH), 150.1 (Phenyl- C_{ipso}).

Es konnte bis dato keine Einkristalle erhalten werden. Wegen der Verunreinigung von **20a** mit **1b** war keine CHN-Analyse nicht sinnvoll.

5.4.9 $\text{fc}(\text{N}(\text{DMPH}))_2\text{Sn}$: (**25b**)**25b**

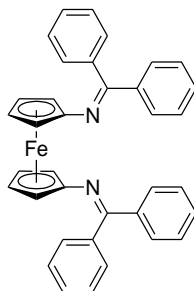
19b (28 mg, 0.04 mmol) wurde in einem Gemisch aus Toluol *abs.*/THF *abs.* (10:1, 5.5 mL) gelöst und zu der roten Lösung wurde SnCl_2 (8 mg, 0.04 mmol) gegeben. Die

Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (5 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Extrakt entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch der Verbindung **25b** und **1b** (Hydrolyseprodukt) als orangefarbene honigartige Masse (15 mg, **25b**:**1b** = 90:10). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.54 (s, 12 H, CMe_2Ph), 3.76, 3.82 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.07 (m, 4H, Phenyl-CH), 7.53 (m, 6H, Phenyl-CH). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (185 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 489.

Es konnte *bis dato* keine Einkristalle erhalten werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit konnten kein befriedigendes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden. Wegen der Verunreinigung von **20a** mit **1b** war keine CHN-Analyse nicht sinnvoll

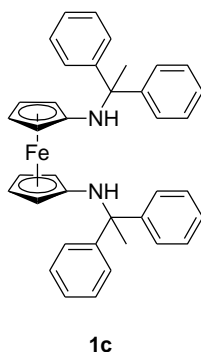
5.5 Versuche mit MDPH-Substituent (c)

5.5.1 $\text{fc}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$ (2c)

**2c**

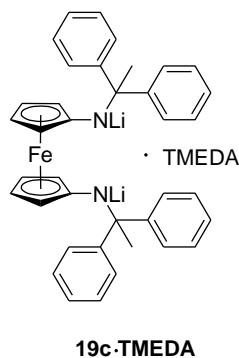
In einem 250 mL-Schlenkcolben wurde **L9** (1.50 g, 7.0 mmol) in 50 mL THF *abs.* suspendiert. Zu der orangefarbenen Suspension wurde Benzophenon (3.79 g, 20.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 15 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Essigsäure (0.8 mL, 14.6 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde die Suspension trocken gezogen. Das Rohprodukt wurde mit Toluol *tec.* (150 mL) extrahiert und durch Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde *in vacuo* zur Trockne eingengt. Der Rückstand erhielt das Produkt **2c**, nicht umgesetztes Benzophenon und Zwischenprodukt **ZP1**. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hexan:Ethylacetat = 7:3; R_f von **2c** = 0.9 und von **ZP1** = 0.4). Das Lösemittel der vereinigten organischen Fraktionen wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt wurde anschließend durch Vakuumsublimation (100 °C) erhalten. Die Reaktion lieferte Verbindung **2c** in einer Ausbeute von 23% (0.85 g, 1.6 mmol) als dunkelroter kristalliner Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DCM-d_2): δ [ppm] = 3.87, 4.04 (m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.18 – 7.42 (m, 16 H, Phenyl-CH), 7.60 (m, 4H, Phenyl-CH) $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DCM-d_2): δ [ppm] = 67.8, 68.6 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 103.9 (Cyclopentadienyl-CN), 128.3, 128.7, 128.8, 128.9, 130.0, 130.3 (6 x Phenyl-CH), 139.1, 140.9 (2 x Phenyl- C_{ipso}), 165.4 (N=CPh₂). **HRMS/ESI** (+): m/z = 545.1610 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 545.1675 für $[\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{FeN}_2]^+$. **CHN**: $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Fe}$ (544.2): ber. C 79.41, H 5.18, N 5.15; gefunden C 79.43, H 5.14, N 4.86.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Vakuumsublimation (100 °C) erhalten werden.

5.5.2 $\text{fc}(\text{NH}(\text{MDPh}))_2$ (**1c**)[§]

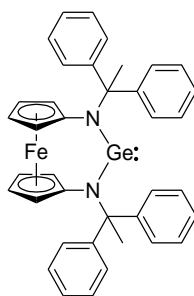
In einem 250 mL-Schlenkcolben wurde **2c** (750 mg, 1.4 mmol) in 30 mL Toluol *abs.* suspendiert und 20 min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Parallel dazu wurde in einem anderen 250 mL-Schlenkcolben MeLi (17 mL, 28 mmol, 1.6 M in Et_2O) mit 30 mL Toluol *abs.* vereinigt und 20 min bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde die Edukt-Lösung tropfenweise zur MeLi-Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit entgastem Wasser (20 mL) gequenchet, eine Stunde gerührt und alle flüchtigen Substanzen *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol *abs.* (100 mL) extrahiert und die Prozedur wurde wiederholt. Der einzige Unterschied lag in der Menge von MeLi (anstatt 20 Äq. \rightarrow 10 Äq). Schließlich wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **1c** in einer Ausbeute von 88% als orangefarbenen Feststoff (700 mg, 1.2 mmol). **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, DCM-d_2): δ [ppm] = 1.79 (s, 6H, CMePh_2), 3.62, 3.72 (m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.26 (m, 12H, Phenyl-CH), 7.41 (m, 8H, Phenyl-CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, DCM-d_2): 27.6 (CMePh_2), 64.1 (CMePh_2), 65.4, 66.0 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 102.9 (Cyclopentadienyl-CN), 126.9, 127.6, 128.5 (3 x Phenyl-CH), 149.3 (Phenyl- C_{ipso}). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 576.2204$ $[\text{M}]^+$, ber. 576.2223 für $[\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{FeN}_2]^+$. **CHN**: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Fe}$ (575.2): ber. C 79.16, H 6.29, N 4.86; gefunden C 79.15, H 6.23, N 4.74.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung in Toluol gewonnen werden.

5.5.3 $\text{fc}(\text{NLi}(\text{MDPh}))_2 \cdot \text{TMEDA}$ (**19c**·TMEDA)[§]

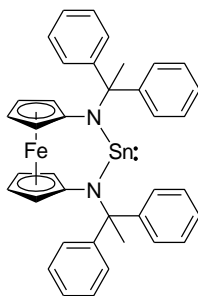
In einem Druckschlenkrohr wurde **1c** (50 mg, 0.09 mmol) in 10 mL Hexan *abs.* gelöst und 15 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von TMEDA (26 mg, 0.03 mL, 0.2 mmol) wurde langsam *n*-BuLi-Lösung (0.2 mmol, 0.1 mL, $c = 2.5$ M in *n*-Hexan) gegeben. Das Produkt fiel als rosafarbener Feststoff aus und die Suspension wurde 30 min weiter gerührt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mit Hexan *abs.* (3 x 5 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet und in der *Glovebox* gelagert. Die Reaktion lieferte die Verbindung **19c** in einer Ausbeute von 65% als rosafarbenen Feststoff (48.0 mg, 0.06 mmol).

Aufgrund des Vorliegens der Verbindung als Oligomere in Lösung mit uneinheitlichen Aggregationsgraden sowie der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 konnten keine interpretierbare NMR-Daten erhalten werden. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnten keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden.

5.5.4 $\text{fc}(\text{N}(\text{MDPh}))_2\text{Ge}$: (**20c**)[§]**20c**

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurde **1c** (50 mg, 0.09 mmol) in 3 mL Hexan *abs.* gelöst und 15 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von TMEDA (25 mg, 0.03 mL, 0.2 mmol) wurde tropfenweise *n*-BuLi-Lösung (0.3 mmol, 0.2 mL, $c = 1.6 \text{ M}$ in *n*-Hexan) zugegeben. Der entstandene rosafarbene Feststoff wurde abfiltriert und mit Hexan *abs.* (3 x 1 mL) gewaschen. Das Zwischenprodukt **19c** wurde *in vacuo* getrocknet und anschließend in 3 mL Toluol *abs.* suspendiert. Zu dieser Suspension wurde $[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$ (22 mg, 0.09 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde 15 min bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion lieferte die Verbindung in einer Ausbeute von 94% als orangefarbene honigartige Masse (53 mg, 0.08 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.85 (s, 6H, *CMePh*₂), 3.75, 3.84 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.12 (m, 12H, Phenyl-CH), 7.45 (m, 8H, Phenyl-CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, C_6D_6): 32.9 (*CMePh*₂), 67.0, 69.6 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 69.7 (*CMePh*₂), 108.83 (Cyclopentadienyl-CN), 126.9, 128.0, 129.0 (3 x Phenyl-CH), 149.2 (Phenyl- C_{ipso}).

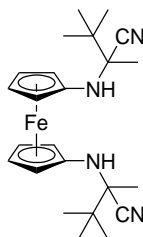
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert wurde, wurde keine CHN-Analyse durchgeführt.

5.5.5 $\text{fc}(\text{N}(\text{MDPh}))_2\text{Sn}$: (**25c**)[§]**25c**

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden **1c** (50 mg, 0.09 mmol) und $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ (51 mg, 0.09 mmol) in 0.5 ml C_6D_6 vorgelegt und 96 h auf 60 °C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Die anschließende NMR-Messung bestätigte die Bildung des Produktes. **^1H -NMR** (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.95 (s, 6H, CMePh_2), 3.78, 3.81 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.05 (m, 4H, Phenyl-CH), 7.14 (m, 8H, Phenyl-CH), 7.52 (m, 8H, Phenyl-CH). **^{13}C -NMR** (125 MHz, C_6D_6): 30.1 (CMePh_2), 66.3, 70.8 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 68.8 (CMePh_2), 104.7 (Cyclopentadienyl-CN), 127.0, 128.5, 128.9 (3 x Phenyl-CH), 149.5 (Phenyl- C_{ipso}). **^{119}Sn -NMR** (185 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 285.

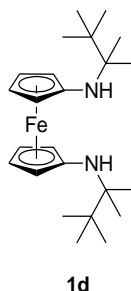
5.6 Versuche mit Pr*-Substituent (d)

5.6.1 $\text{fc}(\text{NH}(t\text{BuMeCN}))_2$ (4d)

**4d**

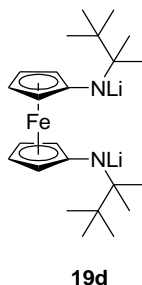
In einem 500 mL-Schlenkkolben wurde **L9** (2.07 g, 9.6 mmol) in 27 mL entgastem Pinacol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde mithilfe eines Kältebades 10 min bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 14 mL Essigsäure *tec.* wurde zu dieser braunen Reaktionslösung NaCN (2.01 g, 41.0 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere vier Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend 18 Stunden bei -20 °C (Gefrierschrank) gelagert. Alle flüchtigen Substanzen wurden *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol *abs.* (150 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Extrakt entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung in einer Ausbeute von 99% als braunen Rückstand (4.05 g, 9.3 mmol). **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.94, 0.95 (2s, 2 x 9H, CMe₃), 1.02, 1.06 (2s, 2 x 3H CMeCN), 3.06, 3.11 (br. s, 2 x 1H, NH), 3.81, 3.87, 3.90, 3.96, 3.99, 4.50, 4.51 (m, 8H, Cyclopentadienyl-CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 19.4, 19.5 (CMeCN) 25.0, 25.1 (CMe₃), 37.4, 37.5 (CMe₃), 63.2, 63.6 (CMeCN), 66.0, 66.1, 66.2, 66.3 67.0, 67.1, 67.5, 68.7 (8 x Cyclopentadienyl-CH), 101.0, 101.8 (2 x Cyclopentadienyl-CN), 122.7, 122.8 (2 x CMeCN). **HRMS/ESI (+)**: m/z = 434.2119 [M]⁺, ber. 434.2127 für [C₂₄H₃₄FeN₄]⁺. **CHN**: C₂₄H₃₄FeN₄ (434.21): ber. C 66.36, H 7.89, N 12.90; gefunden C 65.65, H 7.96, N 12.46.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung in Toluol gewonnen werden.

5.6.2 $\text{fc}(\text{NHPr}^*)_2$ (**1d**)

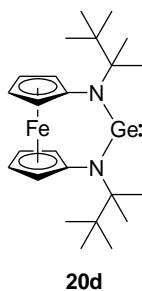
In einem 500 mL-Schlenkkolben wurden **4d** (4.16 g, 9.6 mmol) und FeCl_2 (725 mg, 5.7 mmol) mit 120 mL Toluol *abs.* versetzt. Die Mischung wurde 20 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Parallel wurde in einem 1 L-Schlenkkolben MeLi (120 mL, 19 mmol, 1.6 M in Et_2O) mit 120 mL Toluol *abs.* vereinigt und 20 min bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Bei gleichbleibender Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) wurde die Edukt-Suspension tropfenweise in die MeLi-Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit entgastem Wasser (100 mL) gequenchet, eine Stunde gerührt und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 80 mL Toluol *abs.* extrahiert und das Lösemittel vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **1d** in einer Ausbeute von 92% als braune honigartige Masse (3.64 g, 8.8 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.99 (s, 12H, CMe_2) 1.01 (s, 18H, CMe_3), 2.39 (br. s, 2H, NH), 3.90, 4.00 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 22.9 (CMe_2), 26.0 (CMe_3), 37.7 (CMe_3), 59.0 (CMe_2), 65.7, 68.4 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 103.1 (Cyclopentadienyl-CN). **HRMS/ESI** (+): $m/z = 412.2526$ [M] $^+$, ber. 412.2541 für [$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{FeN}_2$] $^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Toluol gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichte die Menge an Kristalle nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.6.3 $\text{fc}(\text{NLiPr}^*)_2$ (**19d**)

In einem Druckschlenkrohr wurde **1d** (740 mg, 1.80 mmol) in 40 mL Hexan *abs.* gelöst und 15 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde langsam *n*-BuLi-Lösung (1.8 mL, 4.5 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) gegeben. Das Produkt fiel als orangefarbener Feststoff aus, und das Reaktionsgemisch wurde weiter 30 min gerührt. Das Solvens wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt mit Hexan *abs.* (3 x 10 mL) gewaschen. Der verbleibende Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet. Die Reaktion lieferte Verbindung **19d** in einer Ausbeute von 98% als roter Feststoff (750 mg, 1.77 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.99 (s, 12H, CMe_2) 1.01 (s, 18H, CMe_3), 2.39 (br. s, 2H, NH), 3.90, 4.00 (m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 24.6, 26.6 (CMe_2), 27.4 (CMe_3), 39.5 (CMe_3), 60.6 (CMe_2), 61.2, 64.8, 66.0 (3 x Cyclopentadienyl-CH), 118.6 (Cyclopentadienyl-CN). $^7\text{Li-NMR}$ (195 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.11, 0.77, 1.49, 2.29.

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnten keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden. Außerdem konnten keine Einkristalle erhalten werden.

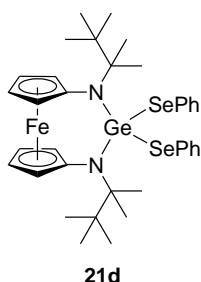
5.6.4 $\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Ge}$ (**20d**)

19d (51 mg, 0.12 mmol) wurde in 5 mL Toluol *abs.* gelöst und zu der Suspension $[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$ (28 mg, 0.12 mmol) zugegeben. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch

eine Minute im Ultraschallbad gerührt. Die Lösung wurde dann eine Stunde bei RT gerührt und anschließend durch Celite filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **20d** in einer Ausbeute von 96% (55 mg, 0.11 mmol) als gelbe honigartige Masse. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.09 (s, 18 H, CMe_3), 1.39 (s, 12 H, CMe_2), 3.88, 3.96 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 28.5 (CMe_3), 29.7 (CMe_2), 37.8 (CMe_3), 66.5 (CMe_2), 66.5, 71.1 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 109.4 (Cyclopentadienyl-CN).

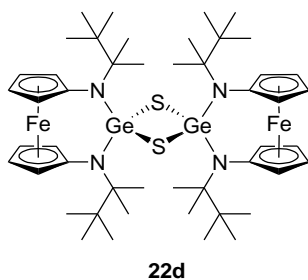
Das Produkt als honigartige Masse isoliert wurde, wurde keine CHN-Analyse durchgeführt.

5.6.5 $\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Ge}(\text{SePh})_2$ (**21d**)*



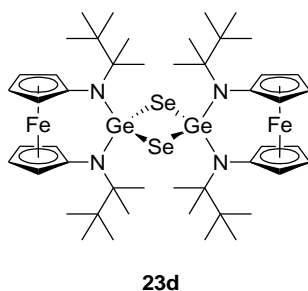
In einem 50 mL-Schlenkkolben wurde **19d** (31 mg, 0.07 mmol) und $[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$ (17 mg, 0.07 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde eine Minute im Ultraschallbad gerührt. Die Lösung wurde dann eine Stunde bei RT gerührt, und anschließend wurde Diphenyldiselenid (22 mg, 0.07 mmol) zugegeben. Nach 30 min Rührzeit wurde das Reaktionsgemisch durch Celite filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **21d** in einer Ausbeute von 86% (50.0 mg, 0.05 mmol) als orangefarbene honigartige Masse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.11 (s, 18 H, CMe_3), 1.58 (s, 12 H, CMe_2), 3.90, 4.37 (2m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.00, 7.67 (m, 10H, SePh). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 29.4 (CMe_3), 30.1 (CMe_2), 40.2 (CMe_3), 69.2 (CMe_2), 67.8, 72.6 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 101.8 (Cyclopentadienyl-CN), 129.1 (Phenyl-CH), 129.4 (SeC-Ph), 130.7, 136.9 (Phenyl-CH). $^{77}\text{Se-NMR}$ (186 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 271.

Da das Produkt als honigartige Masse isoliert wurde, wurde keine CHN-Analyse durchgeführt. Auch Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

5.6.1 [fc(NPr*)₂GeS]₂ (**22d**)

In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden **20d** (35 mg, 0.07 mmol) und S₈ (3 mg, 0.01 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan *abs.* (3 x 5 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos wurde. Der verbleibende Rückstand wurde *in vacuo* getrocknet. Die Reaktion lieferte Verbindung **22d** in einer Ausbeute von 68% (25 mg, 0.05 mmol) als dunkelbraunen Feststoff. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.19 (s, 36 H, CMe₃), 1.67, 1.92 (2 s, 2 x 12 H, CMe₂), 3.79, 4.08, 4.21, 4.70 (4 m, 4 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 29.2 (CMe₃), 29.4, 29.6 (CMe₂), 40.4 (CMe₃), 69.5 (CMe₂), 66.5, 69.0, 70.1, 72.9 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 98.6 (Cyclopentadienyl-CN).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Benzol bei RT gewonnen werden. Trotz mehrmaliger Versuche wurden bisher keine befriedigenden CHN-Werte des Produktes erhalten.

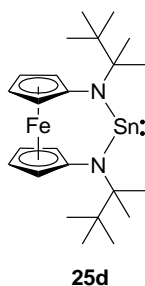
5.6.2 [fc(NPr*)GeSe]₂ (**23d**)

19d (28 mg, 0.07 mmol) wurde in 5 mL Toluol *abs.* suspendiert und [GeCl₂(Dioxan)] (16 mg, 0.07 mmol) zugegeben. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch eine Minute im Ultraschallbad und dann eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde Se₈ (8.0 mg,

0.1 mmol) zugegeben. Nach zwei Stunden Rührzeit bei RT wurde das Reaktionsgemisch durch Celite filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **23d** in einer Ausbeute von 92% (33 mg, 0.06 mmol) als dunkelbraunen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.21 (s, 36 H, CMe_3), 1.67, 1.98 (2 s, 2 x 12 H, CMe_2), 3.77, 4.07, 4.18, 4.74 (4 m, 4 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 29.2 (CMe_3), 29.8 (2 x CMe_2), 40.4 (CMe_3), 70.2 (CMe_2), 66.3, 69.2, 70.3, 73.2 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 99.3 (Cyclopentadienyl-CN). $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 764. Molare Masse: 1253 (Kryoskopie in Benzol *abs.*); berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Se}_2$: 1124.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Verdunsten einer Lösung des Produktes aus Benzol bei RT gewonnen werden. Trotz mehrmaliger Versuche wurden bisher keine befriedigenden CHN-Werte des Produktes erhalten.

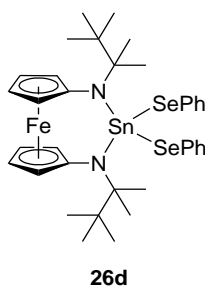
5.6.3 $\text{fc}(\text{NPr}^*)\text{Sn}$: (**25d**)



1d (40 mg, 0.09 mmol) und SnCl_2 (17.9 mg, 0.09 mmol) wurden in einem Gemisch aus Toluol *abs.* und THF *abs.* (10:1, 5.5 mL) gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, und anschließend wurde das Solvens unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (10 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **25d** in einer Ausbeute von 86% (42.9 mg, 0.08 mmol) als orangefarbene honigartige Masse. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.03 (s, 18 H, CMe_3), 1.29 (s, 12 H, CMe_2), 3.75, 3.86 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 27.9 (CMe_2), 28.0 (CMe_3), 39.0 (CMe_3), 64.3 (CMe_2), 66.4, 70.5 (2 x Cyclopentadienyl-CH), 104.7 (Cyclopentadienyl-CN). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (185 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 115.

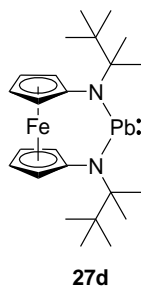
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation einer Lösung des Produktes aus Toluol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. Da das Produkt als honigartige Masse isoliert und nur einige wenige Kristalle erhalten werden konnten, reichten die Menge an Kristallen nicht aus, um eine CHN-Analyse durchzuführen.

5.6.4 $\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Sn}(\text{SePh})_2$ (**26d**)



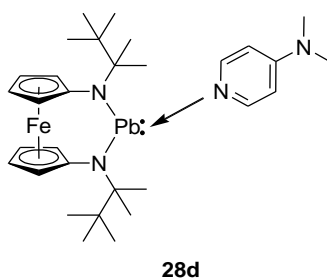
In einem 50 mL-Schlenkkolben wurde **25d** (22 mg, 0.04 mmol) in Toluol *abs.* (5 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Diphenyldiselenid (13 mg, 0.04 mmol) färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt und das Solvens *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte ein Gemisch bestehend aus **26d** und **1d** als brauner Rückstand (31 mg, **26d**:**1d** = 82:18). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.07 (s, 18 H, CMe_3), 1.36 (s, 12H, CMe_2), 3.87, 4.34 (2 m, 2 x 4H, Cyclopentadienyl-CH), 7.00 (m, 6H, Phenyl-CH), 7.47 (m, 4H, Phenyl-CH).

Wegen der Verunreinigung von **26d** mit **1d** war keine CHN-Analyse nicht sinnvoll. Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

5.6.5 $\text{fc}(\text{NPr}^*)\text{Pb}$: (27d)*

In einem 250 mL-Schlenkcolben wurde PbCl_2 (98 mg, 0.35 mmol) in einem Toluol *abs.*/THF *abs.*-Gemisch (20:1, 10.5 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von **19d** (50 mg, 0.12 mmol) wurde das Gemisch zwei Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelblau und das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (20 mL) extrahiert und das Solvens vom Extrakt *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte Verbindung **27d** in einer Ausbeute von 75% (55.6 mg, 0.09 mmol) als dunkelblauen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.11 (s, 6H, CMe_2), 1.15 (s, 18 H, CMe_3), 1.45 (s, 6H, CMe_2), 3.98, 4.15, 4.73, 5.47 (4 m, 4 x 2H, Cyclopentadienyl-CH). $^{207}\text{Pb-NMR}$ (105 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1804.

Aufgrund der extremen Empfindlichkeit konnten keine Einkristalle erhalten werden und keine CHN-Analyse durchgeführt werden.

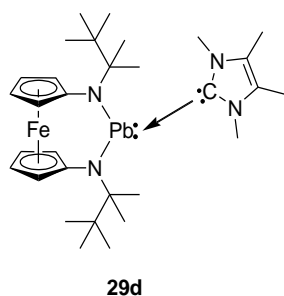
5.6.6 $\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Pb}:\leftarrow\text{DMAP}$ (28d)*

In einem Druckschlenkrohr wurden PbCl_2 (102 mg, 0.37 mmol) und DMAP (16 mg, 0.12 mmol) in einem Toluol *abs.*/THF *abs.*-Gemisch (10:1, 5.5 mL) suspendiert. Daraufhin wurde **19d** (52 mg, 0.12 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und anschließend das Solvens *in vacuo* entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Hexan *abs.* (3 x 3 mL) gewaschen. Die

Reaktion lieferte Verbindung **28d** in einer Ausbeute von 78% (68 mg, 0.09 mmol) als braunen Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.50 (s, 6H, CMe_2), 1.01 (s, 18 H, CMe_3), 1.08 (s, 6H, CMe_2), 2.32 (s, 6H, NMe_2), 3.29, 3.40 (2 m, 2 x 2H, Cyclopentadienyl-CH), 4.75 (m, 4H, Cyclopentadienyl-CH), 6.30, 8.80 (2 x d, 2 x 2H, Pyridin-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 22.0, 22.8 (2 x CMe_2), 26.3 (CMe_3), 38.6 (NMe_2), 39.3 (CMe_3), 59.8 (CMe_2), 61.2, 67.4, 79.6, 80.8 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 109.2 (Cyclopentadienyl-CN), 153.8 (Pyridin- C_{ipso}), 159.7, 161.0 (Pyridin-CH).

Aufgrund der extrem hohen Empfindlichkeit konnten keine Einkristalle erhalten und keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden.

5.6.7 $\text{fc}(\text{NPr}^*)_2\text{Pb}:\leftarrow\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**29d**)*



In einem Druckschlenkrohr wurde **19d** (30 mg, 0.07 mmol), PbCl_2 (39 mg, 0.14 mmol) und NHC^{Me} (8.8 mg, 0.07 mmol) in 5 mL Toluol *abs.* suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Minute im Ultraschallbad und anschließend 30 min bei RT gerührt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Solvens *in vacuo* entfernt. Die Reaktion lieferte die Verbindung **29d** in einer Ausbeute von 69% (36 mg, 0.05 mmol) als dunkelroten Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.52, 0.98 (2 s, 2 x 6H, CMe_2), 1.02 (s, 18 H, CMe_3), 1.90 (s, 6H, CMe), 2.66, 2.89 (2 m, 2 x 2H, Cyclopentadienyl-CH), 3.48 (s, 6H, NMe), 4.96, 5.07 (2 m, 2 x 2H, Cyclopentadienyl-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 9.7 (CMe), 19.8, 22.2 (2 x CMe_2), 26.0 (CMe_3), 36.9 (NMe), 38.7 (CMe_3), 59.2 (CMe_2), 57.0, 62.0, 75.4, 77.6 (4 x Cyclopentadienyl-CH), 127.0 (Cyclopentadienyl-CN), 159.9 (CMe), 197.1 (N_2C).

Aufgrund der extrem hohen Empfindlichkeit konnten keine Einkristalle erhalten und keine befriedigenden CHN-Werte erhalten werden.

6 Verzeichnisse

6.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Flächenverhältnis der Quadrupolaufspaltungsresonanz
¹ Ad	1-Adamantyl
² Ad	2-Adamantyl
<i>abs.</i>	absolutiert
Äq.	Äquivalent
<i>ber.</i>	berechnet
<i>bspw.</i>	Beispielsweise
<i>bzgl.</i>	bezüglich
<i>ca.</i>	circa
CGMT	Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier
CHN	Elementaranalyse
cod	Cyclooctadienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DCM	Dichlormethan
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
δ	chemische Verschiebung [ppm]
ΔE _Q	elektrische Quadrupolaufspaltung (<i>engl.</i> quadrupole splitting) [mm/s])
<i>engl.</i>	englisch
<i>et al.</i>	<i>lat.</i> et alia
<i>etc.</i>	<i>lat.</i> et cetera
fc	1,1'-Ferrocendiyl
<i>gef.</i>	gefunden
Gew.%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
<i>lat.</i>	Latein

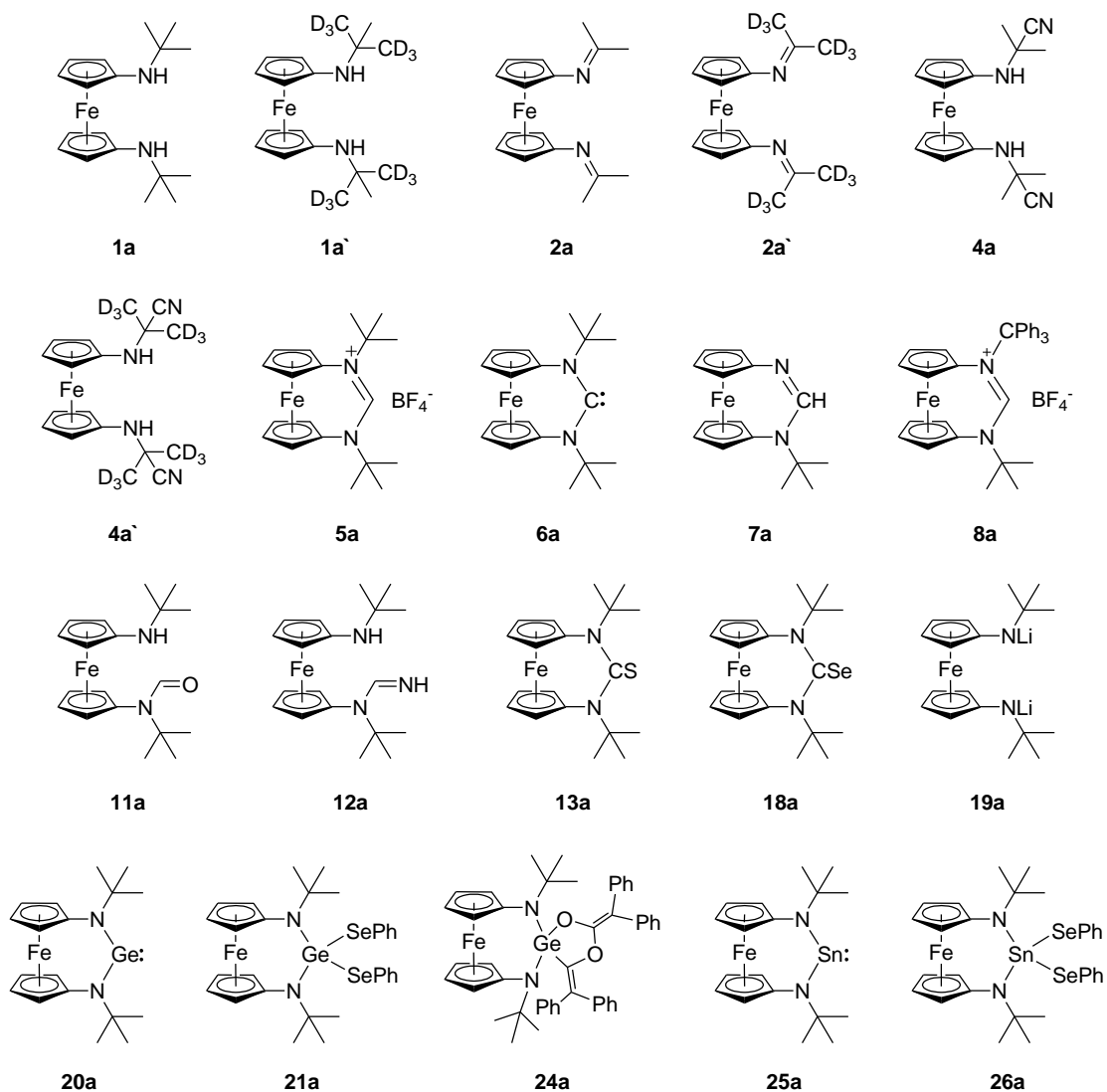
LM	Lösungsmittel
h	Stunde
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	<i>engl.</i> highest occupied molecular orbital
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie (<i>engl.</i> high resolution mass spectrometry)
I-Effekt	induktiver Effekt
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
IS	Isomerieverschiebung (<i>isomer shift</i>) [mm/s]
K	Kelvin
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
k_{kr}	kryoskopische Konstante
KZ	Koordinationszahl
l	Liter [10^0 l]
LUMO	<i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett
M	Molare Masse
M	mol/L
m/z	Masse pro Ladung
M-Effekt	mesomere Effekt
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
mg	Milligramm [10^{-3} g]
min	Minuten
mL	Milliliter [10^{-3} l]
mol	Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie
N-Atom	Stickstoff-Atom
NaH	Natriumhydrid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

NHC	N-heterocyclisches Carben
NHC ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden
NHGe	N-heterocyclisches Germylen
NHPb	N-heterocyclisches Plumbylen
NHSi	N-heterocyclisches Silylen
NHSn	N-heterocyclisches Stannylen
NHT	N-heterocyclisches Tetrylen
NMR	kernmagnetische Resonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
Np	Neopentyl
Pb(OMes*)	2,4,6-Tri(<i>tert</i> -Butylphenoxyd)blei(II)
Ph	Phenyl
ppm	<i>engl.</i> parts per million
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt [°C]
t	Dauer
T	Temperatur [°C]
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> BuDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>tec.</i>	technisch
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
u.a.	unter anderem, unter anderen
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

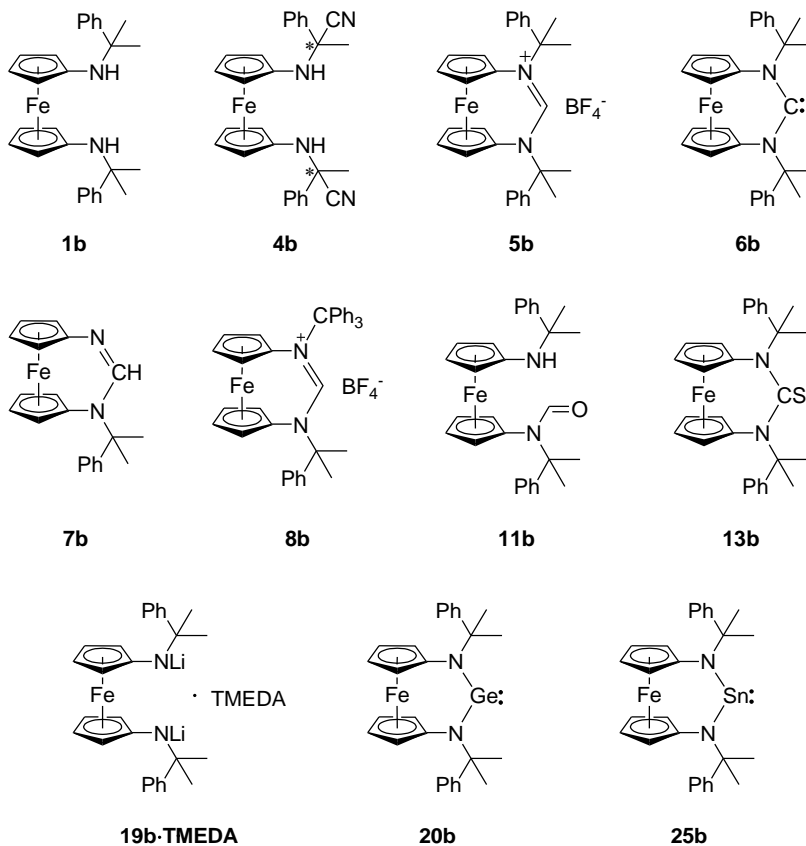
6.2 Verbindungsverzeichnis

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sowie deren Bezeichnung sind nach ihren sterischen *N*-Substituenten im Unterkapitel aufgelistet.

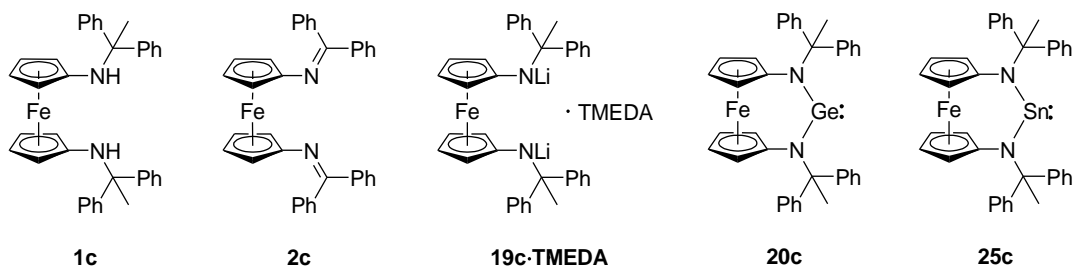
6.2.1 Verbindungen mit *t*Bu-Substituent (a)



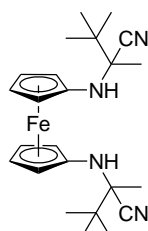
6.2.2 Verbindungen mit DMPH-Substituent (b)



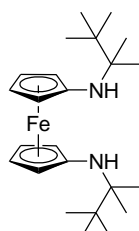
6.2.3 Verbindungen mit MDPH-Substituent (c)



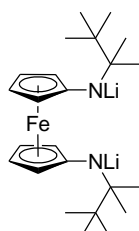
6.2.4 Verbindungen mit Pr*-Substituent (d)



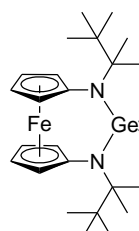
4d



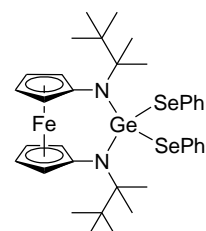
1d



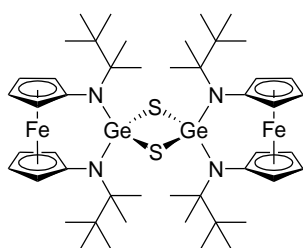
19d



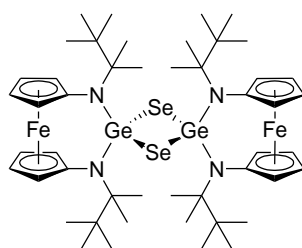
20d



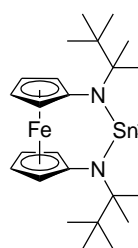
21d



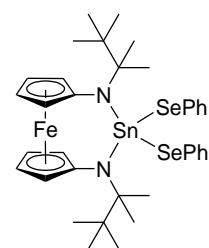
22d



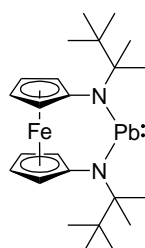
23d



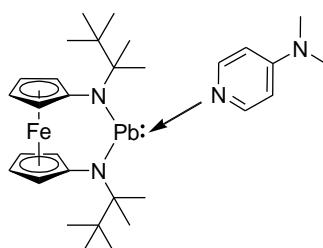
25d



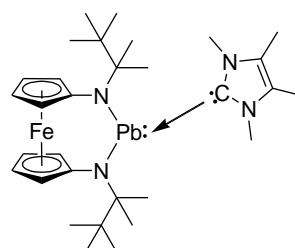
26d



27d



28d



29d

7 Literatur

- [1] N. Wiberg, *Holleman E. Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2007**, 861.
- [2] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 128.
- [3] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**, 135.
- [4] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5683.
- [5] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [6] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [7] M. Denk, 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.
- [8] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2020.
- [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] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1888.
- [11] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1375.
- [12] M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 4, 263.
- [13] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9678.
- [14] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [15] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98.
- [16] 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.
- [17] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 389.
- [18] U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1109.
- [19] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171.
- [20] U. Siemeling, R. Guthardt, D. Bachmann, C. Bruhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, DOI: 10.1002/zaac.201900335.
- [21] R. Guthardt, J. Oetzel, J. I. Schweizer, C. Bruhn, R. Langer, M. Maurer, J. Vícha, P. Shestakova, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 1387.
- [22] J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pöttgen, M. Maier, R. F. Winter, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 1187.
- [23] B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, R. Guthardt, N. Weyer, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1329.
- [24] J. Volk, B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Naturforsch. B* **2017**, 72, 785.
- [25] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1995**, 14, 577.
- [26] A. Yakushev, J. M. Gates, A. Türlér, M. Schädel, C. E. Düllmann, D. Ackermann, L.-L. Andersson, M. Block, W. Bröchle, J. Dvorak, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1624.
- [27] K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3275.
- [28] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485.
- [29] D. L. S. Brahms, W. P. Dailey, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1585.

- [30] J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112.
- [31] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250.
- [32] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, in *Riedel - Mod. Anorg. Chemie*, 4. Aufl, Walter De Gruyter, Berlin, **2012**, 80.
- [33] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165.
- [34] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [35] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [36] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, *3*, 793.
- [37] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 187.
- [38] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [39] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
- [40] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [41] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- [42] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267.
- [43] J. B. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5.
- [44] A. Geuther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1862**, *123*, 121.
- [45] M. Schmeisser, H. Schröter, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 349.
- [46] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [47] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389.
- [48] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [49] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518.
- [50] H. E. Winberg, D. D. Coffman, J. E. Carnahan, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055.
- [51] M. Regitz, F. Bennyarto, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 1044.
- [52] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [53] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [54] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094.
- [55] F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243.
- [56] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 1931.
- [57] E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2454.
- [58] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279.
- [59] A. J. Arduengo, III, L. I. Iconaru, *Dalton Trans.* **2009**, 6903.
- [60] M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1913.
- [61] B. Chan, N. Chang, M. Grimmett, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2005.
- [62] A. Kiyomori, J. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- [63] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. - Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [64] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602.

- [65] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 357.
- [66] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis (Stutt.)* **2003**, 2661.
- [67] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1547.
- [68] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 55, 14523.
- [69] S. Saba, A. Brescia, M. K. Kaloustian, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5031.
- [70] W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- [71] B. A. B. Prasad, S. R. Gilbertson, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3710.
- [72] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 1049.
- [73] C. Thie, C. Bruhn, U. Siemeling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5457.
- [74] D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2267.
- [75] Y. Chauvin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3740.
- [76] R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3760.
- [77] R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3748.
- [78] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342.
- [79] T. Dröge, F. Glorius, *Nachr. Chem.* **2010**, 112.
- [80] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3370.
- [81] M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2142.
- [82] M. H. Wang, K. A. Scheidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 14912.
- [83] F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **1999**, 1131.
- [84] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 828.
- [85] W. M. Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, F. Lappert, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755.
- [86] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245.
- [87] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9724.
- [88] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041.
- [89] Y.-G. Lee, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 1027.
- [90] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416.
- [91] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 5269.
- [92] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroat. Chem.* **1993**, 4, 409.
- [93] C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 227.
- [94] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- [95] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1, 1778.
- [96] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 697.
- [97] S. Rittinghaus, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3508.

- [98] 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.
- [99] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 924.
- [100] P. Jutz, B. Hielscher, *Organometallics* **1986**, *5*, 1201.
- [101] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [102] B. M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rividre, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [103] T. Fjeldberg, A. J. Thorne, Hakon Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [104] P. Steiniger, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15461.
- [105] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489.
- [106] J. Pfeiffer, M. Noltemeyer, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 145.
- [107] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245.
- [108] J. Heinicke, A. Oprea, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 439.
- [109] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 541.
- [110] A. V. Zabula, A. Y. Rogachev, R. West, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 16652.
- [111] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11162.
- [112] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349.
- [113] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 6490.
- [114] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167.
- [115] F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Köppe, C. E. Anson, F. Breher, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 1173.
- [116] T.-C. Auch, H. Braunschweig, K. Radacki, R. Sigritz, U. Siemeling, S. Stellwag, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 920.
- [117] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897.
- [118] M. Veith, V. Huch, M. Grosser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89.
- [119] M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1264.
- [120] R. D. Sweeder, K. A. Miller, F. A. Edwards, J. Wang, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **2003**, *22*, 5054.
- [121] A. E. Wetherby, C. R. Samanamu, A. C. Schrick, A. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 89.
- [122] 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.
- [123] X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6912.
- [124] M. E. Alberto, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 7835.
- [125] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11*, 423.
- [126] P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6885.
- [127] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7160.
- [128] M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1.

- [129] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367.
- [130] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922.
- [131] J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 5729.
- [132] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1185.
- [133] 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.
- [134] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
- [135] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2331.
- [136] B. Wrackmeyer, W. Milius, H. E. Maisel, H. Vollrath, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1169.
- [137] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, A. V. Zabula, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7662.
- [138] L. Broecker, J. Turek, R. Olejník, A. Růžička, M. Biesemans, P. Geerlings, R. Willem, F. De Proft, *Organometallics* **2013**, *32*, 2121.
- [139] J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělková, Z. Černošek, I. Císařová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3105.
- [140] J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1940.
- [141] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118.
- [142] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237.
- [143] P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865.
- [144] B. Ligand, C. Snii, P. Alkyls, M. C. H. Sime, B. Peter, J. Davidson, F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [145] S. Brooker, J. K. Buijink, F. T. Edelman, *Organometallics* **1991**, *10*, 25.
- [146] K. Horchler, C. Stader, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, L39.
- [147] G. Bačić, D. Zanders, B. Mallick, A. Devi, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8218.
- [148] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.
- [149] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978.
- [150] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946.
- [151] J. A. Lee, B. N. Williams, K. R. Ogilby, K. L. Miller, P. L. Diaconescu, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4090.
- [152] U. Siemeling, T. C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1334.
- [153] A. Shafir, J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 216.
- [154] C. D. Varnado, Jr., E. L. Rosen, M. S. Collins, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13251.
- [155] A. Shafir, D. Fiedler, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2003**, 2598.
- [156] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2001**, *20*, 1365.
- [157] S. Duhović, P. L. Diaconescu, *Polyhedron* **2013**, *52*, 377.
- [158] M. J. Monreal, C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7226.
- [159] O. Ermer, A. Eling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 925.
- [160] W. Stadlbauer, W. Fiala, M. Fischer, G. Hojas, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 33.

- [161] J.-Z. Zhao, F.-L. Liu, H.-B. Song, X.-F. Liu, Z.-J. Fan, *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online* **2006**, 62, o630.
- [162] G. Hua, J. Du, C. L. Carpenter-Warren, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *New J. Chem.* **2019**, 43, 7035.
- [163] A. Franken, C. A. Kilner, J. D. Kennedy, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1104.
- [164] D. R. Holmes, H. M. Powell, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 256.
- [165] M. J. Genin, C. Biles, D. L. Romero, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4301.
- [166] L. Lunazzi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2572.
- [167] P. Ball, T. R. Shtoyko, J. A. Krause Bauer, W. J. Oldham, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 622.
- [168] A. A. Dar, A. Mallick, R. Murugavel, *New J. Chem.* **2015**, 39, 1186.
- [169] B. Y. P. A. Tucker, A. Hoekstra, J. M. T. E. N. Cate, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 733.
- [170] B. R. Cho, Y. C. Oh, S. H. Lee, Y. J. Park, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5656.
- [171] D. Vasu, A. L. Fuentes de Arriba, J. A. Leitch, A. de Gombert, D. J. Dixon, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3401.
- [172] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [173] M. A. Czarnecki, *Vib. Spectrosc.* **2012**, 62, 207.
- [174] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617.
- [175] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1619.
- [176] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [177] U. Siemeling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3523.
- [178] Y. Ryu, G. Ahumada, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4451.
- [179] E. L. Rosen, C. D. Varnado, A. G. Tennyson, D. M. Khramov, J. W. Kamplain, D. H. Sung, P. T. Cresswell, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2009**, 28, 6695.
- [180] T. Schulz, D. Weismann, L. Wallbaum, R. Guthardt, C. Thie, M. Leibold, C. Bruhn, U. Siemeling, *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 14107.
- [181] M. S. Collins, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, 29, 3047.
- [182] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1121.
- [183] L. Wallbaum, D. Weismann, D. Löber, C. Bruhn, P. Prochnow, J. E. Bandow, U. Siemeling, *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25, 1488.
- [184] T. Schulz, M. Leibold, C. Färber, M. Maurer, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9123.
- [185] J. Zhou, L. L. Liu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3322.
- [186] K. Jess, D. Baabe, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 412.
- [187] D. Rix, S. Labat, L. Toupet, C. Crévisy, M. Mauduit, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1989.
- [188] P.-L. Shao, J.-Y. Liao, Y. A. Ho, Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 5435.
- [189] A. Taher, A. M. Z. Slawin, G. W. Weaver, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8157.
- [190] D. Shi, J. Wang, C. Shi, L. Rong, Q. Zhuang, H. Hu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 44, 1098.
- [191] A. Alsubari, Y. Ramli, E. M. Essassi, H. Zouihri, *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online* **2011**, 67, o1926.
- [192] M. M. D. Roy, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 11249.

- [193] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019.
- [194] J. Hocker, R. Merten, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1651.
- [195] N. N. Golovnev, M. S. Molokeev, I. V. Sterkhova, Y. V. Goryunov, V. V. Atuchin, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1102*, 101.
- [196] M. Hernández-Rodríguez, C. G. Avila-Ortiz, J. M. del Campo, D. Hernández-Romero, M. J. Rosales-Hoz, E. Juaristi, *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 364.
- [197] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361.
- [198] R. Steudel, M. Papavassiliou, W. Krampe, *Polyhedron* **1988**, *7*, 581.
- [199] J. Ebels, S. Spirk, R. Pietschnig, in *Proc. 10th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem.*, MDPI, Basel, Switzerland, **2006**, 1431.
- [200] D. Stalke, T. Kottke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619.
- [201] N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 188.
- [202] D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3397.
- [203] O. A. Babich, M. C. Ghosh, E. S. Gould, *Chem. Commun.* **2000**, 907.
- [204] D. A. Everest, H. Terrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 2282.
- [205] D. J. Yang, W. L. Jolly, A. O'Keefe, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2980.
- [206] D. Devarajan, G. Frenking, *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 1296.
- [207] W. C. Johnson, G. H. Morey, A. E. Kott, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4278.
- [208] C. Franklin, *Z. Anorg. Chem.* **1902**, *20*, 1.
- [209] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*, 820.
- [210] G. L. Wegner, A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2015**, *55*, 347.
- [211] J. Böserle, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19377.
- [212] A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16459.
- [213] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2000**, 1663.
- [214] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357.
- [215] P. Prasad, H. Singh, R. Butcher, *Molecules* **2015**, *20*, 12670.
- [216] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4463.
- [217] R. V. Hoffmann, *Organic Chemistry: An Intermed. Text*, 2. Aufl., Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**, 167.
- [218] H. A. Jasim, M. F. Lappert, **1991**, *10*, 1203.
- [219] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9709.
- [220] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2000**, *19*, 296–303.
- [221] G. Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1997**, *16*, 2116.
- [222] P. B. Hitchcock, E. Jang, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3179.
- [223] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8811.
- [224] W. J. Moore, D. O. Himmerl, G. Trafara, K. Holland-Moritz, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., (Ed.: W.J. Moore), De Gruyter, Berlin, **1986**, 291.
- [225] H. Arai, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6738.

- [226] M. Westerhausen, J. Greul, H. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1295.
- [227] Y. Tang, A. M. Felix, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7239.
- [228] M. R. Ringenberg, *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25, 2396.
- [229] K. Jess, D. Baabe, T. Bannenberg, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 12032.
- [230] C. Förster, P. M. Becker, K. Heinze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1057.
- [231] R. L. Mößbauer, *Z. Phys.* **1958**, 151, 124.
- [232] R. L. Mößbauer, *Z. Naturforsch.A* **1959**, 14, 211.
- [233] R. L. Mößbauer, *Naturwiss.* **1958**, 45, 538.
- [234] P. Gütlich, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, 4, 133.
- [235] G. K. Wertheim, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2106.
- [236] C. I. R. Magalhães, A. C. Gomes, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, E. Jin, I. Kim, Y. H. Ko, K. Kim, I. Nowik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 21548.
- [237] L. Wang, C. E. Kefalidis, T. Roisnel, S. Sinbandhit, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2015**, 34, 2139.
- [238] C.-Y. Hsu, L.-W. Chan, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 15095.
- [239] J. K. Lees, P. A. Flinn, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 882–889.
- [240] F. W. Bergstrom, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 433.
- [241] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis (Stutt.)* **1993**, 6, 562.
- [242] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2, 3094.
- [243] G. G. Briand, A. D. Smith, G. Schatte, A. J. Rossini, R. W. Schurko, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8625.
- [244] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 47, **2002**, 1.
- [245] D. Kargin, Z. Kelemen, K. Krekić, L. Nyulászi, R. Pietschnig, *Chem. - Eur. J.* **2018**, 24, 16774.
- [246] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [247] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [248] R. A. Brand, *Normos Mössbauer Fitting Program. Univ. Duisburg.* **2002**, (Germany).

8 Anhang

8.1 Kristallographischer Anhang

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen (Messparameter und Atomkoordinaten) der jeweilige Verbindungen aufgelistet. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel können bei Dr. C. Bruhn (Metallorganische Chemie, Universität Kassel) erhalten werden. Molekülstrukturen, die bereits in wissenschaftlichen Artikeln publiziert wurden, sind mit ihrer CCDC-Kennnummer gekennzeichnet.

8.1.1 Röntgenkristallstrukturanalyse von 4a

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2386 P 1 21/c 1 R = 0.06**

Crystal Data	
Formula	C ₁₈ H ₂₂ Fe N ₄
Formula Weight	350.24
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	6.1260(6) 8.7816(7) 15.3327(13)
alpha, beta, gamma [deg]	90 96.071(7) 90
V [Ang**3]	820.21(13)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.418
Mu(MoKa) [/mm]	0.924
F(000)	368
Crystal Size [mm]	0.01 x 0.07 x 0.14
Data Collection	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.7, 25.7
Dataset	-7: 7 ; -10: 10 ; -18: 18
Tot., Uniq. Data, R(int)	3676, 1549, 0.068
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	1033
Refinement	
Nref, Npar	1549, 111
R, wR2, S	0.0645, 0.1802, 1.10
w = $\sqrt{(FO^2)^2 + (0.0880P)^2 + 0.7647P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.92, 0.62

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2386 P 1 21/c 1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	1/2	0	1/2	0.0357(3)
N1	0.7279(6)	0.2163(5)	0.6384(3)	0.0361(12)
N2	0.4277(7)	0.5179(5)	0.7067(3)	0.0454(16)
C1	0.5638(7)	0.1995(5)	0.5669(3)	0.0332(16)
C2	0.3406(7)	0.1544(6)	0.5692(4)	0.0392(16)
C3	0.2410(8)	0.1447(6)	0.4822(4)	0.0431(17)
C4	0.3976(8)	0.1835(6)	0.4243(4)	0.0386(16)
C5	0.6009(8)	0.2166(6)	0.4769(3)	0.0395(16)
C6	0.7815(7)	0.3708(6)	0.6688(3)	0.0360(16)
C7	0.5803(8)	0.4564(6)	0.6896(3)	0.0389(16)
C8	0.9354(7)	0.3578(6)	0.7529(3)	0.0389(16)
C9	0.8858(8)	0.4621(6)	0.6000(3)	0.0382(16)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.2 Röntgenkristallstrukturanalyse von 2a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2385 P 21 R = 0.05

Crystal Data

Formula	C16 H20 Fe N2
Formula Weight	296.19
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21 (No. 4)
a, b, c [Angstrom]	5.7270(4) 11.8538(7) 10.2167(8)
alpha, beta, gamma [deg]	90 90.861(6) 90
V [Ang ³]	693.50(8)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.418
Mu(MoKa) [/mm]	1.074
F(000)	312
Crystal Size [mm]	0.09 x 0.12 x 0.13

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.0, 25.5
Dataset	-6: 6 ; -14: 14 ; -12: 12
Tot., Uniq. Data, R(int)	3926, 2557, 0.058
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2466

Refinement

Nref, Npar	2557, 176
R, wR2, S	0.0542, 0.1401, 1.04
w = $\sqrt{FO^2 + (0.1210P)^2}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Flack x	-0.02(4)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.51, 1.35

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2385 P 21 R = 0.05

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.74226(11)	0.48729(7)	0.61761(6)	0.0289(2)
N1	0.6833(8)	0.5789(4)	0.3388(5)	0.0324(14)
N2	0.8049(8)	0.4072(5)	0.9053(5)	0.0320(14)
C1	0.7645(8)	0.4881(8)	0.4168(5)	0.0297(12)
C2	0.6151(10)	0.4005(5)	0.4597(5)	0.0330(17)
C3	0.7468(11)	0.3267(5)	0.5424(6)	0.0360(17)
C4	0.9776(11)	0.3713(5)	0.5534(5)	0.0377(19)
C5	0.9887(9)	0.4711(6)	0.4769(5)	0.0337(16)
C6	0.7224(8)	0.4923(8)	0.8207(4)	0.0287(14)
C7	0.8722(10)	0.5790(5)	0.7713(6)	0.0320(17)
C8	0.7384(10)	0.6499(5)	0.6857(6)	0.0336(17)
C9	0.5080(10)	0.6046(5)	0.6784(6)	0.0347(17)
C10	0.4974(10)	0.5077(5)	0.7598(5)	0.0327(16)
C11	0.8042(10)	0.6162(5)	0.2448(6)	0.0317(17)
C12	0.7101(11)	0.7125(6)	0.1649(7)	0.0403(17)
C13	1.0366(11)	0.5714(6)	0.1996(6)	0.0386(17)
C14	0.6872(10)	0.3810(5)	1.0065(5)	0.0330(17)
C15	0.4633(10)	0.4336(6)	1.0506(6)	0.0370(17)
C16	0.7825(12)	0.2879(6)	1.0917(7)	0.0397(17)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.3 Röntgenkristallstrukturanalyse von 2c

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2616 P 1 21/c 1 R = 0.03

Crystal Data

Formula	C36 H28 Fe N2
Formula Weight	544.45
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.4268(2) 28.5387(7) 9.9614(2)
alpha, beta, gamma [deg]	90 100.429(2) 90
V [Ang ³]	2635.63(10)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.372
Mu(MoKa) [/mm]	0.601
F(000)	1136
Crystal Size [mm]	0.15 x 0.19 x 0.20

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.4, 25.7
Dataset	-11: 11 ; -34: 34 ; -12: 12
Tot., Uniq. Data, R(int)	58268, 4967, 0.035
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	4696

Refinement

Nref, Npar	4967, 352
R, wR2, S	0.0294, 0.0765, 1.09
$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0310P)^2 + 2.0240P}$ 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]	-0.33, 0.37

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2616 P 1 21/c 1 R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Fe1	0.87805(2)	0.11822(2)	0.93960(2)	0.0183(1)
N1	0.60856(14)	0.06205(4)	0.79537(13)	0.0192(3)
N2	0.63757(14)	0.18585(4)	0.79876(13)	0.0199(4)
C1	0.73664(17)	0.06341(5)	0.89151(16)	0.0205(4)
C2	0.86972(17)	0.05418(5)	0.84660(17)	0.0223(4)
C3	0.98305(18)	0.05516(6)	0.96099(18)	0.0255(5)
C4	0.92171(18)	0.06496(6)	1.07774(18)	0.0249(5)
C5	0.77004(18)	0.07067(5)	1.03683(16)	0.0222(5)
C6	0.78301(17)	0.17880(5)	0.85574(16)	0.0202(4)
C7	0.82568(18)	0.18296(5)	1.00078(16)	0.0216(4)
C8	0.97690(18)	0.17602(6)	1.03500(17)	0.0239(5)
C9	1.02917(18)	0.16727(6)	0.91258(17)	0.0245(5)
C10	0.91110(17)	0.16842(5)	0.80158(17)	0.0217(5)
C11	0.48083(17)	0.06865(5)	0.82030(16)	0.0195(4)
C12	0.35957(17)	0.06013(6)	0.70483(16)	0.0208(5)
C13	0.37672(18)	0.02869(6)	0.60161(17)	0.0263(5)
C14	0.26482(19)	0.02027(7)	0.49413(17)	0.0295(5)
C15	0.13423(19)	0.04320(7)	0.48703(17)	0.0299(5)
C16	0.11586(19)	0.07441(7)	0.58904(19)	0.0313(5)
C17	0.22707(18)	0.08236(6)	0.69796(18)	0.0270(5)
C18	0.44044(16)	0.08180(5)	0.95368(16)	0.0198(4)
C19	0.38271(17)	0.04734(6)	1.02701(16)	0.0217(5)
C20	0.34338(18)	0.05785(6)	1.15050(17)	0.0262(5)
C21	0.35679(19)	0.10329(7)	1.19998(18)	0.0292(5)
C22	0.41152(19)	0.13797(6)	1.12665(18)	0.0291(5)
C23	0.45424(18)	0.12731(6)	1.00384(17)	0.0244(5)

8.1.4 Röntgenkristallstrukturanalyse von 4d

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0312 P b c n R = 0.05**

Crystal Data

Formula	C24 H34 Fe N4
Formula Weight	434.40
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pbcn (No. 60)
a, b, c [Å]	7.3653(4) 32.017(2) 9.5782(5)
V [Å ³]	2258.7(2)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.278
Mu(MoKa) [/mm]	0.685

F(000)	928
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.16 x 0.48
Data Collection	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.5, 26.0
Dataset	-8: 8 ; -39: 39 ; -11: 7
Tot., Uniq. Data, R(int)	7072, 2184, 0.025
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	1594

Refinement	
Nref, Npar	2184, 166
R, wR2, S	0.0495, 0.1446, 1.07
w = $\sqrt{FO^2 + (0.0738P)^2 + 1.7757P}$ WHERE P = $(FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.56, 0.34

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0312 P b c n R = 0.05**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0	0.28181(2)	1/4	0.0357(2)
N1	0.1477(4)	0.36302(9)	0.3836(3)	0.0520(10)
*N2	0.6128(7)	0.37766(15)	0.4179(5)	0.0630(17)
C1	0.1567(4)	0.31877(10)	0.3745(3)	0.0385(9)
C2	0.0524(5)	0.29069(11)	0.4571(4)	0.0488(11)
C3	0.0991(6)	0.24979(12)	0.4171(4)	0.0633(14)
C4	0.2310(6)	0.25234(12)	0.3096(5)	0.0613(12)
C5	0.2666(5)	0.29495(12)	0.2835(4)	0.0483(11)
C6	0.2610(5)	0.38383(11)	0.4904(3)	0.0457(11)
C7	0.2144(5)	0.43092(11)	0.4934(3)	0.0492(11)
C8	0.0104(5)	0.43522(12)	0.5342(4)	0.0590(12)
C9	0.3271(6)	0.45445(12)	0.6016(4)	0.0590(14)
C10	0.2442(5)	0.45066(11)	0.3501(3)	0.0512(11)
*C11	0.4568(19)	0.3790(3)	0.4481(15)	0.048(3)
*C12	0.248(3)	0.3612(6)	0.6269(15)	0.045(4)
*C13	0.221(7)	0.3676(13)	0.641(4)	0.046(6)
*C14	0.469(4)	0.3807(10)	0.458(4)	0.080(9)
*N3	0.1964(16)	0.3516(3)	0.7440(10)	0.063(4)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: i2616 P 1 21/c 1 R = 0.03**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C24	0.58165(17)	0.18288(5)	0.67151(16)	0.0201(4)
C25	0.65710(17)	0.16948(6)	0.55727(15)	0.0203(4)
C26	0.68597(18)	0.12276(6)	0.53189(16)	0.0222(5)
C27	0.75354(18)	0.11139(6)	0.42327(17)	0.0237(5)
C28	0.79387(18)	0.14631(6)	0.34132(16)	0.0249(5)
C29	0.76338(19)	0.19272(6)	0.36523(17)	0.0260(5)

C30	0.69305(18)	0.20409(6)	0.47151(16)	0.0239(5)
C31	0.42590(17)	0.19422(5)	0.63359(16)	0.0212(4)
C32	0.34735(18)	0.18037(6)	0.50758(17)	0.0262(5)
C33	0.20041(19)	0.18913(6)	0.47429(18)	0.0292(5)
C34	0.13068(18)	0.21293(6)	0.56395(18)	0.0293(5)
C35	0.20823(19)	0.22747(6)	0.68837(18)	0.0284(5)
C36	0.35390(18)	0.21826(6)	0.72350(17)	0.0244(5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.5 Röntgenkristallstrukturanalyse von 1a

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0205 P -1 R = 0.04**

Crystal Data	
Formula	C18 H28 Fe N2
Formula Weight	328.27
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	9.5572(11) 10.2170(11) 11.3957(14)
alpha, beta, gamma [deg]	68.169(8) 81.251(10) 62.438(8)
V [Ang**3]	915.5(2)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.191
Mu(MoKa) [/mm]	0.820
F(000)	352
Crystal Size [mm]	0.08 x 0.12 x 0.24
Data Collection	
Temperature (K)	298
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 26.0
Dataset	-11: 10 ; -12: 12 ; -13: 14
Tot., Uniq. Data, R(int)	6753, 3574, 0.041
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2839
Refinement	
Nref, Npar	3574, 202
R, wR2, S	0.0431, 0.1158, 1.02
w = ^2^(FO^2)+(0.0714P)^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]	-0.23, 0.46

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0205 P -1 R = 0.04**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Fe1	0.42478(4)	0.98452(4)	0.76168(4)	0.0500(1)
N1	0.2387(3)	0.8191(3)	0.7375(3)	0.0719(9)
N2	0.0633(3)	1.1411(2)	0.7662(2)	0.0573(7)
C1	0.3892(3)	0.8067(3)	0.7508(3)	0.0583(9)
C2	0.4837(3)	0.8520(3)	0.6497(3)	0.0631(10)
C3	0.6205(3)	0.8303(4)	0.7016(4)	0.0762(13)
C4	0.6137(4)	0.7723(3)	0.8341(4)	0.0772(13)

C5	0.4711(4)	0.7575(3)	0.8648(3)	0.0700(10)
C6	0.2032(3)	1.1570(3)	0.7635(2)	0.0481(7)
C7	0.2848(3)	1.2100(3)	0.6547(3)	0.0560(8)
C8	0.4227(4)	1.1995(3)	0.6958(3)	0.0662(10)
C9	0.4279(4)	1.1424(3)	0.8291(3)	0.0669(10)
C10	0.2927(3)	1.1169(3)	0.8699(3)	0.0566(8)
C11	0.2285(5)	0.6908(4)	0.7168(4)	0.0771(11)
C12	0.3022(8)	0.5399(5)	0.8324(4)	0.127(2)
C13	0.3225(7)	0.6512(6)	0.6049(4)	0.119(2)
C14	0.0601(6)	0.7311(7)	0.7100(8)	0.159(3)
C15	-0.0884(3)	1.2752(3)	0.7710(3)	0.0639(10)
C16	-0.2137(4)	1.2214(5)	0.7744(5)	0.1009(15)
C17	-0.1166(5)	1.4201(4)	0.6556(4)	0.0943(14)
C18	-0.0939(5)	1.3133(6)	0.8874(4)	0.1158(19)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.6 Röntgenkristallstrukturanalyse von 1b

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: D:\Daten\SP 21\cr\siemeR = 0.08ho\sv0765

Crystal Data	
Formula	2(C ₂₈ H ₃₂ Fe N ₂), O
Formula Weight	920.81
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	12.1215(4) 23.4983(6) 17.2466(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90 107.464(2) 90
V [Ang ³]	4686.0(2)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.305
Mu(CuK α) [/mm]	5.299
F(000)	1952
Crystal Size [mm]	0.11 x 0.13 x 0.29
Data Collection	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	CuK α 1.54186
Theta Min-Max [Deg]	3.3, 71.1
Dataset	-14: 11 ; -16: 28 ; -20: 20
Tot., Uniq. Data, R(int)	21936, 8738, 0.026
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	7436
Refinement	
Nref, Npar	8738, 572
R, wR ₂ , S	0.0826, 0.1816, 1.04
w = $\sqrt{FO^2 + (0.0381P)^2 + 27.2490P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-2.58, 3.09

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: D:\Daten\SP 21\cr\siemeR = 0.08ho\sv0765**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.22654(6)	0.38619(3)	0.37389(4)	0.0227(2)
N1	0.2932(3)	0.45609(16)	0.5321(2)	0.0222(10)
N2	0.4669(3)	0.37316(15)	0.4996(2)	0.0228(11)
C1	0.2110(4)	0.44785(18)	0.4544(3)	0.0227(12)
C2	0.1129(4)	0.4107(2)	0.4331(3)	0.0252(12)
C3	0.0593(4)	0.4140(2)	0.3476(3)	0.0286(14)
C4	0.1253(4)	0.4521(2)	0.3152(3)	0.0295(16)
C5	0.2181(4)	0.47328(19)	0.3804(3)	0.0264(12)
C6	0.3847(4)	0.35097(19)	0.4286(3)	0.0259(12)
C7	0.2941(4)	0.3112(2)	0.4262(3)	0.0325(16)
C8	0.2286(5)	0.3020(2)	0.3433(3)	0.0391(17)
C9	0.2788(5)	0.3355(3)	0.2948(3)	0.0432(18)
C10	0.3748(4)	0.3662(2)	0.3467(3)	0.0359(14)
C11	0.2488(4)	0.47539(19)	0.5990(3)	0.0227(12)
C12	0.1702(4)	0.43033(19)	0.6190(2)	0.0238(11)
C13	0.0606(4)	0.4421(2)	0.6238(3)	0.0301(14)
C14	-0.0102(5)	0.3994(2)	0.6373(4)	0.0444(19)
C15	0.0276(5)	0.3434(2)	0.6463(4)	0.0466(19)
C16	0.1375(5)	0.3313(2)	0.6438(3)	0.0410(19)
C17	0.2080(4)	0.3737(2)	0.6302(3)	0.0322(17)
C18	0.1884(4)	0.53277(19)	0.5759(3)	0.0286(14)
C19	0.3565(4)	0.4840(2)	0.6725(3)	0.0319(16)
C20	0.5657(4)	0.33480(19)	0.5406(3)	0.0254(12)
C21	0.5194(4)	0.28333(18)	0.5751(3)	0.0230(12)
C22	0.5116(5)	0.2293(2)	0.5414(3)	0.0366(17)
C23	0.4603(5)	0.1846(2)	0.5697(4)	0.0436(19)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: D:\Daten\SP 21\cr\siemeR = 0.08ho\sv0765**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C24	0.4195(5)	0.1920(2)	0.6353(3)	0.0377(17)
C25	0.4260(4)	0.2448(2)	0.6702(3)	0.0315(16)
C26	0.4748(4)	0.2899(2)	0.6404(3)	0.0272(12)
C27	0.6476(4)	0.3700(2)	0.6085(3)	0.0331(17)
C28	0.6296(4)	0.3184(2)	0.4796(3)	0.0304(14)
Fe2	0.83410(8)	0.38147(4)	1.10549(5)	0.0423(3)
N3	0.9588(4)	0.37307(17)	0.9744(3)	0.0407(14)
N4	0.7655(3)	0.46109(17)	0.9558(3)	0.0344(12)
C29	0.9343(5)	0.3465(2)	1.0417(3)	0.0366(17)
C30	0.8389(5)	0.3111(2)	1.0380(3)	0.0344(16)
C31	0.8437(5)	0.2947(2)	1.1190(3)	0.0443(19)
C32	0.9426(6)	0.3198(3)	1.1730(3)	0.053(2)
C33	0.9992(5)	0.3518(3)	1.1270(4)	0.0545(19)
C34	0.7550(5)	0.4490(2)	1.0358(3)	0.0415(16)
C35	0.6726(5)	0.4145(2)	1.0567(3)	0.0402(16)
C36	0.6999(6)	0.4128(3)	1.1436(3)	0.057(2)
C37	0.8005(6)	0.4455(3)	1.1757(4)	0.060(2)
C38	0.8358(6)	0.4684(2)	1.1107(4)	0.055(2)

C39	1.0179(4)	0.3370(2)	0.9273(4)	0.0382(17)
C40	0.9398(4)	0.2862(2)	0.8908(3)	0.0290(12)
C41	0.8424(4)	0.2935(2)	0.8233(3)	0.0361(17)
C42	0.7640(5)	0.2501(3)	0.7946(3)	0.0414(19)
C43	0.7808(4)	0.1976(2)	0.8326(3)	0.0371(17)
C44	0.8767(4)	0.1891(2)	0.8987(3)	0.0340(17)
C45	0.9550(4)	0.2327(2)	0.9273(3)	0.0300(14)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: D:\Daten\SP 21\cr\siemeR = 0.08ho\sv0765

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C46	1.0380(6)	0.3751(3)	0.8618(5)	0.060(3)
C47	1.1358(5)	0.3183(2)	0.9832(4)	0.053(2)
C48	0.6602(4)	0.4815(2)	0.8924(3)	0.0295(12)
C49	0.5679(4)	0.43549(19)	0.8737(2)	0.0238(11)
C50	0.4545(4)	0.4453(2)	0.8747(3)	0.0277(14)
C51	0.3743(5)	0.4014(2)	0.8601(3)	0.0396(17)
C52	0.4039(5)	0.3468(2)	0.8446(3)	0.0422(17)
C53	0.5166(5)	0.3363(2)	0.8433(3)	0.0380(18)
C54	0.5964(4)	0.3801(2)	0.8573(3)	0.0300(16)
C55	0.6198(4)	0.5376(2)	0.9199(3)	0.0332(16)
C56	0.6967(5)	0.4927(2)	0.8159(3)	0.0407(17)
*O1A	0.4981(7)	0.5056(3)	0.5150(4)	0.0323(16)
O2A	1	1/2	1	0.118(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.7 Röntgenkristallstrukturanalyse von 1c

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2624 P -1 R = 0.05

Crystal Data

Formula	C38 H36 Fe N2, C3 H3
Formula Weight	615.59
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	9.2090(5) 10.4519(6) 16.7449(8)
alpha, beta, gamma [deg]	101.591(4) 97.869(4) 95.939(4)
V [Ang ³]	1549.68(15)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.319
Mu(MoKa) [/mm]	0.519
F(000)	650
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.18 x 0.23

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.3, 25.7
Dataset	-11: 11 ; -12: 12 ; -19: 20

Tot., Uniq. Data, R(int) 20111, 5816, 0.033
 Observed data [I > 0.0 sigma(I)] 4855

Refinement

Nref, Npar 5816, 405
 R, wR2, S 0.0465, 0.1229, 1.02
 $w = \sqrt{(FO^2) + (0.0464P)^2 + 2.9454P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$
 Max. and Av. Shift/Error 0.00, 0.00
 Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang³] -0.55, 0.52

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
 Parameters of the non-Hydrogen atoms
 for: i2624 P-1 R = 0.05**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.41182(4)	0.78329(4)	0.84542(2)	0.0236(1)
N1	0.1762(2)	0.5523(2)	0.84633(15)	0.0240(7)
N2	0.0978(2)	0.7662(2)	0.74904(15)	0.0247(7)
C1	0.3276(3)	0.6105(3)	0.86974(17)	0.0241(8)
C2	0.4478(3)	0.5916(3)	0.82503(18)	0.0286(9)
C3	0.5750(3)	0.6742(3)	0.87243(18)	0.0292(9)
C4	0.5351(3)	0.7436(3)	0.94579(18)	0.0302(9)
C5	0.3824(3)	0.7036(3)	0.94485(18)	0.0287(9)
C6	0.2417(3)	0.8409(3)	0.77485(17)	0.0251(8)
C7	0.3637(3)	0.8242(3)	0.73173(18)	0.0288(9)
C8	0.4879(3)	0.9120(3)	0.7797(2)	0.0327(9)
C9	0.4443(3)	0.9803(3)	0.8522(2)	0.0335(9)
C10	0.2911(3)	0.9364(3)	0.84955(19)	0.0308(9)
C11	0.1474(3)	0.4063(3)	0.83152(17)	0.0240(8)
C12	-0.0204(3)	0.3694(3)	0.82480(17)	0.0246(8)
C13	-0.0979(3)	0.2611(3)	0.76722(18)	0.0291(9)
C14	-0.2465(3)	0.2210(3)	0.7677(2)	0.0335(9)
C15	-0.3197(3)	0.2901(3)	0.82532(19)	0.0313(9)
C16	-0.2450(3)	0.3997(3)	0.88187(18)	0.0299(9)
C17	-0.0963(3)	0.4390(3)	0.88192(17)	0.0271(8)
C18	0.2027(3)	0.3386(3)	0.75375(17)	0.0239(8)
C19	0.2883(3)	0.2375(3)	0.75246(18)	0.0263(8)
C20	0.3391(3)	0.1803(3)	0.68078(19)	0.0307(9)
C21	0.3037(3)	0.2238(3)	0.60910(18)	0.0322(9)
C22	0.2135(3)	0.3214(3)	0.60807(18)	0.0321(9)
C23	0.1639(3)	0.3780(3)	0.67969(18)	0.0298(9)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
 Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
 for: i2624 P-1 R = 0.05**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C24	0.2205(3)	0.3659(3)	0.90893(18)	0.0288(9)
C25	0.0007(3)	0.8071(3)	0.68241(17)	0.0250(8)
C26	-0.1483(3)	0.7183(3)	0.66365(17)	0.0254(8)
C27	-0.1786(3)	0.6129(3)	0.70034(18)	0.0276(9)
C28	-0.3152(3)	0.5345(3)	0.67960(18)	0.0296(9)
C29	-0.4241(3)	0.5608(3)	0.62242(18)	0.0317(9)
C30	-0.3965(3)	0.6659(3)	0.58555(18)	0.0329(9)

C31	-0.2603(3)	0.7429(3)	0.60606(18)	0.0297(9)
C32	0.0730(3)	0.7860(3)	0.60415(17)	0.0239(8)
C33	0.1031(3)	0.6608(3)	0.57036(18)	0.0279(8)
C34	0.1709(3)	0.6376(3)	0.50084(18)	0.0301(9)
C35	0.2079(3)	0.7395(3)	0.46302(18)	0.0338(10)
C36	0.1763(4)	0.8637(3)	0.49495(19)	0.0362(10)
C37	0.1089(3)	0.8875(3)	0.56516(19)	0.0315(9)
C38	-0.0245(3)	0.9504(3)	0.71192(18)	0.0288(9)
C39	1.0524(4)	1.1325(4)	1.0264(2)	0.0412(11)
C40	0.9355(4)	1.0902(4)	0.9623(2)	0.0401(11)
C41	0.8825(3)	0.9582(4)	0.9359(2)	0.0400(10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.8 Röntgenkristallstrukturanalyse von 1d

CCDC-1848962

8.1.9 Röntgenkristallstrukturanalyse von 5a

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0459 P c a 21 R = 0.07**

Crystal Data

Formula	C19 H27 Fe N2, B F4
Formula Weight	426.08
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pca21 (No. 29)
a, b, c [Angstrom]	14.0729(6) 8.8917(4) 31.1707(16)
V [Ang**3]	3900.5(3)
Z	8
D(calc) [g/cm**3]	1.451
Mu(MoKa) [/mm]	0.816
F(000)	1776
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.06 x 0.32

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 26.0
Dataset	-17: 17 ; -10: 10 ; -38: 38
Tot., Uniq. Data, R(int)	27351, 7627, 0.077
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	5506

Refinement

Nref, Npar	7627, 508
R, wR2, S	0.0662, 0.1724, 0.97
w = ^2^(FO^2^)+(0.1142P)^2^] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.01, 0.00
Flack x	0.16(3)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.36, 0.67

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0459 P c a 21 R = 0.07**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.15456(8)	0.70184(12)	0.97966(3)	0.0319(4)
N1	0.2542(5)	0.9880(7)	1.0015(2)	0.032(2)
N2	0.2371(5)	0.9450(8)	0.9257(2)	0.032(2)
C1	0.2640(6)	1.0198(10)	0.9602(3)	0.032(3)
C2	0.2091(6)	0.8534(9)	1.0175(3)	0.031(3)
C3	0.1125(6)	0.8364(10)	1.0274(3)	0.033(3)
C4	0.0969(6)	0.6852(10)	1.0397(3)	0.035(3)
C5	0.1863(6)	0.6096(11)	1.0384(3)	0.037(3)
C6	0.2568(6)	0.7138(10)	1.0246(3)	0.034(3)
C7	0.1866(7)	0.8036(9)	0.9261(3)	0.031(3)
C8	0.2284(7)	0.6574(10)	0.9256(3)	0.036(3)
C9	0.1536(7)	0.5527(11)	0.9294(3)	0.042(3)
C10	0.0667(6)	0.6317(11)	0.9312(3)	0.036(3)
C11	0.0870(7)	0.7897(10)	0.9285(3)	0.038(3)
C12	0.2906(6)	1.0982(9)	1.0351(3)	0.034(3)
C13	0.3608(6)	1.0127(11)	1.0633(3)	0.042(3)
C14	0.2062(6)	1.1533(10)	1.0614(3)	0.039(3)
C15	0.3389(7)	1.2329(10)	1.0144(3)	0.040(3)
C16	0.2647(7)	1.0048(10)	0.8810(3)	0.036(3)
C17	0.3462(9)	0.9098(14)	0.8639(3)	0.065(4)
C18	0.1776(9)	0.9924(12)	0.8526(4)	0.055(4)
C19	0.2942(8)	1.1677(11)	0.8832(3)	0.049(3)
Fe2	-0.08638(8)	1.18982(12)	0.70122(4)	0.0323(4)
N3	-0.0062(5)	1.4240(7)	0.7594(2)	0.032(2)
N4	0.0108(5)	1.4817(8)	0.6841(2)	0.030(2)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: sv0459 P c a 21 R = 0.07**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C20	0.0186(6)	1.5056(9)	0.7260(3)	0.030(3)
C21	-0.0553(7)	1.2825(9)	0.7559(3)	0.034(3)
C22	-0.1555(6)	1.2652(11)	0.7533(3)	0.036(3)
C23	-0.1734(7)	1.1081(11)	0.7483(3)	0.041(3)
C24	-0.0860(6)	1.0317(10)	0.7493(3)	0.039(3)
C25	-0.0109(7)	1.1384(10)	0.7545(3)	0.036(3)
C26	-0.0332(6)	1.3502(10)	0.6657(3)	0.033(3)
C27	-0.1316(7)	1.3352(11)	0.6556(3)	0.036(3)
C28	-0.1436(7)	1.1857(11)	0.6408(3)	0.039(3)
C29	-0.0543(6)	1.1115(11)	0.6411(3)	0.037(3)
C30	0.0148(7)	1.2120(9)	0.6561(3)	0.036(3)
C31	0.0104(7)	1.4819(10)	0.8048(3)	0.037(3)
C32	0.0586(7)	1.3578(10)	0.8299(3)	0.044(3)
C33	0.0723(9)	1.6229(12)	0.8054(3)	0.059(4)
C34	-0.0861(7)	1.5170(12)	0.8240(3)	0.049(4)
C35	0.0468(6)	1.5986(10)	0.6518(3)	0.037(3)
C36	0.1185(7)	1.5183(11)	0.6225(3)	0.039(3)
C37	-0.0381(7)	1.6534(11)	0.6255(3)	0.040(3)
C38	0.0942(7)	1.7298(10)	0.6739(3)	0.038(3)

F1	0.1004(4)	1.2050(6)	0.9564(2)	0.0513(19)
F2	-0.0385(4)	1.0768(6)	0.96500(18)	0.0500(19)
F3	-0.0029(4)	1.2719(7)	1.00943(19)	0.059(2)
F4	-0.0395(4)	1.3167(6)	0.9397(2)	0.0500(19)
B1	0.0049(8)	1.2195(12)	0.9676(4)	0.041(4)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: sv0459 P c a 21 R = 0.07

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
F5	0.2410(5)	1.2279(8)	0.6849(2)	0.070(3)
F6	0.3583(4)	1.3132(5)	0.7271(2)	0.0467(19)
F7	0.2249(5)	1.2156(7)	0.7570(3)	0.070(3)
F8	0.2188(4)	1.4412(6)	0.7233(2)	0.0547(19)
B2	0.2616(8)	1.2997(11)	0.7229(4)	0.045(4)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.10 Röntgenkristallstrukturanalyse von 5b

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0764 P 1 21/n 1 R = 0.08

Crystal Data

Formula	C29 H31 Fe N2, B F4
Formula Weight	550.22
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	11.4558(12) 16.798(2) 13.3708(13)
alpha, beta, gamma [deg]	90 97.535(8) 90
V [Ang ³]	2550.8(5)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.433
Mu(CuKa) [/mm]	5.176
F(000)	1144
Crystal Size [mm]	0.03 x 0.03 x 0.19

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	CuKa 1.54186
Theta Min-Max [Deg]	4.2, 70.0
Dataset	-12: 13 ; -17: 20 ; -10: 16
Tot., Uniq. Data, R(int)	14473, 4764, 0.101
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	4251

Refinement

Nref, Npar	4764, 363
R, wR2, S	0.0804, 0.2081, 1.07
w = $\sqrt{(FO^2)^2 + (0.1664P)^2 + 0.1074P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.51, 0.49

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0764 P 1 21/n 1 R = 0.08**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe01	0.20571(4)	0.11875(3)	0.69379(3)	0.0184(2)
N1	0.2975(2)	0.18066(15)	0.51032(17)	0.0184(7)
N2	0.1462(2)	0.26170(15)	0.56643(18)	0.0199(7)
C1	0.2229(3)	0.24004(18)	0.5057(2)	0.0205(8)
C2	0.3037(3)	0.11872(16)	0.5845(2)	0.0192(8)
C3	0.3807(3)	0.11773(17)	0.6790(3)	0.0221(9)
C4	0.3514(3)	0.04746(19)	0.7305(2)	0.0242(8)
C5	0.2626(3)	0.00479(18)	0.6685(2)	0.0222(8)
C6	0.2331(3)	0.04780(18)	0.5767(2)	0.0215(8)
C7	0.1207(3)	0.21691(18)	0.6523(2)	0.0210(8)
C8	0.1774(3)	0.22706(19)	0.7533(2)	0.0247(9)
C9	0.1316(3)	0.1667(2)	0.8129(2)	0.0297(9)
C10	0.0468(3)	0.12100(19)	0.7497(3)	0.0269(10)
C11	0.0376(3)	0.15284(18)	0.6494(2)	0.0222(8)
C12	0.3852(3)	0.17419(19)	0.4344(2)	0.0217(8)
C13	0.5082(3)	0.18431(18)	0.4931(2)	0.0223(8)
C14	0.5980(3)	0.1310(2)	0.4839(3)	0.0315(10)
C15	0.7105(3)	0.1430(3)	0.5354(3)	0.0418(11)
C16	0.7326(3)	0.2090(2)	0.5976(3)	0.0361(11)
C17	0.6429(3)	0.2628(2)	0.6068(2)	0.0276(9)
C18	0.5326(3)	0.25096(18)	0.5556(2)	0.0243(9)
C19	0.3654(3)	0.0933(2)	0.3818(2)	0.0271(9)
C20	0.3667(3)	0.2392(2)	0.3545(2)	0.0272(9)
C21	0.0725(3)	0.33635(18)	0.5359(2)	0.0233(8)
C22	0.1547(3)	0.39701(19)	0.4967(3)	0.0257(9)
C23	0.1436(3)	0.4220(2)	0.3968(3)	0.0379(11)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: sv0764 P 1 21/n 1 R = 0.08**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C24	0.2267(4)	0.4749(3)	0.3646(3)	0.0504(14)
C25	0.3187(4)	0.5022(2)	0.4314(4)	0.0526(13)
C26	0.3319(4)	0.4775(2)	0.5299(4)	0.0462(14)
C27	0.2512(3)	0.4256(2)	0.5624(3)	0.0331(10)
C28	0.0245(3)	0.3690(2)	0.6281(3)	0.0294(10)
C29	-0.0309(3)	0.3120(2)	0.4578(3)	0.0332(10)
F1	0.0921(2)	0.18085(16)	0.32957(17)	0.0466(8)
*F2	-0.0971(2)	0.1521(2)	0.2692(3)	0.0490(9)
*F3	0.0488(3)	0.0659(2)	0.2519(3)	0.0627(11)
*F4	-0.0082(3)	0.0894(3)	0.4062(2)	0.0605(13)
B1	0.0095(4)	0.1203(3)	0.3159(3)	0.0333(14)
*F5	0.0736(15)	0.0449(10)	0.3281(19)	0.057(8)
*F6	-0.055(3)	0.1071(19)	0.2292(15)	0.065(9)
*F7	-0.0553(18)	0.1170(11)	0.3924(14)	0.033(5)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.11 Röntgenkristallstrukturanalyse von 6a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
 for: sv0446a P 1 21/c 1 R = 0.11

Crystal Data	
Formula	C19 H26 Fe N2
Formula Weight	338.27
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	16.3790(9) 9.3471(7) 11.2293(6)
alpha, beta, gamma [deg]	90 104.403(4) 90
V [Ang**3]	1665.13(18)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.349
Mu(CuKa) [/mm]	7.224
F(000)	720
Crystal Size [mm]	0.02 x 0.08 x 0.29
Data Collection	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	CuKa 1.54186
Theta Min-Max [Deg]	5.5, 68.5
Dataset	-18: 19 ; -8: 11 ; -13: 6
Tot., Uniq. Data, R(int)	9965, 3046, 0.111
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	1769
Refinement	
Nref, Npar	3046, 205
R, wR2, S	0.1090, 0.3155, 1.11
w = ^2^(FO^2^)+(0.1394P)^2^+7.8538P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.46, 1.34

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
 Parameters of the non-Hydrogen atoms
 for: sv0446a P 1 21/c 1 R = 0.11

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Fe1	0.23435(9)	0.63203(16)	0.50225(13)	0.0410(5)
N1	0.1955(5)	0.3177(8)	0.4984(7)	0.044(3)
N2	0.3251(5)	0.3751(8)	0.6371(7)	0.041(2)
C1	0.2680(6)	0.2781(10)	0.5803(8)	0.039(3)
C2	0.1689(6)	0.4568(10)	0.4522(9)	0.044(3)
C3	0.1207(6)	0.5550(10)	0.5029(10)	0.049(3)
C4	0.1092(6)	0.6802(12)	0.4333(10)	0.053(3)
C5	0.1504(6)	0.6603(11)	0.3343(9)	0.050(4)
C6	0.1854(6)	0.5247(11)	0.3458(9)	0.049(3)
C7	0.3255(6)	0.5286(11)	0.6159(8)	0.045(3)
C8	0.2958(6)	0.6365(10)	0.6816(8)	0.042(3)
C9	0.3054(6)	0.7708(11)	0.6292(9)	0.048(3)
C10	0.3451(6)	0.7483(12)	0.5306(10)	0.050(3)
C11	0.3577(6)	0.5989(10)	0.5249(8)	0.043(3)
C12	0.1393(6)	0.1947(11)	0.4384(9)	0.044(3)
C13	0.1840(7)	0.1092(14)	0.3569(12)	0.071(5)
C14	0.1201(7)	0.0997(13)	0.5377(10)	0.060(4)

C15	0.0544(7)	0.2470(14)	0.3623(11)	0.067(4)
C16	0.4051(6)	0.3211(10)	0.7218(8)	0.042(3)
C17	0.3917(6)	0.1765(11)	0.7731(9)	0.052(3)
C18	0.4729(6)	0.3099(12)	0.6488(9)	0.049(3)
C19	0.4350(6)	0.4228(11)	0.8319(8)	0.049(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.12 Röntgenkristallstrukturanalyse von 8b

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0816 P 1 21/c 1 R = 0.06

Crystal Data

Formula	C39 H35 Fe N2, B F4, C6 H6		
Formula Weight	752.46		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	10.4979(3)	19.4423(6)	18.6076(6)
alpha, beta, gamma [deg]	90	103.301(3)	90
V [Ang**3]	3696.0(2)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.352		
Mu(CuKa) [/mm]	3.729		
F(000)	1568		
Crystal Size [mm]	0.07 x 0.12 x 0.26		

Data Collection

Temperature (K)	100	
Radiation [Angstrom]	CuKa	1.54186
Theta Min-Max [Deg]	3.3, 70.5	
Dataset	-10: 12 ; -23: 19 ; -22: 11	
Tot., Uniq. Data, R(int)	16455, 6800,	0.058
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	4595	

Refinement

Nref, Npar	6800, 480	
R, wR2, S	0.0607, 0.1561, 1.05	
w = $\sqrt{(FO^2)^2 + (0.0782P)^2 + 1.4541P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.60, 0.49	

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0816 P 1 21/c 1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Fe1	0.66004(5)	0.34653(3)	0.46774(3)	0.0260(2)
N1	0.5957(3)	0.20081(14)	0.42674(16)	0.0250(9)
N2	0.4078(3)	0.26988(15)	0.43162(15)	0.0238(9)
C1	0.4700(3)	0.21277(19)	0.42186(19)	0.0264(11)
C2	0.6983(3)	0.25034(18)	0.4504(2)	0.0268(11)
C3	0.7532(3)	0.29248(18)	0.4019(2)	0.0294(11)
C4	0.8456(4)	0.3367(2)	0.4486(2)	0.0349(11)
C5	0.8474(4)	0.3215(2)	0.5233(2)	0.0346(11)
C6	0.7578(3)	0.2673(2)	0.5257(2)	0.0316(11)

C7	0.4701(3)	0.33606(17)	0.4485(2)	0.0255(11)
C8	0.5003(3)	0.38309(19)	0.3957(2)	0.0290(11)
C9	0.5685(3)	0.43858(19)	0.4367(2)	0.0297(11)
C10	0.5768(3)	0.4266(2)	0.5130(2)	0.0313(11)
C11	0.5145(3)	0.36332(18)	0.5206(2)	0.0264(11)
C12	0.6380(4)	0.12594(19)	0.4207(2)	0.0306(11)
C13	0.5378(4)	0.08960(19)	0.3605(2)	0.0300(12)
C14	0.4861(4)	0.0256(2)	0.3720(3)	0.0402(14)
C15	0.4032(5)	-0.0095(2)	0.3153(3)	0.0507(16)
C16	0.3684(4)	0.0196(2)	0.2452(3)	0.0490(17)
C17	0.4182(4)	0.0834(2)	0.2329(2)	0.0378(12)
C18	0.5025(4)	0.1176(2)	0.2898(2)	0.0319(12)
C19	0.7696(4)	0.1262(2)	0.3980(2)	0.0346(11)
C20	0.6542(4)	0.0948(2)	0.4976(2)	0.0397(14)
C21	0.2576(3)	0.26521(18)	0.4199(2)	0.0269(11)
C22	0.2130(3)	0.32860(18)	0.4581(2)	0.0268(11)
C23	0.1921(3)	0.3263(2)	0.5289(2)	0.0310(11)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: sv0816 P 1 21/c 1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C24	0.1587(3)	0.3852(2)	0.5629(2)	0.0337(11)
C25	0.1453(4)	0.4476(2)	0.5260(2)	0.0366(14)
C26	0.1618(3)	0.4503(2)	0.4545(2)	0.0349(13)
C27	0.1959(3)	0.39178(19)	0.4206(2)	0.0312(11)
C28	0.1957(4)	0.26771(18)	0.3367(2)	0.0281(11)
C29	0.2659(4)	0.26211(19)	0.2824(2)	0.0311(12)
C30	0.2043(4)	0.2657(2)	0.2084(2)	0.0360(12)
C31	0.0705(4)	0.2746(2)	0.1863(2)	0.0410(12)
C32	-0.0023(4)	0.2796(2)	0.2400(2)	0.0392(12)
C33	0.0588(3)	0.2770(2)	0.3139(2)	0.0314(11)
C34	0.2284(3)	0.19672(19)	0.4555(2)	0.0295(11)
C35	0.1336(4)	0.15070(19)	0.4196(2)	0.0354(11)
C36	0.1102(4)	0.0903(2)	0.4553(3)	0.0462(14)
C37	0.1784(5)	0.0763(2)	0.5261(3)	0.0489(16)
C38	0.2752(4)	0.1206(2)	0.5613(3)	0.0434(16)
C39	0.3011(4)	0.1796(2)	0.5264(2)	0.0345(12)
C40	0.7835(6)	0.4273(3)	0.7136(3)	0.0591(19)
C41	0.9133(7)	0.4091(3)	0.7222(3)	0.072(2)
C42	1.0082(6)	0.4542(4)	0.7503(4)	0.082(3)
C43	0.9778(7)	0.5180(4)	0.7717(3)	0.084(3)
C44	0.8494(7)	0.5369(3)	0.7646(3)	0.067(2)
C45	0.7526(5)	0.4911(3)	0.7353(3)	0.0595(19)
F1	0.6890(2)	0.25689(13)	0.72695(16)	0.0580(10)
F2	0.4820(2)	0.26836(12)	0.65935(13)	0.0469(8)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: sv0816 P 1 21/c 1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
F3	0.5330(2)	0.17918(13)	0.73774(14)	0.0510(9)

F4	0.6106(3)	0.18177(14)	0.63420(15)	0.0603(10)
B1	0.5793(5)	0.2206(2)	0.6892(3)	0.0368(16)

$U(\text{eq}) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.13 Röntgenkristallstrukturanalyse von 11a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0465 P -1 R = 0.06

Crystal Data

Formula	C19 H28 Fe N2 O
Formula Weight	356.28
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	8.9789(6) 10.1917(7) 11.4676(8)
alpha, beta, gamma [deg]	66.780(5) 77.773(5) 62.786(5)
V [Ang**3]	857.01(11)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.381
Mu(CuKa) [/mm]	7.089
F(000)	380
Crystal Size [mm]	0.03 x 0.11 x 0.13

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	CuKa 1.54186
Theta Min-Max [Deg]	4.2, 68.5
Dataset	-10: 9 ; -12: 5 ; -13: 11
Tot., Uniq. Data, R(int)	6456, 3058, 0.045
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2622

Refinement

Nref, Npar	3058, 217
R, wR2, S	0.0625, 0.1730, 1.15
w = $\sqrt{(\text{FO}^2)^2 + (0.0650\text{P})^2 + 3.6566\text{P}}$ WHERE $\text{P} = (\text{FO}^2 + 2\text{FC}^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.50, 0.66

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0465 P -1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Fe1	0.16427(9)	0.50531(8)	0.26229(7)	0.0158(2)
O1	0.6678(4)	0.3984(4)	0.4265(3)	0.0238(11)
N1	0.5569(5)	0.3099(5)	0.3249(4)	0.0177(11)
N2	0.2509(5)	0.7711(5)	0.2903(4)	0.0204(12)
C1	0.4026(6)	0.3267(5)	0.2912(4)	0.0161(12)
C2	0.2861(6)	0.2739(5)	0.3773(5)	0.0201(12)
C3	0.1638(6)	0.2907(6)	0.3046(5)	0.0243(14)
C4	0.2082(6)	0.3517(6)	0.1739(5)	0.0232(17)
C5	0.3531(6)	0.3773(6)	0.1648(5)	0.0203(12)
C6	0.1426(6)	0.7225(5)	0.2696(4)	0.0173(12)
C7	0.0911(6)	0.7400(5)	0.1525(4)	0.0184(12)
C8	-0.0442(6)	0.6929(6)	0.1798(5)	0.0214(14)

C9	-0.0712(6)	0.6388(6)	0.3143(5)	0.0219(14)
C10	0.0468(6)	0.6521(6)	0.3686(5)	0.0200(12)
C11	0.5485(6)	0.3952(6)	0.3929(4)	0.0187(12)
C12	0.7230(6)	0.1993(6)	0.2850(5)	0.0207(14)
C13	0.6969(7)	0.0932(6)	0.2347(6)	0.0297(17)
C14	0.8329(6)	0.0906(6)	0.4012(5)	0.0250(17)
C15	0.8068(7)	0.2966(6)	0.1826(5)	0.0281(17)
C16	0.3626(6)	0.8311(6)	0.1955(5)	0.0193(12)
C17	0.4799(7)	0.7177(6)	0.1259(5)	0.0241(16)
C18	0.4682(7)	0.8552(7)	0.2664(5)	0.0295(17)
C19	0.2599(7)	0.9901(6)	0.0990(5)	0.0276(16)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.14 Röntgenkristallstrukturanalyse von 12a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0721 P c a 21 R = 0.06

Crystal Data

Formula	C19 H29 Fe N3
Formula Weight	355.30
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pca21 (No. 29)
a, b, c [Angstrom]	16.4476(6) 6.0009(2) 18.1419(6)
V [Ang**3]	1790.61(11)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.318
Mu(CuKa) [/mm]	6.757
F(000)	760
Crystal Size [mm]	0.02 x 0.08 x 0.16

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	CuKa 1.54186
Theta Min-Max [Deg]	4.9, 69.0
Dataset	-19: 18 ; -7: 3 ; -21: 21
Tot., Uniq. Data, R(int)	8003, 3192, 0.032
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2900

Refinement

Nref, Npar	3192, 218
R, wR2, S	0.0571, 0.1566, 1.07
w = ^2^(FO^2^)+(0.0753P)^2^+4.5981P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Flack x	0.146(13)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.43, 0.53

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0721 P c a 21 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Fe1	0.61841(6)	0.69045(18)	0.51565(8)	0.0294(3)
N1	0.8651(3)	0.3254(11)	0.5600(3)	0.0280(19)
N2	0.7808(4)	0.5964(11)	0.6063(3)	0.0320(19)

N3	0.4664(4)	0.8833(12)	0.4379(4)	0.0357(19)
C1	0.7023(5)	0.6941(13)	0.6000(4)	0.030(2)
C2	0.6279(5)	0.6009(16)	0.6258(4)	0.035(3)
C3	0.5659(5)	0.7639(16)	0.6155(5)	0.037(3)
C4	0.6019(5)	0.9582(15)	0.5844(4)	0.038(3)
C5	0.6855(5)	0.9168(14)	0.5737(4)	0.034(2)
C6	0.5334(5)	0.7341(15)	0.4332(4)	0.032(2)
C7	0.5353(5)	0.5084(14)	0.4572(4)	0.035(3)
C8	0.6151(5)	0.4222(15)	0.4454(4)	0.038(3)
C9	0.6623(5)	0.5954(15)	0.4152(5)	0.036(3)
C10	0.6138(5)	0.7875(15)	0.4083(4)	0.033(3)
C11	0.8027(5)	0.4342(15)	0.5586(4)	0.037(3)
C12	0.8358(5)	0.6618(15)	0.6702(5)	0.038(3)
C13	0.7943(6)	0.8435(18)	0.7149(5)	0.051(3)
C14	0.8508(6)	0.4624(16)	0.7194(5)	0.041(3)
C15	0.9143(6)	0.7542(18)	0.6375(5)	0.046(3)
C16	0.4193(5)	0.9279(15)	0.3707(4)	0.041(3)
C17	0.4699(6)	1.0612(19)	0.3171(5)	0.050(3)
C18	0.3915(7)	0.7136(19)	0.3338(6)	0.055(3)
C19	0.3464(6)	1.0652(19)	0.3957(5)	0.050(3)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.15 Röntgenkristallstrukturanalyse von 13a

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: sv0716 P 21 21 21 R = 0.02**

Crystal Data

Formula	C19 H26 Fe N2 S
Formula Weight	370.34
Crystal System	Orthorhombic
Space group	P212121 (No. 19)
a, b, c [Angstrom]	9.0465(3) 9.5763(2) 19.6181(6)
V [Ang**3]	1699.56(8)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.447
Mu(MoKa) [/mm]	1.011
F(000)	784
Crystal Size [mm]	0.05 x 0.14 x 0.19

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.1, 27.0
Dataset	-11: 11 ; -12: 12 ; -22: 25
Tot., Uniq. Data, R(int)	11735, 3700, 0.017
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3572

Refinement

Nref, Npar	3700, 214
R, wR2, S	0.0245, 0.0622, 1.07
w = $\sqrt{w^2(FO^2)^2 + (0.0342P)^2 + 0.8583P}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Flack x	-0.018(7)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.30, 0.65

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: sv0716 P 21 21 21 R = 0.02**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Fe1	0.56564(4)	0.83126(3)	0.38022(2)	0.0127(1)
S1	0.79074(8)	0.36399(7)	0.40661(4)	0.0225(2)
N1	0.5475(2)	0.5220(2)	0.40951(11)	0.0136(6)
N2	0.7333(3)	0.5826(2)	0.32634(11)	0.0142(6)
C1	0.6851(3)	0.4980(2)	0.37964(14)	0.0150(6)
C2	0.4932(3)	0.6601(3)	0.42270(12)	0.0133(6)
C3	0.5463(3)	0.7513(3)	0.47535(13)	0.0159(7)
C4	0.4632(3)	0.8772(3)	0.47149(14)	0.0190(8)
C5	0.3570(3)	0.8633(3)	0.41845(15)	0.0199(8)
C6	0.3730(3)	0.7279(3)	0.38866(14)	0.0161(7)
C7	0.7088(3)	0.7301(3)	0.32483(13)	0.0132(7)
C8	0.7867(3)	0.8310(3)	0.36542(13)	0.0166(7)
C9	0.7300(3)	0.9658(3)	0.34822(15)	0.0196(8)
C10	0.6214(3)	0.9491(3)	0.29609(15)	0.0204(8)
C11	0.6089(3)	0.8036(3)	0.28057(13)	0.0166(7)
C12	0.4687(3)	0.4127(3)	0.45366(14)	0.0159(7)
C13	0.3067(3)	0.4568(3)	0.46245(15)	0.0214(8)
C14	0.5384(3)	0.4031(3)	0.52462(14)	0.0195(8)
C15	0.4623(3)	0.2697(3)	0.41750(15)	0.0224(8)
C16	0.8557(3)	0.5372(3)	0.27725(14)	0.0176(7)
C17	0.8238(3)	0.3913(3)	0.24862(16)	0.0235(8)
C18	1.0089(3)	0.5478(3)	0.31025(16)	0.0220(8)
C19	0.8543(3)	0.6354(3)	0.21537(15)	0.0244(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.16 Röntgenkristallstrukturanalyse von 20a

CCDC-1546007

8.1.17 Röntgenkristallstrukturanalyse von 21a

CCDC-1869987

8.1.18 Röntgenkristallstrukturanalyse von 22d

CCDC-1869993

8.1.19 Röntgenkristallstrukturanalyse von 23d

CCDC-1869989

8.1.20 Röntgenkristallstrukturanalyse von 24a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
 for: i2932 P -1 R = 0.06

Crystal Data	
Formula	C ₄₆ H ₄₆ Fe Ge N ₂ O ₂ , 0.5(C ₆ H ₆)
Formula Weight	826.34
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	10.5697(5) 13.5307(7) 14.9763(7)
alpha, beta, gamma [deg]	91.619(4) 98.063(4) 102.120(4)
V [Ang**3]	2069.71(18)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.326
Mu(MoKa) [/mm]	1.118
F(000)	862
Crystal Size [mm]	0.04 x 0.11 x 0.16
Data Collection	
Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.4, 26.0
Dataset	-13: 10 ; -16: 16 ; -18: 18
Tot., Uniq. Data, R(int)	15193, 8075, 0.045
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	6115
Refinement	
Nref, Npar	8075, 502
R, wR2, S	0.0553, 0.1640, 1.04
w = ^2^(FO^2^)+(0.0892P)^2^+3.0160P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.87, 0.78

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
 Parameters of the non-Hydrogen atoms
 for: i2932 P -1 R = 0.06

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Ge1	0.36015(4)	0.29464(3)	0.73804(3)	0.0284(1)
Fe1	0.48033(6)	0.06404(4)	0.73620(4)	0.0332(2)
O1	0.4499(3)	0.4280(2)	0.76010(18)	0.0319(8)
O2	0.2394(3)	0.4533(2)	0.73280(19)	0.0331(9)
N1	0.3975(4)	0.2334(3)	0.8408(2)	0.0334(11)
N2	0.4085(3)	0.2454(3)	0.6371(2)	0.0319(10)
C1	0.4551(4)	0.1469(3)	0.8417(3)	0.0329(12)
C2	0.3856(5)	0.0448(3)	0.8452(3)	0.0372(14)
C3	0.4776(5)	-0.0182(4)	0.8492(3)	0.0457(14)
C4	0.6039(5)	0.0432(4)	0.8491(3)	0.0439(16)
C5	0.5910(5)	0.1462(4)	0.8456(3)	0.0404(14)
C6	0.4318(4)	0.1451(3)	0.6320(3)	0.0314(11)
C7	0.3383(4)	0.0518(3)	0.6281(3)	0.0345(12)
C8	0.4057(5)	-0.0285(3)	0.6218(3)	0.0404(14)
C9	0.5402(5)	0.0151(3)	0.6209(3)	0.0407(14)
C10	0.5565(4)	0.1215(3)	0.6273(3)	0.0365(12)
C11	0.2026(4)	0.3491(3)	0.7203(3)	0.0317(12)
C12	0.0758(4)	0.3047(3)	0.6961(3)	0.0314(12)

C13	-0.0290(4)	0.3632(3)	0.6798(3)	0.0339(12)
C14	-0.1449(4)	0.3300(4)	0.7153(3)	0.0409(16)
C15	-0.2435(5)	0.3843(4)	0.7027(3)	0.0459(16)
C16	-0.2295(4)	0.4691(4)	0.6538(3)	0.0409(14)
C17	-0.1162(4)	0.5011(3)	0.6170(3)	0.0415(16)
C18	-0.0168(4)	0.4485(3)	0.6296(3)	0.0393(12)
C19	0.0338(4)	0.1928(3)	0.6851(3)	0.0328(12)
C20	-0.0519(5)	0.1488(3)	0.6083(3)	0.0426(14)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: i2932 P -1 R = 0.06**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C21	-0.0948(5)	0.0461(4)	0.5949(3)	0.0453(16)
C22	-0.0572(4)	-0.0165(3)	0.6596(3)	0.0413(16)
C23	0.0264(5)	0.0258(4)	0.7376(4)	0.0469(16)
C24	0.0705(4)	0.1292(3)	0.7497(3)	0.0411(14)
C25	0.3721(4)	0.4953(3)	0.7483(3)	0.0303(11)
C26	0.4104(4)	0.5960(3)	0.7499(3)	0.0306(12)
C27	0.3071(4)	0.6540(3)	0.7247(3)	0.0343(12)
C28	0.2488(5)	0.6506(4)	0.6347(3)	0.0430(16)
C29	0.1527(5)	0.7045(4)	0.6097(4)	0.0595(19)
C30	0.1145(6)	0.7624(4)	0.6735(5)	0.071(2)
C31	0.1715(6)	0.7667(4)	0.7621(5)	0.066(2)
C32	0.2676(5)	0.7134(4)	0.7882(4)	0.0467(17)
C33	0.5476(4)	0.6532(3)	0.7683(3)	0.0296(11)
C34	0.5775(4)	0.7548(3)	0.7486(3)	0.0341(11)
C35	0.7043(4)	0.8118(3)	0.7636(3)	0.0358(12)
C36	0.8055(5)	0.7678(4)	0.7983(3)	0.0416(16)
C37	0.7790(4)	0.6675(3)	0.8193(3)	0.0414(16)
C38	0.6523(4)	0.6108(3)	0.8048(3)	0.0353(12)
C39	0.4011(5)	0.2825(3)	0.9337(3)	0.0385(14)
C40	0.3035(5)	0.3516(4)	0.9312(3)	0.0428(16)
C41	0.3614(6)	0.2001(4)	0.9978(3)	0.0494(18)
C42	0.5376(5)	0.3438(4)	0.9683(3)	0.0500(16)
C43	0.3828(4)	0.2877(3)	0.5460(3)	0.0344(12)
C44	0.2527(5)	0.2295(4)	0.4936(3)	0.0447(16)
C45	0.3787(5)	0.3995(3)	0.5555(3)	0.0376(14)
C46	0.4937(5)	0.2794(4)	0.4932(3)	0.0444(16)

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: i2932 P -1 R = 0.06**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
C47	0.1079(11)	0.5454(9)	0.9680(6)	0.131(5)
C48	0.0109(9)	0.4888(7)	0.9093(6)	0.102(4)
C49	-0.1013(12)	0.4441(10)	0.9431(7)	0.165(6)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.21 Röntgenkristallstrukturanalyse von 25a

CCDC-1546009

8.1.22 Röntgenkristallstrukturanalyse von 25d

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: i2598 P 1 c 1 R = 0.15

Crystal Data

Formula	C ₂₄ H ₃₈ Fe N ₂ Sn
Formula Weight	529.10
Crystal System	Monoclinic
Space group	Pc (No. 7)
a, b, c [Angstrom]	10.6562(7) 26.999(2) 7.9269(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90 92.661(5) 90
V [Ang ³]	2278.2(3)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.543
Mu(MoKa) [/mm]	1.745
F(000)	1088
Crystal Size [mm]	0.01 x 0.09 x 0.15

Data Collection

Temperature (K)	100
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	1.5, 25.8
Dataset	-12: 12 ; -32: 32 ; -8: 9
Tot., Uniq. Data, R(int)	12701, 7755, 0.121
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	4697

Refinement

Nref, Npar	7755, 523
R, wR2, S	0.1481, 0.4089, 1.40
w = $\sqrt{FO^2 + (0.2000P)^2}$ WHERE $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Flack x	-0.07(13)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.60, 4.47

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: i2598 P 1 c 1 R = 0.15

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Sn1	-0.2309(3)	0.33624(10)	0.4312(3)	0.0682(9)
Fe1	-0.0936(5)	0.27706(18)	0.1696(6)	0.0588(17)
N1	-0.286(3)	0.3616(11)	0.181(4)	0.061(5)
N2	-0.034(3)	0.3515(11)	0.455(4)	0.062(6)
C1	-0.250(3)	0.3185(15)	0.087(5)	0.064(5)
C2	-0.280(3)	0.2694(15)	0.123(5)	0.067(5)
C3	-0.217(3)	0.2379(16)	0.021(5)	0.067(6)
C4	-0.135(4)	0.2672(15)	-0.083(6)	0.069(5)
C5	-0.152(3)	0.3156(15)	-0.034(5)	0.067(5)
C6	0.008(4)	0.3115(12)	0.369(5)	0.065(5)
C7	-0.025(3)	0.2665(15)	0.419(5)	0.062(5)
C8	0.020(3)	0.2304(14)	0.296(5)	0.059(5)

C9	0.087(4)	0.2568(15)	0.190(5)	0.069(5)
C10	0.081(4)	0.3076(16)	0.215(5)	0.068(5)
C11	-0.410(3)	0.3846(16)	0.141(5)	0.070(14)
C12	-0.409(4)	0.4191(17)	-0.032(5)	0.081(5)
C13	-0.418(4)	0.3862(17)	-0.182(5)	0.078(6)
C14	-0.519(4)	0.4528(18)	-0.040(5)	0.080(6)
C15	-0.286(5)	0.4448(18)	-0.029(6)	0.083(6)
C16	-0.517(3)	0.347(2)	0.138(7)	0.09(2)
C17	-0.428(4)	0.4175(19)	0.290(6)	0.084(16)
C18	0.010(4)	0.4071(16)	0.438(5)	0.070(14)
C19	0.148(4)	0.4112(15)	0.547(5)	0.069(5)
C20	0.243(4)	0.3750(15)	0.502(5)	0.069(5)
C21	0.199(4)	0.4627(15)	0.540(5)	0.071(6)
C22	0.121(4)	0.4042(15)	0.739(5)	0.069(5)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: i2598 P 1 c 1 R = 0.15

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
C23	0.025(5)	0.424(2)	0.259(5)	0.11(2)
C24	-0.084(4)	0.4377(15)	0.523(5)	0.071(14)
Sn2	0.5045(3)	0.13474(11)	0.8799(3)	0.0707(10)
Fe2	0.3632(5)	0.22088(19)	0.6786(6)	0.0611(17)
N3	0.304(2)	0.1336(6)	0.893(3)	0.039(4)
N4	0.529(3)	0.1304(12)	0.616(4)	0.068(7)
C25	0.276(4)	0.1758(19)	0.856(6)	0.081(7)
C26	0.186(4)	0.1988(18)	0.730(6)	0.078(5)
C27	0.191(3)	0.2501(16)	0.729(5)	0.065(5)
C28	0.283(3)	0.2642(18)	0.846(6)	0.073(6)
C29	0.337(4)	0.2215(17)	0.932(6)	0.078(5)
C30	0.491(4)	0.1786(16)	0.559(5)	0.072(6)
C31	0.393(4)	0.1920(15)	0.450(4)	0.062(5)
C32	0.384(4)	0.2438(15)	0.436(4)	0.067(5)
C33	0.484(3)	0.2625(15)	0.545(4)	0.061(5)
C34	0.548(4)	0.2239(16)	0.634(5)	0.076(5)
C35	0.224(4)	0.0883(16)	0.892(6)	0.074(14)
C36	0.112(3)	0.0873(14)	0.999(5)	0.065(5)
C37	0.032(3)	0.1312(14)	0.984(5)	0.059(5)
C38	0.028(3)	0.0398(14)	0.958(6)	0.067(6)
C39	0.154(4)	0.0835(15)	1.187(5)	0.069(5)
C40	0.178(3)	0.0786(15)	0.699(5)	0.060(11)
C41	0.312(4)	0.0429(16)	0.926(5)	0.067(14)
C42	0.580(4)	0.0930(18)	0.514(5)	0.073(14)
C43	0.723(5)	0.107(2)	0.449(7)	0.099(7)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued)
for: i2598 P 1 c 1 R = 0.15

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
C44	0.722(6)	0.148(2)	0.330(7)	0.099(8)
C45	0.796(5)	0.125(2)	0.627(7)	0.099(8)
C46	0.791(5)	0.066(2)	0.378(7)	0.099(8)
C47	0.496(5)	0.0810(13)	0.351(4)	0.075(16)

C48 0.585(5) 0.0428(15) 0.622(5) 0.080(16)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.1.23 Röntgenkristallstrukturanalyse von 26a

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: C:\Daten\SP b c n\bichoR = 0.032625

Crystal Data

Formula	C30 H36 Fe N2 Se2 Sn		
Formula Weight	757.09		
Crystal System	Orthorhombic		
Space group	Pbcn	(No. 60)	
a, b, c [Angstrom]	17.950(2)	9.3644(6)	16.8050(12)
V [Ang**3]	2824.8(4)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.780		
Mu(MoKa) [/mm]	3.997		
F(000)	1496		
Crystal Size [mm]	0.01 x 0.03 x 0.26		

Data Collection

Temperature (K)	100		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 25.5		
Dataset	-21: 21 ; -7: 11 ; -18: 20		
Tot., Uniq. Data, R(int)	8745,	2625,	0.027
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2222		

Refinement

Nref, Npar	2625, 167		
R, wR2, S	0.0290, 0.0640, 1.16		
w = ^2^(FO^2^)+(0.0249P)^2^+4.4375P] WHERE P=(FO^2^+2FC^2^)/3'			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.38, 0.51		

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: C:\Daten\SP b c n\bichoR = 0.032625

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]	
----	---	---	---	-----	-----
Sn1	1/2	0.17450(3)	1/4	0.0207(1)	
Se1	0.42598(2)	0.01653(4)	0.34665(2)	0.0254(1)	
Fe1	1/2	0.57121(7)	1/4	0.0247(2)	
N1	0.57421(16)	0.2920(3)	0.31326(18)	0.0240(9)	
C1	0.5651(2)	0.4424(4)	0.3174(2)	0.0247(10)	
C2	0.6092(2)	0.5436(4)	0.2751(2)	0.0313(11)	
C3	0.5863(2)	0.6832(4)	0.2987(3)	0.0377(13)	
C4	0.5286(3)	0.6688(4)	0.3538(3)	0.0392(14)	
C5	0.5147(2)	0.5209(4)	0.3662(2)	0.0312(11)	
C6	0.6243(2)	0.2318(4)	0.3764(2)	0.0256(11)	
C7	0.6996(2)	0.3108(4)	0.3732(2)	0.0313(11)	
C8	0.6387(2)	0.0733(4)	0.3613(2)	0.0294(11)	
C9	0.5909(2)	0.2480(4)	0.4599(2)	0.0320(12)	

C11	0.3835(2)	0.2341(4)	0.4598(2)	0.0332(11)
C12	0.3424(2)	0.3479(5)	0.4884(3)	0.0377(12)
C13	0.2828(2)	0.3991(4)	0.4450(2)	0.0380(12)
C14	0.2635(3)	0.3336(5)	0.3748(3)	0.0440(14)
C15	0.3048(2)	0.2194(5)	0.3456(2)	0.0370(12)
C17	0.3660(2)	0.1713(4)	0.3874(2)	0.0261(11)

$U(\text{eq}) = 1/3$ of the trace of the orthogonalized U Tensor

8.2 Erklärung

Name, Vorname:

Anschrift:

.....

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig, 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 inhaltlichen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren durch mich verwendet worden.

.....

Datum

.....

Unterschrift

Kassel, März 2020