

**Studien an strukturellen Eigenschaften und zur Lösungsdynamik  
heterometallischer [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivate  
ausgewählter divalenter Metalle**

**Dissertation**



zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Diplom-Ingenieur  
Naka Seidel (geb. Davidović)  
geb. am 10. September 1974 in Zagreb (Kroatien)

Halle (Saale), den 26. Januar 2001

Gutachter:    1. Prof. Dr. K. Jacob (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)  
                  2. Prof. Dr. H. Lang (Technische Universität Chemnitz)  
                  3. Prof. Dr. J. J. Schneider (Karl-Franzens Universität Graz)

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ac	Acetyl-Rest; (-CH <sub>3</sub> CO)
av	Mittelwert ( <i>average</i> )
Bipy	2,2'-Bipyridyl-Rest; (-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )
n-Bu	<i>n</i> -Butyl-Rest; (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
s-Bu	<i>sec.</i> -Butyl-Rest; (-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
t-Bu	<i>tert.</i> -Butyl-Rest; (-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
Bz	Benzyl-Rest; (-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Cp	Cyclopentadienyl-Rest; ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
CP MAS	<i>cross polarization magic angle spinning</i>
CV	Cyclovoltammetrie
D	Deuterium; ( <sup>2</sup> H)
$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl-Rest; (-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
FcN	[2-( <i>N,N</i> -Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Rest
L	Ligand
Me	Methyl-Rest; (-CH <sub>3</sub> )
MO	Molekülorbitale ( <i>molecular orbital</i> )
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
Ph	Phenyl-Rest; (-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
i-Pr	<i>iso</i> -Propyl-Rest; (-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
R	Alkyl- oder Aryl-Gruppen
salen	2,2'- <i>N,N'</i> -Bis(salicylidene)ethylendiamin
SCE	<i>Standard Calomel Electrode</i>
solv	Solvans
THF	Tetrahydrofuran; (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
X	Halogenid

**Verzeichnis der synthetisierten Heterometallorganika**

Nr.	Verbindung	Seite
<b>1</b>	(FcN)Li	2
<b>2</b>	Li <sub>2</sub> Mg(FcN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10
<b>3</b>	(FcN) <sub>2</sub> Mg(OEt <sub>2</sub> )	13
<b>4</b>	(FcN) <sub>2</sub> Mg(THF)	14
<b>5</b>	(FcN) <sub>2</sub> Zn	26
<b>6</b>	(FcN)ZnCl	29
<b>7</b>	[(FcN)HgCl] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	39
<b>8</b>	(FcN)HgCl	42
<b>9</b>	(FcN) <sub>2</sub> Hg	44
<b>10</b>	(FcN) <sub>2</sub> Pb	54
<b>11</b>	(FcN) <sub>2</sub> PbCr(CO) <sub>5</sub>	71
<b>12</b>	(FcN) <sub>2</sub> PbMo(CO) <sub>5</sub>	71
<b>13</b>	(FcN) <sub>2</sub> PbW(CO) <sub>5</sub>	71

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....</b>	<b>I</b>
<b>Verzeichnis der synthetisierten Heterometallorganika .....</b>	<b>II</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Überblick zur Ferrocenchemie.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 [2-(<i>N,N</i>-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gruppe als Ligand .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung des FcN-Systems.....	6
<b>1.3 [2-(<i>N,N</i>-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivate von Hauptgruppenelementen .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 Problemstellung .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(<i>N,N</i>-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Magnesiums .....</b>	<b>9</b>
2.1.1 Einführung .....	9
2.1.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung.....	10
2.1.3 Eigenschaften in Lösung .....	17
2.1.3.1 Intramolekulare Dynamik .....	19
2.1.3.2 Intermolekulare Dynamik - Mechanismus des Diastereomerenaustausches.....	20
2.1.4 Zwischenbetrachtung zu den heterobimetallischen Organomagnesium- Derivaten <b>2-4</b> .....	23
<b>2.2 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(<i>N,N</i>-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Zinks .....</b>	<b>24</b>
2.2.1 Einführung .....	24
2.2.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung.....	26
2.2.3 Eigenschaften in der Lösung .....	30

2.2.3.1	Intramolekulare Dynamik .....	30
2.2.3.2	Intermolekulare Dynamik - Mechanismus des Diastereomerenaustausches.....	33
2.2.4	Zwischenbetrachtung zu den heterobimetallischen Organozink-Derivaten <b>5, 6</b> .....	36
<b>2.3</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(<i>N, N</i>- dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Quecksilbers .....</b>	<b>37</b>
2.3.1	Einführung .....	37
2.3.2	Darstellung und strukturelle Charakterisierung.....	38
2.3.3	Eigenschaften in Lösung .....	47
2.3.4	Zwischenbetrachtung zu den Organoquecksilberverbindungen <b>7-9</b> .....	50
<b>2.4</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(<i>N, N</i>-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Bleis .....</b>	<b>52</b>
2.4.1	Einführung .....	52
2.4.2	Darstellung und strukturelle Charakterisierung.....	54
2.4.3	Eigenschaften in Lösung .....	60
2.4.3.1	Intramolekulares dynamisches Verhalten.....	61
2.4.3.2	Intermolekulares dynamisches Verhalten.....	63
2.4.4	Reaktionsverhalten von $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ ( <b>10</b> ).....	66
2.4.5	Stabilisierungseffekt des $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkels bei $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ ( <b>10</b> ) .....	68
2.4.6	Zwischenbetrachtung zu dem Plumbylen <b>10</b> .....	70
<b>2.5</b>	<b>Bis[2-(<i>N, N</i>-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Blei als Ligand .....</b>	<b>71</b>
2.5.1	Einführung .....	71
2.5.2	Darstellung und strukturelle Charakterisierung.....	71
2.5.3	Eigenschaften in Lösung .....	76
2.5.4	Studien zu den Pb–M Bindungen in $(\text{FcN})_2\text{PbM}(\text{CO})_5$ [M = Cr ( <b>11</b> ), Mo ( <b>12</b> ), W ( <b>13</b> )] .....	78

2.5.5	Zwischenbetrachtung zu den heterotrimetallischen Metalloplumbylenen <b>11-13</b> .....	79
<b>2.6</b>	<b>Cyclovoltammetrie.....</b>	<b>80</b>
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>83</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>86</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken.....</b>	<b>86</b>
<b>4.2</b>	<b>Methoden der Routineanalysen.....</b>	<b>86</b>
4.2.1	Elementaranalytik .....	86
4.2.2	Kernresonanzspektroskopie.....	87
4.2.3	Infrarotspektroskopie.....	87
4.2.4	Massenspektroskopie.....	88
4.2.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse .....	88
4.2.6	Quantentheoretische Berechnungen .....	89
4.2.7	Cyclovoltammetrie .....	89
<b>4.3</b>	<b>Darstellung der metallorganischen Verbindungen .....</b>	<b>89</b>
4.3.1	Darstellung bzw. Herkunft der Ausgangsstoffe .....	89
4.3.2	Darstellung der heterometallischen [2-( <i>N</i> , <i>N</i> -Dimethylamino-methyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Magnesiums, Zinks, Quecksilbers und Bleis <b>2-13</b> .....	91
4.3.2.1	Darstellung von Li <sub>2</sub> Mg(FcN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) .....	91
4.3.2.2	Darstellung von (FcN) <sub>2</sub> Mg(OEt <sub>2</sub> ) ( <b>3</b> ) .....	91
4.3.2.3	Darstellung von (FcN) <sub>2</sub> Mg(THF) ( <b>4</b> ) .....	92
4.3.2.4	Darstellung von (FcN) <sub>2</sub> Zn ( <b>5</b> ).....	92
4.3.2.5	Darstellung von (FcN)ZnCl ( <b>6</b> ) .....	93
4.3.2.6	Darstellung von [(FcN)HgCl] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ).....	93
4.3.2.7	Darstellung von (FcN)HgCl ( <b>8</b> ).....	93
4.3.2.8	Darstellung von(FcN) <sub>2</sub> Hg ( <b>9</b> ) .....	94

4.3.2.9	Darstellung von (FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10</b> ).....	94
4.3.2.10	Darstellung von (FcN) <sub>2</sub> PbM(CO) <sub>5</sub> [M = Cr ( <b>11</b> ), Mo ( <b>12</b> ), W ( <b>13</b> )].....	96
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>98</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	

## 1 Einleitung und Problemstellung

### 1.1 Überblick zur Ferrocenchemie

Seit der Synthese des Ferrocens 1951<sup>1,2</sup> und den Arbeiten über dessen Bindungsverhältnisse im darauffolgenden Jahr,<sup>3,4,5</sup> ist diese Verbindung von Interesse in der metallorganischen Chemie. Durch den ausgeprägten aromatischen Charakter des Ferrocens,<sup>6</sup> seine hohe Reaktivität für elektrophile Substitutionen, die zu zahlreichen Ferrocenderivaten führt,<sup>7,8,9,10,11</sup> sowie durch die Stabilität dieser Verbindungen und deren durch die Sandwichstruktur bedingte spezifische Stereochemie stellt die Ferrocenchemie noch nach fast fünfzig Jahren ein bedeutungsvolles Arbeitsgebiet dar. So erfolgt z. B. der Einbau des Ferrocens in komplexe Verbindungen, die nichtlinearoptische, ferromagnetische oder flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen.<sup>12,13</sup> Ferrocen wird ebenfalls als Gerüst für zahlreiche und unterschiedlichste Liganden benutzt, die ihre praktische Anwendung in der asymmetrischen Katalyse (vide infra) und der asymmetrischen Synthese<sup>14,15,16</sup> gefunden haben.

Als eine Folge der räumlichen Geometrie, tritt bei Ferrocenderivaten zusätzlich zur klassischen Stellungs- und geometrischen Isomerie ein neuer Typ der Enantiomerie, nach Schlägel und Fried als Ferrocenasymmetrie bezeichnet, auf.<sup>17</sup> So besitzen z. B. unsymmetrische homoannular 1,2- oder 1,3-disubstituierte Ferrocene eine  $C_1$ -Symmetrie und sind deswegen chiral (planare Chiralität,<sup>18</sup> siehe Abb. 1).

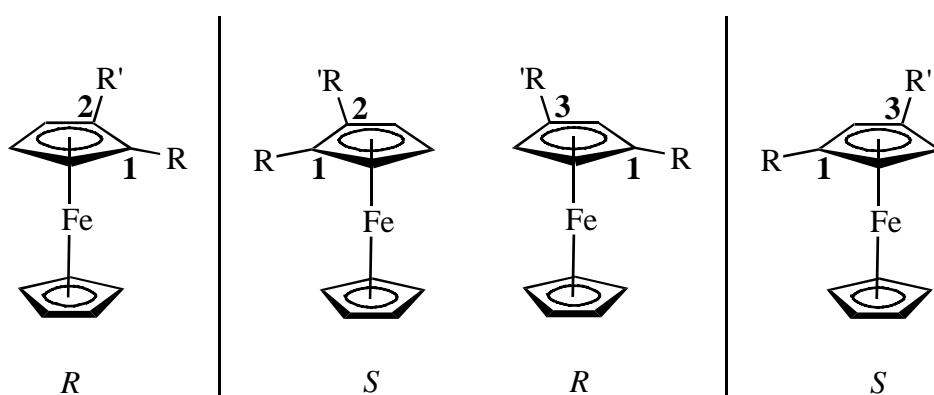


Abb. 1 Planare Chiralität 1,2-und 1,3-disubstituierter Ferrocene  
(Ferrocenasymmetrie)

Die Anwendung planarchiraler Ferrocene in der asymmetrischen Katalyse ist in jüngster Zeit in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, wobei im wesentlichen P,P- und P,N-Chelat-Liganden für Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen in Forschung und Industrie verwendet werden.<sup>13,19,20,21</sup>

So ist ein chirales Ferrocenyl-Diphosphoran „PPF-(*t*-Bu)<sub>2</sub>“ (Abb. 2a) Bestandteil eines Rh-Katalysators<sup>22</sup> und bisher der einzige Ligand, der eine sehr hohe diastereoseiten-differenzierende Wirkung bei der Hydrierung von Imidazolon aufweist. Diese ist eine Zwischenstufe bei der Synthese von (+)-Biotin und wird gegenwärtig von der LONZA AG durchgeführt.<sup>23</sup> Bei einer von CIBA angewandten technischen Synthesemethode zur Herstellung des Herbizids (S)-Metolachlor®, wird ebenfalls ein Ferrocenyl-Diphosphoran (Abb. 2b),<sup>20</sup> als chiraler Teil eines außergewöhnlich aktiven Ir-Katalysators, in die enantioselektive Hydrierung eines Imins eingesetzt. Damit wird die Chiralität des Zielproduktes entscheidend beeinflusst.<sup>24</sup>

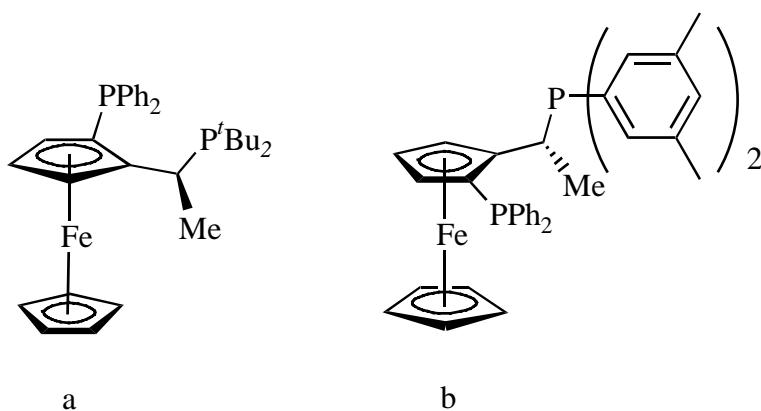
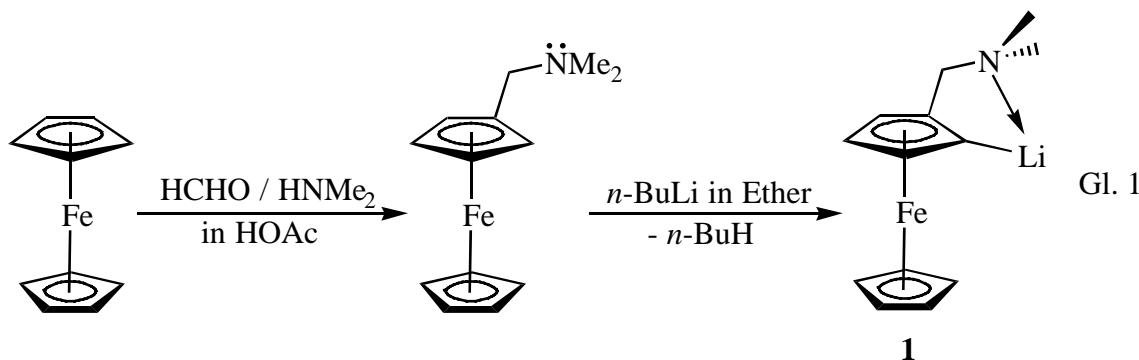


Abb. 2 Chirale Ferrocenyl-Diphosphane in der asymmetrischen Katalyse

### 1.2 [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gruppe als Ligand

Ein leicht zugängliches Derivat des Ferrocens ist das durch Mannich-Aminomethylierung von Ferrocen synthetisierbare N,N-Dimethylaminomethylferrocen FcNH,<sup>25</sup> welches durch Lithiierung mit *n*-BuLi in den orangefarbenen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff [2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Lithium, (FcN)Li (**1**) überführbar ist (Gl. 1).



Bereits 1964/65 berichteten Slocum et al. über Lithiierungsstudien am  $N,N$ -Dimethylaminomethylferrocen ( $\text{FcNH}$ ) unter intermediärer Bildung von  $(\text{FcN})\text{Li}$ .<sup>26,27</sup> Erst 1973 gelang es Rausch et al. das heterobimetallische Lithiumorganyl  $(\text{FcN})\text{Li}$  (**1**) zu isolieren.<sup>28</sup> Eine intramolekulare Chelatkoordination des Stickstoffatoms der Dimethylaminomethylgruppe an das Lithiumatom wurde postuliert und NMR-spektroskopisch bewiesen, ohne dass dafür bisher ein struktureller Beweis durch die Röntgenkristallstrukturanalyse erbracht werden konnte.

Die Lithiierungsreaktion von  $\text{FcNH}$  führt zur Bildung zweier Stellungs isomere von  $(\text{FcN})\text{Li}$  (vide supra). Diese Reaktion erfolgt regioselektiv. Man erhält somit ein Racemat, das üblicherweise als 1,2-Verbindung bezeichnet wird,<sup>29</sup> obwohl es sich um eine Mischung der 1,2- und 1,5-Isomeren (*R* und *S*) handelt (zur Nomenklatur der Ferrocene siehe Literaturangabe<sup>30</sup>). Eine Trennung dieses Racemates ist jedoch infolge gleicher Eigenschaften nur mit erheblichem Aufwand möglich und für die meisten synthetischen Arbeiten von untergeordnetem Interesse. Dieser Sachverhalt muss aber beachtet werden, da es bei metallorganischen Verbindungen in denen sich zwei oder mehr  $\text{FcN}$ -Gruppen in demselben Molekül befinden, zur Bildung von Diastereomeren mit unterschiedlichen Eigenschaften kommen kann.

Infolge der leichten Substitution der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe des  $\text{FcN}$ -Restes durch mehrere funktionelle Gruppen wie Methyl, Methyloxyl, Cyanid oder Formyl sind  $\text{FcNH}$  und  $(\text{FcN})\text{Li}$  oft als Ausgangsstoffe zur Synthese substituierter Ferrocenderivate benutzt worden.<sup>7-11,31,32</sup> Auch das Lithiumatom in **1** kann durch unterschiedliche Substituenten ausgetauscht werden. Diesbezügliche ausgewählte Substitutionsreaktionen verdeutlicht Abb. 3.

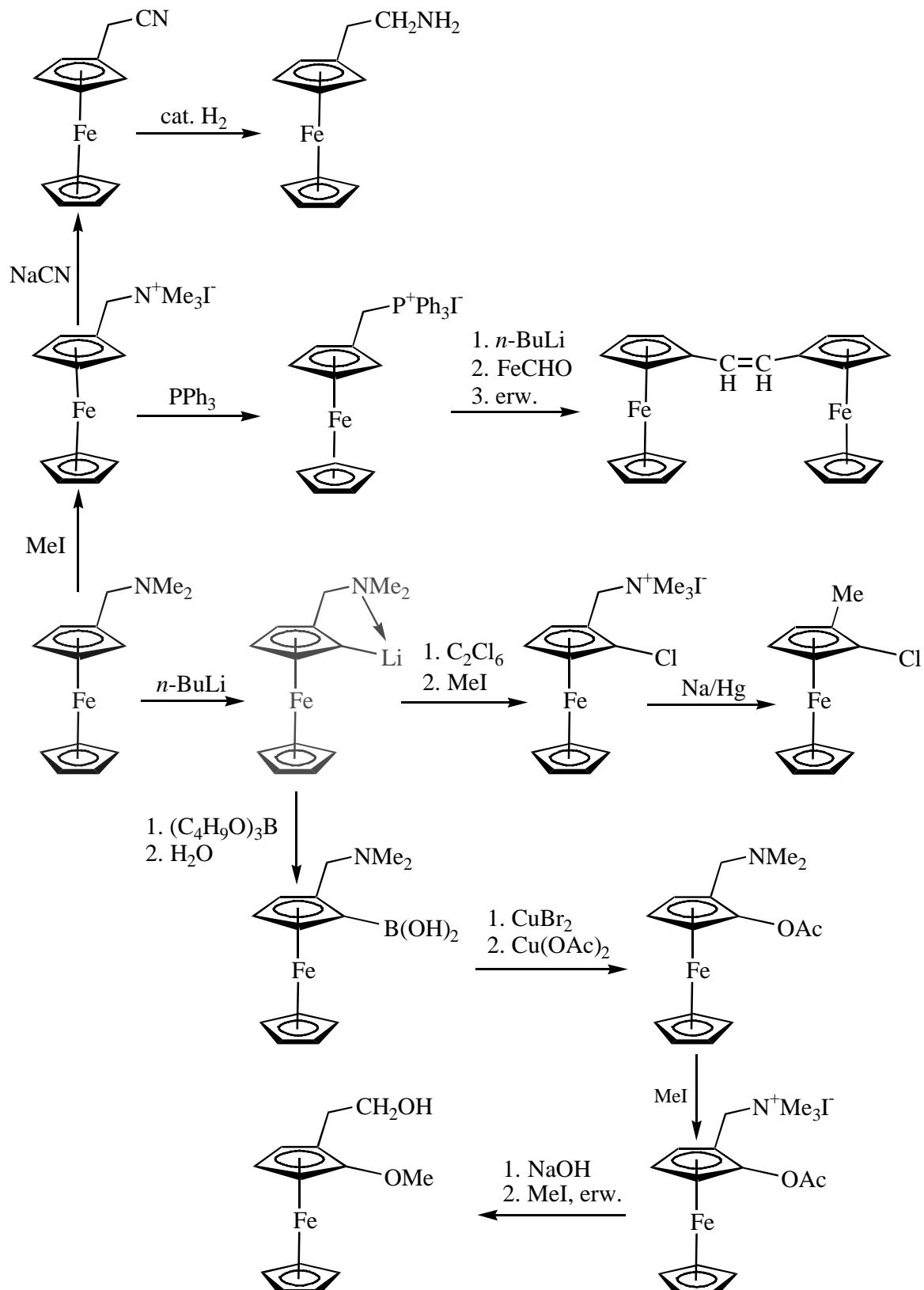


Abb. 3

Ausgewählte Substitutionsreaktionen von  $\text{FcNH}$  und  $(\text{FcN})\text{Li}$  (**1**)

In den letzten Jahren erlangte die [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Gruppierung aus folgenden Gründen als vielseitiger Ligand besondere Bedeutung für die Synthese thermisch stabiler metallorganischer Komplexe zahlreicher Elemente des Periodensystems:

Einerseits ermöglichen die geometrischen Eigenschaften des Liganden eine effektive sterische Abschirmung und Stabilisierung der Metallkoordination, andererseits ist der Ligand flexibel genug, um unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten auszubilden (s. Abb. 4).<sup>33</sup>

Der häufigste Koordinationsmodus ist dabei (*C*, *N*)-bidentat, mit einer  $\sigma$ -Bindung vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings des FcN-Systems und einer koordinativen Chelatbindung vom Stickstoffdonoratom des Dimethylaminomethyl-Henkels zum jeweiligen Metallatom. Daraus resultieren z. B. die heterometallorganischen Chelatkomplexe:  $(FcN)_2TlCl$ ,<sup>34</sup>  $(FcN)SiCl_3$ ,<sup>35</sup>  $(FcN)_2Pt$ ,<sup>36</sup>  $(FcN)PtCl(DMSO)$ ,<sup>37</sup>  $(FcN)_2VCl$ <sup>38</sup> und  $CpTi(FcN)Cl_2$ .<sup>38</sup>

Dagegen offenbaren die Kristallstrukturuntersuchungen von  $CpM(FcN)_2$  ( $M = Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ),<sup>39</sup>  $Cp_2Ti(FcN)Cl$ <sup>38</sup> bzw.  $(FcN)_2Yb(\mu\text{-Cl})_2Li(THF)_2$ <sup>40</sup> einen monodentat *C*-gebundenen FcN-Liganden mit einer ausschließlichen  $M-C-\sigma$ -Bindung.

Die FcN-Gruppe kann aber auch als *C*-verbrückender Ligand, wie bei  $Li[Cp_2Y(FcN)_2]$ ,<sup>41</sup>  $[(FcN)Cu]_4$ ,<sup>42</sup>  $[(FcN)Ag]_4$ <sup>43</sup> und  $[(FcN)Hg]_2$ ,<sup>44</sup> sowie als (*C*, *N*)-verbrückender Ligand, wie im Fall von  $[(FcN)Au]_2$ <sup>36</sup> und  $(FcN)HgCl$ <sup>45</sup> vorliegen.

Manche dieser metallorganischen Verbindungen weisen gleichzeitig mehrere Koordinationsmodi am gleichen Metallatom auf. So besitzt z. B.  $(FcN)_3Tl$  im Feststoff gleichzeitig zwei bidentat- und eine monodentatgebundene FcN-Gruppe.<sup>46</sup>

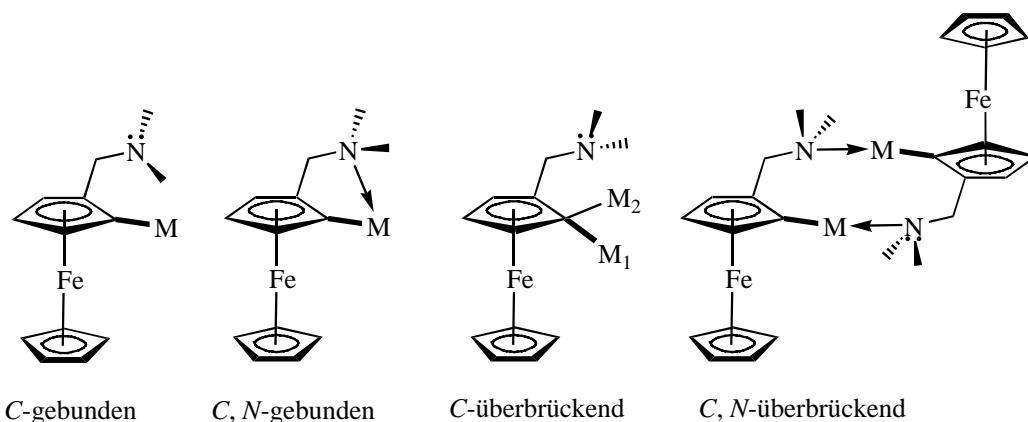


Abb. 4 Mögliche Koordinationsmodi des [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Liganden (FcN)

### 1.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung des FcN-Systems

Da die NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR) für die Charakterisierung der [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Untersuchungen ist, wird anhand nachstehender Formel (Abb. 5) diese spezifische Charakteristik des FcN-Systems näher erläutert.

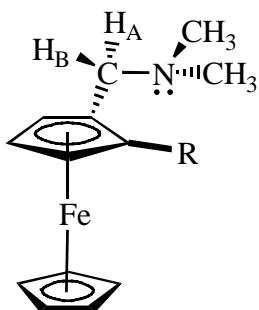


Abb. 5 [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivat

Der unsubstituierte Cp-Ring weist sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nur je ein Signal auf. Für den disubstituierten  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Ring dagegen wird im allgemeinen für jedes separate Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatom ein Signal beobachtet. Die Signale der beiden quaternären Kohlenstoffatome in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind dabei am weitesten tieffeldverschoben und haben eine verringerte Intensität.

Die Methylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{N}$ ) des FcNH ( $R = \text{H}$ ) zeigt im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Singulett. Die Einführung eines zweiten Substituenten  $R$  in den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring führt, wie bereits im Kapitel 1.1 erwähnt, zu einem planarchiralen Molekül. Dadurch besitzen beide Methylenprotonen eine unterschiedliche chemische Umgebung – sie sind diastereotrop. Diese magnetische Nichtäquivalenz der Protonen der Methylengruppe ergibt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwei Dubletts (AB-Spinsystem) mit einer  $^2J_{\text{H},\text{H}}$  Kopplungskonstante zwischen 10 und 14 Hz. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen von  $H_A$  und  $H_B$  sind dabei weitgehend von der Anisotropie des Substituenten  $R$  abhängig.

Wenn das Stickstoffatom nicht intramolekular koordiniert ist, zeigen beide Methylgruppen ( $-\text{NMe}_2$ ), infolge der Inversion am Stickstoffatom, sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nur ein Signal. Liegt aber in einer FcN-Verbindung eine intramolekulare Koordination des Stickstoffdonoratoms vor, verhindert diese die N-Inversion und man

beobachtet dann sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für jede Methylgruppe jeweils ein Signal. Diese intramolekulare Koordination der „internen“ Base  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  des FcN-Systems ist oft dynamisch und temperaturabhängig.

### **1.3 [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivate von Hauptgruppenelementen**

Außer dem bereits erwähnten Lithiumorganyl (FcN)Li (**1**) sind analoge Verbindungen der Alkali- bzw. Erdalkalimetallen bisher unbekannt. Homoleptische und heteroleptische FcN-Verbindungen leiten sich sowohl von einigen anderen Haupt- als auch von Nebengruppenelementen ab.<sup>33</sup>

Von den FcN-Derivaten der Hauptgruppenelemente sind die Verbindungen des Bors,<sup>47,48</sup> Aluminiums,<sup>48</sup> Siliziums,<sup>35</sup> Zinns<sup>49,50,51,52</sup> und Thalliums<sup>34,46</sup> sowie von den Chalkogenen Schwefel,<sup>53</sup> Selen<sup>53,54</sup> und Tellur<sup>53,54</sup> bisher beschrieben und größtenteils auch strukturell aufgeklärt worden.

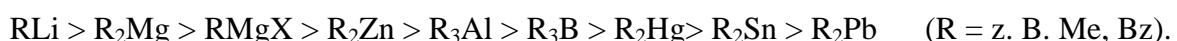
Diese metallorganischen Derivate sind in der Regel durch Metathesereaktionen der wasserfreien Metallhalogenide mit (FcN)Li (**1**) als Edukt darstellbar (Gl. 2).



### **1.4 Problemstellung**

Für die Darstellbarkeit von  $\sigma$ -Organoübergangsmetall-Verbindungen ist es wichtig, dass die Reaktivität der Carbanionen des Haupt- oder Nebengruppenmetallorganyls als verwendetem Edukt bei Metathesereaktionen nicht nur vom Hybridzustand des Kohlenstoffatoms der Organylgruppe, sondern auch vom vorhandenen Kation und dessen Solvatation abhängig ist. Je kovalenter die M–C- $\sigma$ -Bindung einer solchen metallorganischen Verbindung ist, desto geringer wird ihre Carbanionaktivität und damit auch die Reduktionstendenz.<sup>55</sup>

Daraus ergibt sich für verschiedene Organylierungsreagenzien diese Reihenfolge abnehmender Reduktionswirkung und sinkender Organylierungskraft:



So sind beispielsweise aus  $\text{VCl}_4$  und  $\text{Bz}_2\text{Mg}$  das Tetrabenzylvanadium,<sup>56</sup> aus  $\text{VO}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  und  $\text{Me}_2\text{Zn}$  das  $\text{MeVO}(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ ,<sup>57</sup> oder aus  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{Me}_2\text{Hg}$  das  $\text{MeWOCl}_3$ ,<sup>58</sup> bzw. aus  $\text{WCl}_6$  und  $\text{Me}_2\text{Zn}$  das  $\text{MeWCl}_5$ <sup>59</sup> erhältlich.

Diese Reihenfolge kann bei Metathesereaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit dem jeweiligen d-Metallatom höherer Oxidationsstufe genutzt werden, z. B. um  $\text{FcN}$ -Derivate solcher Übergangsmetalle zu synthetisieren. Damit kann die Reduktion des Übergangsmetalls und die Bildung von  $\text{FcN}$ -Radikalen und deren Folgeprodukte wie  $(\text{FcN})_2$ <sup>60</sup> bei der Übertragung des  $\text{FcN}$ -Liganden umgangen werden.

Die Erkenntnisse in Bezug auf die Reduktionswirkung dürften auch auf  $\text{FcN}$ -Derivate des Magnesiums, Zinks, Quecksilbers und Bleis gemäß dieser Reihe durchaus übertragbar sein.

Deshalb sollten, ausgehend vom  $(\text{FcN})\text{Li}$ , die bisher unbekannten heterometallischen  $\text{FcN}$ -Derivate ausgewählter divalerter Haupt- bzw. Nebengruppenmetalle des Typs  $(\text{FcN})\text{MX}$  bzw.  $(\text{FcN})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}; \text{X} = \text{Halogenid}$ ) dargestellt und charakterisiert werden. Da diese angestrebten Heterobimetallorganika als Organylierungsmittel zur Synthese der  $\text{FcN}$ -Derivate von Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen bei späteren Untersuchungen benutzt werden könnten, ist es von Bedeutung, nicht nur deren strukturelle Eigenschaften, sondern auch ihr Verhalten in Lösung aufzuklären. Dabei soll der Erkenntnisstand zur Stabilität und Reaktivität dieser [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivate des Magnesiums, Zinks, Quecksilbers und Bleis etabliert bzw. erweitert werden.

Alle während der Untersuchung obengenannter  $\text{FcN}$ -Verbindungen aufgetretenen Phänomene werden in dieser Arbeit detailliert beschrieben und diskutiert.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Magnesiums

#### 2.1.1 Einführung

Organomagnesium-Verbindungen, insbesondere Grignard-Verbindungen des Typs  $\text{RMgX}^{61}$  sind in der organischen und metallorganischen Synthese bedeutungsvoll.<sup>62,63,64</sup>

Magnesiumdiorganyle als Folgeprodukte von Grignard-Reaktionen hingegen haben nicht die Bedeutung der Lithiumorganyle erreicht, da ihre Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu der von Lithiumorganylen vermindert ist. Ein großer Nachteil der Lithiumorganyle ist jedoch ihre geringe Stabilität (aufgrund ihrer hohen Reaktivität)<sup>65</sup> und oftmals der hohe Preis.

Die Neigung zur Aggregation der Diorganomagnesium-Verbindungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper ist, infolge des koordinativ ungesättigten Charakters des Magnesiums, extrem hoch. Diese Aggregat-Bildung kann jedoch durch Auswahl sterisch anspruchsvoller Liganden verhindert bzw. gesteuert werden.

Magnesiumdiorganyle bilden unterschiedliche Koordinationszahlen (KZ = 2 bis 6) aus.<sup>64,66</sup>

Die mit Abstand häufigste Koordinationszahl für Magnesiumatome ist 4. Damit ist das Magnesiumatom meist tetraedrisch koordiniert von zwei Liganden und zwei Lösungsmittel-Molekülen umgeben ( $\text{R}_2\text{Mg}(\text{solv})_2$ ). Diese koordinierten Lösungsmittel-Moleküle können aber durch solche Liganden ersetzt werden, die eine „intramolekulare Solvatisierung“ bewirken können. Infolge der Bildung unterschiedlicher Aggregate sind drei Strukturtypen zu unterscheiden: monomere (z. B.  $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{tmeda})^{67}$ ), dimere (z. B.  $[(\text{CH}_2)_5\text{Mg}(\text{THF})_2]_2^{68}$ ) und polymere (z. B.  $\text{Ph}_2\text{Mg}^{69}$ ).<sup>69,64</sup>

Für Feststoffe sind die Koordinationszahlen 2 und 3 selten. Um diese Koordinationszahlen zu realisieren, müssen voluminöse Substituenten am bindenden Kohlenstoffatom vorhanden sein. Dadurch wird das zentrale Magnesiumatom abgeschirmt, wodurch die Koordination der üblichen Anzahl der Lösungsmittel-Moleküle (2 bzw. 1), wie z. B. in  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Mg}^{70}$  (KZ=2) oder  $[\text{s-BuMgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (KZ=3),<sup>71</sup> verhindert wird.

Für Koordinationszahlen 5 bzw. 6 des Magnesiumatoms sind nur wenige Beispiele bekannt.<sup>63</sup> So ist das 5,6,8,9-Tetrahydrodibenz[d,g][1,6]oxamagnesecin ein seltenes Beispiel der pseudo-trigonal-bipyramidalen Geometrie für das Magnesiumatom.<sup>72</sup>

In Lösung liegen einfache Diorganomagnesium-Verbindungen im Gleichgewicht mit unterschiedlich assoziierten und solvatisierten Spezies vor. In unpolaren Solvenzien (Benzen, Toluol, *n*-Pantan) behalten die meisten Magnesiumdiorganyle ihre assoziierten Strukturen bei. In THF-, sowie in Diethylether-Lösungen dominieren dagegen monomere Spezies im breiten Konzentrationsbereich.<sup>63</sup>

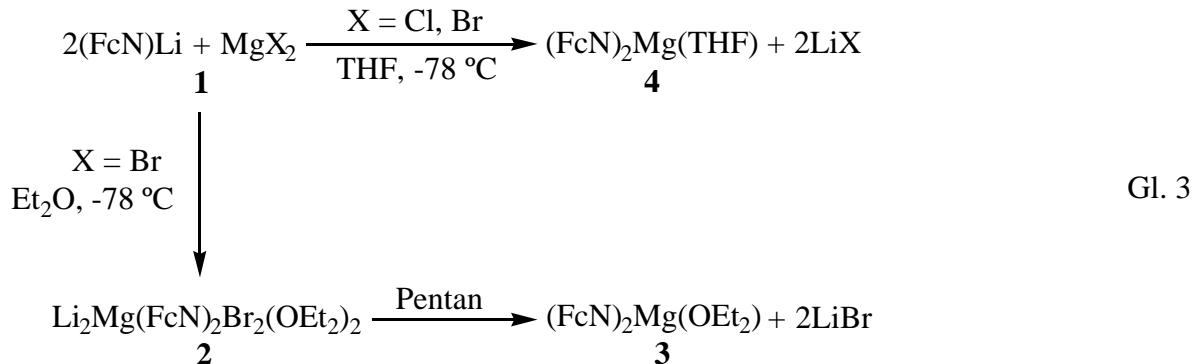
Um die experimentellen Ergebnisse und Selektivität bei Reaktionen mit diesen Verbindungen erklären zu können, ist es von Bedeutung, die Strukturen solcher Organomagnesium-Derivate, sowohl im Festkörper als auch in ihren Lösungen, zu untersuchen und aufzuklären. Zu diesem Zweck wurden bereits erste eigene Studien zur Struktur und Dynamik an FcN-Derivaten des Magnesiums ausgeführt.<sup>73</sup>

### 2.1.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Versetzt man bei Raumtemperatur Magnesiumbromid mit 2 Äquivalenten (FcN)Li (**1**) in Diethylether, so bilden sich gemäß Gl. 3 dunkelrote Kristalle von  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**) mit 80% Ausbeute. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn die Ausgangsstoffe im Molverhältnis 1:1 reagieren, wobei allerdings nur 50% des  $\text{MgBr}_2$  umgesetzt werden. Der Organomagnesium-Komplex **2** kann als ein "trapped intermediate" betrachtet werden, das während der Bildung der im folgenden Text diskutierten Diorganomagnesium-Verbindung  $(\text{FcN})_2\text{Mg}$  entsteht. Es ist interessant, dass während dieser und anderer Reaktionen von **1** mit  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) keine Grignard-Verbindungen des Typs  $(\text{FcN})\text{MgX}$  gebildet werden.\* Möglicherweise wird das restliche  $\text{MgX}_2$  von  $\text{LiX}$  eingebunden.

---

\* Die Grignard-Verbindung  $(\text{FcN})\text{MgBr}$  kann durch Komproportionierungsreaktion von  $(\text{FcN})_2\text{Mg}$  mit  $\text{MgBr}_2$  in Diethylether als Lösungsmittel erhalten werden. Vorläufige <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten den Formelvorschlag für  $(\text{FcN})\text{MgBr}$ . In dem Schlenk-Gleichgewicht ist diese Grignard-Verbindung zweifellos bevorzugt. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten bisher nicht erhalten werden.



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Organomagnesium-Verbindung **2** zeigte, dass diese ausschließlich als *rac*-Diastereomer in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* auskristallisiert.

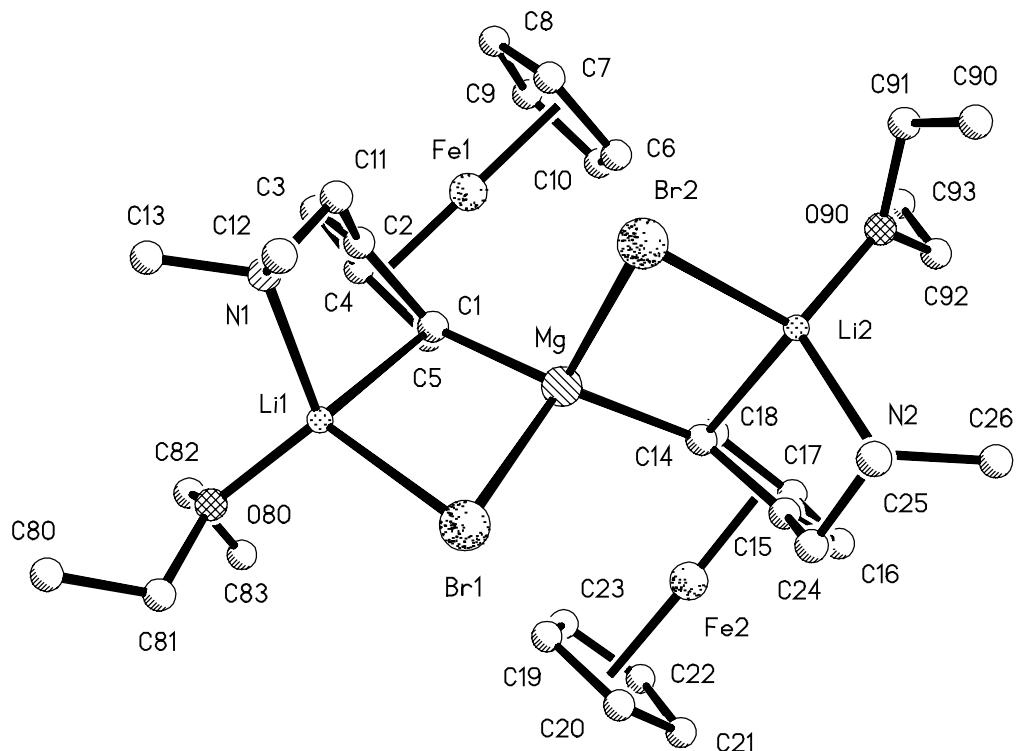


Abb. 6 Molekülstruktur des Magnesats  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**) im Kristall

Es handelt sich bei **2** um eine Magnesat-Verbindung, in der die  $\text{Li}(\text{OEt}_2)$ -Spezies über C-überbrückende FcN-Gruppen an die "MgBr<sub>2</sub>"-Einheit gebunden sind. Die Molekülstruktur

der Verbindung **2** wird mit Abb. 6 verdeutlicht. Die zugehörige Tabelle 1 enthält die wichtigsten Molekularparameter von **2**.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**).

Mg–C1	2.169(4)	Fe1–C(1m) <sup>a</sup>	1.653
Mg–C14	2.167(4)	Fe1–C(2m)	1.658
Li1–C1	2.390(8)	Fe2–C(3m)	1.642
Li2–C14	2.311(8)	Fe2–C(4m)	1.652
Mg–Li1	3.029(7)	Li1–N1	2.074(8)
Mg–Li2	2.994(7)	Li2–N2	2.065(7)
Mg–Br1	2.6008(13)	Li1–Br1	2.508(7)
Mg–Br2	2.6052(13)	Li2–Br2	2.493(7)
C1–Mg–C14	119.8(2)	Li1–O80	1.894(8)
Br1–Mg–Br2	98.06(4)	Li2–O90	1.911(7)
N1–L1–C1	92.2(3)	N2–Li2–C14	95.2(3)
N1–Li1–Br1	113.2(3)	N2–Li2–Br2	109.5(39)
O80–Li1–C1	117.8(4)	O90–Li2–C14	112.6(3)
O80–Li1–Br1	115.5(3)	O90–Li2–Br2	115.7(3)
Li1–N1–C(11–13)	99.8(3) bis 117.5(4)	Li2–N2–C(24–26)	97.1(3) bis 118.2(3)
Br1–Mg–C1–Li1	7.9(2)	Br2–Mg–C1–Li1	-92.3(2)
Br1–Mg–C14–Li2	104.9(2)	Br2–Mg–C14–Li2	1.2(2)

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

Das zentrale Magnesiumatom zeigt eine verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie mit Winkeln von 98.06(4)°, Br1–Mg–Br2 bis 119.8(2)°, C1–Mg–C14. Die Magnesium-Bromid Abstände stimmen annähernd mit der Summe der Ionenradien von  $\text{Br}^-$  und  $\text{Mg}^{2+}$  überein. Die Summe der Ionenradien beträgt 2.63 Å,<sup>74</sup> die Abstände Mg–Br1 und Mg–Br2 betragen 2.6008(13) bzw. 2.6052(13) Å. Die Lithium-Bromid Abstände sind etwas kürzer als die Summe der Ionenradien (2.55 Å)<sup>74</sup>: die Atomabstände Br1–Li1 und Br2–Li2 betragen 2.508(7) bzw. 2.493(7) Å. Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch von einer C, N-gebundenen FcN-Gruppe, einem Bromatom und einem Diethylether-Molekül umgeben.

Damit resultieren die Bindungswinkel von 92.2(3), N1–Li1–C1 bis 117.8(4)°, O80–Li1–C1 für das Li1-Atom, und von 95.2(3), N2–Li2–C14 bis 118.9(4)°, O90–Li2N2 für das Li2-Atom.

Die Stickstoffatome weisen eine starke Abweichung von der idealen tetraedrischen Geometrie auf. Die Bindungswinkel um die Stickstoffatome erstrecken sich von 97.1(3)° für C24–N2–Li2 bis 118.2(3)° für C25–N2–Li2. Die Summe der Bindungswinkel um die Sauerstoffatome der koordinierten Diethylether-Moleküle beträgt 359.5(5)° für O80 und 359.0(4)° für O90. Die, durch Li-, C-, Mg- und Br-Atome gelegten gemittelten Flächen (Li1–C1–Mg–Br1, Li2–C14–Mg–Br2), sind nahezu rechtwinklig (82.6°).

Das Magnesat **2** kann durchaus mit anderen bekannten Magnesat-Strukturen verglichen werden, obwohl in keinem der bisher bekannten Magnesate das Magnesiumatom eine ähnliche Umgebung besitzt.

So bildet in  $[t\text{meda}\cdot\text{Li}]_2(\mu\text{-Ph})_2\text{Mg}(\mu\text{-Ph})_2\text{Mg}(\mu\text{-Ph})_2$  das Zentrum der Struktur eine dimere Triphenylmagnesat-Einheit, in der Mg–C Bindungen 2.29 bzw. 2.33 Å betragen.<sup>75</sup> Die Li–C Bindungslängen von 2.42 bzw. 2.47 Å sind ebenfalls länger als die entsprechenden Abstände in **2**. Im monomeren  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}](\text{THF})\text{Mg}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  ist das Magnesiumatom pseudo-tetraedrisch von einem  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Liganden, zwei Bromatomen und einem THF-Molekül (ähnlich wie bei **2**) umgeben.<sup>76</sup> Dieses Magnesiumorganyl kann auch als Addukt der Grignard-Verbindung mit Lithiumbromid betrachtet werden, in dem die überbrückenden Bromatome die Magnesium- mit der Lithium-Einheit verbinden. Die relativ kurzen Metall-Brom Abstände von 2.55 bzw. 2.52 Å für Mg–Br Bindungen und 2.46 bzw. 2.49 Å für Li–Br Bindungen sind dabei vergleichbar mit den äquivalenten Atomabständen in **2**.

Wird **2** mit siedendem *n*-Pantan extrahiert, so erhält man in quantitativer Ausbeute das Diorganomagnesium-Derivat in Form seines Diethyletheradduktes  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$  (**3**) als orangefarbene, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle (siehe Gl. 3). Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte (vide infra), dass **3**, ebenso wie **2**, im Festkörper als *rac*-Diastereomer vorliegt.

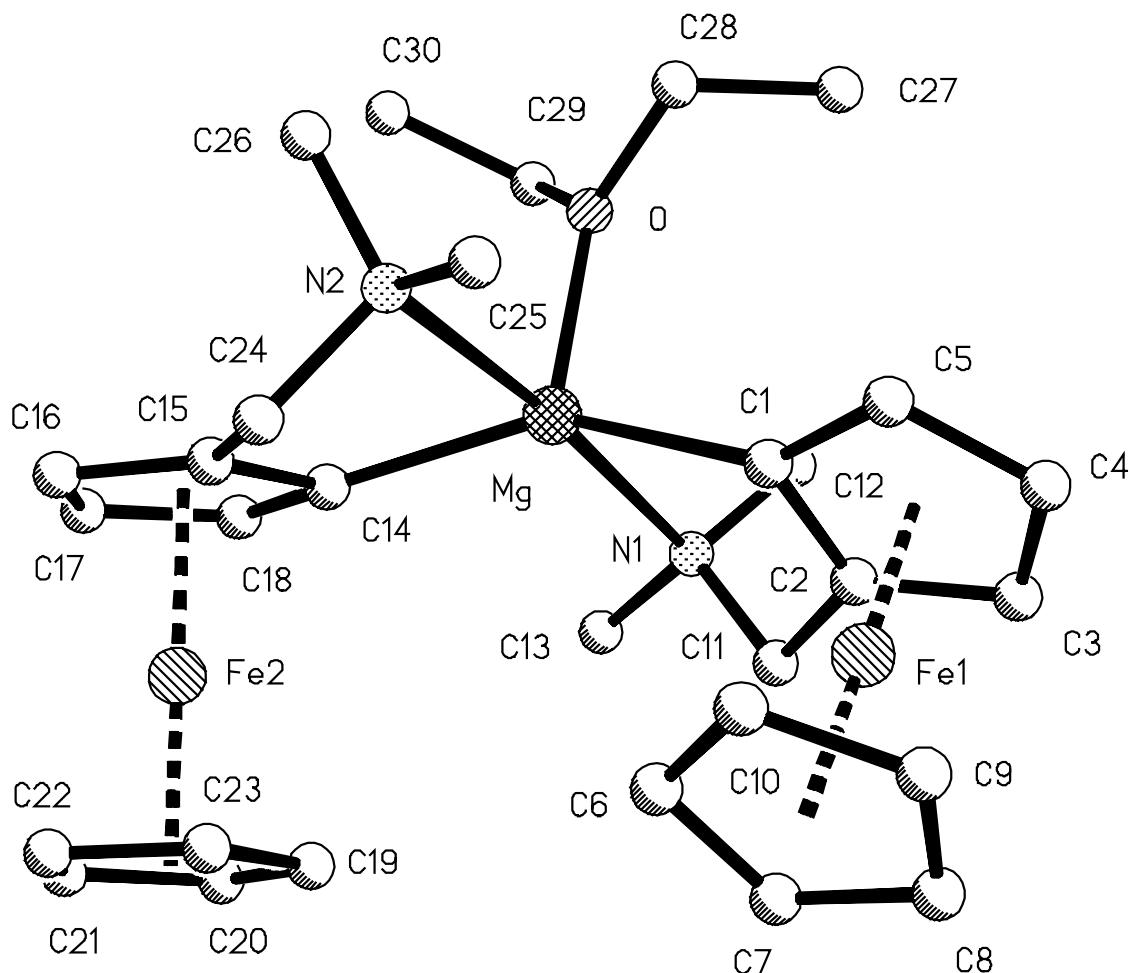


Abb. 7 Molekülstruktur von (FcN)<sub>2</sub>Mg(OEt<sub>2</sub>) (**3**) im Kristall

Die Reaktion von Magnesiumchlorid mit 2 Äquivalenten (FcN)Li (**1**) unter Zusatz von THF im Lösungsmittel Diethylether bei Raumtemperatur führt zum orangefarbenen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, kristallinen Komplex (FcN)<sub>2</sub>Mg(THF) (**4**) mit 80% Ausbeute (siehe Gl. 3). Seine Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass auch **4** ausschließlich als *rac*-Diastereomer kristallisiert.

Eine alternative Methode zur Synthese von **4** ist die Reaktion von Magnesiumbromid mit 2 Äquivalenten (FcN)Li (**1**) in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Toluol.

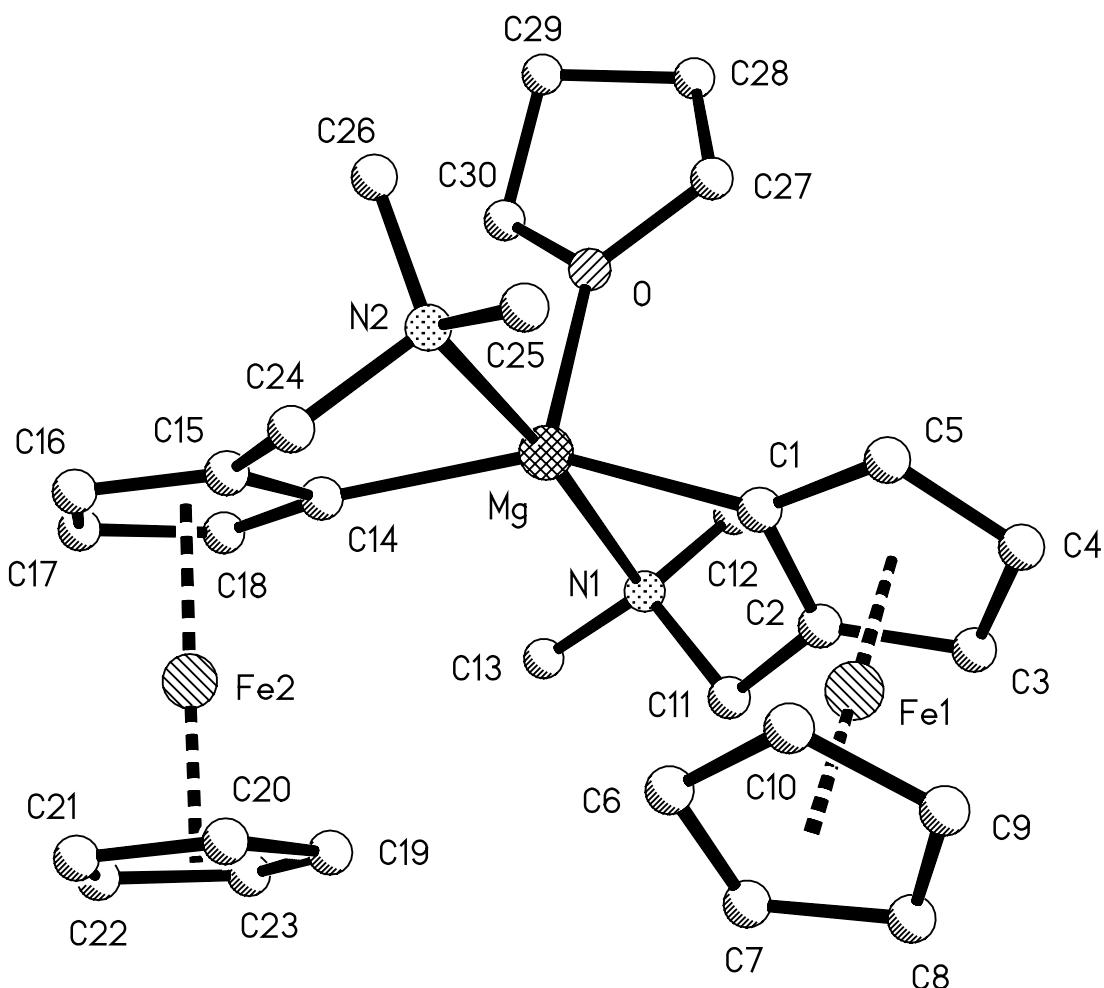


Abb. 8 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{THF})$  (**4**) im Kristall

Da die Kristallstrukturen der beiden Magnesiumorganyle **3** und **4** nahezu identisch sind, werden sie gemeinsam erörtert, wobei die Parameter für **4** in eckigen Klammern angegeben werden.

Die Moleküle der Verbindung **3** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , jene von **4** dagegen in der monoklinen Raumgruppe  $C2_1/n$ . Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen **3** bzw. **4** mit zugehörigen Atomnummernierungen werden mit den Abb. 7 und Abb. 8 vorgestellt. Ihre ausgewählten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $(FcN)_2Mg(OEt_2)$  (**3**) und  $(FcN)_2Mg(THF)$  (**4**).

	<b>3</b>	<b>4</b>		<b>3</b>	<b>4</b>
Mg–C1	2.150(2)	2.151(2)			
Mg–C14	2.152(2)	2.160(2)	Fe1–C(1m) <sup>a</sup>	1.652	1.648
Mg–N1	2.412(2)	2.421(2)	Fe1–C(2m)	1.658	1.657
Mg–N2	2.465(2)	2.419(2)	Fe2–C(3m)	1.652	1.656
Mg–O	2.084(2)	2.077(2)	Fe2–C(4m)	1.661	1.660
C1–Mg–C14	147.68(8)	150.59(9)	Mg–N1–C11	95.75(11)	100.80(13)
N1–Mg–N2	172.73(7)	172.34(7)	Mg–N2–C24	97.79(12)	102.36(13)
C1–Mg–O	105.35(7)	102.40(8)	C2–C1–Mg	110.14(13)	110.8(2)
C14–Mg–O	106.96(7)	107.01(8)	C15–C14–Mg	110.0(2)	111.1(2)
N1–Mg–O	94.37(6)	92.02(7)	C5–C1–Mg	144.4(2)	144.4(2)
N2–Mg–O	92.89(7)	95.63(7)	C18–C14–Mg	145.0(2)	145.2(2)
C1–Mg–N1	78.89(7)	78.07(8)	C14–Mg–N2	78.69(7)	78.00(8)
C11–N1	1.493(3)	1.488(3)	N1–C12	1.471(3)	1.474(3)
C24–N2	1.489(3)	1.484(3)	N1–C13	1.476(3)	1.467(3)
C11–N1–C(av.)	109.2(2)	109.2(2)	N2–C25	1.474(3)	1.475(3)
C24–N2–C(av.)	109.5(2)	109.4(2)	N2–C26	1.468(3)	1.474(3)

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

Die Kristallstrukturen beider Magnesiumdiorganyle **3** und **4** bestehen aus diskreten Monomeren. Das Magnesiumatom ist fünffach koordiniert von zwei (*C*, *N*)-chelatgebundenen FcN-Liganden und einem über das Sauerstoffatom gebundenen Diethylether-Molekül in **3**, bzw. einem Tetrahydrofuran-Molekül in **4** umgeben. Die jeweilige Koordinationsgeometrie zeigt eine 59% [63%] Abweichung von einer trigonalen Bipyramide in Richtung einer quadratischen Pyramide entlang der Berryschen Pseudorotationsachse.<sup>77</sup> Diese Verzerrung ist mit der Biegung des C1–Mg–C14 Winkels um die N1–Mg–N2 Achse definiert.

Der besondere Aspekt der Kristallstrukturen von **3** und **4** ist deren pseudo-trigonal bipyramidal Geometrie, die bei Magnesiumorganylen selten vorkommt.<sup>63,64</sup> So sind bisher nur zwei solcher Beispiele bekannt: 5,6,8,9-Tetrahydrodibenz[d,g][1,6]oxamagnesecin<sup>72</sup>

und  $\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$ <sup>78</sup>. Die Mg–C Bindungslängen von 2.150(2) bzw. 2.152(2) Å in **3** und 2.151(2) bzw. 2.160(2) Å in **4** liegen im normalen Bereich für Mg–C Bindungen und stimmen mit den entsprechenden Bindungslängen im zweitgenannten Beispiel von 2.165(4) und 2.155(4) Å überein.<sup>72</sup>

Der kleine Bisswinkel der FcN-Liganden (C–Mg–N etwa 79°) verursacht Verzerrungen um die α-Kohlenstoff- und Stickstoffatome. So sind die Mg–N1–C11 und Mg–N2–C24 Bindungswinkel (99.85(1) [100.90(3)] bzw. 97.89(2)° [102.46(3)°]) beider Magnesiumorganyle kleiner als die anderen Mg–N–C Bindungswinkel, obwohl die C–N–C Bindungswinkel nahezu ideale Werte haben. Ähnlich sind auch die Bindungswinkel C2–C1–Mg und C15–C14–Mg (110.1(1) [110.8(2)] bzw. 110.0(2)° [111.1(2)°]) wesentlich kleiner als die C5–C1–Mg und C15–C14–Mg Bindungswinkel (144.4(2) [144.2(2)] bzw. 145.0(2)° [145.2(2)°]).

Die Summe der Bindungswinkel um das Sauerstoffatom beträgt 359.9(2)° [359.9(2)°] und weist somit eine fast perfekte trigonale Geometrie auf. Das Falten im koordinierten THF-Molekül in **4** könnte als ein „Briefumschlag“, mit dem Kohlenstoffatom C29 aus der von den restlichen vier Atomen im Ring definierten Ebene herausragend, beschrieben werden. Die Mg–O Bindungen von 2.084(4) Å in **3** bzw. 2.087(4) Å in **4** befinden sich im normalen Bereich für Mg–O Atomabstände (z.B. 2.095(3) Å im beschriebenen Oxamagnesecin,<sup>72</sup> 2.06 Å in  $\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$ <sup>76</sup> und 2.11 Å in  $[\text{EtMgCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot(\text{THF})_3]$ <sup>79</sup>).

### 2.1.3 Eigenschaften in Lösung

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten in  $\text{THF}-d_8$  bei einer Temperatur von 21°C aller drei Organomagnesium-Derivate **2–4** sind fast identisch und entsprechen einem solvatisierten  $(\text{FcN})_2\text{Mg}$ -Molekül. In Lösung liegt dieses  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  nach NMR-spektroskopischen Befunden als eine Mischung zweier Diastereomere in Verhältnis 3:1 vor. Die <sup>1</sup>H-NMR-Parameter von **2**, **3** und **4** sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die im erwarteten Bereich liegenden chemischen Verschiebungen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die beiden Dimethylaminogruppen sind magnetisch äquivalent, was auf eine ungehinderte Stickstoffinversion hindeutet. Dabei bleiben die intramolekularen Wechselwirkungen nicht erhalten. Die Methylenprotonen sind zu dem erwarteten AB-Spinsystem aufgespalten.

Tabelle 3  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter (THF- $d_8$ , 21°C,  $\delta$ , ppm) von  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**),  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$  (**3**) und  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{THF})$  (**4**).

		NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
<b>2</b>	<i>rac</i> -	2.57 (s, 12H)	3.03 (d, 2H, $J = 14$ )	4.06 (s, 10H)	3.83 (s, 2H)
			3.60 (d, 2H, $J = 14$ )		3.99 (s, 2H)
					4.12 (s, 2H)
<b>meso</b> -		2.42 (s, 12H)	2.85 (d, 2H, $J = 13$ )	4.11 (s, 10H)	3.88 (s, 2H)
			3.83 (d, 2H, $J = 13$ )		3.97 (s, 4H) <sup>a</sup>
<b>3</b>	<i>rac</i> -	2.55 (s, 12H)	3.03 (d, 2H, $J = 14$ )	4.06 (s, 10H)	3.84 (s, 2H)
			3.59 (d, 2H, $J = 14$ )		4.00 (s, 2H)
					4.13 (s, 2H)
<b>meso</b> -		2.42 (s, 12H)	2.86 (d, 2H, $J = 13$ )	4.11 (s, 10H)	3.88 (s, 2H)
			3.83 (d, 2H, $J = 13$ )		3.98 (s, 2H) <sup>a</sup>
<b>4</b>	<i>rac</i> -	2.55 (s, 12H)	3.03 (d, 2H, $J = 14$ )	4.06 (s, 10H)	3.84 (s, 2H)
			3.59 (d, 2H, $J = 14$ )		4.00 (s, 2H)
					4.13 (s, 2H)
<b>meso</b> -		2.42 (s, 12H)	2.86 (d, 2H, $J = 13$ )	4.11 (s, 10H)	3.88 (s, 2H)
			3.83 (d, 2H, $J = 13$ )		3.98 (s, 4H)a

<sup>a</sup> Durch die Überlappung mit anderen Signalen wurden nicht alle Signale beobachtet.

Wie in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2-4** Jedes Diastereomer mit nur einem Signalsatz für beide FcN-Gruppen vertreten, was auf eine intramolekulare Dynamik hindeutet (siehe Tabelle 4). Auch beide Dimethylaminogruppen weisen nur ein Signal auf, was auf deren magnetische Äquivalenz durch ungehinderte Inversion am Stickstoffatom zurückzuführen ist. Die Kohlenstoffatome der C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ringe beider Diastereomere von  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  absorbieren bei höherem Feld als die des C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Rings von  $(\text{FcN})\text{Li}$ .<sup>38</sup> Die Kohlenstoffatome des –CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Henkels absorbieren dagegen bei tieferem Feld als die von  $(\text{FcN})\text{Li}$ .<sup>38</sup> Die chemischen Verschiebungen der unsubstituierten Cp-Ringe und  $\alpha$ -Kohlenstoffatome weisen keine wesentliche Veränderung gegenüber der Vergleichsverbindung  $(\text{FcN})\text{Li}$  auf.<sup>38</sup> Es gibt keine plausible Erklärung für diese Beobachtung. Anderseits hat eine Reihe von NMR-Studien an monosubstituierten Ferrocenen gezeigt, dass ein einziger Subsittuent relativ zu den Ferrocenresonanzen in

jeder beliebigen Kombination gleichzeitig die Positionen 2 und 5 bzw. 3 und 4 entweder schirmen oder entschirmen kann.<sup>80</sup>

Tabelle 4       $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter von  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$  (**3**) im Vergleich zu  $(\text{FcN})\text{Li}^{38}$  in THF- $d_8$  bei 23°C ( $\delta$ , ppm)

Verbindung	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{CpFe}$	$\text{C}_5\text{H}_3$	$\text{C}_5\text{H}_3-\text{CH}_2\text{N}$	$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3$ [a]
$(\text{FcN})\text{Li}$	45.0	59.9	69.0	68.3, 70.7, 81.1	84.9	95.5
<i>rac</i> - <b>3</b>	46.9	62.9	68.3	66.5, 68.8, 71.3	76.1	95.5
<i>meso</i> - <b>3</b>	46.4	63.4	68.1	67.7, 67.9, 69.8	76.8	95.1

[a] M = Li für  $(\text{FcN})\text{Li}$ , M = Mg für *rac*- und *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$

Zur Unterscheidung beider Diastereomeren in Lösung trägt bei, dass **3**, als eine chirale Verbindung, in der asymmetrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert. Daher existiert **3** im Einkristall entweder als (*R*, *R*)- oder (*S*, *S*)-Isomer, was die Umwandlung in ein *meso*-Diastereomer in der Lösung verhindert. Damit sollte dann jeweils nur ein Signal-Set in den NMR Spektren resultieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Einkristalls von **3** offenbart tatsächlich die Signale eines einzelnen Isomeren. Aus dem Vergleich derselben ist herzuleiten, dass diese Signale zum Hauptdiastereomer gehören, was auf eine Bevorzugung des *rac*-Diastereomeren in Lösung bei Raumtemperatur hindeutet.

### 2.1.3.1 Intramolekulare Dynamik

Die NMR-Daten bei Raumtemperatur weisen eine intramolekulare Dynamik auf, da nur ein Signal-Set für beide FcN Liganden in jedem Diastereomer zu beobachten ist. Die Werte der chemischen Verschiebungen in den Protonenspektren für  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$  (**3**) in THF- $d_8$ , bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, sind in Tabelle 5 angegeben.

Bei Temperaturen unterhalb -20°C in THF- $d_8$  beginnt eine Verbreiterung der Methylgruppen-Signale des *rac*-Diastereomers, die des *meso*-Diastereomers hingegen erst unterhalb von -40°C. Bei -60°C sind beide Methylgruppen-Signale des *rac*- $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  bei 2.25 bzw. 2.95 ppm zu beobachten. Dieses *rac*-Diastereomer besitzt eine  $C_2$ -Symmetrie entlang der Mg–O Achse. Deswegen sind beide FcN-Liganden äquivalent, sodass nur zwei Signale für Methylgruppen zu erwarten sind. Im Gegensatz zum

*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) sind im Falle des *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv), infolge des Symmetriemangels, vier Signale für Methylgruppen des FcN-Liganden zu erwarten. Bei -90°C wurden aber lediglich zwei breite Signale mit chemischen Verschiebungen von 2.10 und 2.65 ppm beobachtet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Signale des *meso*-Diastereomeren noch keine Koaleszenz erreicht haben. Diese temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind mit einer schnellen Dissoziation und Rekoordination der Mg–N Bindungen erklärbar.

Tabelle 5 <sup>1</sup>H-NMR-Parameter ( $\delta$ , ppm) für (FcN)<sub>2</sub>Mg(OEt<sub>2</sub>) (**3**) in THF-*d*<sub>8</sub>.<sup>a</sup>

	NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
21°C <i>rac</i> -	2.55 (s, 12H)	3.03 (d, 2H, <i>J</i> = 14)	4.06 (s, 10H)	3.84 (s, 2H)
		3.59 (d, 2H, <i>J</i> = 14)		4.00 (s, 2H)
				4.13 (s, 2H)
<i>meso</i> -	2.42 (s, 12H)	2.86 (d, 2H, <i>J</i> = 13)	4.11 (s, 10H)	3.88 (s, 2H)
		3.83 (d, 2H, <i>J</i> = 13)		3.98 (s, 2H) <sup>b</sup>
-90°C <i>rac</i> -	2.25 (s, 6H)	3.11 (d, 2H, <i>J</i> = 14)	4.13 (s, 10H)	4.11 (s) <sup>b</sup>
	2.95 (s, 6H)	3.50 (d, 2H, <i>J</i> = 14)		4.16 (s, 2H)
<i>meso</i> -	2.10 (s, br, 6H)	2.49 (d, 2H, <i>J</i> = 13) <sup>b</sup>	4.16 (s, 10H)	3.92 (s, 2H)
	2.65 (s, br, 6H)			4.07 (s, br, 4H) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen Li<sub>2</sub>Mg(FcN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**2**) und (FcN)<sub>2</sub>Mg(THF) (**4**) sind fast identisch (siehe Kap.4.3.1 und 4.3.3). <sup>b</sup> Durch die Überlappung mit anderen Signalen wurden nicht alle Signale beobachtet.

### 2.1.3.2 Intermolekulare Dynamik - Mechanismus des Diastereomerenaustausches

Das Diastereomerenverhältnis, aus <sup>1</sup>H-NMR-Messungen an (FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen (THF-*d*<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Toluol-*d*<sub>8</sub>), erwies sich als temperaturabhängig (bei 25°C 2.8, 2.5 bzw. 2.0). Diese Beobachtung deutet auf einen intermolekularen Austausch zwischen Diastereomeren hin. Um diese Prämisse zu bestätigen, wurden zwei Proben unterschiedlicher Konzentration ( $c_1$  = 0.05 mol/L und  $c_2$  = 0.07 mol/L) in THF-*d*<sub>8</sub> und eine Probe der Konzentration  $c_3$  = 0.05 mol/L in Toluol-*d*<sub>8</sub> im Temperaturintervall von 27°C bis -90°C gemessen. Die durch dieses NMR-Experiment

erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für den *rac/meso*-Diastereomerenaustausch im beobachteten Temperaturbereich sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Gleichgewichtskonstante  $K$  [*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv)/*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv)] in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration

$T / ^\circ\text{C}$	$K$ [ <i>rac</i> -(FcN) <sub>2</sub> Mg(solv)/ <i>meso</i> -(FcN) <sub>2</sub> Mg(solv)]		
	$c_1$ (THF- <i>d</i> <sub>8</sub> )	$c_2$ (THF- <i>d</i> <sub>8</sub> )	$c_3$ (Toluene- <i>d</i> <sub>8</sub> )
80			2.6
60			3.2
40			3.5
27	2.4	2.89	3.8
-20	2.9	4.1	5.9
-80	10.4	13.0	13.0
-90	15.5	20.2	-

Der Anteil an *rac*-Diastereomer ist höher bei niedrigeren Temperaturen. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  [*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv)/*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv)] verändern sich allmählich von 2.4 bei 27°C auf 13.0 bei -90°C für  $c_1$ , von 2.9 bei 27°C auf 20.2 bei -90°C für  $c_2$  und von 2.8 bei +25°C auf 12.0 bei -90°C für  $c_3$ . Die graphische Darstellung von  $\ln K$  versus  $1/T$  (van't Hoff-Diagramm, siehe Abb. 9) ergibt jeweils eine Gerade für jede der gemessenen Konzentrationen, aus denen folgende thermodynamische Parameter erhalten worden sind:

$$\Delta H = -6.8 (c_1), -7.6 (c_2) \text{ bzw. } -5.6 (c_3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -15.6 (c_1), -17.6 (c_2) \text{ bzw. } -7.5 (c_3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (r = 0.9970, 0.9933 \text{ bzw. } 0.9976).$$

Der Anstieg ist, wie erwartet, für  $c_1$  geringer als für  $c_2$ , da die Wahrscheinlichkeit für einen intermolekularen Austauschprozess mit zunehmender Konzentration steigt. Dadurch ist das *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv)/*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) Gleichgewicht bei niedrigeren Konzentrationen weniger temperaturabhängig als bei höheren Konzentrationen. Bei den Proben gleicher Konzentration  $c_1$  und  $c_3$  ist der Anstieg der van't Hoff-Geraden in THF-*d*<sub>8</sub> ( $c_1$ ) größer als in Toluene-*d*<sub>8</sub> ( $c_3$ ). Eine plausible Erklärung dafür wäre, dass durch die höhere Polarität des

jeweiligen Lösungsmittels (hier THF) die Zwischenstufen besser stabilisiert werden und dadurch die Wahrscheinlichkeit für einen Austauschprozess zunimmt.

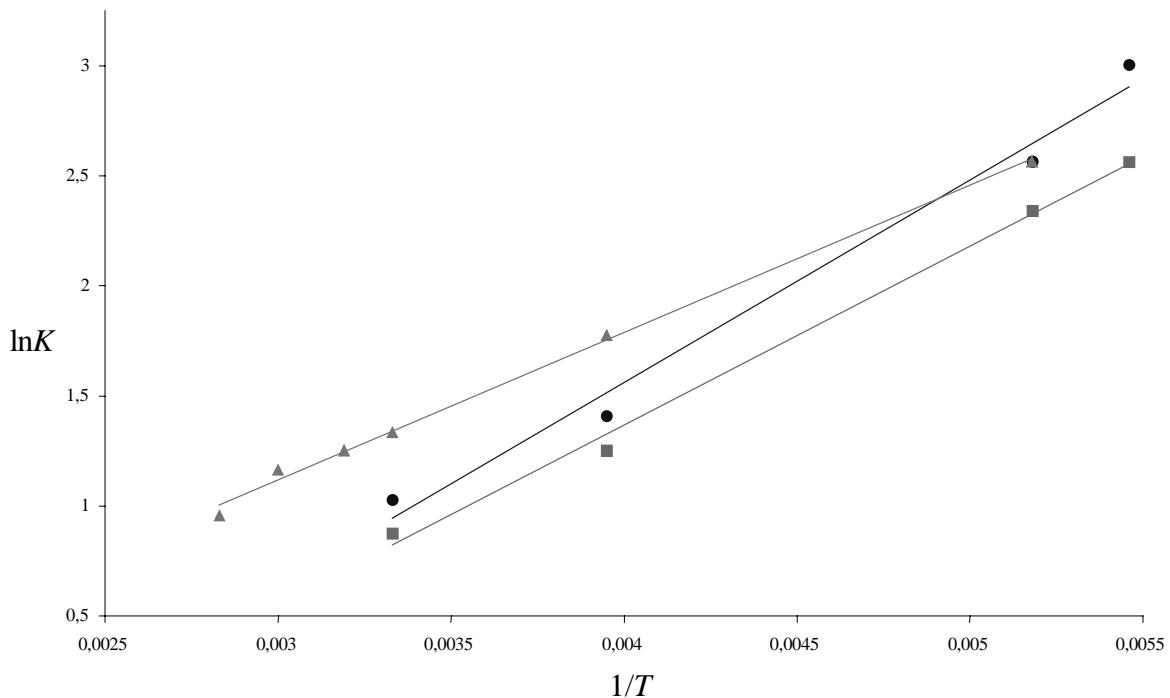
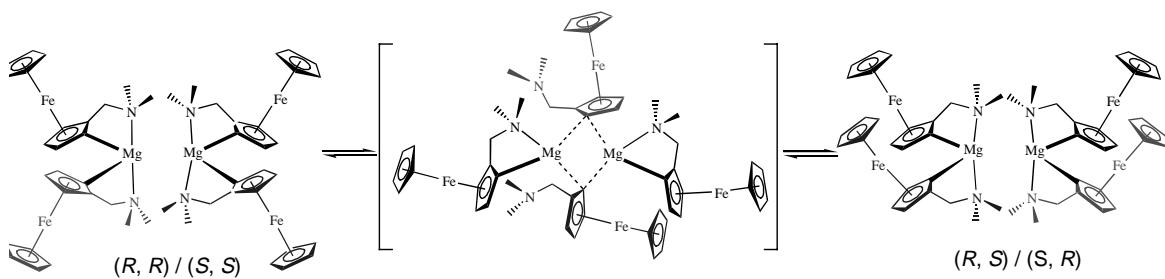


Abb. 9 Van't Hoff-Geraden für  $(\text{FcN})_2\text{Mg}$  in THF- $d_8$  und Toluene- $d_8$   
 $[K = \text{rac-}(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})/\text{meso-}(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})]$ . (●)  $c_1 = 0.05 \text{ mol/L}$  in THF- $d_8$ , (▲)  $c_2 = 0.07 \text{ mol/L}$  in THF- $d_8$ , (▲)  $c_3 = 0.05 \text{ mol/L}$  in Toluene- $d_8$ .

Aus mechanistischer Sicht erfolgt der beobachtete intermolekulare Austausch gemäß Gl. 4 höchstwahrscheinlich über elektronendefiziente *Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen*, die eine simultane Umlagerung der zwei am jeweiligen Magnesiumatom  $\sigma$ -gebundenen FcN-Gruppen über ein Intermediat mit ebenfalls C-fixierten FcN-Liganden einschließt.



Gl. 4

Dieser Mechanismus ist, ähnlich dem für die Ligandaustausch-Reaktion zwischen  $\text{Ph}_2\text{Mg}$  und  $(t\text{-BuCH}_2)_2\text{Mg}$  vorgeschlagenen,<sup>81</sup> der am wahrscheinlichsten über ein Organylgruppen-verbrückendes Dimer abläuft. Durch die Verfolgung dieser Reaktion mittels der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte eine Kinetik der zweiten Ordnung festgestellt werden, wobei die Geschwindigkeit des Austausches ( $\text{Et}_2\text{O} > \text{THF} > \text{TMEDA}$ ) mit steigender Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels abnimmt.

#### 2.1.4 Zwischenbetrachtung zu den heterobimetallischen Organomagnesium-Derivaten **2-4**

Die Diorganomagnesium-Verbindungen **2-4** zeigen in Lösung ein dynamisches Verhalten. Obwohl alle drei Verbindungen ausschließlich als (*C, N*)-gebundene *rac*-Diastereomere kristallisieren, stellt sich in Lösung eine Mischung aus *rac*- und *meso*-Diastereomeren ein. Das beobachtete *rac/meso*-Verhältnis ist lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig (2.4 in  $\text{THF}-d_8$  bei  $27^\circ\text{C}$  für  $c_1 = 0.05 \text{ mol/L}$ , 2.9 in  $\text{THF}-d_8$  bei  $27^\circ\text{C}$  für  $c_2 = 0.07 \text{ mol/L}$  bzw. 2.8 in  $\text{Toluol}-d_8$  bei  $25^\circ\text{C}$  für  $c_3 = 0.05 \text{ mol/L}$ ) und mit einem intermolekularen Austausch zwischen den Diastereomeren in Übereinstimmung.

Ein intramolekularer dynamischer Prozess der Dissoziation und Rekoordination der Mg–N Bindungen in **2-4** ist für die Äquivalenz der beiden FcN-Liganden in Lösung verantwortlich. Das in Lösung hemilabil koordinierende Stickstoffdonor-Atom der jeweiligen FcN-Gruppe hat offensichtlich einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Stabilität als auch auf das dynamische Verhalten der untersuchten Organomagnesium-Derivate.

## 2.2 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Zinks

### 2.2.1 Einführung

Ähnlich wie bei den Bis[2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Magnesium-Derivaten **3** und **4** (s. Kap. 2.1.3.2), kann in Lösung der Austausch zwischen mehreren Bindungsmodi der FcN-Verbindungen erfolgen. Wenn in einem Molekül zwei oder mehrere FcN-Liganden am jeweiligen Metallatom koordiniert sind, ist die Bildung von Diastereomeren, infolge der planaren Chiralität des FcN-Restes, durchaus zu erwarten.<sup>17</sup> Mit Hilfe dieses "stereochemischen Markers" konnte das interessante Phänomen des intermolekularen Austausches der *rac*- und *meso*-Diastereomeren im Falle von Bis[2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivaten des Magnesiums erkannt und aufgeklärt werden.<sup>73</sup>

Dies war der Anlass, auch aus der Sicht der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie (vide infra), das analoge Bis[2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Zink darzustellen und näher zu prüfen.<sup>82</sup>

So liegen Zinkdiorganyle, die Alkyl- oder Arylgruppen enthalten, immer als Monomere sowohl im Festkörper als auch in Lösung vor. Die Zn–C Bindungslängen in solchen Zinkdiorganylen liegen im Bereich von 1.9 bis 2.0 Å.<sup>83</sup>

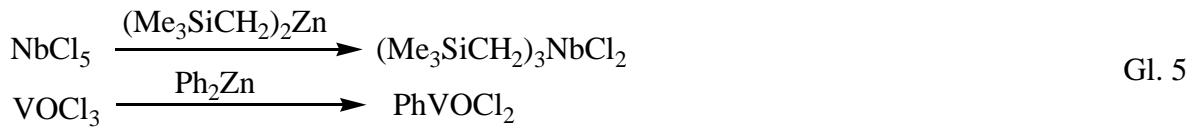
Die Molekülstrukturen für Diorganozink-Verbindungen unterscheiden sich aber drastisch von denen der Diorganomagnesium-Verbindungen, die überwiegend Aggregationen mit überbrückenden Organylgruppen ausbilden.<sup>63,64</sup> Dieser Unterschied ist auf die geringere Elektronegativität des Zinkatoms, seine Größe und die geringere Polarität der Zn–C Bindung im Vergleich mit der Mg–C Bindung zurückzuführen.<sup>84</sup> Ein allgemeiner Trend in der metallorganischen Chemie ist die zunehmende Neigung zur Bildung der Assoziationen und Multizenter-Bindungen mit zunehmender Polarität der M–C Bindung. Obwohl die meisten Zinkdiorganyle nicht über *Zwei-Zentren-Drei-Elektronen*-Bindungen assoziiert sind, wurde ein solches Verbrücken der Organylgruppen in Intermediaten bei Ligandenaustausch-Reaktionen nachgewiesen.<sup>85,86,87</sup>

Die Bindung sterisch anspruchsvoller Liganden am Zinkatom bewirkt eine lineare, zweifache Koordinationssphäre an demselben, wie z. B. in den Zinkorganylen [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn<sup>88</sup> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>Zn<sup>89</sup>.

Normalweise nehmen jedoch beide Valenzorbitale des Zinks an der Bildung von koordinativen Bindungen teil, wodurch das Zinkatom  $sp^3$ -hybridisiert wird und eine tetraedrische Koordination annimmt. So reagieren Zinkdiorganyle mit Donor-Molekülen, um drei- bzw. vierfach-koordinierte Addukte des Typs  $R_2ZnL$  bzw.  $R_2ZnL_2$  (wie z. B. in [*t*-BuZn(O-*t*-Bu)(Py)]<sup>90</sup> und Me<sub>2</sub>Zn(OMe<sub>2</sub>)<sup>91</sup>) zu bilden. Wenn diese Organylgruppen selbst Donoratome enthalten, ist folglich eine Bildung intramolekularer Addukte möglich, wie z. B. in [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Zn und [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Zn.<sup>92,93</sup>

Diorganozink-Derivate sind aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Lithium- und Magnesiumorganyle, verringerten Polarität der Zn–C- $\sigma$ -Bindungen und damit deutlich verringerten Reduktionstendenz,<sup>55</sup> wertvolle Edukte bei Metathesereaktionen von Übergangsmetallhalogeniden mit dem d-Metallatom höherer Oxidationsstufen.

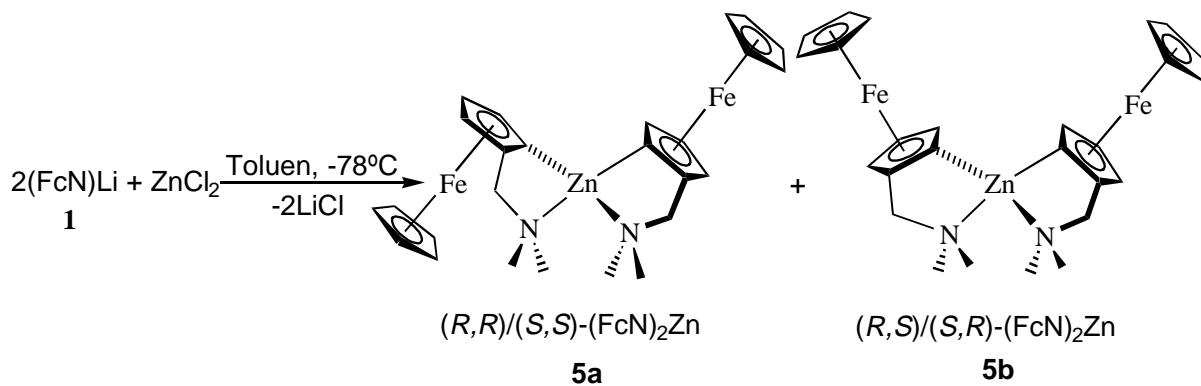
So erfolgt z. B. gemäß Gl. 5 die Bildung von (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NbCl<sub>2</sub> aus NbCl<sub>5</sub> und (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn,<sup>94</sup> bzw. von PhVOCl<sub>2</sub> durch Organylierung des VOCl<sub>3</sub> mit Ph<sub>2</sub>Zn,<sup>95</sup> während entsprechende Reaktionen mit Lithiumorganylen lediglich undefinierte, niederwertige Reduktionsprodukte ergeben.



Um derartige Reaktionen zur Darstellung solcher Organoübergangsmetall-FcN-Derivate bei späteren Untersuchungen ausführen zu können, interessierten wir uns im Rahmen dieser Arbeit für die Synthese, strukturellen Eigenschaften und das Lösungsverhalten von FcN-Derivaten des Zinks, obwohl bereits erste synthetische Vorarbeiten von Thiele et al. beschrieben wurden.<sup>96</sup>

## 2.2.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Durch die Reaktion von Zinkchlorid mit 2 Äquivalenten von (FcN)Li (**1**) gemäß Gl. 6 in Diethylether bei Raumtemperatur erhält man eine orangefarbene Lösung von (FcN)<sub>2</sub>Zn (**5**). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten von **5** in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 23 °C (nachdem eine Probe entnommen und Diethylether in Vakuum entfernt wurde) zeigten, dass **5** in Lösung als eine Mischung der Diastereomeren **5a** und **5b** im Verhältnis 4:1 vorliegt. Nach dem Abkühlen der Etherlösung kristallisiert das Diastereomer **5a** in Form orangefarbener Kristalle mit 80% Ausbeute. Dieses Zinkorganyl **5** ist im Festkörper mäßig luftstabil, doch ist seine Lösung luft- und feuchtigkeitsempfindlich. **5** ist leicht löslich in polaren bzw. in unpolaren Lösungsmitteln.



Gl. 6

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse deutet an, dass **5** wahrscheinlich vollständig als *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn kristallisiert.\* Das Diastereomer **5a** besitzt ein Set von entweder *R*- oder *S*-konfigurierten FcN-Liganden (*rac*-Diastereomer). Deswegen wird postuliert, dass in dem Diastereomer **5b** einer der FcN Liganden in *R*- und der andere in *S*-Konfiguration vorliegt (*meso*-Diastereomer).

Die Molekülstruktur von **5** ist in Abb. 10 wiedergegeben. Der Tabelle 7 sind die wichtigsten Strukturparameter zu entnehmen.

---

\* Es wurden mehrere Kristalle gemessen und nur *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn gefunden.

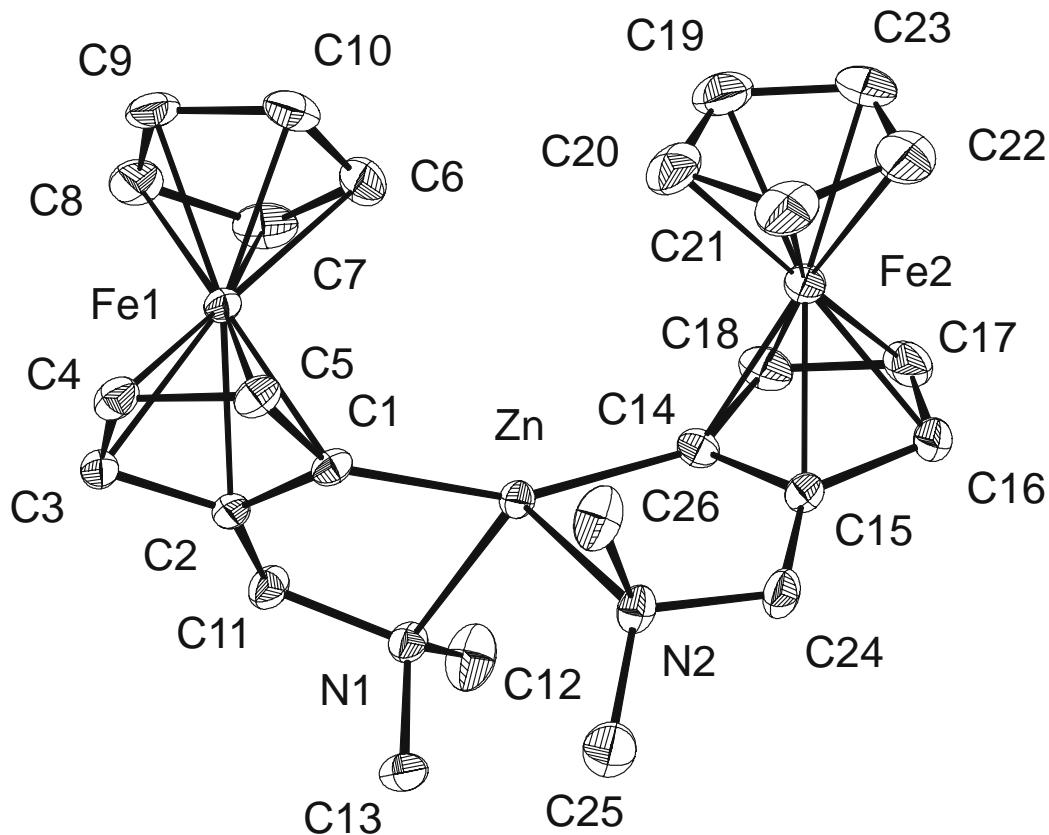


Abb. 10 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) im Kristall (ORTEP-Darstellung; den Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Demnach ist das Zinkatom extrem verzerrt tetraedrisch von zwei ( $C, N$ )-chelatgebundenen FcN-Liganden umgeben. Eine dadurch bedingte ungefähre  $C_2$ -Achse führt durch das Zinkatom, die Winkel C1–Zn–C14 und N1–Zn–N2 halbierend. Die Bindungswinkel C1–Zn–C14 von  $155.54(8)^\circ$  und N1–Zn–N2 von  $115.28(8)$  verdeutlichen die starke Verzerrung des Moleküls. Sie sind z. B. vergleichbar mit den Bindungswinkeln von  $156.48(2)^\circ$  (C–Zn–C) und  $109.7(1)^\circ$  (N–Zn–N) in  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Zn}$ .<sup>97</sup> Die Zn–C1 und Zn–C14 Bindungslängen sind mit  $1.948(2)$  bzw.  $1.945(2)$  Å geringfügig kürzer als der entsprechende Mittelwert für die Zn–C Bindungen in  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Zn}$ <sup>97</sup> mit  $1.9848(5)$  Å und die entsprechenden Bindungslängen in  $\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{-Bipy}$  von  $2.034(5)$  bzw.  $2.035(5)$  Å.<sup>89</sup> Die Zn–N1 und Zn–N2 Bindungslängen in **5** von  $2.3091(16)$  bzw.  $2.3622(16)$  Å sind relativ lang, was bei einem solchen weiten C–Zn–C Winkel zu erwarten ist.<sup>98,99</sup> Diese Bindungen unterscheiden sich untereinander auffallend, was nicht nur auf die Hemilabilität des FcN-Liganden zurückzuführen ist, sondern auch auf eine

mögliche intramolekulare Wechselwirkung in Lösung hinweist (vide infra). Der Zn–N1 Atomabstand ist mit dem gemittelten Zn–N Atomabstand von 2.307(4) Å des Organozink-Chelates ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Zn}$  vergleichbar.<sup>97</sup> Allerdings sind die Zn–N Bindungslängen in **5** aber wesentlich länger als vergleichbare Zn–N Bindungen der anorganischen Komplexe  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ <sup>100</sup> und  $\text{Zn}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  von 2.03 bzw. 2.131 Å,<sup>101</sup> und können als labile Bindungen betrachtet werden. Ein weiteres Beispiel eines Organozinkchelat-Komplexes mit dem Zinkatom in einer *Zwei-Kohlenstoff-Zwei-Stickstoff*-Koordinationsumgebung (obgleich mit einer anderen Chelatkonfiguration) ist die Verbindung  $\text{Zn}\{\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-2}\}_2$  mit ihren Zn–C Atomabständen von 2.07(0) Å und Zn–N Bindungslängen von 2.29(4) Å, die den diesbezüglichen Bindungen in **5a** sehr ähnlich sind.<sup>102</sup>

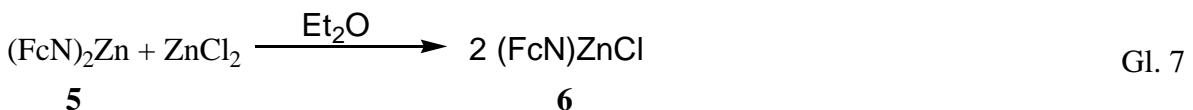
Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**).

Zn–C1	1.948(2)	Fe1–C(1m) <sup>a</sup>	1.6511
Zn–C14	1.945(2)	Fe1–C(2m)	1.6493
Zn–N1	2.3091(16)	Fe2–C(3m)	1.6480
Zn–N2	2.3622(16)	Fe2–C(4m)	1.6435
C1–Zn–C14	155.54(8)	C2–C1–Zn	113.10(15)
N1–Zn–N2	115.25(6)	C15–C14–Zn	113.78(15)
C1–Zn–N1	82.02(7)	C5–C1–Zn	141.01(15)
C14–Zn–N2	83.06(8)	C18–C14–Zn	140.94(17)
Zn–N1–C11	105.04(11)	C11–N1–C12	111.09(18)
Zn–N1–C12	116.62(16)	C11–N1–C13	109.12(18)
Zn–N1–C13	103.85(14)	C12–N1–C13	110.6(2)
Zn–N2–C24	105.08(12)	C24–N2–C25	109.75(18)
Zn–N2–C25	123.06(16)	C24–N2–C26	110.98(19)
Zn–N2–C26	98.08(13)	C25–N2–C26	109.2(2)
N1–C11	1.480(2)	N2–C24	1.475(3)
N1–C12	1.457(3)	N2–C25	1.465(3)
N1–C13	1.461(3)	N2–C26	1.459(3)

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

Die durchschnittliche C–C Bindungslänge der Cyclopentadienylringe des FcN-Liganden beträgt 1.424(8) Å, der durchschnittliche Fe–C(Cp) Atomabstand 2.042(2) Å und stimmen damit mit jenen des Ferrocens überein.<sup>103</sup> Dagegen sind die Fe–C1 und Fe–C14 Atomabstände von 2.0823(19) bzw. 2.1005(19) Å geringfügig länger als die anderen Fe–C Abstände, was auf die Bindung der Kohlenstoffatome C1 und C14 der FcN-Liganden an das Zinkatom hindeutet. Der kleine Bisswinkel der FcN-Gruppen (C–Zn–N ca. 82°) verursacht eine Verzerrung um die α-Kohlenstoff- und Stickstoffatome in **5**. So sind z. B., obwohl die C–N–C Winkel nahezu ideale Werte annehmen, die Bindungswinkel Zn–N1–C11 und Zn–N2–C24 (105.04(11) bzw. 105.08(12)°) kleiner als die übrigen Zn–N–C Winkel. In ähnlicher Weise sind die Winkel C2–C1–Zn und C15–C14–Zn (113.10(15) bzw. 113.78(15)°) kleiner als jene von C5–C1–Zn und C18–C14–Zn (141.01(15) bzw. 140.94(17)°). Offensichtlich ist ein kleiner Bisswinkel ein strukturelles Merkmal von FcN-Metall-Derivaten, da ähnliche Werte auch bei anderen Verbindungen beobachtet wurden. So betragen diese Winkel z. B. in (FcN)<sub>2</sub>Mg(OEt<sub>2</sub>) (**3**) 78.89(7) und 78.69(7)° oder in (FcN)<sub>2</sub>Mg(THF) (**4**) 78.07(8) und 78.60(8)°.<sup>82</sup> Dieser Unterschied scheint alleinig vom Radius des koordinierten Metalls abzuhängen, d. h. Je größer der Radius des Metallatoms, desto kleiner der Bisswinkel.

Während das homoleptische Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Zink (**5**) durch Metathesereaktion gemäß Gl. 6 zugänglich ist, unterbleibt bei diesbezüglicher Umsetzung der Reaktanten im Molverhältnis 1:1 die Bildung des heteroleptischen Derivates (FcN)ZnCl (**6**). Dieses wird, ähnlich wie bei der bereits beschriebenen analogen Grignard-Verbindung (FcN)MgX (X = Cl, Br, siehe Kap. 2.1.2) durch die Komproportionierungsreaktion von (FcN)<sub>2</sub>Zn (**5**) mit ZnCl<sub>2</sub> gemäß Gl. 7 in Form eines gelben, mikrokristallinen Pulvers erhalten.



Aufgrund seiner geringen Löslichkeit sowohl in polaren (Diethylether, THF) als auch in unpolaren Solventien (*n*-Pantan), blieben Versuche, **6** in kristalliner Form zu erhalten, erfolglos. Das relativ schwer lösliche **6** wird lediglich vom Stickstoffdonor-Lösungsmittel Pyridin gelöst, sodass bei **6** eine - im Gegensatz zum (FcN)MgX - möglicherweise

koordinationspolymere Zusammensetzung angenommen wird. Elementaranalyse, Massenspektroskopie, sowie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Tabelle 8) bestätigen die Bruttoformel dieses heteroleptischen Zinkorganyls **6**.

### 2.2.3 Eigenschaften in der Lösung

#### 2.2.3.1 Intramolekulare Dynamik

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **5**, gemessen bei Raumtemperatur sowohl in THF- $d_8$  als auch in Toluен- $d_8$  als Lösungsmittel, zeigen nur ein Signal-Set für beide FcN-Gruppen sowohl im *rac*- als auch im *meso*-Diastereomer (siehe Tabelle 8  $^1\text{H}$ -NMR-Daten, Tabelle 9  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten), was wiederum (siehe Kap. 2.1.3.1) auf eine intramolekulare Dynamik hindeuten könnte.

In den Protonenspektren zeigen beide Dimethylaminomethyl-Substituenten der FcN-Gruppe bei Raumtemperatur Äquivalenz. Dies ist das Resultat einer gehinderten Stickstoffinversion bei gleichzeitiger Fixierung beider Dimethylaminomethylgruppen im Sinne einer wechselseitigen, dynamischen Koordination von jeweils einem Stickstoffdonor an das Zinkatom. Die Methylenprotonen zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems.

Bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF- $d_8$  setzt eine Verbreiterung für das Signal der Methylgruppen des Hauptdiastereomeren (*R, R*)/(*S, S*)-(FcN) $_2\text{Zn}$  (**5a**) ein. In Toluен- $d_8$  beginnt diese Verbreiterung bereits bei  $-40^\circ\text{C}$ . Bei  $-80^\circ\text{C}$  erfolgt die Aufspaltung der Methylprotonen-Signale für chelatgebundene FcN-Gruppen in zwei Singuletts bei 1.71 bzw. 2.35 ppm. Dagegen erscheinen die Signale für die Methylengruppen der FcN-Liganden immer als zwei Dubletts im gesamten untersuchten Temperaturintervall. Das Auftreten der beiden Signale für die Methyl- und zweier Dubletts für die Methylenprotonen weist auf die Äquivalenz beider FcN-Liganden hin und stimmt mit der  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls **5a** überein. Anhand dieser Befunde wurde bewiesen, dass das Hauptdiastereomer **5a** das *rac*-(FcN) $_2\text{Zn}$  ist.

Dagegen ist selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  weder in THF- $d_8$  noch in Toluен- $d_8$  eine Koaleszenz der Signale des *meso*-(FcN) $_2\text{Zn}$  (**5b**) zu beobachten.

Tabelle 8  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) und  $(\text{FcN})\text{ZnCl}$  (**6**).<sup>a</sup>

		NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
30°C THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	<i>rac</i> - <b>5</b>	2.42 (s, 12H)	3.13 (d, 2H, <i>J</i> = 15)	4.08 (s, 10H)	4.14 (s, 2H)
			3.61 (d, 2H, <i>J</i> = 15)		4.24 (s, 4H)
	<i>meso</i> - <b>5</b>	2.46 (s, 12H)	3.12 (d, 2H, <i>J</i> = 14)	4.02 (s, 10H)	3.96 (s, 2H)
			3.67 (d, 2H, <i>J</i> = 14)		4.07 (s, 2H)
					4.12 (s, 2H)
23°C Toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	<i>rac</i> - <b>5</b>	2.28 (s, 12H)	3.07 (d, 2H, <i>J</i> = 15)	4.33 (s, 10H)	4.29 (s, 2H)
			3.60 (d, 2H, <i>J</i> = 15)		4.34 (s, 2H)
	<i>meso</i> - <b>5</b>	2.37 (s, 12H)	3.08 (d, 2H, <i>J</i> = 14)	4.32 (s, 10H)	4.22 (s, 2H)
			3.58 (d, 2H, <i>J</i> = 14)		4.39 (s, 2H)
					4.51 (s, 2H)
-80°C THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	<i>rac</i> - <b>5</b>	2.45 (s, br)	3.17 (d, 2H, <i>J</i> = 15)	4.08 (s, 10H)	4.12 (s, br, 2H)
			3.56 (d, 2H, <i>J</i> = 15)		4.21 (s, br, 2H) <sup>b</sup>
	<i>meso</i> - <b>5</b>	b	3.07 (d, 2H, <i>J</i> = 14)	3.99 (s, 10H)	3.88 (s, br, 2H)
			3.61 (d, 2H, <i>J</i> = 14)		4.06 (s, br, 2H)
					4.14 (s, br, 2H)
-80°C Toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	<i>rac</i> - <b>5</b>	1.72 (s, br, 6H)	2.84 (d, 2H, <i>J</i> = 15)	4.30 (s, 10H)	4.28 (s, 4H)
		2.35 (s, br, 6H)	3.02 (d, 2H, <i>J</i> = 15)		4.56 (s, 2H) <sup>b</sup>
	<i>meso</i> - <b>5</b>	b	2.76 (d, 2H, <i>J</i> = 15)	4.17 (s, 10H)	4.35 (s, 2H)
			3.19 (d, 2H, <i>J</i> = 15)		4.49 (s, 2H) <sup>b</sup>
25°C	<b>6</b>	2.15 (s, 6H)	3.23 (d, 1H, <i>J</i> = 12)	4.23 (s, 5H)	4.20 (s, 1H)
			4.00 (d, 1H, <i>J</i> = 12)		4.45 (s, 1H)
					4.50 (s, 1H)
-30°C	<b>6</b>	2.08 (s, 3H)	3.23 (d, 1H, <i>J</i> = 12)	4.22 (s, 5H)	4.21 (s, 1H)
		2.21 (s, 3H)	4.00 (d, 1H, <i>J</i> = 12)		4.46 (s, 1H)
					4.50 (s, 1H)

<sup>a</sup> Lösungsmittel für **5** THF-*d*<sub>8</sub>, Toluene-*d*<sub>8</sub>; für **6** Pyridin-*d*<sub>5</sub>. <sup>b</sup> Infolge Überlappung mit anderen Signalen konnten nicht alle Signale beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a** und **5b** weist auf eine intramolekulare Dynamik hin, die sich am besten mit einer

reversiblen Koordination der "internen Base", d. h. mit der Dissoziation und Rekoordination der Zn–N Bindungen im Organozinkchelat  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) erklären lässt. Der beobachtete Unterschied der Bindungslängen von Zn–N1 und Zn–N2 (im Kap. 2.2.2 für **5a** diskutiert) ist als ein eindeutiger Hinweis auf eine intramolekulare Dynamik in Lösung zu werten.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für **5** in Toluен- $d_8$  bei einer Temperatur von 23°C bestätigen die aus den Protonenspektren ableitbaren Aussagen (siehe Tabelle 9). Beide Dimethylaminogruppen werden durch ein einzelnes Singulett repräsentiert, was auf eine reversible Koordination der internen Base zurückzuführen ist. Dieser Befund zeigt, dass bei **5** in Lösung bei 23°C keine intramolekularen N→Zn Wechselwirkung vorliegen. Die Kohlenstoffatome der disubstituierten Cp-Ringe beider Diastereomeren von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  absorbieren vergleichsweise bei höherem Feld als die des disubstituierten Cp-Rings von  $(\text{FcN})\text{Li}$ ,<sup>38</sup> aber in vergleichbaren Verschiebungsbereichen wie bei  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  [solv = Et<sub>2</sub>O (**3**), THF (**4**)].<sup>73</sup> Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der unsubstituierten Cp-Ringe weisen dagegen keine wesentliche Veränderung gegenüber der Referenzverbindung  $(\text{FcN})\text{Li}$  auf.<sup>38</sup>

Tabelle 9  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) im Vergleich zu  $(\text{FcN})\text{Li}$ <sup>38</sup> bei 23°C [a]

Verbindung	NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> N	M–C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> [b]
(FcN)Li	45.0	59.9	69.0	68.3, 70.7, 81.1	84.9	95.5
<i>rac</i> - <b>5</b>	47.1	61.6	68.8	71.6, 73.7,	74.3	95.8
<i>meso</i> - <b>5</b>	46.5	62.2	68.4	68.1, 70.4,	74.9	95.0

[a] Lösungsmittel (FcN)Li: THF- $d_8$ ; **5**: Toluen- $d_8$ . [b] M = Li für (FcN)Li, M = Zn für *rac*- und *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{FcN})\text{ZnCl}$  (**6**) in Pyridin- $d_5$  zeigen bei 25°C magnetische Äquivalenz der beiden Methylgruppen der FcN-Liganden. Gleichzeitig sind die Signale der Methylenprotonen zu einem AB-Spinsystem aufgespalten (siehe Tabelle 8). Bei –30 °C splittet das Signal der Methylprotonen in zwei Singulette bei 2.08 bzw. 2.21 ppm auf. Dies deutet darauf hin, dass die dynamische Koordination des Stickstoffdonors an das Zinkatom aufgehoben und das Stickstoffdonoratom am Zinkatom fixiert ist. Dadurch sind die

Methylgruppen magnetisch nicht mehr äquivalent. Diese dynamische Zn←N Koordination ist identisch mit der in  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) beobachteten.

### 2.2.3.2 Intermolekulare Dynamik - Mechanismus des Diastereomerenaustausches

Das Diastereomerenverhältnis von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**), in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen (THF-*d*<sub>8</sub>, Toluен-*d*<sub>8</sub>), ist temperatur- und konzentrationsabhängig [4.4 in THF-*d*<sub>8</sub> bei 30°C (*c*<sub>1</sub> = 0.1 mol/L), 5.1 in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 27°C (*c*<sub>2</sub> = 0.1 mol/L) bzw. 4.9 in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 23°C (*c*<sub>3</sub> = 0.3 mol/L)] und deutet auf einen intermolekularen Austausch der Diastereomeren hin.

Tabelle 10 Gleichgewichtskonstante *K* [*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5a**)/*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5b**)] in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration

<i>T</i> / °C	<i>K</i> [ <i>rac</i> -(FcN) <sub>2</sub> Zn ( <b>5a</b> )/ <i>meso</i> -(FcN) <sub>2</sub> Zn ( <b>5b</b> )]		
	<i>c</i> <sub>1</sub> (THF- <i>d</i> <sub>8</sub> )	<i>c</i> <sub>2</sub> (Toluен- <i>d</i> <sub>8</sub> )	<i>c</i> <sub>3</sub> (Toluен- <i>d</i> <sub>8</sub> )
60		4.6	3.4
50		4.68	
40		4.9	4.6
30	4.1		4.9
27		5.1	
23			5.5
18		5.2	
0			7.9
-20	4.6	5.8	*
-60	5.5	6.2	
-80	5.9	7.2	

\* infolge hoher Konzentration Sättigungsgrenze erreicht

Die gemessenen Werte in THF-*d*<sub>8</sub> (*c*<sub>1</sub> = 0.1 mol/L) zeigen, dass der Anteil an *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5a**) bei niedrigeren Temperaturen ansteigt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem entsprechenden Befund für die Organomagnesium-Verbindung  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$ .<sup>73</sup> Die Gleichgewichtskonstante *K* [*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5a**)/*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5b**)] steigt allmählich von

4.1 bei 30°C auf 5.9 bei -80°C (siehe Tabelle 10). Aus der zugehörigen van't Hoff-Geraden ( $\ln K$  vs.  $1/T$ ) können folgende thermodynamische Parameter für die Konzentration  $c_1$  erhalten werden:

$\Delta H = -1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S = 6.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ( $r = 0.9948$ ) (siehe Abb. 11).

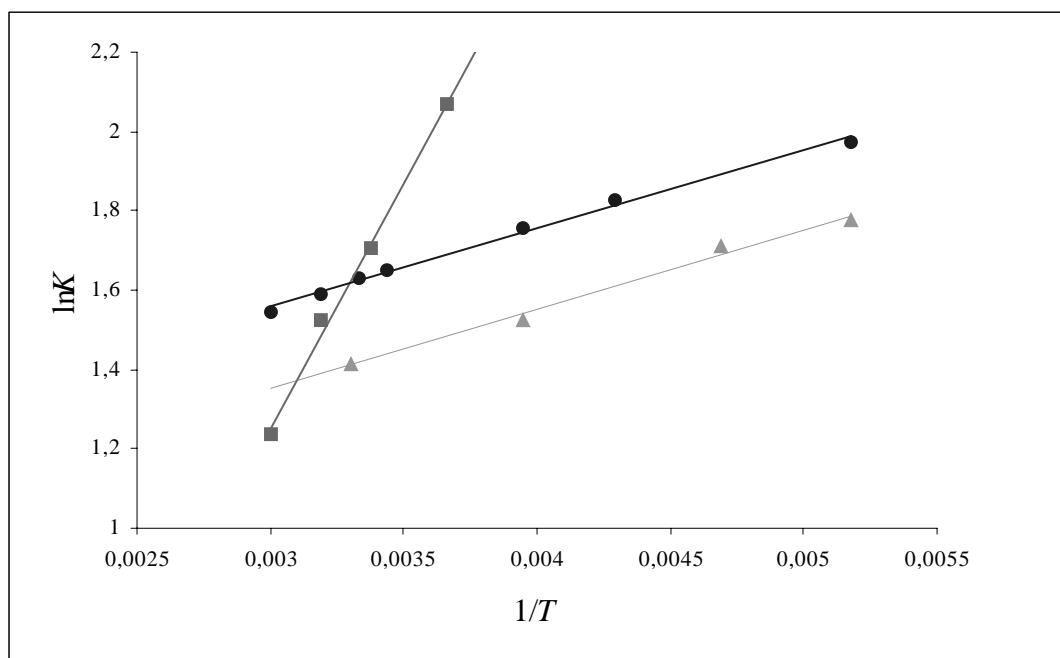


Abb. 11 Van't Hoff-Geraden für **5** in THF- $d_8$  und Toluen- $d_8$ .  
[ $K = \text{rac-}(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5a**)/ $\text{meso-}(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5b**)]. (■)  $c_1 = 0.1 \text{ mol/L}$  in THF- $d_8$ , (●)  $c_2 = 0.1 \text{ mol/L}$  in Toluen- $d_8$ , (■)  $c_3 = 0.3 \text{ mol/L}$  in Toluen- $d_8$ .

Das Verhältnis **5a/5b** einer verdünnten ( $c_2 = 0.1 \text{ mol/L}$ ) und einer gesättigten ( $c_3 = 0.3 \text{ mol/L}$ ) Probe von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) in Toluen- $d_8$  wurde bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt (siehe Tabelle 10). Bei Raumtemperatur besitzt *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5a**) eine größere Häufigkeit als *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn (**5b**). Beim Erhitzen der Proben auf 60°C wird der Anteil an *rac*-Diastereomeren geringer, übereinstimmend mit dem beobachteten Verhalten in THF- $d_8$ . Abb. 11 verdeutlicht, dass der Anteil an **5a** in verdünnter Lösungsprobe größer ist als in der gesättigten Probe für das gemessene Temperaturintervall.

Die Gleichgewichtskonstante K (**5a/5b**) verändert sich allmählich von 7.2 bei -80°C auf 4.6 bei 60°C für  $c_2$  und von 7.9 bei 0°C auf 3.4 bei 60°C für  $c_3$ . Beim Kühlen der Messprobe unter 0°C wurde beobachtet, dass die Verbindung aus der gesättigten Probe  $c_3$  ausfällt. Deswegen konnten keine weiteren Messungen unter 0°C durchgeführt werden.

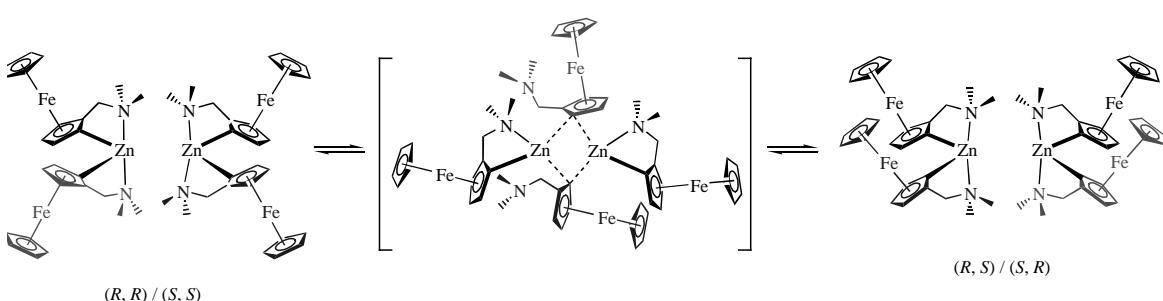
Die graphische Darstellung von  $\ln K$  versus  $1/T$  (van't Hoff-Diagramm, siehe Abb. 11) für jede Konzentration ( $c_2$  bzw.  $c_3$ ) ergibt zwei Geraden aus denen folgende thermodynamische Parameter erhalten wurden:

$$\Delta H = -1.6 \text{ } (c_2), -10.3 \text{ } (c_3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 8.0 \text{ } (c_2), -20.4 \text{ } (c_3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (r = 0.9971 \text{ und } 0.9971, \text{ für } c_2 \text{ bzw. } c_3).$$

Der Anstieg der van't Hoff-Geraden ist, wie erwartet, für  $c_2$  kleiner als für  $c_3$ , da die Wahrscheinlichkeit eines intermolekularen Austauschprozesses mit abnehmender Konzentration sinkt. Aus diesem Grunde ist das *rac/meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn-Gleichgewicht bei niedrigeren Konzentrationen weniger temperaturabhängig als bei höheren. Die beiden verdünnten Proben  $c_1$  und  $c_2$  in THF-*d*<sub>8</sub> bzw. Toluol-*d*<sub>8</sub> zeigen, bedingt durch ihre gleiche Konzentration, ähnliche Temperaturabhängigkeit. Deren van't Hoff-Geraden ( $c_1$ ,  $c_2$ ) sind nahezu parallel und damit die thermodynamischen Parameter sehr ähnlich. Das deutet ebenfalls darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Konzentrationen sogar bei unterschiedlichen Lösungsmitteln geringer ist.

Der Mechanismus des beobachteten intermolekularen Austausches ist am wahrscheinlichsten zurückzuführen auf elektronendefiziente *Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen*, gemäß Gl. 8. Diese schließen eine simultane intermolekulare Umlagerung der zwei  $\sigma$ -gebundenen FcN-Gruppen über ein Intermediat mit C-überbrückenden FcN-Liganden ein. Dieser Mechanismus ist im Grunde mit dem vorgeschlagenen Austauschprinzip für (FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) (solv = Diethylether, THF) identisch.<sup>73</sup> Die Ähnlichkeit dieser Austauschmechanismen für diese Zink- und Magnesiumorganyle ist aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens dieser beiden Metalle in ihren Verbindungen nicht unerwartet.



## 2.2.4 Zwischenbetrachtung zu den heterobimetalлических Organozink-Derivaten **5, 6**

Die Organozink-Verbindungen **5** und **6** zeigen ein dynamisches Verhalten in Lösung. Obwohl die Diorganozink-Verbindung **5** als (*C, N*)-gebundenes *rac*-Diastereomer kristallisiert, liegt in Lösung derselben eine Mischung von *rac*- und *meso*-Diastereomeren vor. Das *rac-/meso*-(FcN)<sub>2</sub>Zn Diastereomerenverhältnis ist temperatur-, konzentrations- und Lösungsmittelabhängig (4.4 in THF-*d*<sub>8</sub> bei 30°C für *c*<sub>1</sub> = 0.1 mol/L, 5.1 in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 27°C für *c*<sub>2</sub> = 0.1 mol/L bzw. 4.9 in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 23°C für *c*<sub>3</sub> = 0.3 mol/L), übereinstimmend mit einem intermolekularen Diastereomerenraustausch. Der Anteil an *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Zn ist bei niedrigeren Temperaturen höher.

Ein intramolekularer dynamischer Prozess der reversiblen Koordination und Dissoziation der Zn-N Bindungen ist bei <sup>1</sup>H-NMR-Studien von **5** und **6** beobachtet worden. Die beobachtete Befunde unterstreichen die Hemilabilität des FcN Liganden.

Die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von FcN-Derivaten des Magnesiums und Zinks wurde durch ihre ähnlichen chemischen Eigenschaften bestätigt.

## 2.3 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Quecksilbers

### 2.3.1 Einführung

Die d<sup>10</sup>-Metall-Derivate RHgCl und R<sub>2</sub>Hg wirken infolge ihrer abnehmenden Bindungspolarität, im Gegensatz zu Lithiumorganylen RLi, oftmals weniger reduktiv auf wasserfreie Übergangsmetallchloride mit d-Metallatomen in höheren Oxidationsstufen und erlauben damit die Bildung entsprechender Organoübergangsmetall-Verbindungen. So konnten z. B. PhVOCl<sub>2</sub> durch Reaktion von VOCl<sub>3</sub> mittels Ph<sub>2</sub>Hg,<sup>104</sup> bzw. MeWOCl<sub>3</sub> durch Umsetzung von WOCl<sub>4</sub> mit Me<sub>2</sub>Hg dargestellt und charakterisiert werden.<sup>105</sup>

Das heteroleptische [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Quecksilber(II)-chlorid (FcN)HgCl wurde bereits von Slocum und Engelmann<sup>106</sup> 1970 dargestellt, während seine Kristallstruktur erstmals von Kuz'mina et al. 1985 bestimmt werden konnte.<sup>45</sup> Das homoleptische FcN-Derivat (FcN)<sub>2</sub>Hg ist dagegen unbekannt, obwohl bereits frühere ergebnislose Versuche zu seiner Synthese unternommen wurden.<sup>96</sup> Da die Quecksilberorganyle, trotz ihrer Giftigkeit, wertvolle Prekursoren für die Synthese anderer Organoübergangsmetall-Komplexe sein können, sollte dennoch die Synthese auch dieser homoleptischen FcN-Quecksilber-Verbindung angestrebt und die Eigenschaften beider heterobimetallorganischer Quecksilber-Derivate, sowie deren Verhalten in Lösung untersucht werden.

Die Strukturen der heteroleptischen (RHgX) und homoleptischen (R<sub>2</sub>Hg) Quecksilberorganyle sind, im Gegenteil zu den Magnesium- und Zinkorganylen, im Wesentlichen linear (*sp*-hybridisiert).<sup>107,108,109</sup> Jedoch können in diesen Strukturen Wechselwirkungen zwischen den Quecksilberatomen und Heteroatomen auftreten, welche zur Abwinkelung der Bindungswinkel C–Hg–Y (Y = Heteroatom) und C–Hg–C führen, sodass diese kleiner als 180° werden.

Zusätzlich ist es von Bedeutung zu untersuchen, ob das homoleptische FcN-Derivat des Quecksilbers, analog den bereits diskutierten Derivaten des Magnesiums und Zinks, unterschiedliche Diastereomeren bildet und ob ein Austausch zwischen denselben stattfindet.<sup>110</sup>

### 2.3.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

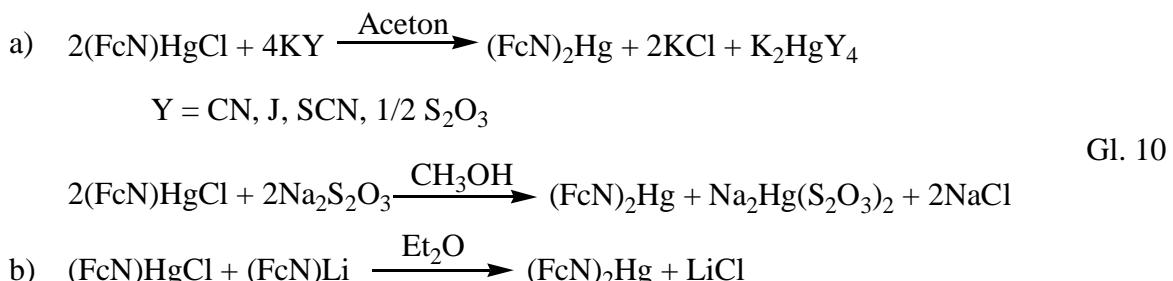
Zur Synthese von Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Quecksilber wurde zunächst ebenfalls die Metathesereaktion wie für die Synthese von  $(FcN)_2Mg(solv)$  [solv = Et<sub>2</sub>O (**3**), THF (**4**) und  $(FcN)_2Zn$  (**5**)] gewählt. Die Darstellung von  $(FcN)_2Hg$  sollte dabei gemäß Gl. 9 erfolgen.



Das gewünschte  $(FcN)_2Hg$  konnte jedoch auf diese Weise nicht erhalten werden, da die Reaktion stets zur Bildung des bereits beschriebenen  $(FcN)HgCl$  führte.<sup>106</sup>

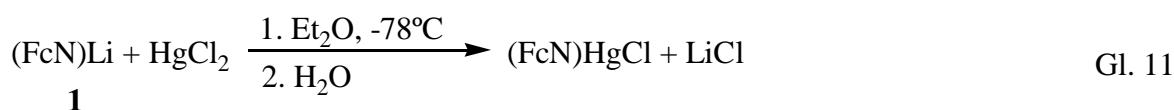
Aus diesem Grund wurden andere Synthesestrategien in Betracht gezogen (siehe Gl. 10). Da das heteroleptische Organoquecksilber-Derivat  $(FcN)HgCl$  ebenfalls ein gutes Organylierungsmittel ist,<sup>106</sup> wurde dieses als Ausgangsstoff für weitere synthetische Arbeiten ausgewählt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass  $(FcN)HgCl$  ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 120°C ist, womit die Inhalationsgefahr infolge Flüchtigkeit weitgehend ausgeschlossen bleibt.

Es sollte, ausgehend von  $(FcN)HgCl$  unter Verwendung ausgewählter Komplexbildner, wie z. B. Alkalimetallcyanide, -iodide, -thiocyanate und -thiosulfate eine Symmetrisierung<sup>111,112</sup> von  $(FcN)HgCl$  zu  $(FcN)_2Hg$  erfolgen (Gl. 10a). Anderseits erschien auch die Metathese von  $(FcN)HgCl$  mittels  $(FcN)Li$  (**1**) die Bildung von  $(FcN)_2Hg$  (gemäß Gl. 10b) zu ermöglichen.



Zunächst erfolgte deshalb die Darstellung der heteroleptischen Organoquecksilber-Verbindung  $(FcN)HgCl$  als Edukt nach Slocum<sup>106</sup> gemäß Gl. 11. Quecksilber(II)-chlorid

wird bei Raumtemperatur mit 1 Äquivalent ( $\text{FcN}\text{Li}$  in Diethylether umgesetzt und die Reaktionslösung zwecks besserer Separation vom gebildeten  $\text{LiCl}$  hydrolysiert. Aus der Diethyletherphase werden orangerote Kristalle erhalten. Nach Aussagen der Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren handelt sich dabei überraschenderweise um Bis{[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Quecksilber(II)-chlorid}-Hydrat der Formel  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**). Offensichtlich kristallisiert ( $\text{FcN}\text{HgCl}$  in Anwesenheit von Spuren Wasser bevorzugt als Hemihydrat. Verbindung **7** ist eine luftstabile, in allen üblichen Lösungsmitteln gut lösliche Substanz.



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, dass **7** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  kristallisiert. Der Tabelle 11 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel zu entnehmen. Die Molekülstruktur von **7** wird in Abb. 12 verdeutlicht.

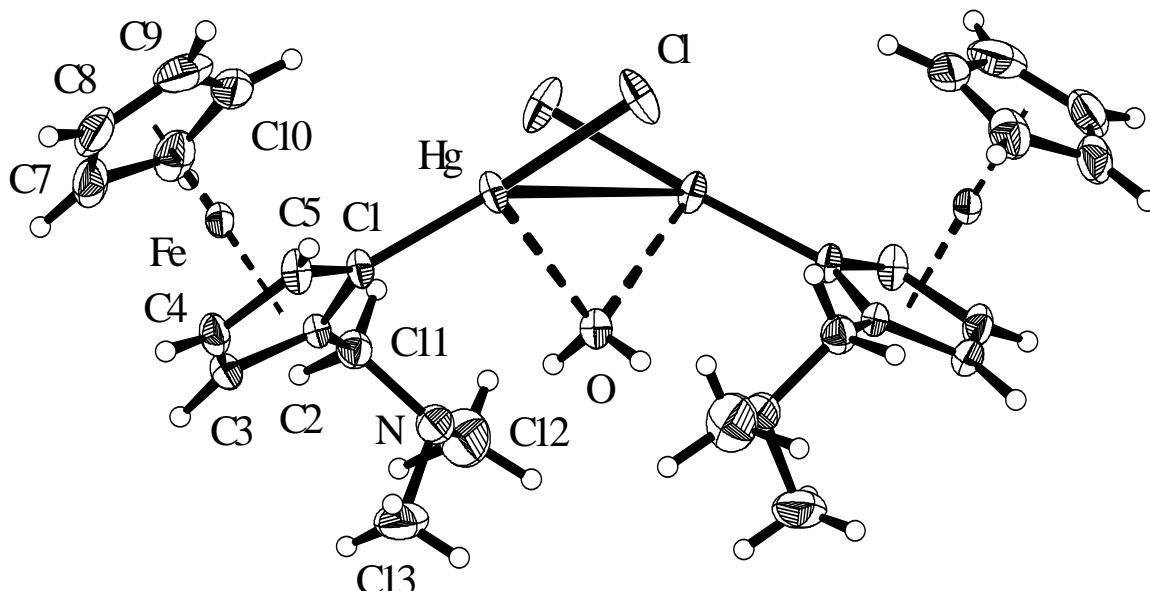


Abb. 12 Molekülstruktur von  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**) im Kristall (ORTEP-Darstellung; den Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der Diskussion der Kristallstruktur von **7**, sowie den anderen Quecksilber-Verbindungen, ist es wichtig das duale Koordinationsverhalten des Quecksilbers zu erwähnen.<sup>107</sup> So unterscheidet man zwischen einer charakteristischen Koordination, in welcher der Quecksilber-Donoratom Abstand der Summe der jeweiligen Kovalenzradien entspricht, und einer effektiven Koordinationssphäre, in welcher dieser Abstand innerhalb der Summe der van der Waals Radien liegt. So schlug Grdenić, an Hand der Hg...Hg Abstände im metallischen Quecksilber, den Wert von 1.5 – 1.73 Å für den van der Waals Radius von Quecksilber vor.<sup>107</sup> In den neueren Arbeiten von wurde aber dieser Bereich auf 1.7 - 2.0 Å für die intra- und intermolekular gebundene Quecksilberatome erweitert.<sup>113,114</sup>

Die asymmetrische Einheit von **7** besteht aus einer halben Formeleinheit, bei der durch eine zweizählige Drehachse die zweite Hälfte des Moleküls generiert wird. Diese  $C_2$ -Achse führt durch das Sauerstoffatom des Wassermoleküls. Damit besteht **7** aus je zwei (FcN)HgCl-Einheiten, die miteinander über ein Wassermolekül verknüpft sind. Diese Verknüpfung erfolgt über H...N-Wasserstoffbrückenbindungen des Wassermoleküls mit den Stickstoffatomen der CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Gruppen der jeweiligen an das Hg-Atom gebundenen FcN-Liganden. Der Bindungsabstand der H17...N-Wasserstoffbrückenbindung in **7** beträgt 1.938(7) Å, der O–H17...N Abstand 2.745(5) Å und der Wasserstoffbrückenwinkel O–H17...N 168.5(4)°. Das Quecksilberatom ist nahezu linear von einer  $\eta^1$ - gebundenen FcN-Gruppe und einem Chloratom umgeben. Der C1–Hg–Cl Winkel beträgt 172.2(1)°. Der Hg–C1 Bindungsabstand von 2.054(4) Å entspricht einer relativ starken Hg–C- $\sigma$ -Bindung.<sup>109,115</sup> Die Hg–Cl Bindungslänge liegt mit 2.345(1) Å im Bereich für Hg–Cl Bindungen.<sup>109,115</sup> Aus Abb. 12 wird ferner ersichtlich, dass eine Wechselwirkung zwischen den Quecksilberatomen und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls vorliegt. So ist der Hg–O Abstand mit 2.641(4) Å zu groß, um als Bindung betrachtet werden zu können, spricht aber für eine starke Wechselwirkung (Summe der Kovalenzradien für Quecksilber- und Sauerstoffatome beträgt 2.38 Å, die der van der Waals Radien 2.90-3.13 Å).<sup>107</sup> Dieser Hg–O Abstand entspricht dem Mittelwert von 2.680 Å, der aus mehreren Quecksilber-Hydraten statistisch ermittelt wurde.<sup>115</sup> Die verzerrte tetraedrische Koordination des Sauerstoffatoms in **7** drückt sich in der Winkelsumme am Sauerstoffatom aus, die mit 309° deutlich vom entsprechenden Idealwert für einen Tetraeder mit 327° abweicht. So betragen die Bindungswinkel Hg–O–Hg' 92.8(3)°, Hg–O–H17 102.3(3)° und H17–O–H17' 112.9(6)°.

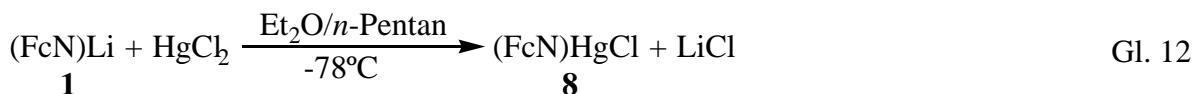
Die Koordinationsgeometrie des Stickstoffatoms ist mit dem Mittelwert der C–N–C Winkel von etwa 110.8° fast ideal tetraedrisch.

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von  $[(FcN)HgCl]_2 \cdot H_2O$  (7).

Hg–C1	2.054(4)	C1–Hg–O	96.6(1)
Hg–Cl	2.345(1)	Cl–Hg–O	89.7(1)
Hg–O	2.642(3)	Hg–O–Hg‘	92.8(2)
N–C11	1.475(6)	C2–C1–Hg	128.9(3)
N–C12	1.460(9)	C5–C1–Hg	123.2(3)
N–C13	1.459(8)	C2–C11–N	114.4(4)
Fe–C(1m) <sup>a</sup>	1.640(9)	C12–N–C11	109.9(5)
Fe–C(2m)	1.652(7)	C13–N–C11	110.0(5)
C1–Hg–Cl	172.2(1)	C13–N–C12	109.2(6)
Hg...Hg‘	4.180(5)		

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

Trotz seiner interessanten Kristallstruktur, ist das Hydrat 7 ohne präparative Bedeutung für die vorliegende Arbeit, da bei seiner Reaktion mit (FcN)Li gemäß Gl. 10b die hydrolytische Zersetzung des Lithiumorganyls erfolgt. Es wurde deshalb versucht, den Ausgangsstoff (FcN)HgCl in wasserfreier Form zu erhalten. Dazu wurde die oben beschriebene Synthese modifiziert. Auf Hydrolyse wurde verzichtet und statt dieser die Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether und n-Pentan durchgeführt (siehe Gl. 12). Auf diese Weise entstehen rotbraune Kristalle von (FcN)HgCl (8) in wasserfreier Form, die durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.



Kuz'mina et al. beschrieben schon 1985 die Kristallstruktur der aus Methanol erhaltenen Kristalle von (FcN)HgCl, welche in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisieren.<sup>45</sup> Trotzdem wurde die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser von uns aus *n*-Pantan

erhaltenen Kristalle durchgeführt, da es sich hierbei um die Kristalle handelt, die nach einer modifizierten Synthese und unter unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen erhalten worden sind.

Diese Analyse zeigte, dass  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  auskristallisiert. Im folgenden Text wird das Polymorph  $P2_1/c$  beschrieben. Als Vergleich werden die ausgewählten Molekülparameter für das Polymorph  $P\bar{1}$  von Kuz'mina et al.<sup>45</sup> in eckigen Klammern aufgeführt. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall ist in Abb. 13 abgebildet. Die wichtigsten Molekularparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Im Einkristall von **8** wird durch intermolekulare Hg...N-Wechselwirkungen ein zentrosymmetrisches Dimer gebildet, wobei ein zehngliedriges Ringsystem entsteht.

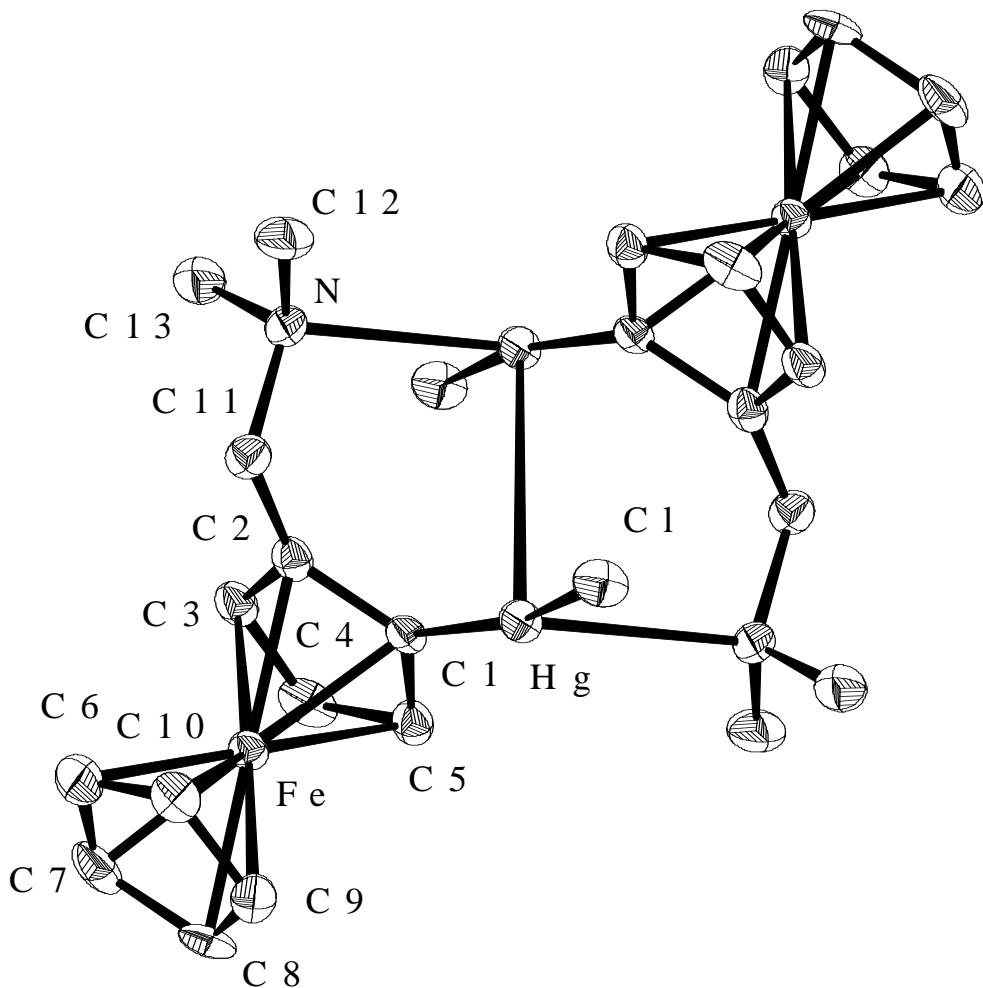


Abb. 13 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) im Kristall (ORTEP-Darstellung; den Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Quecksilberatom ist dreifach koordiniert (*T*-Form) von einem Chloratom, einer  $\eta^1$ -C gebundenen FcN-Gruppe und einem Stickstoffatom aus dem zweiten  $(\text{FcN})\text{HgCl}$ -Molekül

umgeben. Obwohl die Quecksilberatome beider (FcN)HgCl-Einheiten übereinander liegen, ist der Abstand zwischen diesen Atomen (3.859(5) Å) sehr groß. Dadurch wird eine Wechselwirkung zwischen beiden als unwahrscheinlich angesehen.<sup>107,113</sup>

Die Hg–C1 Bindung in **8** von 2.063(9) Å [2.042 Å] entspricht denen von 2.054(4) Å in  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**) bzw. 2.065(7) Å in  $[(\text{FcN})\text{Hg}]_2$ .<sup>44</sup> Auch die Hg–Cl Bindungslänge von 2.352(3) Å [2.323 Å] in **8** stimmt mit denen von 2.345(1) Å in **7** und 2.36(1) Å in  $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$  überein.<sup>116</sup>

Beide kovalente Bindungen des Quecksilberatoms in **8** bilden einen Bindungswinkel C1–Hg–Cl von 164.2(3) $^\circ$  [169.4 $^\circ$ ]. Diese Abweichung von einer idealen linearen Geometrie wird durch die Wechselwirkung des Quecksilbers mit dem Stickstoffatom des –CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Henkels vom benachbarten (FcN)HgCl-Molekül des Dimeren verursacht. Der Abstand zwischen Quecksilber- und Stickstoffatomen beträgt 2.780(4) Å [2.772 Å] und ist damit wesentlich kleiner, als die Summe der van der Waals Radien (3.00-3.23 Å).<sup>107,113</sup> Diese intermolekulare Hg...N Wechselwirkung ist vergleichbar mit der von 2.72(2) Å in  $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ <sup>116</sup> bzw. von 2.83 Å in Methyl-2-Mercaptopyrimidinatoquecksilber(II).<sup>117</sup>

Die Bindungswinkel C1–Hg...N und Cl–Hg...N von 100.4(1) [99.9] bzw. 94.7(6) $^\circ$  [90.2 $^\circ$ ] stimmen mit der planaren *T*-förmigen Koordination am Quecksilberatom in **8** überein.

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) in (FcN)HgCl (**8**)

Hg–C1	2.063(9)	C1–Hg–Cl	164.2(3)
Hg–Cl	2.352(3)	C1–Hg...N‘	100.4(1)
Hg...N‘	2.780(4)	Cl–Hg...N‘	94.7(6)
N–C11	1.487(13)	C2–C1–Hg	1.241(7)
N–C12	1.457(14)	C5–C1–Hg	1.283(8)
N–C13	1.473(15)	C2–C11–N	113.1(9)
Fe–C(1m) <sup>a</sup>	1.648(6)	C12–N–C11	109.5(9)
Fe–C(2m)	1.647(5)	C13–N–C11	109.9(8)
		C13–N–C12	109.8(10)

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

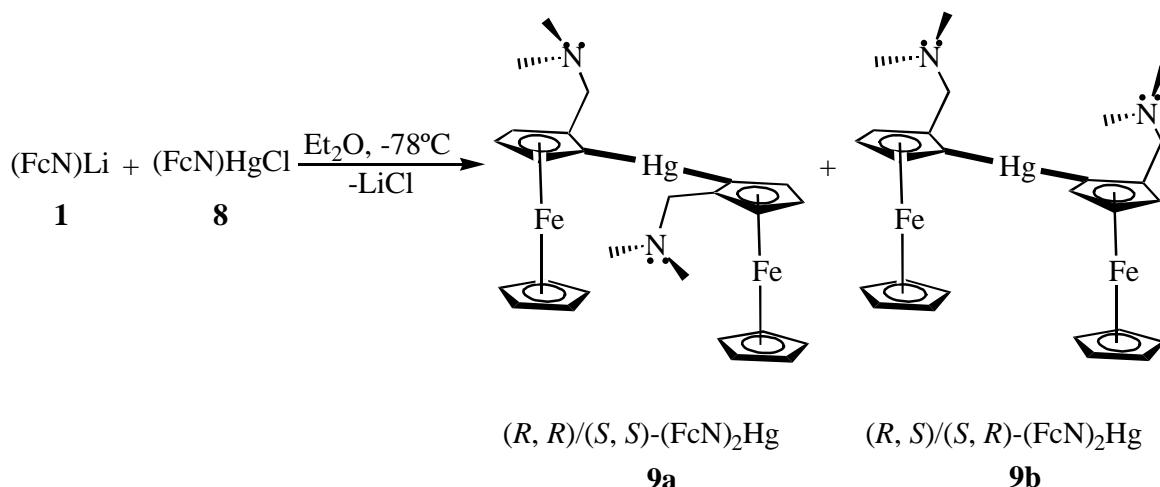
Die Cyclopentadienylringe der FcN-Gruppen sind ekliptisch angeordnet. Das jeweilige Stickstoffatom weist eine ideale tetraedrische Koordination auf.

In **8** liegen somit ähnliche Verhältnisse vor, wie sie auch bei der Organogold(I)-Verbindung  $[(\text{FcN})\text{Au}]_2$  aufgefunden wurden.<sup>36</sup>

Nach der erfolgten Synthese des als Ausgangsstoff zu verwendenden heteroleptischen Quecksilberorganyls  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) wurde der Schwerpunkt auf die Darstellung der Diorganoquecksilber-Verbindung gelegt. Dabei wurde zuerst versucht, das homoleptische  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  durch Symmetrisierungsreaktionen von **8** mittels unterschiedlicher Komplexbildner (Gl. 10a, Seite 38) darzustellen.

Wurden dazu die Kaliumverbindungen (KJ, KCN, KSCN und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) als Komplexbildner benutzt, so konnte jedoch kein  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  erhalten werden. Eine Symmetrisierung fand nicht statt, obwohl die Umsetzungen in siedendem Alkohol oder Aceton erfolgten. Dagegen gelingt erstmals die Symmetrisierung von  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) mittels Natriumthiosulfat in Methanol unter Bildung von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) mit 75% Ausbeute.

Wesentlich günstiger ist es, die Verbindung **9** durch Metathesereaktion von  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) mit  $(\text{FcN})\text{Li}$  (**1**) im Molverhältnis 1:1 in Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  (Gl. 10b, Seite 38) zu synthetisieren. Dabei wurden orangefarbene Kristalle von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) mit 80% Ausbeute erhalten. Das luftstabile **9** ist eine in allen üblichen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindung. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$  zeigten, dass **9** in Lösung als eine Mischung der Diastereomeren **9a** und **9b** im Verhältnis 1:1 vorliegt (siehe Gl. 13).



Aus einer gesättigten Lösung von **9** gelang es, Einkristalle des *rac*-Diastereomeren zu isolieren und mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Das *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Hg **9a** besitzt ein Set von entweder *R*- oder *S*-konfigurierten FcN-Liganden. Daher wird angenommen, dass in dem anderen Diastereomer **9b** einer der Liganden in *R*- und der andere in *S*-Konfiguration vorliegt (*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Hg). Die Molekülstruktur von (FcN)<sub>2</sub>Hg (**9**) ist in Abb. 14 wiedergegeben. Der Tabelle 13 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel von **9** zu entnehmen.

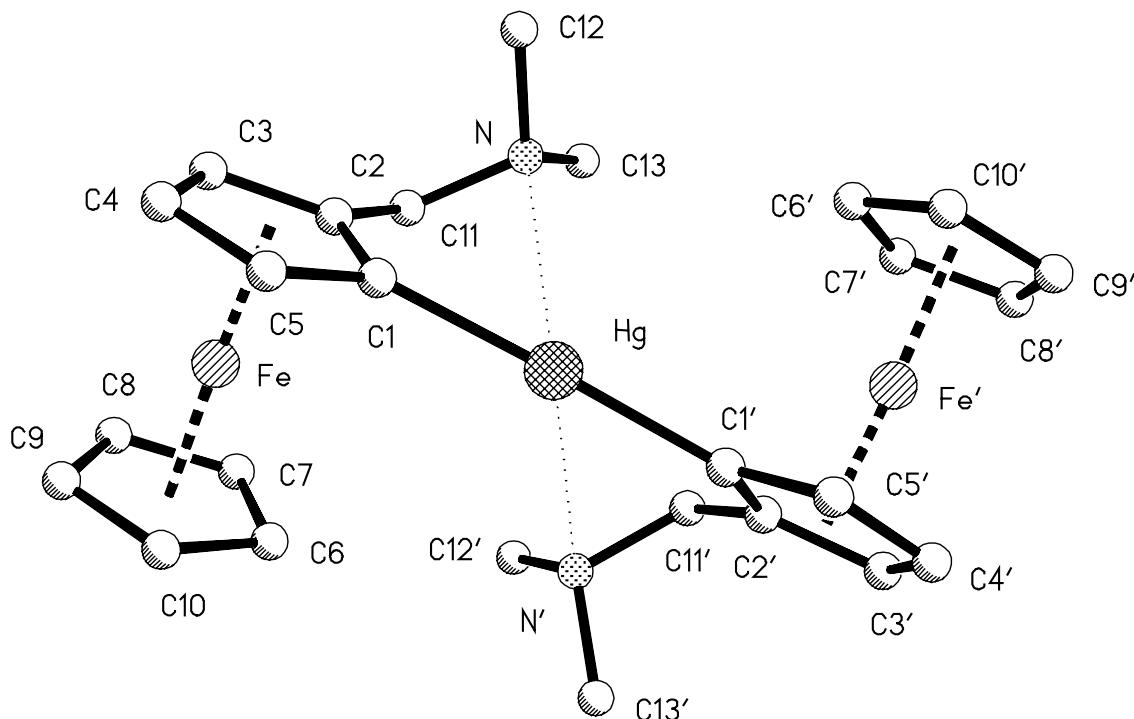


Abb. 14 Molekülstruktur von (FcN)<sub>2</sub>Hg (**9**) im Kristall. Allen Atomen des zweiten FcN-Liganden wurde das Zeichen „“ zugewiesen, da beide FcN-Gruppen zwar nicht symmetrieverwandt, aber von der Konnektivität her gleich sind.

Die asymmetrische Einheit von **9** besteht aus einer ganzen Formeleinheit. Eine etwaige zweizählige Drehachse führt durch das Quecksilberatom. Dieses ist mit dem C1–Hg–C1' Bindungswinkel von 177.05(19)° fast ideal linear koordiniert. Die Hg–C1 und Hg–C1' Bindungen sind mit 2.046(5) bzw. 2.047(5) Å fast identisch und ähneln den entsprechenden Hg–C Atomabständen von 2.054(4) Å in [(FcN)HgCl]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**7**) bzw. 2.063(9) Å in (FcN)HgCl (**8**). Die Abstände zwischen Quecksilber- und Stickstoffatome von 3.308(5) bzw. 3.415(4) Å sind etwas größer als die Summe der van der Waals Radien derselben

(3.00-3.23 Å) und können als schwache Wechselwirkungen betrachtet werden.<sup>113</sup> Es ist durchaus zu erwarten, dass diese schwachen koordinativen Wechselwirkungen in Lösung nicht erhalten bleiben.

Die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms in **9** entspricht der des Quecksilberdiorganyls ( $C_6H_4CH_2NMe_2)_2Hg$ , in welchem das Quecksilberatom linear von zwei Organylgruppen ( $Hg-C = 2.10(2)$  Å) umgeben ist und mit Stickstoffatomen der  $-CH_2NMe_2$ -Henkel zusätzliche Wechselwirkungen bildet.<sup>118</sup> Die Autoren beschrieben diese Hg–N Abstände von 2.89(1) Å als starke chelate Wechselwirkungen. Somit kann die aufgeführte Behauptung, dass die Abstände zwischen Quecksilber- und Stickstoffatome in **9** mit 3.308(5) bzw. 3.415(4) Å schwache Wechselwirkung darstellen, bekräftigt werden.

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $(FcN)_2Hg$  (**9**)

Hg–C1	2.046(5)	Fe–C(1m) <sup>a</sup>	1.653(6)
Hg–C1'	2.047(5)	Fe–C(2m)	1.652(6)
Hg...N	3.308(5)	Fe‘–C(1‘m)	1.649(7)
Hg...N‘	3.415(4)	Fe‘–C(2‘m)	1.651(7)
C1–Hg–C1‘	177.1(2)		
C2–C1–Hg	122.8(4)	C5–C1–Hg	130.7(4)
C2‘–C1‘–Hg	123.1(3)	C5‘–C1‘–Hg	130.9(4)
N‘–C11	1.461(6)	C11–N–C12	110.9(5)
N–C12	1.456(8)	C11–N–C13	109.8(4)
N–C13	1.456(8)	C12–N–C13	109.8(5)
N‘–C11‘	1.462(6)	C11‘–N‘–C12‘	109.7(4)
N‘–C12‘	1.462(6)	C11‘–N‘–C13‘	110.3(4)
N‘–C13‘	1.452(6)	C12‘–N‘–C13‘	109.1(4)

<sup>a</sup> Suffix ‘m’ bezeichnet das Centroid des Cp-Rings.

Die Bindung des Quecksilberatoms an das Cyclopentadienyrring verursacht die Verzerrung um die α-Kohlenstoffatome in **9**. So sind die Innenwinkel der Cyclopentadienyrringe C2–C1–Hg und C2‘–C1‘–Hg (122.8(4) bzw. 123.1(3)°) kleiner als die Außenwinkel dieser Fünfringe C5–C1–Hg und C5‘–C1‘–Hg (130.7(4) bzw. 130.9(4)°). Diese unterschiedlichen

Winkelgrößen könnten ein Hinweis auf das Vorliegen von Ringspannungen in beiden Fünfringsystemen von **9** sein. Das jeweilige Stickstoffatom weist eine ideale tetraedrische Koordination auf.

### 2.3.3 Eigenschaften in Lösung

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) und  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) stimmen hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der  $\text{FcN}$ -Gruppen gut untereinander und mit vergleichbaren Verbindungen, wie z. B.  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  [ $\text{solv} = \text{Et}_2\text{O}$  (**3**), THF (**4**)],  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) bzw.  $(\text{FcN})\text{ZnCl}$  (**6**), überein.

Außerdem sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$  fast identisch und entsprechen einem  $(\text{FcN})\text{HgCl}$ -Molekül. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **7** bzw. **8** sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

Die im erwarteten Bereich liegenden chemischen Verschiebungen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Beide Dimethylaminogruppen sind auch bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) magnetisch äquivalent, was auf eine ungehinderte Stickstoffinversion hindeutet. Dabei bleiben die intermolekularen  $\text{Hg} \dots \text{N}$ -Wechselwirkungen in **7** sowie die intramolekularen  $\text{Hg} \dots \text{N}$ -Chelat-Wechselwirkungen in **8** jedoch nicht erhalten. Die Methylenprotonen sind zu einem AB-Spinsystem aufgespalten.

Tabelle 14  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**) und  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$

Verbindung	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{CpFe}$	$\text{C}_5\text{H}_3$
<b>7</b> <sup>a</sup>	2.34 (s, 6H)	3.04 (d, 1H, $J = 14$ ) 3.55 (d, 1H, $J = 14$ )	4.23 (s, 5H)	4.03 (s, 1H) 4.25 (s, 1H) 4.29 (s, 1H)
<b>8</b>	2.24 (s, 6H)	3.05 (d, 1H, $J = 14$ ) 3.56 (d, 1H, $J = 14$ )	4.11 (s, 5H)	4.04 (s, 1H) 4.26 (s, 1H) 4.30 (s, 1H)

<sup>a</sup> Das Signal vom Wasser tritt bei 1.67 ppm auf.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $23^\circ\text{C}$ ) sind mehrere Signale durch  $^{13}\text{C}$ - $^{199}\text{Hg}$ -Kopplung von Satelliten begleitet (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**7**) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$ .

$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{CpFe}$	$\text{C}_5\text{H}_3$	$\text{C}_5\text{H}_3-\text{CH}_2\text{N}$	$\text{Hg}-\text{C}_5\text{H}_3$
45.3	59.3	69.3	68.7 ( $J_{\text{C},\text{Hg}}$ 160 Hz) ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 33 Hz)	90.5 ( $^2J_{\text{C},\text{Hg}}$ 140 Hz) 69.6 ( $J_{\text{C},\text{Hg}}$ 203 Hz) 71.9 ( $J_{\text{C},\text{Hg}}$ 249 Hz)	84.9 ( $^1J_{\text{C},\text{Hg}}$ 975 Hz)

Die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms tritt bei 84.9 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C},\text{Hg}}$  von 975 Hz auf. Das Signal des am  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkel gebundenen Kohlenstoffatoms ist tieffeldverschoben ( $\delta = 90.5$  ppm) und zeigt eine Kopplungskonstante  $^2J_{\text{C},\text{Hg}}$  von 140 Hz. Weitere Kopplungen wurden für das Signal der Methylengruppe bei 59.3 ppm ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}} = 32$  Hz) sowie für die Signale des  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Rings bei 68.7 ppm ( $J = 160$  Hz), 69.6 ppm ( $J = 203$  Hz) und 71.9 ppm ( $J = 249$  Hz) beobachtet. Das Signal der Dimethylaminogruppen ist nicht von Satelliten begleitet. Das ist ein weiterer Hinweis, dass die Chelatstruktur von **8** in Lösung unter den gewählten Bedingungen nicht vorhanden ist.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) sind leicht überschaubar und lassen den Schluß zu, dass **9** in Lösung als eine Mischung der *rac*- und *meso*-Diastereomeren im Verhältnis 1:1 vorliegt. Es tritt nur ein Signalsatz für die beide FcN-Gruppen in jedem Diastereomer auf, was auf eine  $C_2$ -Symmetrie hindeutet. Leider war uns nicht möglich, infolge gleicher Intensitäten, die Signalsätze den Diastereomeren zuzuordnen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 16) zeigen beide Dimethylaminomethylsubstituenten Äquivalenz, woraus nur ein Signal für beide Methylgruppen resultiert. Die Methylenprotonen zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9** bleiben im Bereich von  $-80$  bis  $90^\circ\text{C}$  temperaturunabhängig. Auch das Diastereomerenverhältnis *rac*-/*meso*- $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  von 1:1 in dem gegebenen Temperaturbereich bleibt unverändert. Es ist nicht auszuschliessen, dass die

Diastereomeren von **9** in Lösung austauschen, ähnlich wie bei  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  [solv =  $\text{Et}_2\text{O}$  (**3**), THF (**4**) und  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**)].

Tabelle 16  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$

<b>9</b>	NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
[a]	2.23 (s, 12H)	3.23 (d, 2H, $J = 13$ )	4.15 (s, 10H)	4.02 (s, 2H)
		3.46 (d, 2H, $J = 13$ )		4.30 (s, 2H)
				4.41 (s, 2H)
[a]	2.15 (s, 12H)	3.24 (d, 2H, $J = 13$ )	4.25 (s, 10H)	4.03 (s, 2H)
		3.47 (d, 2H, $J = 13$ )		4.31 (s, 2H)
				4.42 (s, 2H)

[a] Die Unterscheidung zwischen *rac*- und *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  konnte nicht getroffen werden.

Eine plausible Erklärung für die statistische Diastereomerenverteilung könnte in den geometrischen Eigenschaften des Quecksilbers zu suchen sein. Vermutlich ist das Entstehen beider Diastereomeren durch die lineare Geometrie am Quecksilberatom gleich wahrscheinlich. Da die beiden  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkel weit auseinander liegen, werden beide Diastereomeren eine nahezu gleiche Stabilität aufweisen.

Wie auch im Protonenspektrum wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9** jedes Diastereomer mit nur einem Signalsatz für beide FcN-Gruppen vertreten (siehe Tabelle 17). Durch  $^{13}\text{C}$ - $^{199}\text{Hg}$ -Kopplung sind alle Signale, mit Ausnahme derer der Methylgruppen, von Satelliten begleitet.

Tabelle 17  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$

<b>9</b>	NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> N	Hg-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
[a]	45.3	61.5	68.1	70.4 ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 109 Hz) ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 25 Hz)	91.0	104.1
				72.0 ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 79 Hz)	( $^2J_{\text{C},\text{Hg}}$ 90 Hz)	( $^1J_{\text{C},\text{Hg}}$ 1355 Hz)
				74.6 ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 133 Hz)		
[a]	45.4	61.7	68.2	70.5 ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 109 Hz) ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 25 Hz)	91.2	104.4
				72.1 ( $^3J_{\text{C},\text{Hg}}$ 78 Hz)	( $^2J_{\text{C},\text{Hg}}$ 90 Hz)	( $^1J_{\text{C},\text{Hg}}$ 1355 Hz)
				74.7 ( $^2J_{\text{C},\text{Hg}}$ 133 Hz)		

[a] Eine Unterscheidung zwischen *rac*- und *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  konnte nicht getroffen werden.

Das Signal des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms von jeweils einem Diastereomer tritt bei 104.1 bzw. 104.4 ppm auf und besitzt die Kopplung  $^1J_{C,Hg}$  von jeweils 1355 Hz. Diese Kopplungskonstante ist von gleicher Größenordnung wie die direkten  $^1J_{C,Hg}$  Kopplungen von 1190.0 Hz in  $Ph_2Hg^{119}$  und 1124.8 Hz in  $(2\text{-Me-C}_6H_4)_2Hg^{119b,120}$ .

Das Kohlenstoffatom mit dem gebundenen  $-CH_2NMe_2$ -Henkel absorbiert bei 91.0 ppm für das eine Diastereomer bzw. bei 91.1 ppm für das andere und weist eine Kopplung  $^2J_{C,Hg}$  von jeweils 90 Hz auf. Diese geminale  $^2J_{C,Hg}$  Kopplung in **9** ähnelt dieser von 67 Hz für das Kohlenstoffatom in der 2-Stellung zum Quecksilberatom in  $(2\text{-Me-C}_6H_4)_2Hg^{119b}$ . Weitere Kopplungen wurden für die Signale des  $C_5H_3$ -Rings bei 70.4 bzw. 70.5 ppm (je  $J = 109$  Hz), 72.0 bzw. 72.1 ppm (je  $J = 79$  Hz) und 74.6 bzw. 74.7 ppm (je  $J = 133$  Hz) beobachtet. Das Signal der Methylengruppe ist bei 61.5 bzw. 61.7 ppm für Jeweils ein Diastereomer zu beobachten und koppelt mit dem  $^{199}Hg$ -Kern mit je  $^3J_{C,Hg} = 25$  Hz, was mit den entsprechenden Werten in **8** übereinstimmt. Die Kopplungskonstanten in **8** und **9** sind mit 32 bzw. 25 Hz viel kleiner als die entsprechende vizinale Kopplung von 101 Hz im Quecksilberorganyl  $(2\text{-Me}_2NCH_2C_6H_4)HgCl^{121}$  und 63 Hz im Quecksilberdiorganyl  $(2\text{-Me}_2NCH_2C_6H_4)_2Hg^{118}$  für welche eine chelate Struktur bewiesen wurde.

Die Dimethylaminogruppen werden wegen ihrer magnetischen Äquivalenz durch eine Einzelresonanz bei 45.3 bzw. 45.4 ppm repräsentiert.

Wenn die  $^{13}C$ -NMR-Daten von **9** mit denen vom Ausgangsstoff **8** verglichen werden, so fällt auf, dass das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in **9**, verglichen mit diesem in **8**, bei tieferem Feld absorbiert. Die chemischen Verschiebungen der restlichen Kohlenstoffatome in **9** entsprechen denen in **8**.

Aus den NMR-Befunden von **7** und **8** ist auf eine chelatfreie Struktur der in der Lösung vorliegenden Verbindungen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches ( $-80$  bis  $90^\circ C$ ) zu schließen.

### 2.3.4 Zwischenbetrachtung zu den Organoquecksilerverbindungen **7-9**

Aus den vorliegenden Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Diorganoquecksilerverbindung  $(FcN)_2Hg$  (**9**) nicht durch die direkte, bei den äquivalenten Magnesium- und Zinkverbindungen angewandte, Metathesereaktion erhalten werden kann. Sie ist jedoch

durch die Symmetrisierung der Monoorganoquecksilber-Verbindung ( $\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) mittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder durch die Metathesereaktion von **8** mit  $(\text{FcN})\text{Li}$  (**1**) synthetisierbar.

In der Kristallstruktur von **9** ist das Quecksilberatom linear koordiniert von zwei *C*-gebundenen  $\text{FcN}$ -Liganden umgeben. Zwischen dem Quecksilberatom und den Stickstoffatomen der  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkel liegen sehr schwache Wechselwirkungen vor. Diese werden nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Befunden in Lösung nicht erhalten.

Die Verbindung **9** liegt in Lösung als ein Diastereomerengemisch, mit einem *rac-/meso-* $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  Verhältnis von 1:1, vor. Das Diastereomerenverhältnis in Lösung bleibt bei Temperatur-, Konzentrations- oder Lösungsmitteländerung unverändert bestehen. Dieses Phänomen ist höchstwahrscheinlich auf geometrische Eigenschaften des Quecksilbers zurückzuführen, da die lineare Koordination am Quecksilberatom beide Diastereomeren gleichermaßen bevorzugt. Ein intermolekularer Austauschprozess ist dabei nicht auszuschließen, konnte allerdings auch nicht bewiesen werden.

Aus den NMR-Befunden von **7** und **8** ist auf eine chelatfreie Struktur der in der Lösung vorliegenden Verbindungen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches ( $-80$  bis  $90^\circ\text{C}$ ) zu schliessen.

## 2.4 Strukturelle Eigenschaften und Lösungsdynamik der [2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Bleis

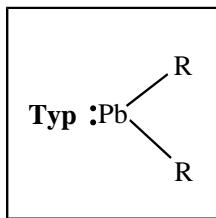
### 2.4.1 Einführung

In der Organobleichemie dominieren die Verbindungen mit dem Bleiatom in der Oxidationsstufe IV. Die Chemie der divalenten Organobleiverbindungen, in denen die Organylgruppen an das Bleiatom  $\sigma$ -gebunden sind, war dagegen unzureichend erforscht.<sup>122</sup> Das erste Plumbylen  $\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  wurde schon im Jahre 1973 von Lappert et al. beschrieben<sup>123</sup> und repräsentierte seit Jahren die einzige thermisch stabile Blei(II)-organische Verbindung mit ausschließlichen Pb–C- $\sigma$ -Bindungen. Seine Kristallstruktur ist noch immer unbekannt.<sup>124</sup>

Die Schwierigkeit, um die Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Pb}$  zu isolieren, liegt in deren leichten Disproportionierung zu metallischem Blei und Hexaorganoblei-Derivaten  $(\text{R}_3\text{Pb})_2$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Plumbylen  $\text{R}_2\text{Pb}$  zwar anfänglich gebildet wird, aber kinetisch instabil ist und infolge seines koordinativ ungesättigten Bleiatoms und energetisch zugänglicher nichtbindender bzw. vakanter Orbitale einer Zerfallsreaktion unterliegt, die dann entweder einen assoziativen oder dissoziativen Mechanismus niedriger Energie annehmen kann.

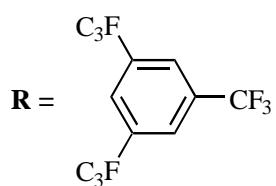
Die wenigen thermisch stabilen Plumbylene, die bisher isoliert werden konnten, verdanken ihre Stabilität entweder sterischer Abschirmung durch voluminöse Alkyl-<sup>125</sup> oder Arylgruppen,<sup>124,126,127</sup> intramolekularer Stabilisierung,<sup>124,128,129</sup> oder der Bildung von Diplumbenen.<sup>128,130</sup>

Alle bisher beschriebene  $\sigma$ -Organoblei(II)-Verbindungen werden in Abb. 15 vorgestellt.

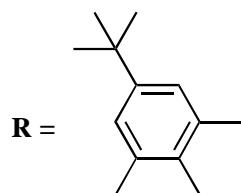
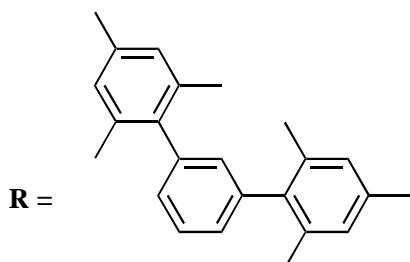


$\mathbf{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Lappert et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**

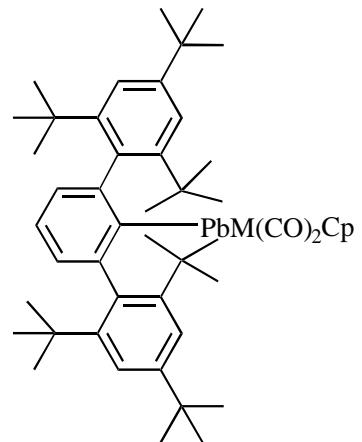
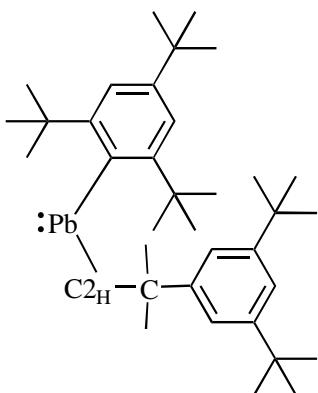
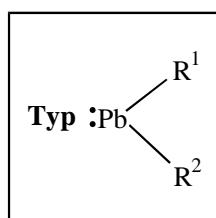


Buijink et al., *Organometallics* **1991**



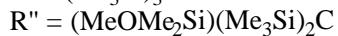
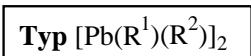
Simons et al., *Organometallics* **1997**

Stürmann et al., *Organometallics* **1998**

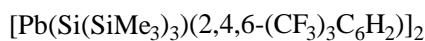


Stürmann et al., *Organometallics* **1998**

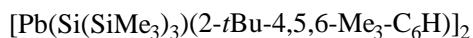
Pu et al., *Organometallics* **2000**



Eaborn et al., *Organometallics* **1997**



Klinkhammer et al., *Angew. Chem.* **1998**



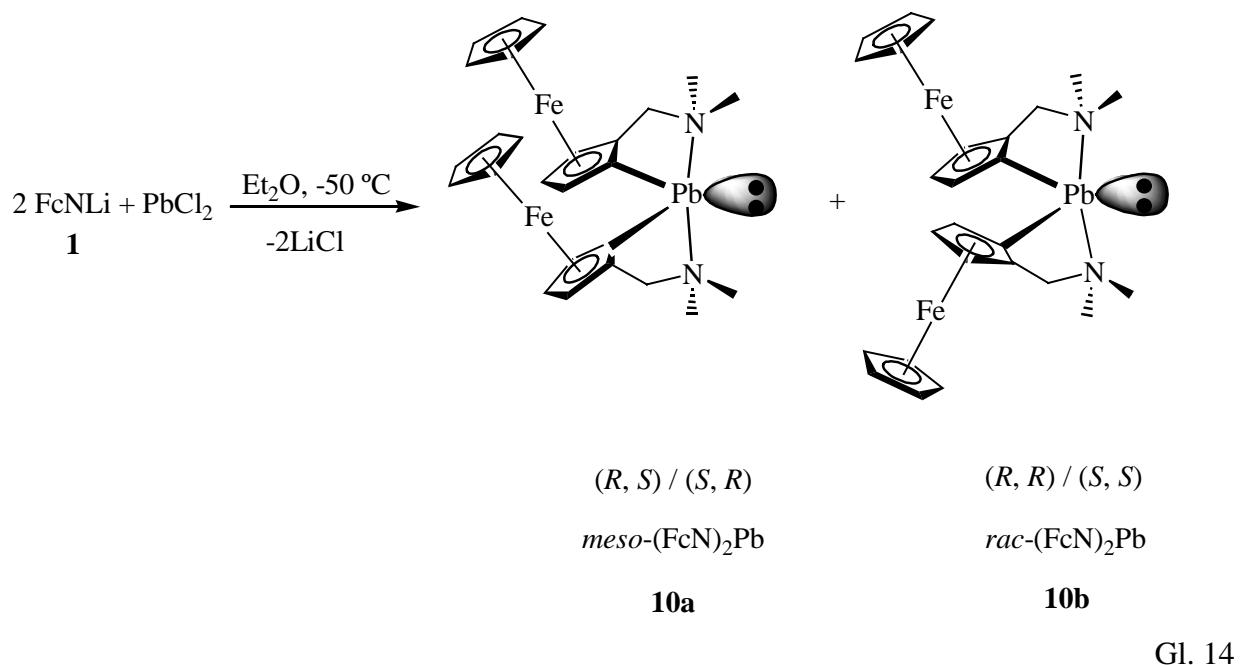
Stürmann et al., *Organometallics* **1998**

Abb. 15

Bisher bekannte Organoblei(II)-Verbindungen mit Pb–C- $\sigma$ -Bindungen.

## 2.4.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Durch Umsetzung des Blei(II)-chlorids mit zwei Äquivalenten ( $\text{FcN}$ )Li (**1**) in Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  gemäß Gl. 14 erhält man eine orangefarbene Lösung von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**).<sup>131</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$  (nachdem die Probe entnommen und Diethylether im Vakuum entfernt wurde) zeigten, dass so gebildetes  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  in Lösung als ein Gemisch der Diastereomeren **10a** und **10b** im Verhältnis 7:1 vorliegt. Nach dem Abkühlen der Lösung kristallisiert nur das Hauptdiastereomer **10a** in Form dunkelroter Prismen mit 75% Ausbeute. Dieses heterobimetallische Plumbylen **10** ist relativ luftstabil, während sich seine Lösungen bei Luftzutritt rasch zersetzen. **10** ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und bis zum Schmelzpunkt ( $123^\circ\text{C}$ ) thermisch stabil. Sein EI-Massenspektrum weist einen Molekülpeak bei  $m/z$  692 mit 80% relativer Intensität auf.



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse offenbart zwei monokline Polymorphe des Diastereomeren **10a**, die in den unterschiedlichen Raumgruppen  $P2_1/c$  und  $C2/c$  auskristallisieren. Die Kristallstruktur des Polymorphs  $P2_1/c$  ist in Abb. 16 wiedergegeben, die des Polymorphs  $C2/c$  in Abb. 17. Beide Polymorphe wurden durch denselben Kristallisationsprozess erhalten und sind fast identisch. In der nachfolgenden Diskussion

werden die Daten der zentrischen monoklinen Modifikation in Klammern wiedergegeben. Ausgewählte geometrische Daten beider Polymorphe sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für beide Polymorphe des  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10a**).

	$P2_1/c$	$C2/c$
Pb—C1	2.311(4)	2.301(4)
Pb—C14	2.284(4)	2.298(5)
Pb—N1	2.684(4)	2.708(5)
Pb—N2	2.728(4)	2.661(4)
C1—Pb—C14	94.8(1)	95.2(2)
N1—Pb—N2	158.6(1)	157.7(1)
C1—Pb—N1	71.5(1)	70.8(2)
C14—Pb—N2	71.3(1)	71.8(2)
C1—Pb—N1	96.5(1)	96.9(2)
C14—Pb—N1	91.6(1)	90.7(2)
Pb—N1—C11	103.7(3)	103.9(4)
Pb—N1—C12	114.9(3)	115.9(3)
Pb—N1—C13	106.4(3)	105.8(3)
Pb—N2—C24	99.2(2)	103.6(6)
Pb—N2—C25	115.4(3)	113.3(4)
Pb—N2—C26	111.4(3)	107.9(4)
Pb—C1—C2	115.3(3)	116.1(3)
Pb—C14—C15	114.8(3)	115.1(3)
Pb—C1—C5	136.4(3)	138.2(4)
Pb—C14—C18	139.2(3)	137.1(4)
C—N—C (av)	110.4(3)	110.0(6)

Die Kristallstruktur beider Polymorphe wird von diskreten Monomeren gebildet. Der FcN-Ligand ist chiral; in **10a** liegt einer dieser Liganden in *R*- und der andere in *S*-Konfiguration (*meso*-Diastereomer) vor. Deswegen wird angenommen, dass das Nebendiastereomer **10b**

ein Set von *R*- oder *S*-konfigurierten Diastereomeren besitzt (*rac*-Diastereomer). Der kürzeste Pb–Pb Abstand beträgt 6.74 Å, was außerhalb einer Bindung liegt. Der Pb–Pb Abstand bei dem anderen Polymorph (5.54 Å) ist wesentlich kürzer und könnte auf eine schwache Pb–Pb Wechselwirkung im Festkörper hindeuten, was an Diplumbylene mit Metall-Metall Bindungen erinnert (s. Abb. 15, Typ  $[\text{Pb}(\text{R}_1)(\text{R}_2)]_2$ ). Die unterschiedlichen Packungsverhältnisse der Polymorphen werden durch die Packungsdiagramme in den Abb. 18 und Abb. 19 verdeutlicht.

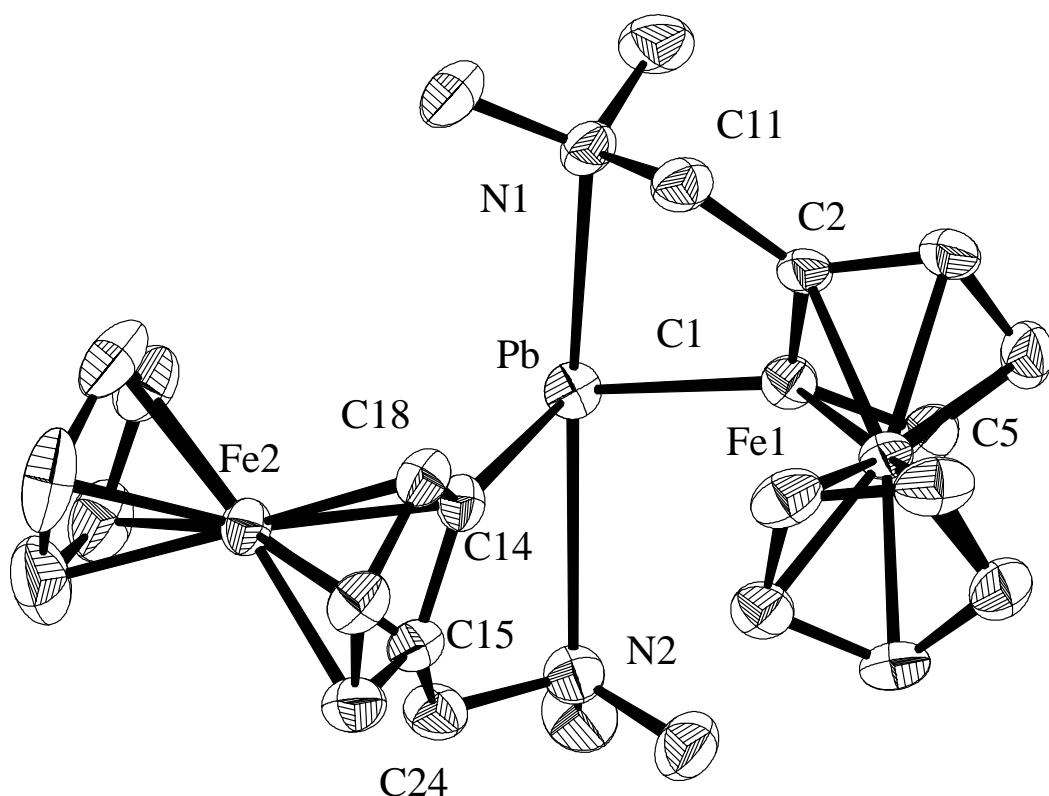


Abb. 16 Molekülstruktur des Polymorphs  $P2_1/c$  von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) (ORTEP-Darstellung; den Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

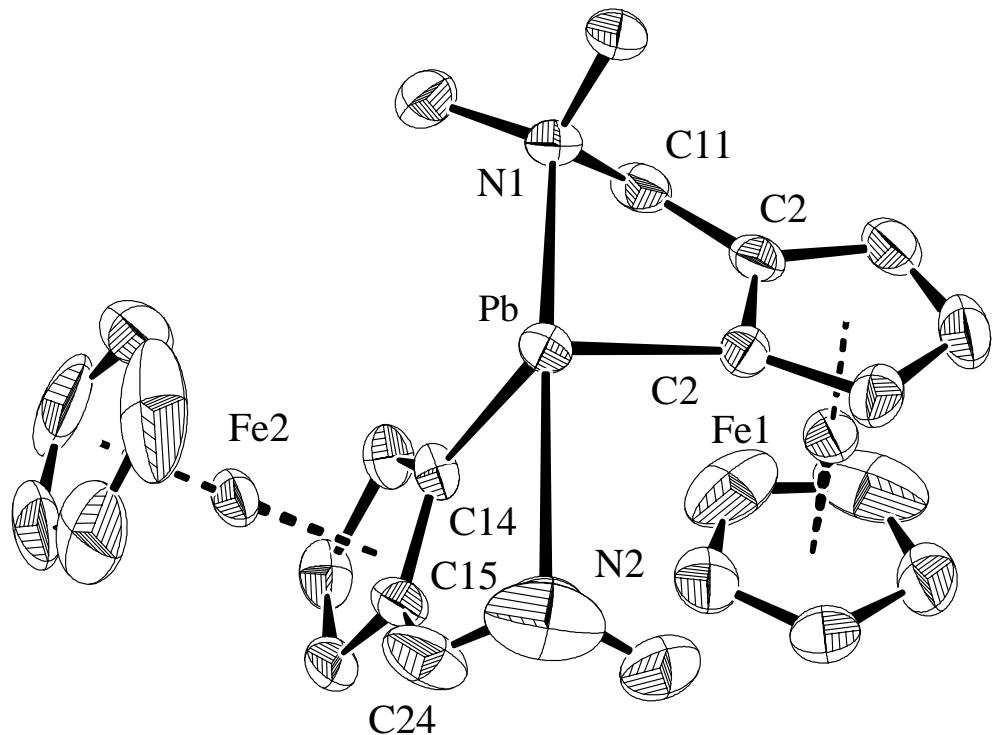


Abb. 17 Molekülstruktur des Polymorphs  $C2/c$  von  $(FcN)_2Pb$  (**10**) (ORTEP-Darstellung; den Schwingungsellipsoiden entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

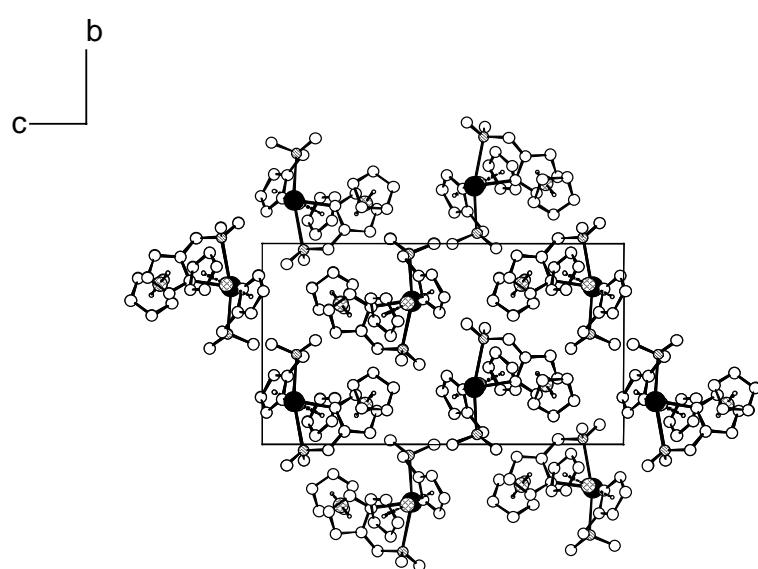


Abb. 18 Packungsdiagramm des  $P2_1/c$  Polymorphs

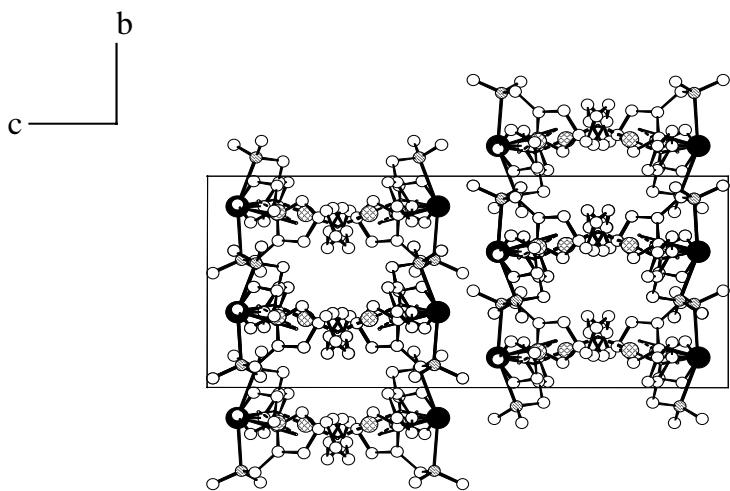


Abb. 19 Packungsdiagramm des *C*2/*c* Polymorphs

Demnach ist das Bleiatom vierfach koordiniert von zwei (*C*, *N*)-chelatgebundenen FcN-Gruppen umgeben. Das Molekül nimmt eine verzerrte trigonal-bypiramidale Geometrie an, in der das lokalisierte freie Elektronenpaar des Bleiatoms eine der äquatorialen Stellen besetzt und die Dimethylaminogruppen axial angeordnet sind. Der Bindungswinkel N1–Pb–N2 beträgt 157.6(1) $^{\circ}$  [157.7(1) $^{\circ}$ ]. Die Verzerrung wird hauptsächlich von dem freien Elektronenpaar des Bleiatoms verursacht, was auch mit dem VSEPR-Prinzip übereinstimmt. Daraus resultiert ein akuter C1–Pb–C14 Winkel von 95.1(6) $^{\circ}$  [94.8(4) $^{\circ}$ ]. Die Pb–N Bindungslängen in **10** von 2.638(6) und 2.727(5) Å [2.660(5) und 2.707(5) Å] sind wesentlich größer als die Bindungen in stickstoffzentrierten Blei(II)-Verbindungen, z.B. 2.24(2) Å in Pb[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>132</sup> oder 2.465 Å in Pb[{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>133</sup> Jedoch sind diese Bindungslängen in **10** vergleichbar mit denen von 2.678 Å im Plumbylen Pb(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>=NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>129</sup>

Die Pb–C(*sp*<sup>2</sup>) Bindungslängen in **10** stimmen sehr gut mit den Pb–C(*sp*<sup>2</sup>) Atomabständen von 2.336 Å in Pb[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–2,4,6]<sub>2</sub><sup>126</sup> bzw. mit denen von 2.296(4) Å in {(2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)[(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]Pb}<sub>2</sub><sup>130</sup> überein.

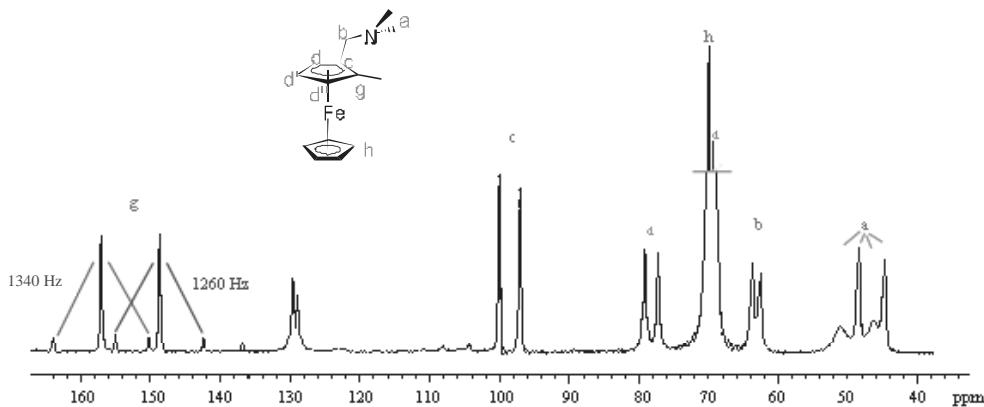
Der kleine Bisswinkel des FcN-Liganden (C–Pb–N etwa 71 $^{\circ}$ ) verursacht Verzerrungen um die  $\alpha$ -Kohlenstoff- und Stickstoffatome der am Bleiatom fixierten FcN-Liganden. Diese Bisswinkel in **10** sind die kleinsten aller bisher strukturell charakterisierten metallorganischen Verbindungen mit chelatgebundenen FcN-Gruppen (siehe Tabelle 19), was auf den größeren Atomradius des Bleiatoms zurückzuführen ist. Obwohl die C–N–C

Bindungswinkel ideale Werte annehmen, sind die Pb–N1–C11 und Pb–N2–C24 Winkel kleiner als die übrigen Pb–N–C Winkel. Ähnlich sind die C2–C1–Pb und C15–C14–Pb Bindungswinkel (115.3(1) [116.0(7)] und 114.7(6) $^{\circ}$  [115.1(2) $^{\circ}$ ]) kleiner als die C5–C1–Pb und C18–C14–Pb Bindungswinkel (136.3(8) [138.2(4)] und 139.1(7) $^{\circ}$  [137.1(1) $^{\circ}$ ]).

Tabelle 19 Bisswinkel ausgewählter röntgenkristallstrukturanalytisch charakterisierter FcN-Verbindungen zweiwertiger Metalle

Verbindung	Bisswinkel ( $^{\circ}$ )	Literatur
(FcN) <sub>2</sub> Mg(OEt <sub>2</sub> ) ( <b>3</b> )	78.89(7) und 78.69(7)	[*, 73]
(FcN) <sub>2</sub> Mg(THF) ( <b>4</b> )	78.07(8) und 78.60(8)	[*, 73]
(FcN) <sub>2</sub> Zn ( <b>5</b> )	82.02(7) und 83.06(8)	[*, 82]
(FcN) <sub>2</sub> Pt	81.6(2) und 80.2(3)	[36]
(FcN) <sub>2</sub> Sn	73.54(8) und 72.9(1)	[52c]
(FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10</b> ) ( $P2_1/c$ )	71.5(1) und 71.3(1)	[*, 131]
(FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10</b> ) ( $C2/c$ )	70.8(2) und 71.8(2)	
[*] = diese Arbeit		

Diese Befunde der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen werden durch <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Untersuchungen an **10** bei 25 °C bestätigt (siehe Abb. 20). Die chemischen Verschiebungen mit den zugehörigen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 20 aufgeführt. Im festen Zustand ist nur ein Diastereomer, das *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb, vorhanden. Die chemische Nichtäquivalenz beider FcN-Liganden ergibt jeweils ein Set der Signale für jede FcN-Gruppe. Vier etwas verbreiterte Signale der Methylgruppen sind beobachtbar. Die Signale der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome erscheinen bei 148.8 und 157.1 ppm, mit den großen Kopplungskonstanten  $^1J_{C,Pb}$  von 1260 bzw. 1340 Hz (<sup>207</sup>Pb besitzt eine natürliche Häufigkeit von 22.7%). Diese Kopplungskonstanten sind mit den in Lösung gemessenen <sup>13</sup>C-<sup>207</sup>Pb und <sup>207</sup>Pb-<sup>13</sup>C Kopplungen für Arylblei(IV)-Derivate vergleichbar.<sup>134</sup>

Abb. 20  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**)

#### 2.4.3 Eigenschaften in Lösung

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$  zeigen nur ein Set Signale für beide FcN-Gruppen in jedem Diastereomer, was auf ein intramolekulares dynamisches Verhalten hindeutet. Im  $^{13}\text{C}$ - $\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) sind mehrere Signale durch  $^{13}\text{C}$ - $^{207}\text{Pb}$  Kopplung von Satelliten begleitet (siehe Tabelle 20). Die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms des Hauptdiastereomeren **10a**, die bei 152.1 ppm auftritt, zeigt eine Kopplungskonstante  ${}^1J_{\text{C,Pb}}$  von 1305 Hz. Diese Daten stimmen mit den Festkörper-NMR-Daten überein (vide supra). Erstmals wurde eine solche  ${}^1J_{\text{C,Pb}}$  Kopplungskonstante (1288 Hz) für ein Diarylplumbbylen von Stürman et al. beschrieben.<sup>124</sup> Weitere Kopplungen in **10** konnten für das Signal der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen bei 46.3 ppm ( ${}^2J_{\text{C,Pb}} = 21$  Hz) sowie für die Signale des disubstituierten Cp-Rings bei 70.1 ppm ( ${}^3J = 33$  Hz), 70.2 ppm ( ${}^3J = 47$  Hz) und 78.2 ppm ( ${}^2J = 58$  Hz) beobachtet werden. So wird das Kohlenstoffatom in 5-Stellung zum Blei stärker entschirmt ( $\delta = 78.2$  ppm) als die anderen und da es durch die geringste Anzahl an Bindungen vom Bleiatom getrennt ist, besitzt es dadurch die größte Kopplungskonstante ( ${}^2J_{\text{C,Pb}} = 58$  Hz). Die Signale der Kohlenstoffatome in der 3- bzw. 4-Stellung zum Bleiatom konnten nicht zugeordnet werden, da es zwischen diesen chemischen Verschiebungen und zugehörigen vizinalen Kopplungskonstanten (beide Kohlenstoffatome sind durch drei Bindungen vom Bleiatom getrennt) keine signifikanten Unterschiede gibt.

Tabelle 20  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) in Lösung [*meso*-( $\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10a**) und *rac*-( $\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10b**)] und im Festkörper

	NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> N	Pb–C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
[a] <b>10a</b>	46.3 ( $^3J_{\text{C,Pb}}$ 21 Hz)	63.5	69.0	70.1 ( $^3J_{\text{C,Pb}}$ 33 Hz) 70.2 ( $^3J_{\text{C,Pb}}$ 47 Hz) 78.2 ( $^2J_{\text{C,Pb}}$ 58 Hz)	97.8	152.1 ( $^1J_{\text{C,Pb}}$ 1305 Hz)
	46.7 ( $^3J_{\text{C,Pb}}$ 19 Hz)	62.8	68.8	70.4 70.6 78.1	98.2	147.3 ( $^1J_{\text{C,Pb}}$ 1276 Hz)
[b] <b>10</b>	44.7	62.6	68.9	70.0	97.1	148.8
	48.4	63.7	69.3	77.2 79.1	100.1	157.1 ( $^1J_{\text{C,Pb}}$ 1260 Hz)

[a] gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25°C. [b]  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bei 25°C.

Entsprechend des geringeren Anteils am Nebendiastereomeren **10b**, wurden ausschließlich die Satelliten der Methylgruppen bei 46.7 ppm ( $^3J_{\text{C,Pb}} = 19$  Hz) und des  $\alpha$ -Kohlenstoffs bei 147.3 ppm ( $^1J_{\text{C,Pb}} = 1276$  Hz) beobachtet. Ein Vergleich dieser  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Lösungsspektren von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) mit denen der  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren im Festkörper von **10** bestätigt die Aussage, dass *meso*-( $\text{FcN})_2\text{Pb}$  das Hauptdiastereomer **10a** ist.

#### 2.4.3.1 Intramolekulares Dynamisches Verhalten

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **10** in Toluен-*d*<sub>8</sub> bei 25°C sind beide Dimethylaminogruppen der FcN-Liganden chemisch äquivalent und geben nur ein Singulett bei 2.22 ppm (siehe Tabelle 21). Die Signale der Methylenprotonen sind zu einem AB-System aufgespalten, was auf die Ferrocenasymmetrie zurückzuführen ist (siehe Kapitel 1.2.1).

Bei -50 °C in Toluен-*d*<sub>8</sub> sind die Signale der Methyl- und Methylengruppen von **10a** etwas verbreitert.

Tabelle 21  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$ , ppm) von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) in Toluен- $d_8$  bei unterschiedlichen Temperaturen

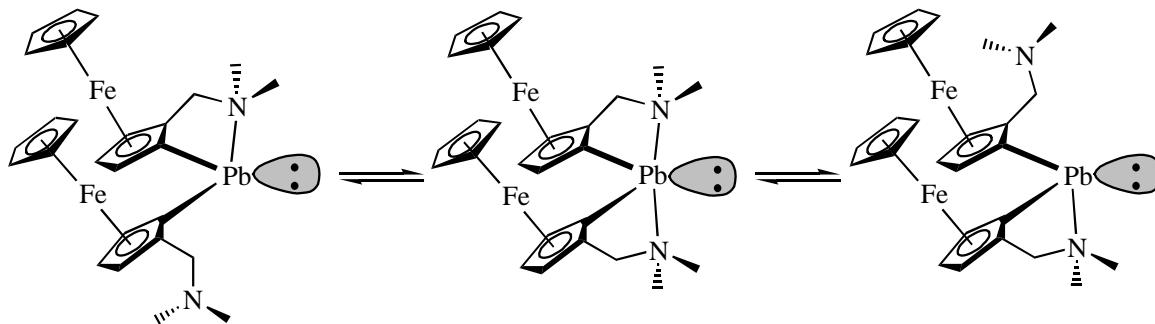
		NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	CpFe	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
25 °C	<i>meso</i> - <b>10</b>	2.22 (s, 12H)	2.86 (d, 2H, $J = 13$ )	4.02 (s, 10H)	3.91 (s, 2H)
			3.93 (d, 2H, $J = 13$ )		3.95 (s, 2H)
					4.12 (s, 2H)
	<i>rac</i> - <b>10</b>	2.29 (s, 12H)	2.80 (d, 2H, $J = 14$ )	<sup>a</sup>	4.31 (s, 2H)
			3.71 (d, 2H, $J = 14$ )		4.32 (s, 2H)
					4.33 (s, 2H)
-80 °C	<i>meso</i> - <b>10</b>	1.94 (s, 9H)	2.63 (d, 1H, $J = 13$ )	3.91 (s, 5H)	3.95 (s, 2H)
		2.17 (s, 3H)	2.86 (d, 1H, $J = 13$ )	4.21 (s, 5H)	4.18 (s, 2H)
			3.82 (d, 1H, $J = 13$ )		4.44 (s, 2H)
	<i>rac</i> - <b>10</b>	2.25 (s, 12H)	2.72 (d, 2H, $J = 14$ )	<sup>a</sup>	4.10 (s, 2H)
			3.63 (d, 2H, $J = 14$ )		4.32 (s, 2H)
					4.38 (s, 2H)

<sup>a</sup> Durch die Überlappung mit anderen Signalen, wurden nicht alle Signale beobachtet.

Bei -80 °C ist das Signal der Methylgruppen von **10a** in zwei Singulette im Verhältnis 1:3 bei 1.93 bzw. 2.25 ppm aufgespalten. Dagegen werden aber vier Signale für diese Methylgruppen erwartet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die chemischen Verschiebungen dreier Methylgruppen zusammenfallen. Die Signale der Methylenprotonen beider FcN-Liganden sind in vier Dublette aufgespalten. Das Signal des Cp-Rings ist ebenfalls in zwei Signale bei 3.94 und 4.21 ppm aufgespalten.

Die Koaleszenz der Methylsignale des Diastereomeren **10b** konnte infolge Überlappung mit den Signalen von **10a** nicht beobachtet werden. Auf Grund der  $C_2$ -Symmetrie des *rac*-Diastereomeren **10b** treten nur zwei Signale für Methylgruppen auf.

Die festgestellte Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten kann mit einer schnellen Dissoziation und Rekoordination der Pb–N Bindungen erklärt werden (siehe Gl. 15).



Gl. 15

#### 2.4.3.2 Intermolekulares dynamisches Verhalten

Wie bereits beschrieben, zeigen die NMR-Daten von **10** in Lösung die Anwesenheit beider Diastereomeren, im Gegensatz zu diesbezüglichen NMR-Parametern im Festkörper.

Das Diastereomerenverhältnis wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln ( $C_6D_6$ , Toluene- $d_8$ , THF- $d_8$ ,  $CDCl_3$ ) bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen und liegt zwischen 6:1 und 8:1. Dieses Verhältnis ist sowohl lösungsmittel- als auch temperaturabhängig und lässt auf einen intermolekularen Austausch zwischen Diastereomeren schließen.

Um zu überprüfen, ob es sich um einen intermolekularen Austausch handelt, wurden Proben unterschiedlicher Konzentration ( $c_1 = 0.06\text{ mol/L}$ ,  $c_2 = 0.13\text{ mol/L}$ ,  $c_3 = 0.2\text{ mol/L}$ ) in Toluene- $d_8$  bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und das Diastereomerenverhältnis verfolgt. Die Ergebnisse dieses NMR-Experiments sind in Tabelle 22 wiedergegeben.

Tabelle 22 Gleichgewichtskonstante  $K$  [*meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb (**10a**)/*rac*-(FcN)<sub>2</sub>Pb (**10b**)] in Toluuen-*d*<sub>8</sub> in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration

$T / ^\circ\text{C}$	$K$ [ <i>meso</i> -(FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10a</b> )/ <i>rac</i> -(FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10b</b> )]		
	$c_1$	$c_2$	$c_3$
90			4.82
60			5.62
27	4.6	5.6	
23			7.12
-20	6.2	6.6	.
-50			13.0
-60	7.3	8.8	
-80	7.8	9.6	22.17

Daraus lässt sich schließen, dass der Anteil an *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb (**10a**) bei niedrigeren Temperaturen höher ist, was mit dem bei (FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) (**3**, **4**) bzw. (FcN)<sub>2</sub>Zn (**5**) beobachteten Verhalten übereinstimmt.

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  (**10a/10b**) ändert sich allmählich von 4.6 bei 27°C auf 7.8 bei -80°C für  $c_1$ , von 5.6 bei 27°C auf 9.6 bei -80°C für  $c_2$  und von 4.8 bei 90°C auf 22.1 bei -80°C für  $c_3$ . Wird  $\ln K$  gegen  $1/T$  aufgetragen (van't Hoff-Diagramm, siehe Abb. 21), so ergibt sich für jede gemessene Konzentration ( $c_1$ ,  $c_2$  bzw.  $c_3$ ) jeweils eine Gerade, aus der folgende thermodynamische Parameter erhalten wurden:

$$\Delta H = -2.4 (c_1), -2.5 (c_2) \text{ bzw. } -5.1 (c_3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 5.2 (c_1), 5.9 (c_2) \text{ bzw. } -1.0 (c_3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Der Anstieg der van't Hoff-Geraden ist, wie erwartet, am geringsten für  $c_1$  und am größten für  $c_3$ , da die Wahrscheinlichkeit eines intermolekularen Austauschprozesses mit steigender Konzentration zunimmt.

Diese erstmalige Beobachtung eines solchen Diastereomerenaustausches an einem Plumbylen korreliert hinsichtlich der Größenordnung der ermittelten  $\Delta H$ -Werte mit jenen, wie sie für (FcN)<sub>2</sub>Mg(solv) (**3**, **4**) und (FcN)<sub>2</sub>Zn (**5**) aufgefunden wurden (siehe Kapitel 2.1.3.2 bzw. 2.2.3.2).

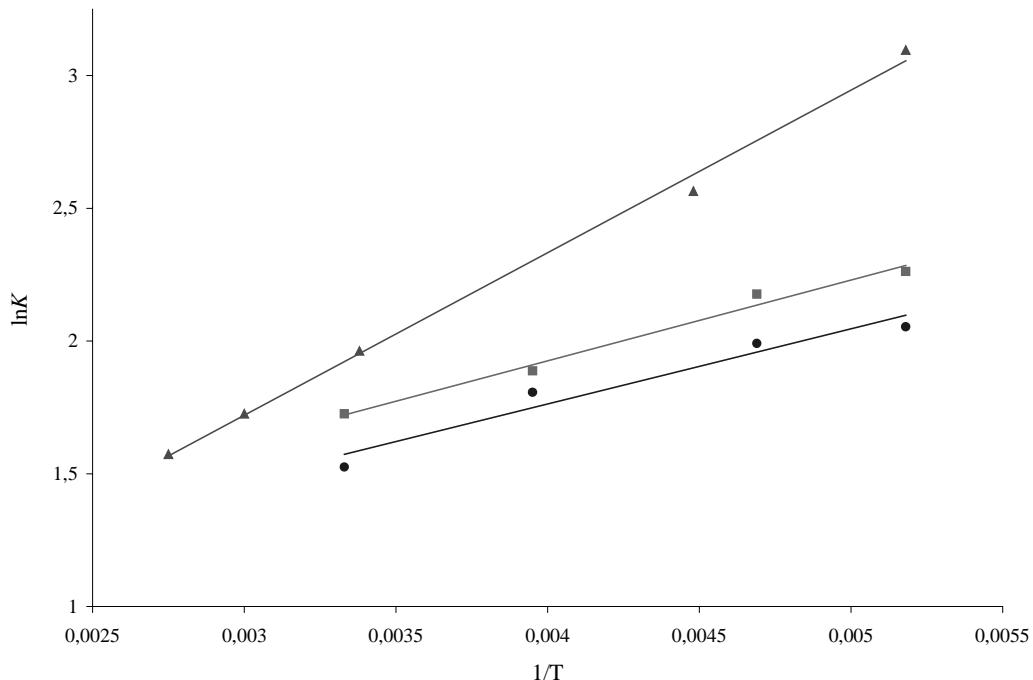


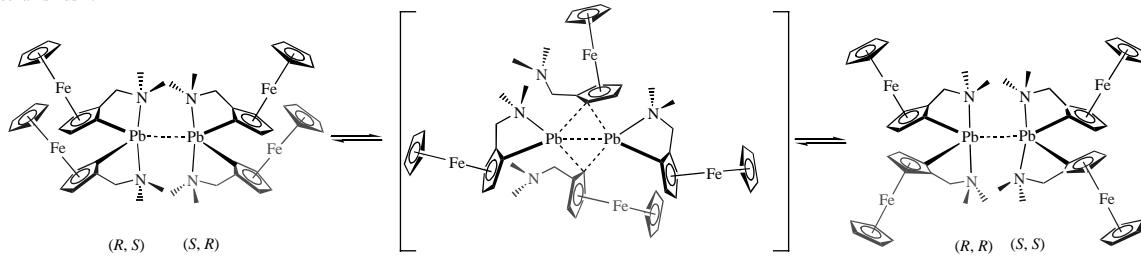
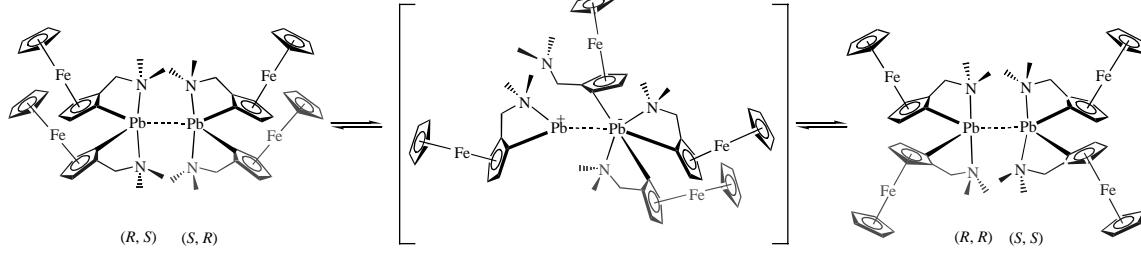
Abb. 21 Van't Hoff-Geraden für  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) in Toluen- $d_8$ .  
 $[K = \text{meso-}(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10a**)/ $\text{rac-}(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10b**)]. (●)  $c_1 = 0.06 \text{ mol/L}$ ,  
(▲)  $c_2 = 0.13 \text{ mol/L}$ , (▲)  $c_3 = 0.2 \text{ mol/L}$ .

Der beobachtete intermolekulare Austauschprozess der Diastereomeren **10a** und **10b** lässt sich, gemäß Gl. 16, mit zwei möglichen Mechanismen erklären.

Beiden gemeinsam ist zuerst eine Wechselwirkung zweier  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  Einheiten. Dieser folgt eine simultane intramolekulare Wanderung zweier  $\sigma$ -gebundener FcN-Gruppen. Damit stellt der erste Mechanismus eine dyotropische Umstellung zweier FcN-Gruppen dar, ähnlich wie dies für einen analogen Austausch von Arylgruppen in Tetraaryldisilenen beschrieben wird.<sup>135</sup>

Nach der zweiten mechanistischen Betrachtung generiert die Wanderung nur eines FcN-Liganden eine zwitterionische Form, der eine Verschiebung der zweiten FcN-Gruppe auf das anfängliche Bleiatom folgt.

Ein unimolekularer Mechanismus der Umwandlung wird als sehr unwahrscheinlich angesehen, da er einen 1,3-Austausch der C-Pb Bindung gegen eine C-H Bindung entlang des Cp-Rings beinhaltet, um das eine Enantiomer des FcN-Liganden in das andere konvertieren zu können.

**Mechanismus 1.****Mechanismus 2.**

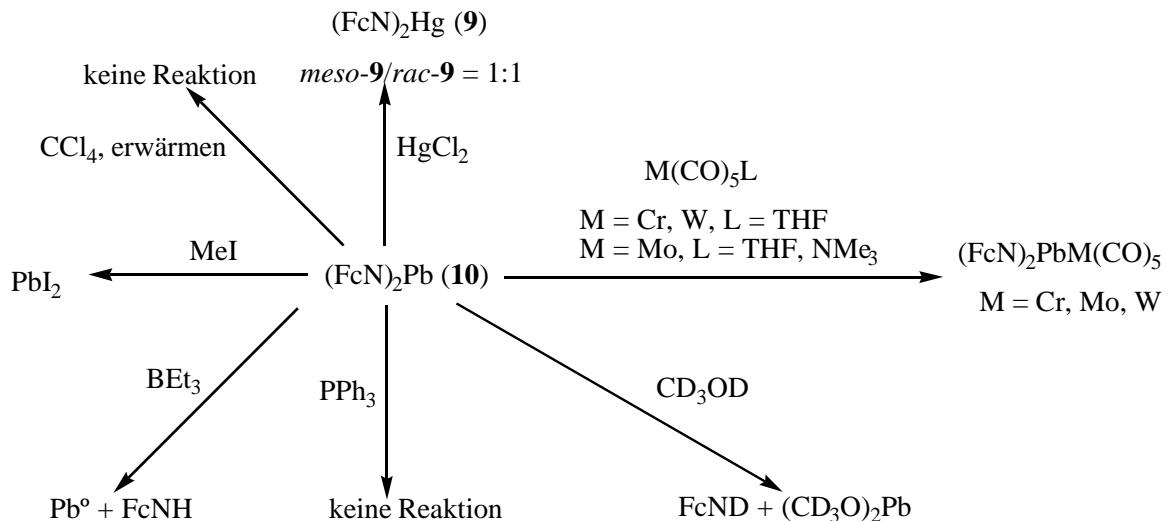
Gl. 16

#### 2.4.4 Reaktionsverhalten von $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ (**10**)

Das Plumbylen **10** ist ein formales Analogon der Singulettcarbene. Deswegen wird eine hohe chemische Reaktivität vermutet, wobei vier mögliche Reaktionstypen in Betracht gezogen werden können:

1.  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) könnte als Lewis-Base reagieren und mit unterschiedlichen Hauptgruppen- und Übergangsmetallakzeptoren Donor-Akzeptor-Komplexe bilden.
2. Die Anwesenheit eines vakanten p-Orbitals in **10** könnte die Lewis-Azidität des Moleküls erhöhen, wodurch 1:1 Addukte des Plumbylens mit Lewis-Basen gebildet werden können.
3. Da die Plumbylenspezies koordinativ ungesättigt sind, wären auch oxidative Additionreaktionen mit XY Molekülen möglich, die zur Bildung von Organoderivaten des vierwertiges Bleis  $\text{PbR}_2(\text{XY})$  führen könnten.
4. Es sollte die Homo- bzw. Heterolyse der  $\text{Pb}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen in Betracht gezogen werden, da  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  als ein Organylgruppenüberträger dienen sollte.

Die mit  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) experimentell ausgeführten diesbezüglichen Reaktionen sind in Abb. 22 zusammengestellt.

Abb. 22 Reaktionsverhalten von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**)

So zersetzt sich **10** in Gegenwart von Triethylboran nach einigen Stunden bei Raumtemperatur. Die schwache  $\text{N}\rightarrow\text{B}$  Wechselwirkung ist offensichtlich ausreichend stark, um das Plumbylen **10** zu destabilisieren, was zu einer Spaltung der Pb–C-Bindungen führt. Dieser Befund lässt nicht nur auf eine schwache Lewis-Azidität von **10** schließen (Reaktionstyp 2), sondern auch auf die wichtige Rolle der  $\text{N}\rightarrow\text{Pb}$  Wechselwirkung bei der Stabilisierung des heterobimetallischen Plumbylens.

Die Reaktion von **10** mit Iodmethan bei Raumtemperatur führt zur sofortigen Bildung von  $\text{PbI}_2$ , was wiederum auf eine Spaltung der Pb–C Bindungen hindeutet. Die Lösung von **10** und  $\text{CCl}_4$  reagiert selbst beim Erwärmen nicht. Damit scheint keine oxidative Addition zu einer Organoblei(IV)-Verbindung stattzufinden (Reaktionstyp 3).

**10** reagiert rasch mit Methanol- $d_4$  unter Bildung des weißen Blei(II)-methanolates und einer Lösung von (1-Deuterio)(2-*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)-Ferrocen, FcND (Reaktionstyp 4). Anderseits vermag **10** auch als Organylierungsmittel zu reagieren. So erfolgt seine Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$  unter Bildung von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**), als 1:1 Mischung der Diastereomeren. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Diastereomerenverteilung in **10** bei der Übertragung des FcN-Liganden und der Bildung von **9** keine Rolle spielt. Vermutlich ist die Reaktion thermodynamisch kontrolliert.

Um Eigenschaften des Plumbylens  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  als Lewis-Base (Reaktionstyp 1) näher zu untersuchen, wurden Reaktionen von **10** mit Carbynylderivaten der Gruppe 6 des PSE

ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Kapitel 2.5 detailliert beschrieben.

#### 2.4.5 Stabilisierungseffekt des $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkels bei $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ (**10**)

Aus der Reaktion von **10** mit Triethylboran (siehe Abb. 22) ist zu schließen, dass der  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkel eine große Rolle bei der Stabilisierung (Chelateffekt) des heterobimetallischen Plumbylens spielt. Um dies zu verdeutlichen, wurde  $\text{PbCl}_2$  mit 2 Äquivalenten Ferrocenyllithium ( $\text{FcLi}$ ) in Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt. So erfolgt hierbei erwartungsgemäß nicht die Bildung von Bis(ferrocenyl)blei  $(\text{Fc})_2\text{Pb}$ , sondern eine Zersetzungreaktion unter Bildung von Ferrocen ( $\text{FcH}$ ), Blei und Lithiumchlorid. Dieses Ergebnis führte zur Schlussfolgerung, dass der große Raumbedarf des Ferrocenyl-Liganden für die Stabilisierung des divalenten Bleiatoms allein nicht ausreichend ist, sondern dass eine zusätzliche Stabilisierung durch Donoratome (hier Stickstoffatome) notwendig ist.

Um die Bedeutung der Stickstoffkoordination in bezug auf die Stabilisierung des Plumbylens **10** gegen Disproportionierungsabläufe zu verdeutlichen, wurden MO Berechnungen durchgeführt.\*

Die Geometrie des Plumbylens  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) wurde dabei sowohl mit als auch ohne zwei intramolekularer Stickstoffkoordinationen optimiert. Der Energieunterschied dieser zwei stationären Punkte ergab eine Abschätzung der Stabilisierungsenergie von 41.0 kcal/mol für beide  $\text{N} \rightarrow \text{Pb}$  Wechselwirkungen. Die anschließende NBO-Analyse (NBO = natural bond orbitals) bestätigte, dass eine Donor-Akzeptor Wechselwirkung vorliegt, in der das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom die Elektronendichte in ein Orbital des Bleiatoms, das etwa 80% s-Charakter ( $sp^{0.2}$ ) besitzt, doniert.

Werden die Elemente für diese Wechselwirkung aus der Fock Matrix gelöscht (deletion Analyse) und die SCF-Energie erneut berechnet, so wird eine zuverlässigere Wechselwirkungsenergie von 30.3 kcal/mol für beide  $n\text{N} \rightarrow n^*\text{Pb}$  Wechselwirkungen erhalten (siehe Abb. 23).

---

\* Die Rechnungen wurden von Dr. Andreas Maulitz am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

Berechnungen am monodentaten Komplex (nur ein Stickstoffhenkel am Blei koordiniert) auf gleichem theoretischen Niveau zeigten, dass die erste  $\text{N} \rightarrow \text{Pb}$  Wechselwirkung das Molekül mit etwa 23.5 kcal/mol stabilisiert.

Dieses Ergebnis unterstützt die bereits formulierte Vermutung, dass die zweite  $\text{N} \rightarrow \text{Pb}$  Wechselwirkung, die das Molekül lediglich mit  $30.3 - 23.5 = 6.8$  kcal/mol stabilisiert, nur ein Teil eines raschen Isomerisierungsprozesses (siehe Kap. 2.4.2) sein kann.

Die deletion Analyse ergab ferner, dass die Donierung beider Aminogruppen etwa 0.12 e an das Bleiatom drückt. Diese reduzierte positive Partialladung am Bleiatom sowie die Koordination vom energetisch niedrigeren LUMO sind höchstwahrscheinlich die Erklärung dafür, dass das Plumbylen  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) stabil gegen einer Disproportionierung ist.

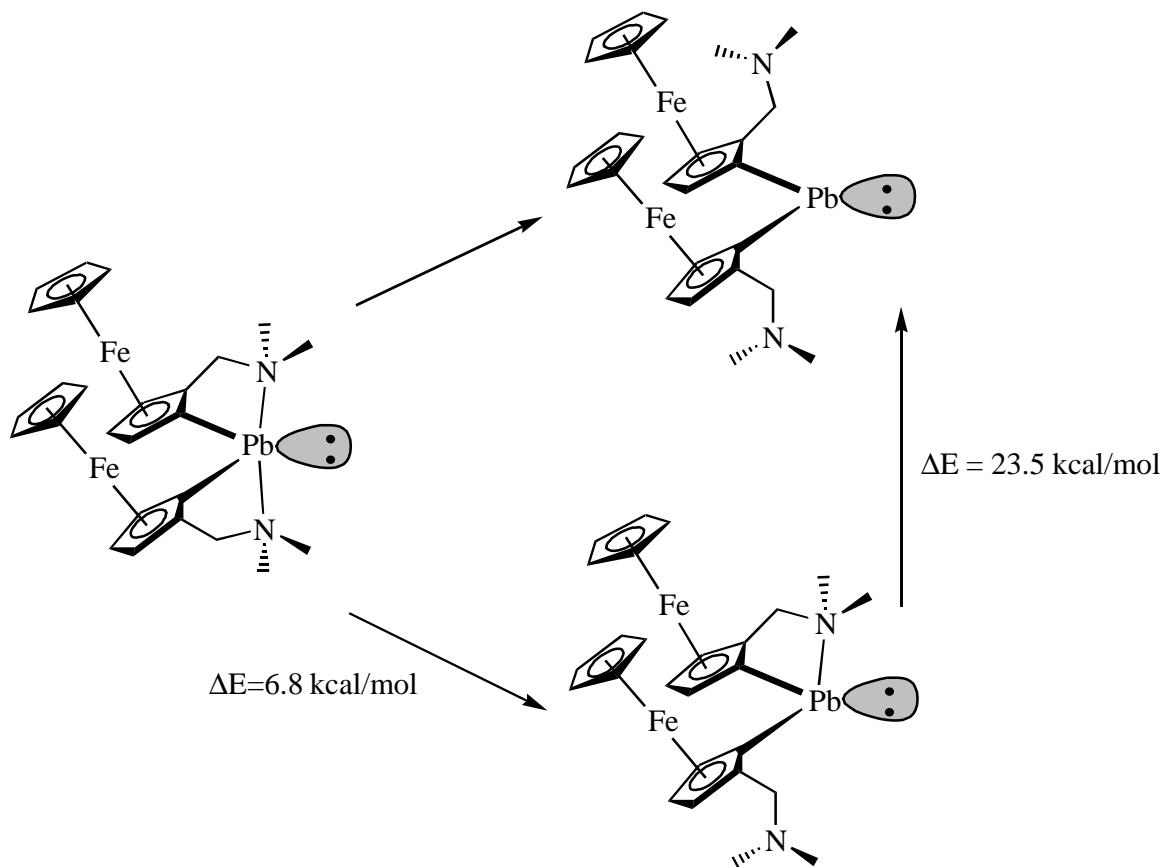


Abb. 23 Berechnete Stabilisierungsenergien der  $\text{N} \rightarrow \text{Pb}$  Wechselwirkungen in **10**

#### 2.4.6 Zwischenbetrachtung zu dem Plumbylen **10**

Das heterobimetallische Plumbylen  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) liegt in Lösung als ein Diastereomerengemisch vor. Im festen Zustand dagegen existiert nur ein Diastereomer, *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ , das in Form zweier Polymorphe,  $P2_1/c$  und  $C2/c$  kristallisiert. Dies wurde mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen, da im festen Zustand von **10** nur ein Diastereomer vorliegt.

Das Verhältnis der *meso*- und *rac*-Diastereomeren in Lösung ist lösungsmittel-, temperatur- und konzentrationsabhängig (4.6 bei  $27^\circ\text{C}$  für  $c_1 = 0.06 \text{ mol/L}$ , 5.6 bei  $27^\circ\text{C}$  für  $c_2 = 0.13 \text{ mol/L}$  und 4.8 bei  $22^\circ\text{C}$  für  $c_3 = 0.2 \text{ mol/L}$ ), übereinstimmend mit einem intermolekularen Austausch zwischen Diastereomeren. Dies ist die erste Beobachtung eines Diastereomeraustausches für Plumbylene.

Ein intramolekularer dynamischer Austauschprozess ist für chemische Äquivalenz beider Dimethylaminogruppen in Lösung verantwortlich.

Die entscheidende Rolle des  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkels bei der Stabilisierung von **10** wurde anhand der unterschiedlichen Experimente und MO Berechnungen bestätigt.

Da die Verbindung **10** ein nicht reduzierendwirkendes Organylierungsmittel ist, könnte sie ein versprechender Ausgangsstoff für die Synthese von FcN-Derivaten ausgewählter Übergangsmetalle sein.

## 2.5 Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Blei als Ligand

### 2.5.1 Einführung

Über die Chemie der Plumbylene – Blei-Analoga der Carbene – ist bisher weniger bekannt (siehe Kapitel 2.4.1).<sup>123,129,130,136</sup> Dies gilt besonders für Organoblei(II)-Derivate, die Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen dem Blei- und einem jeweiligen Übergangsmetallatom aufweisen. An Hand des Bindungscharakters dieser Blei-Übergangsmetall-Bindungen, können solche Plumbylene in zwei Kategorien geteilt werden:

a) Plumbylene des Typs  $(L_nM)_2Pb$  oder  $L_nM-PbR$ , die ausschließlich  $\sigma$ -Bindungen enthalten. Dies sind  $[\{Mo(R)(CO)_3\}_2Pb \cdot THF]$  [ $R = \eta^5-C_5H_5$ ,  $\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)_2-1,2$  oder  $\eta^5-C_5Me_5$ ],<sup>137</sup>  $[(salen)PbM(CO)_5]$  ( $M = Cr, W$ ),<sup>138</sup>  $[(bipy)Pb\{Cr(CO)_5\}_2]$ ,<sup>139</sup>  $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3M-Pb-C_6H_3-2,6-Trip_2]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $Trip = C_6H_2-2,4,6-i-Pr_3$ )<sup>140</sup> und  $[\{W(CO)_4\}_2(\mu-Br)(\mu-PbC_6H_3-2,6-Trip_2)]$ .<sup>141</sup>

b) Plumbylene des Typs  $L_nM \rightarrow PbR_2$ , die donative  $\sigma$ -Bindungen enthalten. Von diesem Typ sind bisher nur die zwei ausschließlich spektroskopisch charakterisierten Verbindungen  $[(CO)_5MoPb\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ <sup>136</sup> und  $[Pd(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3(\mu-Cl)Pb\{N(SiMe_3)_3\}]$ <sup>142</sup> bekannt.

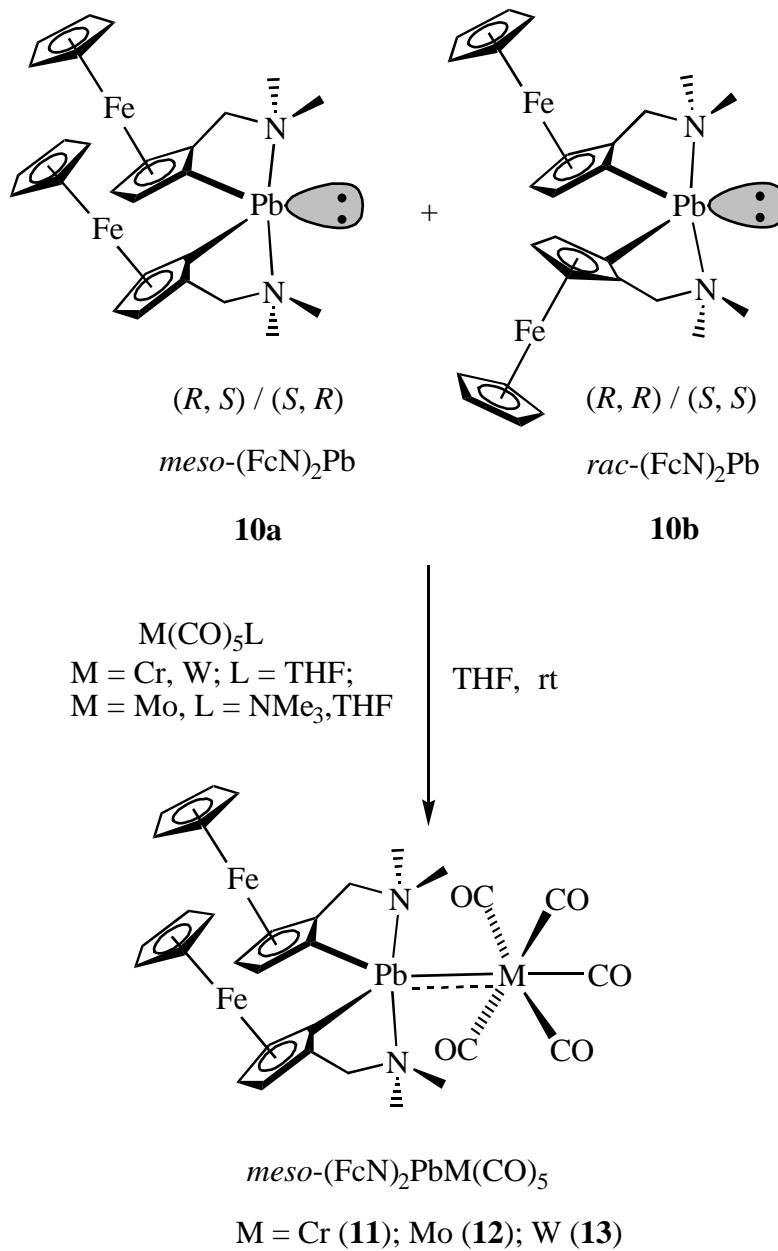
Die Plumbylene des letzteren Typs haben vermutlich einen  $\pi$ -Rückbindungsanteil, ohne dass bisher dafür ein struktureller Beweis erbracht werden konnte.

Im kürzlich beschriebenen<sup>131</sup> heterometallischen Plumbylen  $(FcN)_2Pb$  (**10**) wurde ein Carben-Charakter vermutet, wie bereits im Kapitel 2.4.4 beschrieben. So ist dieses Plumbylen tatsächlich eine Lewis-Base, da es in der Lage ist, mit Carbonylderivaten der Gruppe 6 die heterotrimetallischen Metalloplumbylene des Typs  $(FcN)_2PbM(CO)_5$  [ $M = Cr$  (**11**),  $Mo$  (**12**),  $W$  (**13**)] zu bilden, die näher diskutiert werden.<sup>143</sup>

### 2.5.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Die Umsetzung von  $(FcN)_2Pb$  (**10**) mit  $M(CO)_5L$  ( $M = Cr, W, L = THF; M = Mo, L = THF, NMe_3$ ) in THF bei  $23^\circ C$  gemäß Gl. 17 führt zu den neuen heterotrimetallischen Metalloplumbylenen  $(FcN)_2PbCr(CO)_5$  (**11**),  $(FcN)_2PbMo(CO)_5$  (**12**) und  $(FcN)_2PbW(CO)_5$  (**13**) in ausgezeichneten Ausbeuten (93-98%). Orangefarbene, aus *n*-Pentan erhaltenen

Kristalle sind mäßig licht- und luftempfindlich. Ihre Lösungen jedoch zersetzen sich rasch an der Luft. Die Metalloplumbylene **11-13** sind sehr gut löslich in polaren bzw. unpolaren Lösungsmitteln.



Gl. 17

Wie bereits im Kapitel 2.4.2 beschrieben, liegt das Plumbylen **10** in Lösung als Mischung der untereinander austauschenden Diastereomeren, *rac*- und *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb, vor. Überraschenderweise existieren alle drei Metalloplumbylene **11-13** ausschließlich als *meso*-(FcN)<sub>2</sub>PbM(CO)<sub>5</sub> [ $M = Cr$  (**11**),  $Mo$  (**12**),  $W$  (**13**)] , sowohl im Festkörper, als auch in

Lösungen. Offensichtlich aus sterischen Gründen, reagiert die M(CO)<sub>5</sub>-Spezies nicht mit dem *rac*-(FcN)<sub>2</sub>Pb, und „erkennt“ ausschließlich das *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb für die Komplexierung (molecular recognition). Da somit das *meso*-(FcN)<sub>2</sub>Pb aus dem Gleichgewicht weitgehend entfernt ist, konvertiert restliches *rac*- in das *meso*-Diastereomer während der Reaktion mit der M(CO)<sub>5</sub>-Spezies.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Metalloplumbylene **11**, **12** und **13** zeigte, dass deren Kristalle isomorph und die Molekülstrukturen ähnlich sind. Die ausgewählten Molekülparameter sind in Tabelle 23 aufgeführt. Die Molekülstrukturen von **11**, **12** und **13** werden mit Abb. 24, Abb. 25 bzw. Abb. 26 wiedergegeben.

Tabelle 23 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von(FcN)<sub>2</sub>PbCr(CO)<sub>5</sub> (**11**), (FcN)<sub>2</sub>PbMo(CO)<sub>5</sub> (**12**) und (FcN)<sub>2</sub>PbW(CO)<sub>5</sub> (**13**).

	<b>11</b> (M = Cr)	<b>12</b> (M = Mo)	<b>13</b> (M = W)
Pb–M	2.7157(4)	2.8531(13)	2.8497(3)
Pb–C1	2.235(3)	2.233(2)	2.241(5)
Pb–C14	2.236(3)	2.234(2)	2.228(5)
Pb–N1	2.676(2)	2.670(2)	2.677(4)
Pb–N2	2.810(4)	2.790(2)	2.793(4)
M–C(CO)cis (av)	1.892(3)	2.044(2)	2.035(6)
M–C(CO)trans	1.845(3)	1.986(3)	1.982(6)
M–Pb–C1	127.23(7)	128.13(5)	127.87(13)
M–Pb–C14	133.51(7)	132.78(6)	132.77(13)
M–Pb–N1	103.50(5)	103.21(4)	103.11(10)
M–Pb–N2	97.78	97.72(4)	97.68(9)
C1–Pb–C14	99.19(9)	99.04(8)	99.31(18)
N1–Pb–N2	158.44	158.84(6)	158.96(14)

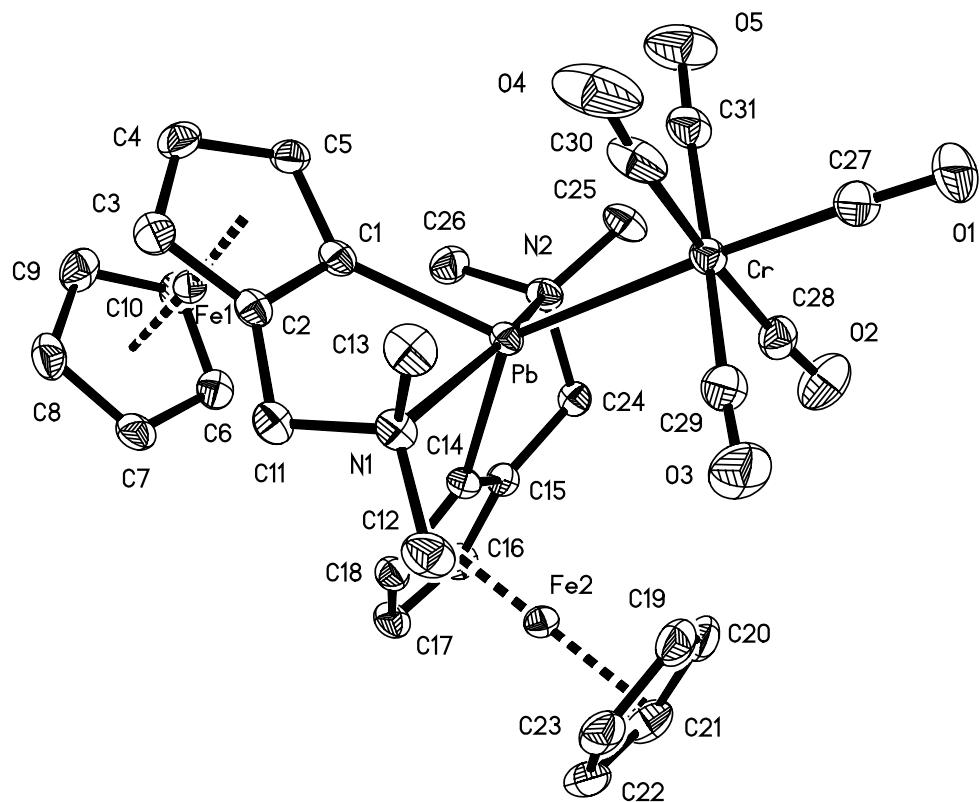
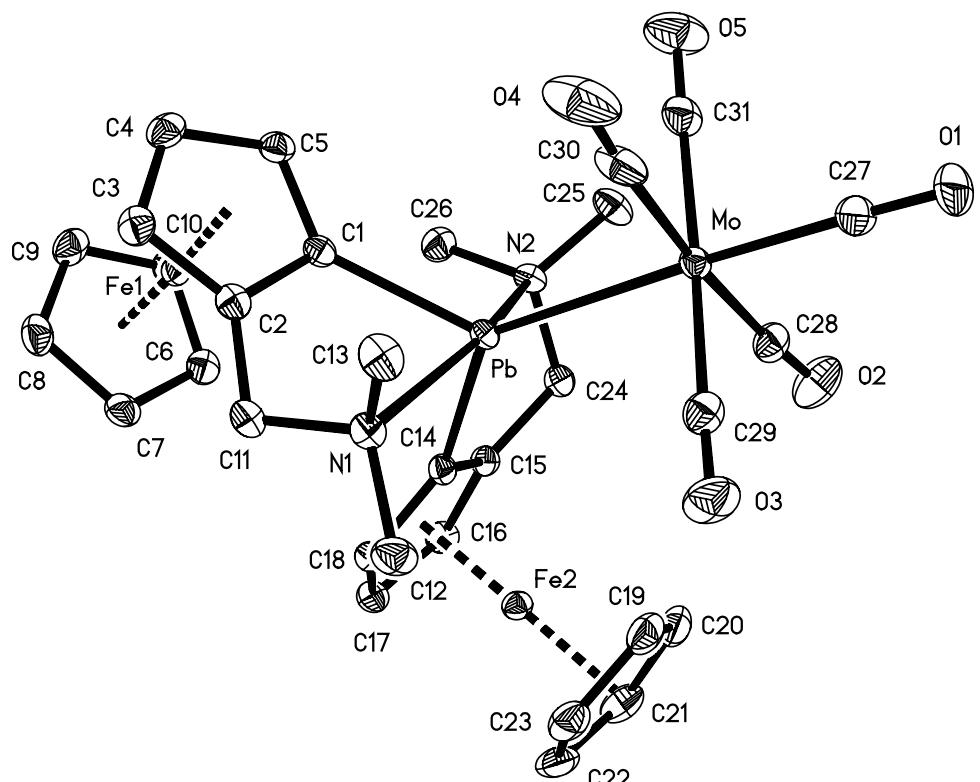
In den vorliegenden Kristallstrukturen der Metalloplumbylene **11**–**13** sind die d-Metall-Blei Abstände und die Bindungswinkel am Bleiatom von besonderem Interesse.

Das zentrale, fünffach koordinierte Bleiatom weist eine trigonal-bipyramidale Geometrie auf, während das Übergangsmetallatom M [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)] eine leicht verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung besitzt. Die Pb–M Bindungslängen [M = Cr, 2.7157(4); Mo, 2.8531(13); W, 2.8497(3) Å] können mit diesen in [Cp(CO)<sub>3</sub>M–Pb–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub>] [M = Cr, 2.9092(9); Mo, 2.9845(7); W, 2.9809(10)/3.0055(6) Å], die typisch für reine σ-Pb–M Bindungen sind, verglichen werden.<sup>140</sup> Die Summe des Kovalenzradius des Bleiatoms für eine einfache Bindung (1.54 Å) und der Jeweiligen Kovalenzradien der Übergangsmetallatome ergibt als Voraussage die Bindungslängen von 2.83 (Pb–Cr), 2.95 (Pb–Mo) und 2.96 Å (Pb–W). Die beobachtete Verringerung der Atomabstände um 0.13 – 0.19 Å lässt auf einen gewissen Mehrfachbindungsanteil schließen.<sup>144</sup> So ist z. B. die Pb–Cr Bindungslänge in **11** den Atomabständen von 2.726(1) – 2.733(1) Å im [{(CO)<sub>5</sub>Cr}<sub>3</sub>Pb]<sub>2</sub>-Anion, bei dem zweifellos Pb–Cr-π-Bindungen existieren,<sup>145</sup> sehr ähnlich.

Die Bindungswinkel C1–Pb–C14 aller drei Metalloplumbylene **11–13** sind nahezu identisch, gleichzeitig aber etwas größer als die entsprechenden Winkel beider Polymorphe von (FcN)<sub>2</sub>Pb (**10**) von 94.8(1) und 95.5(2)° für den P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n bzw. C<sub>2</sub>/c Polymorph,<sup>131</sup> was auf einen größeren s-Charakter der Pb–C Bindungen schließen lässt. Das könnte damit erklärt werden, dass diese Pb–C Bindungen in den Metalloplumbylenen **11–13** [Pb–C1/Pb–C14: 2.235(3)/2.236(3) (**11**), 2.233(2)/2.234(2) (**12**), 2.241(5)/2.228(5) (**13**) Å] auffallend kürzer sind, als die entsprechenden Pb–C Bindungen in **10** (2.284(4) – 2.311(1) Å).<sup>131</sup>

Die durchschnittlichen Pb–N Bindungslängen (ca 2.74 Å) bei den Metalloplumbylenen **11–13** sind um etwa 0.06 Å größer als die entsprechenden Atomabstände in **10**, was mit einer Vergrößerung der elektronischen Sättigung am Bleiatom übereinstimmt. Die durchschnittliche Differenz in zwei Pb–N Bindungen (ca. 0.12 Å) bei den Metalloplumbylenen **11–13** ist größer als im Plumbylen **10** (etwa 0.09 und 0.05 Å für P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n bzw. C<sub>2</sub>/c Polymorph).<sup>131</sup> Dieser Befund deutet auf ein dynamisches Verhalten dieser Metalloplumbylene **11**, **12** und **13** in Lösung hin (vide infra).

Außerdem sind die M–C(CO) Bindungen in der *trans*-Position zum (FcN)<sub>2</sub>Pb-Fragment um etwa 0.05 Å kürzer als die in der *cis*-Position. Das weist darauf hin, dass die (FcN)<sub>2</sub>Pb-Einheit ein vergleichbarer oder sogar etwas schwächerer π-Akzeptor-Ligand als die CO-Gruppe ist.

Abb. 24 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})_2\text{PbCr}(\text{CO})_5$  (**11**) im KristallAbb. 25 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})_2\text{PbMo}(\text{CO})_5$  (**12**) im Kristall

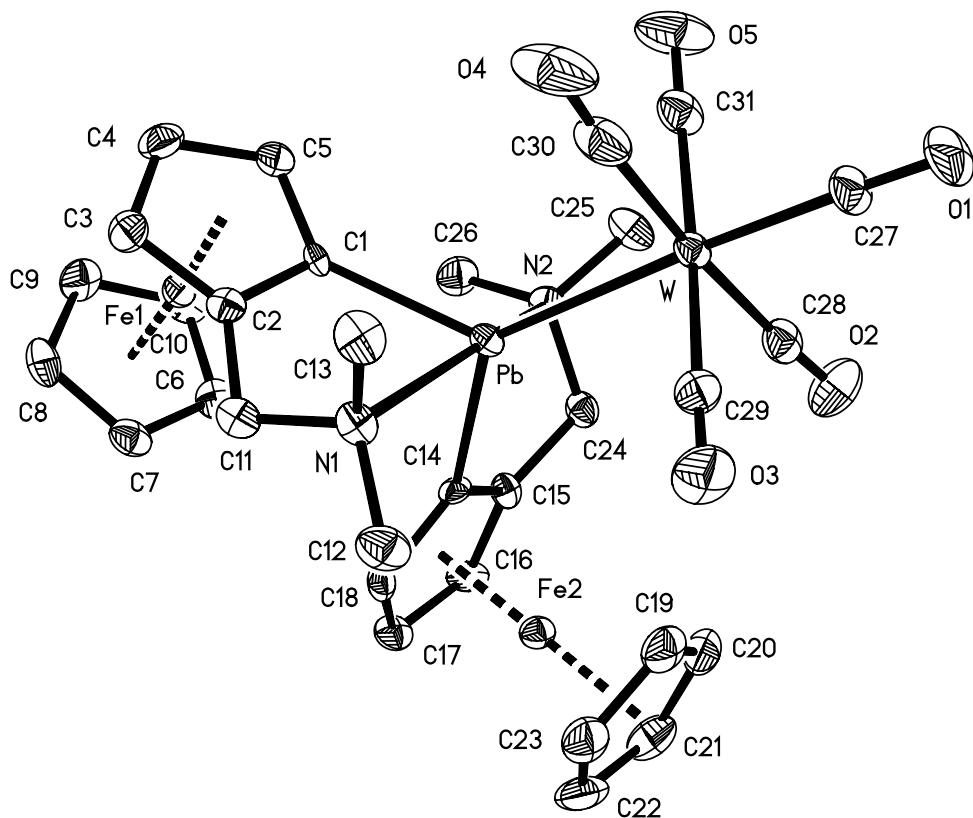


Abb. 26 Molekülstruktur von  $(\text{FcN})_2\text{PbW}(\text{CO})_5$  (**13**) im Kristall

### 2.5.3 Eigenschaften in Lösung

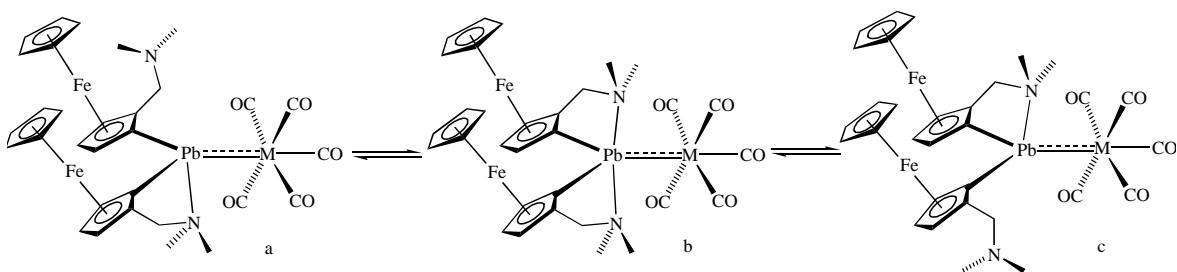
Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **11-13** (siehe Tabelle 24) deutet auf ein dynamisches Verhalten der beobachteten Verbindungen in Lösung hin. Wie Tabelle 24 zu entnehmen ist, weisen die Spektren aller drei Metalloplumbylene ähnliche chemische Verschiebungen auf.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren spaltet beim Abkühlen der Proben auf  $-80^\circ\text{C}$  die Einzelresonanz für die Methylgruppen des  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Henkels in vier Singulets gleicher Intensität auf, während die Cp-Ringe mit zwei Signalen, bzw. die  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Protonen mit sechs Signalen auftreten. Diese Beobachtung ist mit einer gehinderten Stickstoffinversion bei gleichzeitiger Fixierung beider Dimethylaminogruppen im Sinne einer wechselseitigen, dynamischen Koordination von jeweils einem Stickstoffdonor an das Bleiatom (Fünffachkoordination im Übergangszustand, siehe Gl.18a und c) zu erklären, die unterhalb von  $-80^\circ\text{C}$  aufgehoben ist,

sodass nun beide Stickstoffdonoratome am Blei fixiert sind (Gl.18b). Dieses dynamische Verhalten ist auf Gl. 18 verdeutlicht.

Tabelle 24  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter von  $(\text{FcN})_2\text{PbM}(\text{CO})_5$  [ $\text{M} = \text{Cr}$  (**11**),  $\text{Mo}$  (**12**),  $\text{W}$  (**13**)] in  $\text{THF}-d_8$

Verbindung	$\delta\text{H}(\text{NMe}_2)$	$\delta\text{H}(\text{CH}_2\text{N})$	$\delta\text{C}(\text{CO}_{cis})$	$\delta\text{C}(\text{CO}_{trans})$
<b>11</b> (23 °C)	2.41	2.98, 4.25	220.9 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 122 \text{ Hz})$	224.4 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 95 \text{ Hz})$
<b>11</b> (-80 °C)	2.04, 2.44, 2.59, 2.63	2.87, 3.03, 4.09, 4.45		
<b>12</b> (23 °C)	2.47	3.07, 4.11	209.7 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 82 \text{ Hz})$	212.6 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 153 \text{ Hz})$
<b>12</b> (-80 °C)	2.45, 2.50, 2.52, 2.78	3.05, 3.12, 3.94, 4.35		
<b>13</b> (23 °C)	2.42	3.01, 4.04	201.3 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 65 \text{ Hz},$ $^1J_{\text{C,W}} = 125 \text{ Hz})$	200.7 $(^2J_{\text{C,Pb}} = 127 \text{ Hz},$ $^1J_{\text{C,W}} = 167 \text{ Hz})$
<b>13</b> (-80 °C)	2.25, 2.47, 2.58, 2.79	2.90, 3.08, 4.08, 4.45		



Gl. 18

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Metalloplumbylene **11-13** zeigen charakteristische chemische Verschiebungen für die Kohlenstoffatome der FcN-Gruppen. Diese Signale sind im Vergleich mit denen des hier als Ligand fungierenden  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) entschirmt, den elektronenziehenden Charakter der jeweiligen  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe reflektierend. Die

Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen  $\text{CO}_{cis}$  und  $\text{CO}_{trans}$  sind sehr gut aufgelöst und leicht unterscheidbar (Relativintensität 4:1). Ein besonders interessantes Merkmal der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieser Metalloplumbylene **11-13** ist das Auftreten der Kopplung von  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Kohlenstoffatomen mit dem  $^{207}\text{Pb}$ - und  $^{183}\text{W}$ -Kern (für **13**).

Die Werte der  $^2J_{\text{C},\text{Pb}}$  Kopplungskonstanten für die trans-CO-Liganden sind, mit Ausnahme der Verbindung  $(\text{FcN})_2\text{PbCr}(\text{CO})_5$  (**11**), etwa doppelt so groß wie die Kopplungskonstanten für die cis-CO-Liganden. Leider gibt es zur Zeit keine Erklärung für diese beobachtete Abweichung des Metalloplumbylens **11**. Die übrigen Kopplungskonstanten steigen von Wolfram bis zum Chrom in Einklang mit den abnehmenden Metallradien an.

Die  $^1J_{\text{C},\text{Pb}}$  Kopplungskonstante für den transoiden CO-Ligand (167 Hz) im Fall des  $(\text{FcN})_2\text{PbW}(\text{CO})_5$  (**13**) ist größer als die für den cisoiden CO-Liganden (125 Hz), und könnte mit dem Wert von 125 Hz bei  $\text{W}(\text{CO})_6$  verglichen werden.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Befunden der Röntgenkristallstrukturanalysen überein und deuten auf relativ starke M–C(CO)<sub>trans</sub> Bindungen in **11-13** hin.

#### 2.5.4 Studien zu den Pb–M Bindungen in $(\text{FcN})_2\text{PbM}(\text{CO})_5$ [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)]

Obwohl die  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ -Spezies oft an Hand der idealen  $C_{4v}$ -Punktgruppensymmetrie analysiert werden, wurden in den IR-Spektren der Metalloplumbylene  $(\text{FcN})_2\text{PbM}(\text{CO})_5$  [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)] starke Deformationen beobachtet. Die reale Molekülsymmetrie kann nicht höher sein als  $C_1$ , da alle Symmetrieelemente annulliert werden, wenn man die lokale Symmetrie der  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ -Gruppe, die nicht höher als  $C_2$  sein kann, mit der  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit kombiniert. Diese Kombination bewirkt, dass alle Grundschwingungen infrarot aktiv werden.

So wurde z. B. die  $B_1$ -Bande, obwohl für eine rigorose  $C_{4v}$ -Symmetrie infrarot verboten, in den IR-Spektren von **11-13** beobachtet, was im Einklang mit der realen Molekülsymmetrie steht [1967(**11**), 1986 (**12**) bzw. 1969 cm<sup>-1</sup> (**13**)]. Eine zufällige Degenerierung der  $A_1''$  und  $E_1$  Modi tritt bei der Verbindung **11** auf (1924 cm<sup>-1</sup>).

Die beobachteten IR-Schwingungen korrelieren mit den entsprechenden Wellenzahlen anderer  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  Species.<sup>137,146,147,148</sup>

Da die einzige CO<sub>trans</sub>-Gruppe im A<sub>1'</sub> Modus beteiligt ist, deutet die Position dieser Bande auf die π-Akzeptor-Fähigkeit der (FcN)<sub>2</sub>Pb-Gruppe in **11-13** hin. Diese erhaltenen IR-Befunde implizieren, dass der (FcN)<sub>2</sub>Pb-Ligand zwar ein Donor-Molekül ist, aber auch einen gewissenen π-Akzeptor-Anteil, ähnlich jenen der R<sub>3</sub>P-Liganden, besitzt.<sup>131</sup> Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit NMR-spektroskopischen und kristallstruktur-analytischen Befunden.

Reaktionen von (FcN)<sub>2</sub>PbM(CO)<sub>5</sub> [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)] mit PPh<sub>3</sub> im siedenden Toluol blieben aus, was aus zwei Gründen besonders interessant ist. Erstens ist dies ein zusätzlicher experimenteller Beweis zur Aussage der Röntgenkristall-strukturanalysen (vide supra), für die Existenz relativ starker Pb–M Bindungen und für die relative Donorfähigkeit der beiden Liganden (FcN)<sub>2</sub>Pb und CO. Zweitens ist es ein weiterer Hinweis darauf, dass die 6p-Akzeptororbitale der Bleiatome in den Metalloplumbylenen **11-13** unzugänglich sind.

### 2.5.5 Zwischenbetrachtung zu den heterotrimetallischen Metalloplumbylenen **11-13**

Das Plumbylen (FcN)<sub>2</sub>Pb (**10**) reagiert aufgrund seiner Lewis-basischen Eigenschaften mit Carbonylderivaten der Gruppe 6 des Typs M(CO)<sub>5</sub>L (M = Cr, W, L = THF; M = Mo, L = THF, NMe<sub>3</sub>), unter Bildung der neuen heterotrimetallischen Metalloplumbylene (FcN)<sub>2</sub>PbM(CO)<sub>5</sub> [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)]. Alle drei Heterotrimetallorganika wurden mit Hilfe der Elementaranalyse, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Befunde zeigen, dass Metalloplumbylene **11-13** im Festkörper überraschenderweise ausschließlich als *meso*-Diastereomeren existieren, obwohl das Edukt **10** in Lösung als ein Gemisch ineinander konvertierender Diastereomere vorliegt.

Ein dynamischer intramolekularer Prozess der Dissoziation und Rekoordination der Pb–N Bindungen bei allen drei Metalloplumbylene **11-13** in Lösung wurde beobachtet.

Die Pb–M Bindungen weisen einen π-Rückbindungsanteil auf.

## 2.6 Cyclovoltammetrie

Das elektrochemische Verhalten homoleptischer [2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Derivate des Magnesiums (**2**, **4**), Zinks (**5**), Quecksilbers (**9**) und Bleis (**10**) wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Als Referenzsubstanzen wurde *N,N*-Dimethyl-aminomethylferrocen (FcNH) verwendet. Diesbezüglich gemessene Elektrodenpotentiale ( $E^{\circ'}$ ), Peakdifferenzen ( $\Delta E_p$ ), Scan-Geschwindigkeiten ( $v$ ) und Peak-Strom-Verhältnisse ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) sind in Tabelle 25 wiedergegeben.

Bei der Oxidation obengenannter FcN-Derivate erfolgt eine charakteristische Verfärbung der orangegelben Ausgangslösung nach Blau, während bei dem Reduktionsprozess reversibel eine solche vom Blau nach Orangegelb auftritt. Dabei ist die blaue Farbe typisch für die Bildung des [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferricinium]-Kations (FcNH<sup>+</sup>).

Da die untersuchten binären metallorganischen Verbindungen **2**, **4**, **5**, **9** und **10** nahezu identische Cyclovoltammogramme ergeben, wurde das Cyclovoltammogramm des homoleptischen Organomagnesium-Derivates **4** stellvertretend ausgewählt und in Abb. 27 veranschaulicht.

Tabelle 25 Formale Elektrodenpotentiale ( $E^{\circ'}$  gegen SCE), Peakdifferenzen ( $\Delta E_p$ ), Scan-Geschwindigkeiten ( $v$ ) und Peak-Strom-Verhältnisse ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) für die einstufigen Zwei-Elektronenoxidation von **2**, **4**, **5**, **9** und **10** im Vergleich zu FcNH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Verbindung	$E^{\circ'}$ / V	$\Delta E_p$ / mV	$v$ / V s-1	$i_{pc}/i_{pa}$
FcNH	+0.40	90	0.02	1.0
Li <sub>2</sub> Mg(FcN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	+0.41	70	0.2	0.9
(FcN) <sub>2</sub> Mg(THF) ( <b>4</b> )	+0.40	70	0.2	0.9
(FcN) <sub>2</sub> Zn ( <b>5</b> )	+0.43	68	0.05	0.8
(FcN) <sub>2</sub> Hg ( <b>9</b> )	+0.30	90	0.02	1
(FcN) <sub>2</sub> Pb ( <b>10</b> )	+0.40	80	0.05	1.0

Bei allen gemessenen Elektrodenpotentialen ( $E^{\circ'}$ , siehe Tabelle 25) handelt es sich um einstufige (*single-stepped*) Zwei-Elektronenübergänge, die durch die Oxidation des zweiseitigen Eisenatoms der FcN-Gruppe verursacht wurden. Wie aus den gemessenen formalen Elektrodenpotentialen festgestellt werden kann, erfolgt bei allen untersuchten

Verbindungen, mit Ausnahme von **9**, die Oxidation des zweiwertigen Eisenatoms bei ähnlichen Potentialwerten wie in der Referenzsubstanz FcNH. Alle Heterobimetallorganika zersetzen sich nach mehreren Zyklen umfassender (*exhaustive*) Oxidations/Reduktionsreaktionen. Als eines der Zersetzungprodukte wurde FcNH erkannt.

Das cyclovoltammetrisch untersuchte Redoxverhalten von **2** erwies sich bei jeder beliebigen Potentialänderungsgeschwindigkeit als einstufiger, reversibler *Zwei-Elektronentransfer*.<sup>73</sup> Dies deutet darauf hin, dass zwischen den zwei FcN-Einheiten keine elektronische Wechselwirkung erfolgt. Dasselbe wurde für **4** beobachtet. Die Elektrodenpotentiale der Verbindungen **2** und **4** sind nahezu identisch, was wiederum darauf hindeutet, dass in Lösung ausschließlich eine solvatisierte  $(\text{FcN})_2\text{Mg}$ -Spezies vorliegt.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an **5** stimmen ebenfalls mit einem reversiblen *Zwei-Elektronentransfer* überein.<sup>82</sup> Bei weiteren Untersuchungen wurde das Oxidationsverhalten von **5** bei einer Zunahme der Potentialänderungsgeschwindigkeiten ( $v$ ) untersucht. Im Verlauf der Oxidation erfolgt die Ausbildung von zwei separaten Oxidationsstufen mit den formalen Elektrodenpotentialen  $E^{\circ\prime} = +0.37$  bzw.  $+0.57$  V. Gleichzeitig zerfällt **5**<sup>2+</sup> unter Bildung von FcNH bzw. des FcNH<sup>+</sup> als Intermediat (siehe Anhang, Abb. 28).

Das cyclovoltammetrisch untersuchte Redoxverhalten von **9** erwies sich als ein reversibler *Zwei-Elektronen-Transfer* (siehe Anhang, Abb. 29). Beim Variieren der Scangeschwindigkeiten von  $0.02$  bis  $2.00$  V s<sup>-1</sup> bleiben die Peak-Strom-Verhältnisse ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) immer gleich 1. Im Gegensatz dazu nehmen die Peakdifferenzen mit zunehmender Scangeschwindigkeit (von  $90$  mV bei  $0.02$  V s<sup>-1</sup> auf  $350$  mV bei  $2.00$  V s<sup>-1</sup>) auch zu, was auf eine Reversibilität hindeutet. Diese Beobachtung deutet aber auch darauf hin, dass die  $(\text{FcN})_2\text{Hg}/[(\text{FcN})_2\text{Hg}]^{2+}$ -Oxidation zu bestimmten geometrischen (strukturellen) Spannungen führt. Es ist interessant, dass das unsubstituierte Ferrocen-Derivat  $(\text{Fc})_2\text{Hg}$  ebenfalls solchen Spannungen beim Entfernen zweier Elektrone unterliegt, die dann eine elektrochemisch reversible Oxidation verursachen.<sup>149</sup>

Es ist interessant, dass der Redoxprozess bei **10** auch am FcN-Liganden stattfindet, und nicht am Bleiatom des Moleküls (siehe Anhang, Abb. 30). Die Verbindung zerfällt ebenfalls nach mehreren Redox-Zyclen.<sup>131</sup>

Es handelt sich bei den beobachteten Redoxprozessen um reversible *Zwei-Elektronentransfers*, die immer am FcN-Liganden stattfinden. Eine solche gleichzeitige Oxidation beider FcN-Einheiten bedeutet, dass zwischen diesen FcN-Liganden keine elektronischen Wechselwirkungen vorliegen. Bei früheren Untersuchungen an  $(\text{FcN})_2\text{Pt}^{36}$  und  $(\text{FcN})_2\text{Sn}^{52c}$  wurden dagegen zwei separate Ein-Elektronenübergänge beobachtet, was auf eine mögliche elektronische Wechselwirkung der FcN-Gruppen in diesen Verbindungen hindeutet.

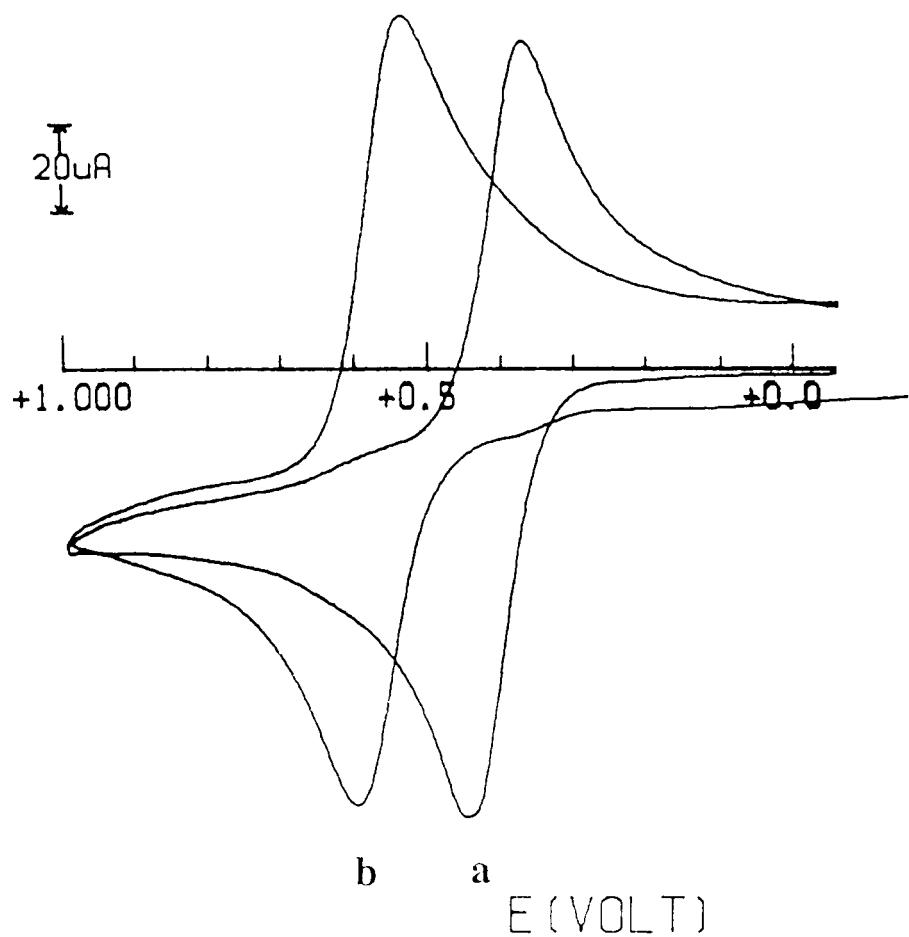


Abb. 27 Cyclovoltammogramm von  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{THF})$  (**4**) gemessen mit einer Platinenelektrode in Dichlormethanlösung von **4** ( $1.8 \cdot 10^{-3}$  mol/L) und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.2 mol/L) vor (a) und nach (b) einem Oxidations/Reduktions-Zyklus.

### 3 Zusammenfassung

Die homoleptischen Bis[2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Magnesiums (**2**, **3**, **4**), Zinks (**5**) und Bleis (**10**) sind durch Metathesereaktionen entsprechender Metallsalze des Typs MX<sub>2</sub> (M = Mg, Zn, Pb; X = Cl, Br) mit (FcN)Li (**1**) im Molverhältnis 1:2 darstellbar. Die homoleptische Verbindung Bis[2-(*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Quecksilber (**9**) dagegen ist entweder durch Reaktion des heteroleptischen (FcN)HgCl (**8**) mit **1**, oder durch Symmetrisierung von **8** mit Natriumthiosulfat zu erhalten.

Die heteroleptischen Derivate (FcN)MX (M = Mg, X = Br; M = Zn, X = Cl) des Magnesiums und Zinks (**6**) sind ausschließlich durch Komproportionierungsreaktion äquivalenter homoleptischer Verbindungen (FcN)2M mit entsprechendem Metallsalz MX<sub>2</sub> synthetisierbar. (FcN)HgCl (**8**) dagegen ist direkt aus der Metathesereaktion von **1** und HgCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 darstellbar.

Die heterotrimetallischen Metalloplumbylene (FcN)<sub>2</sub>PbM(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, **11**; Mo, **12**; W, **13**) sind durch Reaktion von **10** mit Carbonylderivaten des Typs M(CO)<sub>5</sub>L (M = Cr, W, L = THF; M = Mo, L = THF; NMe<sub>3</sub>) erhältlich.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **3**, **4**, **5**, **10**, **11**, **12** und **13** zeigen, dass die FcN-Gruppen an das jeweilige Metallatom (C, N)-gebunden sind. Dabei unterscheiden sich die M–N Atomabstände auffallend untereinander, was auf die reversible Koordination in Lösung hindeutet und die Hemilabilität des FcN-Liganden unterstreicht. Die Verbindung **2** liegt als ein Magnesat vor, wobei die FcN-Gruppen C-überbrückend gleichzeitig an das Magnesium- und Lithiumatom gebunden und zusätzlich über N→Li-Wechselwirkung chelatartig an das Lithiumatom fixiert sind. Bei Verbindung **7** sind zwei (FcN)HgCl-Einheiten über Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Aminostickstoffatomen und dem eingebauten Wassermolekül gebunden. Bei **8** entsteht durch intermolekulare N...Hg-Wechselwirkungen ein zentrosymmetrisches Dimer. Eine schwache Hg...Hg<sup>+</sup> Wechselwirkung stabilisiert zusätzlich das Molekül. In **9** ist das Quecksilberatom linear von zwei C-gebundenen FcN-Gruppen umgeben. Zwischen dem Quecksilberatom und Aminostickstoffatomen der –CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Henkel liegen schwache Wechselwirkungen vor.

Alle Heterobimetallorganika des Typs (FcN)<sub>2</sub>M (M = Mg, Zn, Hg, Pb) existieren im festen Zustand sehr wahrscheinlich nur in Form eines Diastereomeren. Dies wurde im Falle des

als Feststoff mäßig luftstabilen Plumbylens  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) mit Hilfe der Festkörper- $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen, da im festen **10** nur ein Diastereomer vorliegt. So kristallisieren  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  [solv =  $\text{Et}_2\text{O}$  (**3**), THF (**4**)],  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) und  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) als *rac*-Diastereomere, das  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) als *meso*-Diastereomer. In Lösung stellt sich jedoch ein Gemisch aus *rac*- und *meso*-Diastereomeren ein.

Das *rac*- $(\text{FcN})_2\text{M}/$ *meso*- $(\text{FcN})_2\text{M}$  Verhältnis ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Pb}$ ) erwies sich als temperatur-, Lösungsmittel- und konzentrationsabhängig, was mit einem intermolekularen Austausch zwischen Diastereomeren übereinstimmt.

Der Anteil am Hauptdiastereomeren (d. h. *rac*- $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{solv})$  und *rac*- $(\text{FcN})_2\text{Zn}$ , bzw. *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ ) steigt bei niedrigeren Temperaturen an. Proben gleicher Konzentration, die in unterschiedlichen Lösungsmittel gemessen wurden, zeigen ähnliche Temperaturabhängigkeiten. Bei denen, die im gleichen Lösungsmittel gemessen wurden, ist die verdünnte Probe weniger temperaturabhängig als die gesättigte.

Der Ablauf dieses intermolekularen Diastereomeraustausches für Magnesium- und Zinkderivate ist am wahrscheinlichsten auf elektronendefiziente *Drei-Zentren-Zwei-Elektronen*-Wechselwirkungen zurückzuführen. Das schließt eine simultane intermolekulare Umlagerung der zwei  $\sigma$ -gebundenen FcN-Gruppen über ein Intermediat mit C-überbrückenden FcN-Liganden ein. Die Ähnlichkeit dieser Austauschmechanismen für **3**, **4** und **5** ist aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens dieser beiden Metalle nicht unerwartet.

Im Falle von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) lässt sich der beobachtete intermolekulare Austauschprozess durch zwei möglichen Mechanismen erklären, die beide zuerst eine Wechselwirkung zweier  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ -Einheiten beinhalten. Dieser Wechselwirkung folgt eine simultane intramolekulare Wanderung zweier  $\sigma$ -gebundenen FcN-Gruppen (dyotropische Umstellung) im ersten Mechanismus. Der zweite Mechanismus beinhaltet eine, durch die Wanderung nur einer FcN-Gruppe verursachte, zwitterionische Form, der die Verschiebung des zweiten FcN-Liganden an das anfängliche Bleiatom folgt.

Das *rac*- $(\text{FcN})_2\text{Hg}/$ *meso*- $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  Diastereomerenverhältnis von 1:1 bleibt bei Änderung der Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration unverändert, was auf gleiche thermodynamische Stabilität der beiden Diastereomeren hindeutet. Ein Austausch zwischen Diastereomeren konnte nicht bewiesen werden, ist aber immerhin nicht auszuschließen.

Ein intramolekularer dynamischer Prozess der reversiblen Koordination des Stickstoffatoms der Dimethylaminogruppen des FcN-Liganden wurde sowohl bei heteroleptischem  $(\text{FcN})\text{ZnCl}$  (**6**), als auch bei homoleptischen Derivaten  $(\text{FcN})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Pb}$ ) in den Lösungen beobachtet. Dieser Befund unterstreicht die Hemilabilität des FcN-Liganden.

Die intermolekularen  $\text{Hg}\dots\text{N}$ -Wechselwirkungen in **7**, sowie die intramolekularen  $\text{Hg}\dots\text{N}$ -Wechselwirkungen in **8** und **9** bleiben in Lösung jedoch nicht erhalten: die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Heterobimetallika zeigen im breiten Temperaturenbereich ( $-80$  bis  $90^\circ\text{C}$ ) magnetische Äquivalenz der beiden Dimethylaminogruppen, was auf eine ungehinderte Stickstoffinversion hindeutet.

Bei dem Plumbylen  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) wurde eine hohe chemische Reaktivität vermutet. Die Lewis-azide Eigenschaften von **10** könnten an Hand der Zersetzungreaktion in Anwesenheit von Triethylboran ausgeschlossen werden. Dieser Befund lässt aber auch auf die wichtige Rolle der  $\text{Pb}\leftarrow\text{N}$  Wechselwirkung bei der Stabilisierung des heterobimetalischen Plumbylens schliessen. **10** kann als ein Organylierungsmittel wirken, wie z. B. bei der Metathesereaktion von  $\text{HgCl}_2$  unter Bildung von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  und  $\text{PbCl}_2$ . Die Lewis-basischen Eigenschaften dieses Plumbylens sind sehr ausgeprägt. So entstehen bei Reaktionen von **10** mit Carbonylderivaten der Gruppe 6. die heterotrimetallischen Metalloplumbylene **11-13**.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Metalloplumbylene **11-13** zeigten, dass diese als *meso*-Diastereomere kristallisieren, obwohl die Ausgangsverbindung **10** in Lösung als ein Diastereomerengemisch vorliegt. An Hand der  $\text{Pb}-\text{M}$  Atomabstände, die kürzer sind als die für eine  $\text{Pb}-\text{M}$ -Einfachbindung üblichen Atomabstände, wird ein Mehrfachbindungsanteil vermutet. Aus den Befunden der Röntgenkristallstrukturanalysen, IR-Spektroskopie und der nicht stattfindenen Reaktion mit Triphenylphosphan ist auf einen  $\pi$ -Akzeptor-Anteil der  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ -Einheit als Ligand zu schließen, der gleich oder geringfügig kleiner als der des CO-Liganden ist.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an den homoleptischen Derivaten  $(\text{FcN})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) zeigten, dass es sich um reversible *Zwei*-Elektronenübergänge handelt, die durch die Oxidation am Eisenatom des FcN-Liganden verursacht werden.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in ausgeheizten Glasapparaturen (Schlenkrohr- und Vakuum-Line-Techniken) in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Tieftemperaturreaktionen wurden im Aceton/Trockeneis-Bad durchgeführt.

Die für die präparative Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden mit KOH(s) vorgetrocknet, durch mehrtägiges Kochen unter Rückfluß in Umlaufapparaturen unter Verwendung der in Tabelle 26 aufgeführten Trocknungsmittel absolutiert, mit Argon gesättigt und jeweils vor ihrer Verwendung frisch destilliert. Den Lösungsmitteln Diethylether, THF und Toluol wurde neben Natrium zusätzlich Benzophenon als H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Indikator zugesetzt.

Tabelle 26 Verwendete Trocknungs- und Lösungsmittel

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Diethylether	Na
Dichlormetan	CaH <sub>2</sub>
n-Pantan	n-BuLi
Tetrahydrofuran	Na
Toluol	Na

### 4.2 Methoden der Routineanalysen

#### 4.2.1 Elementaranalytik

Die Elementzusammensetzung der Verbindungen wurden mit einem C-H-N-Analysenautomat des Typs CHNS 932 der Firma Leco mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion durchgeführt. Die Bestimmung des Chlorids bzw. Bromids erfolgte durch argentometrische Titration.

#### 4.2.2 Kernresonanzspektroskopie

Die Proben zur Aufnahme der Kernresonanzspektren in Lösung wurden in hochreinen, deuterierten Lösungsmitteln der Firma Chemotrade gelöst, die zuvor auf die erwähnte (Kap. 4.1) Art und Weise getrocknet und mit Argon gesättigt wurden. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian GEMINI XL-300 und Varian Unity 500 (für temperaturabhängige Messungen). Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät Varian Inova 400.

Die Meßfrequenzen betrugen 300.075 (1H) bzw. 75.462 (13C) MHz.

Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm relativ zur eingestrahlten Frequenz, wobei bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren das  $^1\text{H}$ -Restsignal der undeuterierten Verbindung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels als interner Standard benutzt wurde (Tabelle 27). Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind protonenbreitbandentkoppelt.

Tabelle 27 Protonenrestsignale bzw. Lösungsmittelsignale verwendeter Solventien

	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
$\text{CDCl}_3$	7.24	77.0
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.32	53.5
$\text{C}_6\text{D}_6$	7.15	128.0
Toluен- $d_8$	7.11	137.8
THF- $d_8$	1.73/3.58	25.5/67.7

Für die Angabe der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, br = breit. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist außerdem die Anzahl der Protonen pro Signal angegeben. Die Werte der Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben und sind als Beträge zu verstehen. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

#### 4.2.3 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden als Lösungsspektren der jeweiligen Verbindung in THF zwischen KBr-Fenstern unter Schutzgas an einem Perkin-Elmer 1720X FT-IR-Spektrometer

aufgenommen. Zur Angabe der Signalintensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

#### 4.2.4 Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Sektorfeldgerät des Typs AMD 402 der Firma AMD Intectra GmbH (EI: Elektronenstoßionisation (70 eV), Einlaß: Ofenschiffchen).

#### 4.2.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **8**, **9**, **11**, **12** und **13** wurden an einem Bruker AXS Smart CCD System Diffraktometer mit einem LT-2 Adapter für Tieftemperaturen aufgenommen. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **5**, **7** und **10** wurden an einem Stoe IPDS-Diffraktometer ausgeführt.

Vollständige Einzelheiten der jeweiligen Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe entsprechenden CCDC-Nummern deponiert (siehe Tabelle 28). Exemplare können kostenlos angefordert werden vom Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +1223/336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Daten zur Kristallstruktur  
Verwendete Rechenprogramme: SHELXS-97,<sup>150</sup> SHELXL-97,<sup>151</sup> Platon-92-Pluton-92.<sup>152</sup>

Tabelle 28 CCDC-Nummenr synthetisierter Metallorganika

Verbindung	CCDC-Nummer	Verbindung	CCDC-Nummer
<b>2-4</b>	113801-113803 <sup>73</sup>	<b>9</b>	146613 <sup>110</sup>
<b>5</b>	144066 <sup>82</sup>	<b>10</b>	131
<b>7-8</b>	114067-114068 <sup>110</sup>	<b>11-13</b>	146610-146612 <sup>143</sup>

#### 4.2.6 Quantentheoretische Berechnungen

Die Optimierungen der Geometrie wurden mit dem Programm SPARTAN 5.0 unter Anwendung der PM3 Hamiltonian und PM3(tm) Parameter für Eisenatome ausgeführt.<sup>153</sup> Die Stationärpunkte wurden durch ihre Hessian-Matrix charakterisiert. Hintereinander folgende ab initio Energie-Berechnungen erfolgten mit dem Programm GAUSSIAN 98 unter Anwendung der Becke3LYP-Dichtefunktionalmethode mit Dunning/Huzinaga double-zeta Valenzbasissatz für C-, N-, und H-Atome entlang den Stuttgart/Dresden effektiven Kernpotentialen (effective core potentials) und den im Programm implantierten Basissätzen für Pb- und Fe-Atome.<sup>154</sup>

#### 4.2.7 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten gemäß Literaturangabe<sup>155</sup> an einem BAS 100A Gerät in einer Dreielektrodenzelle. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode, die über eine Luggin-Kapillare mit einer Platinelektrode als Arbeitselektrode verbunden war. Die Arbeitselektrode war von einer Platinspirale umgeben, die als Gegenelektrode diente. Als Leitelektrolyt fungierte  $[\text{NBu}_4][\text{PtI}_6]$ .

### 4.3 Darstellung der metallorganischen Verbindungen

#### 4.3.1 Darstellung bzw. Herkunft der Ausgangsstoffe

Zur Synthese anorganischer und metallorganischer Ausgangsstoffe wurden handelsübliche Basischemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt. Tabelle 29 gibt über die Herkunft der käuflichen Verbindungen Auskunft.

Tabelle 29 Herkunft der handelsüblichen Verbindungen

Verbindung	Herkunft
<i>n</i> -BuLi	Fluka AG
FcNH	Lancaster Synthesis GmbH
FcH	Lancaster Synthesis GmbH
MgCl <sub>2</sub>	Fluka AG
MgBr <sub>2</sub>	Fluka AG
ZnCl <sub>2</sub>	Fluka AG
HgCl <sub>2</sub>	Fluka AG
PbCl <sub>2</sub>	Fluka AG
M(CO) <sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W)	Strem Chemicals GmbH
Me <sub>3</sub> NO·2H <sub>2</sub> O	Fluka AG

Kommerziell nicht erhältliche metallorganische Verbindungen sind, versehen mit den Literaturzitaten bzw. den angewandten Arbeitsvorschriften, nachfolgend aufgelistet und wurden diesen Vorschriften entsprechend synthetisiert:

#### [2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (FcN)Li (**1**)

**1** wurde durch Reaktion von FcNH mit *n*-BuLi in Diethylether/*n*-Pantan erhalten.<sup>28</sup>

#### Ferrocenyllithium (Fc)Li

(Fc)Li wurde durch Reaktion von Ferrocen mit *n*-BuLi in THF dargestellt.<sup>156</sup>

Pentacarbonyl(Tetrahydrofuran)-Chrom, -Molybdän und -Wolfram M(CO)<sub>5</sub>(THF) (M = Cr, Mo, W)

M(CO)<sub>5</sub>(THF) (M = Cr, Mo, W) wurden *in situ* für weiteren Sythese eingesetzt.

Die Darstellung erfolgte durch fünfstündige UV-Bestrahlung einer THF Lösung des entsprechenden M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) mittels Quecksilber-Hochdrucklampe.<sup>157</sup>

#### Pentacarbonyl(trimethylamin)-Molybdän Mo(CO)<sub>5</sub>(NMe<sub>3</sub>)

Mo(CO)<sub>5</sub>(NMe<sub>3</sub>) wurde durch Reaktion von Mo(CO)<sub>6</sub> und Me<sub>3</sub>NO·2H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>CN dargestellt.<sup>158</sup>

### 4.3.2 Darstellung der heterometallischen [2-(*N*, *N*-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-Verbindungen des Magnesiums, Zinks, Quecksilbers und Bleis **2-13**

#### 4.3.2.1 Darstellung von $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$ (**2**)

Eine Suspension von  $\text{MgBr}_2$  (1.84 g, 10.0 mmol) in Diethylether (150 mL) wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Röhren mit  $(\text{FcN})\text{Li}$  (**1**) (5.0 g, 20.1 mmol) versetzt. Nach 1 Stunde Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die klare, orangefarbene Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Die klare Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingeengt und bei  $7^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dabei scheiden sich orangefarbene, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von **2** ab. Ausbeute: 6.64 g, 80%.

EA berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{O}_2$ : C, 49.17; H, 6.31; N, 3.37; Br, 19.24. Gefunden: C, 49.21; H, 6.35; N, 3.32; Br, 19.31.

$^1\text{H}$ -NMR-Daten: Tabelle 3, Seite 12.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (THF-*d*<sub>8</sub>, 30 °C, die Parameter für *meso*-**2** in []):  $\delta$  47.2 [46.7] (NMe<sub>2</sub>), 63.0 [63.8] (CH<sub>2</sub>N), 66.5 [66.2] (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 67.9 [68.1] (Cp), 70.5 [70.7] (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 76.5 [77.2] (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N), 96.5 [97.0] (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Mg).

#### 4.3.2.2 Darstellung von $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$ (**3**)

Die oben dargestellten Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**) werden mit heißem *n*-Pantan (10 mL) extrahiert. Aus der so erhaltenen *n*-Pantanlösung kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  Verbindung **3** in Form orangener, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle. Ausbeute: 5.31 g, 80 %.

EA berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{MgN}_2\text{O}$ : C, 61.84; H, 7.26; N, 4.81. Gefunden: C, 61.92; H, 7.32; N, 4.75.

$^1\text{H}$ -NMR-Daten: Tabelle 3, Seite 18.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: Tabelle 4, Seite 19.

#### 4.3.2.3 Darstellung von $(FcN)_2Mg(THF)$ (**4**)

Zu einer auf  $-78^{\circ}C$  gekühlten Suspension von  $MgBr_2$  (1.07 g, 5.8 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (150 mL) und THF (50 mL) wird **1** (2.90 g, 11.6 mmol) unter Rühren zugegeben. Die entstandene orangefarbene Reaktionsmischung wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur weitere 24 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit n-Pentan extrahiert und die erhaltene n-Pentan-Lösung eingeengt. **4** scheidet sich bei  $-30^{\circ}C$  als tiefrote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle ab. Ausbeute: 2.93 g, 85%.

EA berechnet für  $C_{30}H_{40}Fe_2MgN_2O$ : C, 62.05; H, 6.94; N, 4.83. Gefunden: C, 61.98; H, 6.89; N, 4.90.

$^1H$ -NMR-Daten: Tabelle 3, Seite 18.

$^{13}C$ -NMR-Daten ( $C_6D_6$ ,  $30^{\circ}C$ , die Parameter für *meso*-**4** in []):  $\delta$  46.9 [46.4] ( $NMe_2$ ), 62.9 [63.4] ( $CH_2N$ ), 66.5 [67.9] ( $C_5H_3$ ), 68.3 [68.1] ( $Cp$ ), 68.8 [69.8] ( $C_5H_3$ ), 71.3 [71.0] ( $C_5H_3$ ), 76.1 [76.8] ( $C_5H_3-NCH_2$ ), 95.5 [94.9] ( $C_5H_3-Mg$ ).

#### 4.3.2.4 Darstellung von $(FcN)_2Zn$ (**5**)

$ZnCl_2$  (1.62 g, 11.9 mmol) wird in Diethylether (50 mL) gelöst und auf  $-78^{\circ}C$  gekühlt. Eine ebenfalls vorgekühlte Suspension von **1** (5.92 g, 23.8 mmol) in Diethylether (50 mL) wird unter Rühren zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang gerührt, danach auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Der Diethylether wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (30 mL) extrahiert. Nach dem Filtrieren wird die orangefarbene Lösung bei  $-30^{\circ}C$  aufbewahrt, wobei orangefarbene Kristalle von **5** abgeschieden werden. Ausbeute: 0.52 g, 80%. Schmelzpunkt  $113^{\circ}C$ .

EA berechnet für  $C_{26}H_{32}Fe_2N_2Zn$ : C, 56.81; H, 5.87; N, 5.10. Gefunden: C, 56.35; H, 5.78; N, 5.06.

$^1H$ -NMR-Daten: Tabelle 8, Seite 30.

$^{13}C$ -NMR-Daten: Tabelle 9, Seite 32.

#### 4.3.2.5 Darstellung von (FcN)ZnCl (**6**)

ZnCl<sub>2</sub> (0.76 g, 5.6 mmol) wird in Diethylether (50 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine ebenfalls vorgekühlte Lösung von **5** (3.11 g, 5.6 mmol) in Diethylether (50 mL) wird unter Röhren hinzugefügt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit n-Pentan extrahiert. Aus dem n-Pantanextrakt wird das gelbe, mikrokristalline Pulver von **6** erhalten. Ausbeute: 1.53 g, 80%. Schmelzpunkt 160°C.

EA berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ClFeZn: C, 45.53; H, 4.70; N, 4.08; Cl, 10.34. Gefunden: C, 44.02; H, 4.76; Cl, 10.62; N, 3.72.

MS: m/z (%) = 341 (M+, 49).

<sup>1</sup>H-NMR-Daten: Tabelle 8, Seite 30.

#### 4.3.2.6 Darstellung von [(FcN)HgCl]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**7**)

Eine Suspension von HgCl<sub>2</sub> (1.70 g, 6.3 mmol) in Diethylether (100 mL) wird bei -78°C portionsweise mit **1** (1.57 g, 6.3 mmol) unter Röhren versetzt. Nach 2 Tagen Röhren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (50 mL) versetzt und weitere 3 Stunden lang gerührt. Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether (10 mL) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden 2 Tage mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert, die Etherlösung im Ölpumpenvakuum auf ein Volumen von 10 mL eingeengt und auf 7°C gekühlt. Dabei scheiden sich orangefarbene Kristalle von **7** ab. Ausbeute: 2.65 g, 86%.

EA berechnet auf C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>: C, 32.10; H, 3.52; N, 2.88; Cl, 7.29. Gefunden: C, 32.9; H, 3.48; N, 2.90, Cl, 7.31.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten: Tabelle 14, Seite 47.

#### 4.3.2.7 Darstellung von (FcN)HgCl (**8**)

Eine Suspension von HgCl<sub>2</sub> (1.70 g, 6.3 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether (75 mL) und n-Pantan (75 mL) wird bei -78°C portionsweise mit **1** (1.57 g,

6.3 mmol) unter Rühren versetzt. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit n-Pentan (20 mL) extrahiert. Beim Kühlen der n-Pantan-Lösung auf 7°C scheiden sich orangegelbe Kristalle von **8** ab. Ausbeute: 2.68 g, 89%.

EA berechnet auf C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NClFeHg: C, 32.35; H, 3.35; N, 2.91; Cl, 7.42. Gefunden: C, 32.12, H, 3.29, N, 2.95, Cl, 7.39.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten: Tabelle 14, Seite 47.

<sup>13</sup>C-NMR-Daten: Tabelle 15, Seite 48.

#### 4.3.2.8 Darstellung von (FcN)<sub>2</sub>Hg (**9**)

a) Eine Lösung von **8** (3.1 g, 6.3 mmol) in Diethylether (200 mL) wird bei -78°C portionsweise mit **1** (1.57 g, 6.3 mmol) unter Rühren versetzt. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit n-Pantan (20 mL) extrahiert. Beim Kühlen der n-Pantan-Lösung auf 7°C scheiden sich orangefarbene Kristalle von **9** ab. Ausbeute: 3.91 g, 91%.

b) Eine Lösung von **8** (3.1 g, 6.3 mmol) in Methanol (100 mL) wird bei 25°C mit einem Überschuss an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.19 g, 7.6 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss gekocht, anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pantan (10 mL) extrahiert. Beim Abkühlen der *n*-Pantan-Lösung auf -30°C scheiden sich orangefarbene Kristalle von **9** ab. Ausbeute: 3.23 g, 75%.

EA berechnet auf C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Hg: C, 45.61; H, 4.71; N, 4.09. Gefunden: C, 45.83; H, 4.64; N, 4.10.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten: Tabelle 16, Seite 49.

<sup>13</sup>C-NMR-Daten: Tabelle 17, Seite 49.

#### 4.3.2.9 Darstellung von (FcN)<sub>2</sub>Pb (**10**)

Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von PbCl<sub>2</sub> (2.79 g, 10.0 mmol) in Diethylether (100 mL) wird eine ebenfalls gekühlte Suspension von **1** (5.48 g, 22.0 mmol) in Diethylether (250 mL) unter Rühren hinzugefügt. Die orangerote Reaktionsmischung wird

1 Stunde lang gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Entstandenes LiCl wird abfiltriert und das klare Filtrat bis zur Trockne im Ölpumpenvakuum eingeengt. Der tiefrote Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Kristallzüchtung wird zu einer geringen Menge **10** gerade soviel Diethylether bei Raumtemperatur zugegeben, bis sich alles auflöst. Man erhält geeignete Kristalle bei 7°C. Ausbeute: 5.53 g, 80%.

EA berechnet auf C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Pb: C, 45.18; H, 4.63; N, 4.05. Gefunden: C, 45.21; H, 4.76; N, 3.90.

MS: m/z (%) = 692 (M<sup>+</sup>, 80), 484 ((FcN)<sub>2</sub>, 70), 450 (FcNPb<sup>7+</sup>, 100), 242.8 (FcN<sup>7+</sup>, 85).

Reaktion von **10** mit CD<sub>3</sub>OD. **10** (0.30 g, 0.4 mmol) wird in CD<sub>3</sub>OD (5 mL) gelöst. Dabei fällt ein weißer Niederschlag von (CD<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Pb aus, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat wird eine Probe entnommen, deren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gemessen wurden. Das Produkt wird als (1-Deutero)(2-*N*, *N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (FcND) identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR-Daten (CD<sub>3</sub>OD, 23 °C): 2.20 (6H, NMe<sub>2</sub>), 3.38 (2H, CH<sub>2</sub>N), 4.17 (5H, Cp), 4.18 (2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.25 (1H, Cp)

Reaktion von **10** mit BEt<sub>3</sub>. Triethylboran (0.21 mL, 1.4 mmol) wird zu einer Lösung von **10** (0.50 g, 0.7 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (3 mL) bei Raumtemperatur unter Röhren zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die orangefarbene Lösung verblasst langsam. Nach 2 Stunden ist der Zerfall vollständig, unter Bildung eines Bleispiegels und von FcNH.

Reaktion von PbCl<sub>2</sub> mit (Fc)Li. Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von PbCl<sub>2</sub> (1.45 g, 5.2 mmol) in Diethylether (50 mL) wird eine ebenfalls gekühlte Suspension von (Fc)Li (2.00 g, 10.4 mmol) in Diethylether (50 mL) unter Röhren zugefügt. Nach zweistündigem Röhren auf -78°C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Der gebildete graue Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, um LiCl zu entfernen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet (0.85 g, 96%, bezogen auf Pb). Der graue Feststoff wurde durch qualitative Nachweisreaktionen als elementares Blei identifiziert. Das orangefarbene Filtrat dieser Umsetzung enthält Ferrocen (FcH). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23°C): 4.16 (10 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

#### 4.3.2.10 Darstellung von $(FcN)_2PbM(CO)_5$ [M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)]

Da alle drei Metalloplumbylene **11-13** auf gleiche Weise dargestellt werden, wird im folgenden Text eine allgemeine Vorschrift zur Synthese dieser Heterotrimetallorganika aufgeführt. Anschließend wird ein alternativer Syntheseweg für  $(FcN)_2PbMo(CO)_5$  (**12**) beschrieben.

a) Eine Lösung von  $M(CO)_6$  [4.1 mmol, M = Cr (**11**), Mo (**12**), W (**13**)] in THF (400 mL) wird mit UV-Licht 5 Stunden lang bestrahlt. Anschließend wird diese auf 30 mL im Ölpumpenvakuum eingeengt und eine Suspension von **10** (2.86 g, 4.1 mmol) in THF (15 mL) unter Rühren zugefügt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit *n*-Pantan (20 mL) extrahiert. Die so erhaltene *n*-Pantan-Lösung wird eingeengt und auf –30°C gekühlt, wobei die jeweilige Verbindung **11-13** ausfällt. Zur Kristallzüchtung wird zu einer geringen Menge der jeweiligen Derivate (**11-13**) gerade soviel Diethylether bei Raumtemperatur gegeben, dass sich alles auflöst. Man erhält geeignete Kristalle bei 7°C.

**11:** Ausbeute: 3.38 g, 93%. Schmelzpunkt 153 °C.

**EA** berechnet für  $C_{31}H_{32}PbCrFe_2N_2O_5$ : C, 42.14; H, 3.65; N, 3.17. Gefunden: C, 41.7; H, 3.75; N, 3.12; H, 3.13.

**IR-Daten** ( $\nu_{CO}$ , THF,  $cm^{-1}$ ): 2044(w), 1967(w), 1924(s).

**$^{13}C$ -NMR-Daten** (THF-*d*<sub>8</sub>, 30 °C) δ 46.8 (NMe<sub>2</sub>), 63.5 (CH<sub>2</sub>N), 68.8 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 69.4 (Cp), 97.8 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N), 133.0 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Pb), 220.9 (CO<sub>cis</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>C,Pb</sub> = 122 Hz), 224.4 (CO<sub>trans</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>C,Pb</sub> = 95 Hz).

**12:** Ausbeute: 3.72 g, 98%. Schmelzpunkt 154 °C.

**EA** berechnet für  $C_{31}H_{32}PbMoFe_2N_2O_5$ : C, 40.13; H, 3.45; N, 3.02. Gefunden: C, 39.88; H, 3.69; N, 2.96.

**IR-Daten** ( $\nu_{CO}$ , THF,  $cm^{-1}$ ): 2060(w), 1986(w), 1936(s), 1916(m).

**$^{13}C$ -NMR-Daten** (THF-*d*<sub>8</sub>, 30 °C) δ 46.9 (NMe<sub>2</sub>), 63.1 (CH<sub>2</sub>N), 69.0 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 69.4 (Cp), 70.5 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 76.9 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 96.0 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N), 190.0 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Pb), 209.7 (CO<sub>cis</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>C,Pb</sub> = 82 Hz), 212.6 (CO<sub>trans</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>C,Pb</sub> = 153 Hz).

**13:** Ausbeute: 3.87 g, 93%. Schmelzpunkt 153 °C.

**EA** berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>PbCrFe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 36.67; H, 3.18; N, 2.76. Gefunden: C, 36.33; H, 3.21; N, 2.74.

**IR-Daten** ( $\nu_{\text{CO}}$ , THF, cm<sup>-1</sup>): 2060(w), 1969(w), 1928(s), 1891(m).

**<sup>13</sup>C-NMR-Daten** (THF-*d*<sub>8</sub>, 30 °C) δ 47.4 (NMe<sub>2</sub>), 62.8 (CH<sub>2</sub>N), 69.0 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 69.6 (Cp), 70.7 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 76.8 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 95.6 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J<sub>C,Pb</sub> = 32 Hz), 192.2 (C5H3-Pb), 200.7 (CO<sub>trans</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C,Pb</sub> = 127 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C,W</sub> = 167 Hz), 201.3 (CO<sub>cis</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C,Pb</sub> = 65 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C,W</sub> = 125 Hz).

**<sup>1</sup>H-NMR-Daten** für **11-13**: Tabelle 24, Seite 77.

(b) Eine Suspension von **10** (0.69 g, 1.0 mmol) in Toluol (20 mL) wird zu einer Lösung von [Mo(CO)<sub>5</sub>(NMe<sub>3</sub>)] (0.3 g, 1.0 mmol) in Toluol (20 mL) bei Raumtemperatur unter Röhren hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird analog a) aufgearbeitet. Ausbeute: 0.90 g, 97%.

## 5 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> T. J. Kelly, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- <sup>2</sup> S. A Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- <sup>3</sup> G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 377.
- <sup>4</sup> E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, *7*, 377.
- <sup>5</sup> G. B. Kaufmann, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 185.
- <sup>6</sup> G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.
- <sup>7</sup> a) W. E. Watts in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford **1984**, Vol. 8, 1013; b) M. Tsutsui, M. N. Levy, A. Nakamura, M. Ichikawa, K. Mori, *Introduction to Metal π-Complex Chemistry*, Plenum Press, New York – London, **1970**.
- <sup>8</sup> B. W. Rockett, G. Marr, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *45*, 389; **1973**, *58*, 323; **1974**, *79*, 223; **1976**, *106*, 259; **1976**, *123*, 205; **1978**, *148*, 273; **1979**, *167*, 53; **1980**, *189*, 163; **1981**, *211*, 215.
- <sup>9</sup> W. R. Cullen, J. D. Woolins, *Coord. Chem. Rev.*, **1981**, *39*, 1.
- <sup>10</sup> G. Marr, B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *227*, 373; **1982**, *237*, 161; **1983**, *257*, 209; **1984**, *278*, 255; **1986**, *298*, 133; **1987**, *318*, 231.
- <sup>11</sup> I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *83*, 137 und dort zitierte Literatur.
- <sup>12</sup> M. L. H. Green, J. Qin, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *51*, 1 und dort zitierte Literatur.
- <sup>13</sup> A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Material Science.*, VCH, Weinheim, **1995**.
- <sup>14</sup> L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3711.
- <sup>15</sup> J. J. Almena Perea, T. Ireland, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5961.
- <sup>16</sup> T. Ireland, G. Großheimann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *21*, 3212.
- <sup>17</sup> a) K. Schlögl, M. Fried, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 558; b) K. Schlögl, M. Fried, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 576.
- <sup>18</sup> a) H. Falk, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1065; b) K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219.

- <sup>19</sup> a) T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Tojo, Y. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 495; b) W. Zhang, T. Hirao, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4545; c) J. J. Almena Perea, A. Börner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8073.
- <sup>20</sup> A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1581.
- <sup>21</sup> C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2377.
- <sup>22</sup> A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062.
- <sup>23</sup> J. McGarrity, F. Spindler, R. Fuchs, M. Eyer (LONZA AG); EP-A 624 587 A2, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, P81369q].
- <sup>24</sup> F. Spindler, B. Pugin, H.-P. Jalett, H.-P. Buser, U. Pittelkow, H.-U. Blaser, *Chem. Ind.* **1996**, 63.
- <sup>25</sup> J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1955**, 22, 355.
- <sup>26</sup> D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *Chem. and Ind. (London)* **1964**, 1831.
- <sup>27</sup> D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1241.
- <sup>28</sup> M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Maede, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, 1.
- <sup>29</sup> Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Organo- $\pi$ -Metall-Verbindungen als Hilfsmittel in der organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1986**.
- <sup>30</sup> Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 14, Eisen-organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1974**.
- <sup>31</sup> I. Omae, Organometallic Intramolecular-coordination Compounds, *J. Organometallic Chemistry Library* 18, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- <sup>32</sup> D. W. Slocum, B. P. Koonsvitsky, C. R. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 125.
- <sup>33</sup> F. T. Edelmann, K. Jacob, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 393 und dort zitierte Literatur.
- <sup>34</sup> K. Jacob, J. Scholz, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 109.
- <sup>35</sup> W. Palitzsch, C. Pietzsch, K. Jacob, F. T. Edelmann, T. Gelbrich, V. Lorenz, M. Puttnat, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 554, 139.
- <sup>36</sup> K. Jacob, F. Voigt, K. Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 421.
- <sup>37</sup> P. Ramani R. Ranatunge-Bandarage, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1994**, 13, 500.
- <sup>38</sup> P. B. Hitchcock, D. L. Hughes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. S. de Souza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1161.

- <sup>39</sup> K.-H. Thiele, C. Krüger, R. Boese, G. Schmid, T. Bartik, G. Pályi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 55.
- <sup>40</sup> H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C6.
- <sup>41</sup> K. Jacob, M. Schäfer, A. Steiner, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, C18.
- <sup>42</sup> A. Nesmeyanov, Yu. T. Struchkov, N. N. Sedova, V. G. Andrianov, Yu. V. Volgin, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 217.
- <sup>43</sup> A. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakheeva, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 115.
- <sup>44</sup> L. G. Kuz'mina, Yu. T. Struchkov, D. A. Lemenovskii, I. F. Urasovskii, I. E. Nifanov, L. G. Perevalova, *Koord. Khim.* **1983**, 9, 1212.
- <sup>45</sup> L. G. Kuz'mina, Yu. T. Struchkov, L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, *J. Strukt. Chem. (USSR)* **1985**, 26, 428.
- <sup>46</sup> K. Jacob, J. Scholz, C. Pietzsch, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 71.
- <sup>47</sup> G. Marr, R. E. Moore, B. W. Rockett, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 24.
- <sup>48</sup> F. Voigt, K. Jacob, N. Seidel, A. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.*, **2000**, 342, 666.
- <sup>49</sup> D. R. Morris, B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, C21.
- <sup>50</sup> J. Azizian, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 397.
- <sup>51</sup> a) C. Krüger, *Dissertation*, TH „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Fakultät für Naturwissenschaft **1988**; b) C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, 569, 97.
- <sup>52</sup> a) A. Hoppe, H. Weichmann, K. Jurkschat, C. Schneider-Koglin, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 63; b) E. Hecht, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 759; c) 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.
- <sup>53</sup> H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 299.
- <sup>54</sup> H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1252.
- <sup>55</sup> R. Taube, H. Drevs, D. Steinborn, *Z. Chem.* **1978**, 12, 425.

- <sup>56</sup> E. Köhler, R. Opitz, A. Russek, K. Jacob, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 421, 129.
- <sup>57</sup> K.-H. Thiele, B. Adler, H. Grahlert, A. Lachowicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 279.
- <sup>58</sup> C. Santini-Scampucci, J. G. Riess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C13.
- <sup>59</sup> H. Grahlert, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 383, 144.
- <sup>60</sup> F. Voigt, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1999**.
- <sup>61</sup> V. C. R. Grignard, *Hebd. Séances Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322.
- <sup>62</sup> K. Nützel in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Kapitel: Organo-magnesium-Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1986**.
- <sup>63</sup> W. E. Lindsell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 1, 156.
- <sup>64</sup> P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 147.
- <sup>65</sup> W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353.
- <sup>66</sup> H. Viebrock, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- <sup>67</sup> D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3381.
- <sup>68</sup> A. L. Spek, G. Schat, H. C. Holtkamp, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 331.
- <sup>69</sup> P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 315.
- <sup>70</sup> S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGahey, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 273.
- <sup>71</sup> L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1337.
- <sup>72</sup> P. R. Markies, R. M. Altink, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 289.
- <sup>73</sup> N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, P. Zanello, M. Fontani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1, 141.
- <sup>74</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, New York **1997**, Section 12-14.
- <sup>75</sup> D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3726.

- <sup>76</sup> N. H. Butrus, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. O. Sullivan, K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 381.
- <sup>77</sup> P. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, 32, 119.
- <sup>78</sup> M. Vallino, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20, 1.
- <sup>79</sup> J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 5.
- <sup>80</sup> R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L.-H. Shen, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1986**, 5, 482.
- <sup>81</sup> G. Fraenkel, S. H. You, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6658.
- <sup>82</sup> N. Seidel, K. Jacob, P. Zanello, M. Fontani, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620(1-2), 243.
- <sup>83</sup> G. Parkin, Zink: Organometallic Chemistry in Inorganic Chemistry Encyclopedia.
- <sup>84</sup> M. E. O'Neill, K. Wade in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 1, 1.
- <sup>85</sup> F. J. Weigert, M. Winokur, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1566.
- <sup>86</sup> a) K. L. Henold, J. Soulati, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3171; b) J. Soulati, K. L. Henold, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5694.
- <sup>87</sup> H. Nehl, W. R. Scheidt, *J. Organomet. Chem.*, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 1.
- <sup>88</sup> S. Brooker, N. Bertel, D. Stahlke, M. Noltmeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1992**, 11, 192.
- <sup>89</sup> M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175.
- <sup>90</sup> G. E. Coates, P. D. Roberts, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1233.
- <sup>91</sup> K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 319, 183.
- <sup>92</sup> K.-H. Thiele, M. Heinrich, W. Brüser, S. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 221.
- <sup>93</sup> H. K. Hofstee, J. Boersma, J. D. van der Meulen, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 245.
- <sup>94</sup> S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2187.
- <sup>95</sup> K.-H. Thiele, W. Schumann, S. Wagner, W. Brüser, *Z. anorg. allg. Chem.* **1972**, 390, 280.
- <sup>96</sup> C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, T. Bartik, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 147.
- <sup>97</sup> J. Dekker, J. Boersma, L. Ferholdt, A. Haaland, A. Spek, *Organometallics* **1987**, 6, 1202.
- <sup>98</sup> M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 275.
- <sup>99</sup> M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 137.

- <sup>100</sup> T. Yamaguchi, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3227.
- <sup>101</sup> T. Fujita, T. Yamaguchi, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3539.
- <sup>102</sup> M. J. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 672.
- <sup>103</sup> A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2653.
- <sup>104</sup> W. L. Carrick, W. T. Reichle, F. Panella, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3887.
- <sup>105</sup> C. Santini-Scampucci, J. G. Riess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C13.
- <sup>106</sup> D. W. Slocum, T. R. Engelmann, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 753.
- <sup>107</sup> D. Grdenić, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1965**, *19*, 303.
- <sup>108</sup> L. G. Kuz'mina, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1975**, *44*, 73.
- <sup>109</sup> J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 2, 863.
- <sup>110</sup> N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>111</sup> K.-P. Zeller, H. Straub, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Kapitel: Organoquecksilber-Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1974**, Vol. XIII/2b.
- <sup>112</sup> R. C. Larock, *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, Springer Verlag, New York, **1985**.
- <sup>113</sup> A. J. Canty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L225.
- <sup>114</sup> D. Grdenić, *Connections in the Crystal Structures of Mercury Compounds*, in *Structural Studies of Molecules of Biological Interest*, Eds. G. Dodson, J. P. Glusker, D. Sayre, London **1981**, 207-221.
- <sup>115</sup> A. G. Orpen, L. Brammer, F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- <sup>116</sup> K. Toman, G. G. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 133.
- <sup>117</sup> C. Cieh, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 560.
- <sup>118</sup> J. L. Atwood, D. E. Berry, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3480.
- <sup>119</sup> a) A. Seebald, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Res.* **1985**, *63*, 397; b) B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Ann. Reports on NMR Spectroscopy* **1992**, Vol. 15, 267.
- <sup>120</sup> K. F. Rowland, R. D. Thomas, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 916.

- <sup>121</sup> A. F. M. J. van der Ploeg, C. E. M. van der Kolk, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 283.
- <sup>122</sup> P. G. Harrison in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford **1984**, Vol. 2, Kapitel 12.; P. G. Harrison, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam **1995**, Vol. 2, Kapitel 7.
- <sup>123</sup> P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- <sup>124</sup> a) M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425; b) „The Pb[CH<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> has a Pb…Pb separation of 412.9 pm and a *trans*-bent angle of 34.2°“, die Daten zitiert in Ref. <sup>124a</sup>.
- <sup>125</sup> C. Eaborn, T. Ganicz, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5621.
- <sup>126</sup> S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 25.
- <sup>127</sup> R. S. Simmons, L. Pu, M. M. Olmsted, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920.
- <sup>128</sup> C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5653.
- <sup>129</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z.-X. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1113.
- <sup>130</sup> M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579.
- <sup>131</sup> N. Seidel, K. Jacob, A. A. H. van der Zeijden, H. Menge, K. Merzweiler, C. Wagner, *Organometallics* **2000**, *19*, 1438.
- <sup>132</sup> T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 639.
- <sup>133</sup> U. Kiliman, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 35.
- <sup>134</sup> B. Wrackmayer, K. Horchler, *Ann. Reports on NMR Spectroscopy* **1989**, *22*, 249.
- <sup>135</sup> H. B. Yokelson, J. Maxxa, D. A. Siegel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4239.
- <sup>136</sup> J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275.
- <sup>137</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. J. Michalczyk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2635.
- <sup>138</sup> D. Augustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693.
- <sup>139</sup> P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, B. Schiemenz, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 703.
- <sup>140</sup> L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352.

- <sup>141</sup> L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874.
- <sup>142</sup> M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *51*.
- <sup>143</sup> N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, *Organometallics* **2001**, *20*, 578.
- <sup>144</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> ed., Cornell: Ithaca **1960**, 257.
- <sup>145</sup> P. Rutsch, G. Huttner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2118.
- <sup>146</sup> F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc* **1962**, *84*, 4432.
- <sup>147</sup> C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 533;
- <sup>148</sup> J. A. Timney, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2502.
- <sup>149</sup> P. Zanello in *Ferrocens. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Material Science.*, Eds. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, **1995**, Kapitel 7.
- <sup>150</sup> G. M. Sheldrick *SHELXS-97. Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- <sup>151</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- <sup>152</sup> A L. Spek, *PLATON-92-PLUTON-92, Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
- <sup>153</sup> **Spartan 5.0**, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, CA 92612.
- <sup>154</sup> **Gaussian98**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; W. Gill, P. M.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S. and Pople, J. A. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- <sup>155</sup> A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1224.
- <sup>156</sup> F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 3121.
- <sup>157</sup> W. Strohmeier, D. von Hobe, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 398.
- <sup>158</sup> T. S. A. Hor, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *143*, 3.



## 6. Anhang

### 6.1 Kristallographische Daten

Tabelle 30 Kristallstrukturdaten und Datenkollektionsparameter für  $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{FcN})_2\text{Br}_2(\text{OEt}_2)_2$  (**2**),  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)$  (**3**) und  $(\text{FcN})_2\text{Mg}(\text{THF})$  (**4**).

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{MgN}_2\text{O}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{MgN}_2\text{O}$
Molmasse	830.49	582.67	580.65
Kristallgröße [mm]	$0.80 \times 0.50 \times 0.40$	$0.55 \times 0.50 \times 0.16$	$0.40 \times 0.24 \times 0.12$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	34.3791(5)	10.4576(4)	12.2948(2)
$b$ [Å]	11.2325(2)	11.3446(4)	10.59530(10)
$c$ [Å]	22.3681(4)	24.1390(7)	21.8177(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	115.8970(10)	90	97.7310(10)
$\gamma$ [°]	90	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	7770.3(2)	2863.8(2)	2816.29(6)
$Z$	8	4	4
$d_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.420	1.351	1.369
$T$ [K]	173(2)	173(2)	163(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.850	1.060	1.078
$\theta_{\text{max}}$ [°]	28.3	28.3	28.2
unabhängige Reflexe	9545	6994	6925
gemessene Reflexe	6132	6183	5173
Strukturaufklärung	direkte Methode	direkte Methode	direkte Methode
Verfeinerung	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL
verfeinerte Parameter	414	332	329
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0529	0.0587	0.0395
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1282	0.0627	0.0846
goodness-of-fit (an $F^2$ )	1.017	1.084	1.046

Tabelle 31 Kristallstrukturdaten und Datenkollektionsparameter für  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**)

	<b>5</b>
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Zn}$
Molmasse	549.61
Kristallgröße [mm]	$0.80 \times 0.50 \times 0.40$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	11.2622(15)
$b$ [Å]	11.857(2)
$c$ [Å]	18.469(3)
$\beta$ [°]	104.77(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2384.7(6)
$Z$	4
$d_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.531
$T$ [K]	173(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.214
$\theta_{\text{max}}$ [°]	26.1
gemessene Reflexe	18693
unabhängige Reflexe	4652
Strukturaufklärung	direkte Methoden
Verfeinerung	$F^2$ in SHELXL
verfeinerte Parameter	408
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0264
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0670
goodness-of-fit (an $F^2$ )	1.034

Tabelle 32 Kristallstrukturdaten und Datenkollektionsparameter für  $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $(\text{FcN})\text{HgCl}$  (**8**) und  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**)

	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{OHg}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NFeHgCl}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2\text{Hg}$
Molmasse	974.33	478.16	684.33
Kristallgröße [mm]	$0.41 \times 0.25 \times 0.21$	$0.43 \times 0.27 \times 0.23$	$0.51 \times 0.48 \times 0.10$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
$a$ [Å]	27.580(6)	9.6489(12)	32.5539(6)
$b$ [Å]	8.682(2)	8.0343(11)	8.0261(3)
$c$ [Å]	12.492(3)	17.6496(12)	18.5419(3)
$\beta$ [°]	92.95(3)	97.640(9)	92.645(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2987.5(11)	1356.1(3)	4839.5(2)
$Z$	4	4	8
$d_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.166	2.342	1.880
$T$ [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.398	12.550	7.528
$\theta_{\text{max}}$ [°]	26.04	25.00	28.33
gemessene Reflexe	10121	2291	15756
unabhängige Reflexe	2873	2291	5994
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL
verfeinerte Parameter	207	155	284
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0238	0.0448	0.0379
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0536	0.1312	0.0822
goodness-of-fit (an $F^2$ )	1.075	1.108	0.962

Tabelle 33 Kristallstrukturdaten und Datenkollektionsparameter für beide Polymorphe von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**)

	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Pb}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Pb}$
Molmasse	691.43	691.43
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.6 x 0.8	0.1 x 0.3 x 0.4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [\AA]	11.643(4)	19.239(5)
<i>b</i> [\AA]	10.994(3)	19.628(2)
<i>c</i> [\AA]	20.086(6)	24.756(6)
$\beta$ [°]	104.54(4)	103.95(3)
<i>V</i> [\AA <sup>3</sup> ]	2488.1(13)	4913(2)
<i>Z</i>	4	8
<i>d</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.846	1.870
<i>T</i> [K]	193(2)	193(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.916	8.018
$\theta_{\max}$ [°]	26.0	26.1
gemessene Reflexe	22778	16388
unabhängige Reflexe	4664	4773
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>F</i> <sup>2</sup> in SHELXL	<i>F</i> <sup>2</sup> in SHELXL
verfeinerte Parameter	408	312
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0268	0.0290
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0676	0.0723
goodness-of-fit (on <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.009	1.073

Tabelle 34 Kristallstrukturdaten und Datenkollektionsparameter für  $(\text{FcN})_2\text{PbCr}(\text{CO})_5$  (**11**),  $(\text{FcN})_2\text{PbMo}(\text{CO})_5$  (**12**) und  $(\text{FcN})_2\text{PbW}(\text{CO})_5$  (**13**)

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{PbCrFe}_2\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{PbMoFe}_2\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{PbWFe}_2\text{N}_2\text{O}_5$
Molmasse	883.48	927.42	1015.33
Kristallgröße [mm]	$0.40 \times 0.30 \times 0.30$	$0.43 \times 0.27 \times 0.23$	$0.21 \times 0.13 \times 0.11$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	16.3810(10)	16.453(8)	16.4730(8)
$b$ [Å]	11.1866(6)	11.277(6)	11.2889(3)
$c$ [Å]	16.9267(5)	16.996(8)	16.9908(8)
$\beta$ [°]	90.647(3)	90.820(10)	90.765(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3101.6(3)	3153(3)	3159.4(2)
$Z$	4	4	4
$d_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.892	1.954	2.135
$T$ [K]	173(2)	173(2)	173(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.71	6.66	9.88
$\theta_{\text{max}}$ [°]	28.29	28.58	28.33
gemessene Reflexe	20437	33047	20202
unabhängige Reflexe	7628	7999	7781
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL	$F^2$ in SHELXL
verfeinerte Parameter	383	383	383
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0233	0.0194	0.0362
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0457	0.0425	0.0693
goodness-of-fit (an $F^2$ )	1.038	1.081	1.082

## 6.2 Cyclovoltammogramme der Verbindungen 5, 9 und 10.

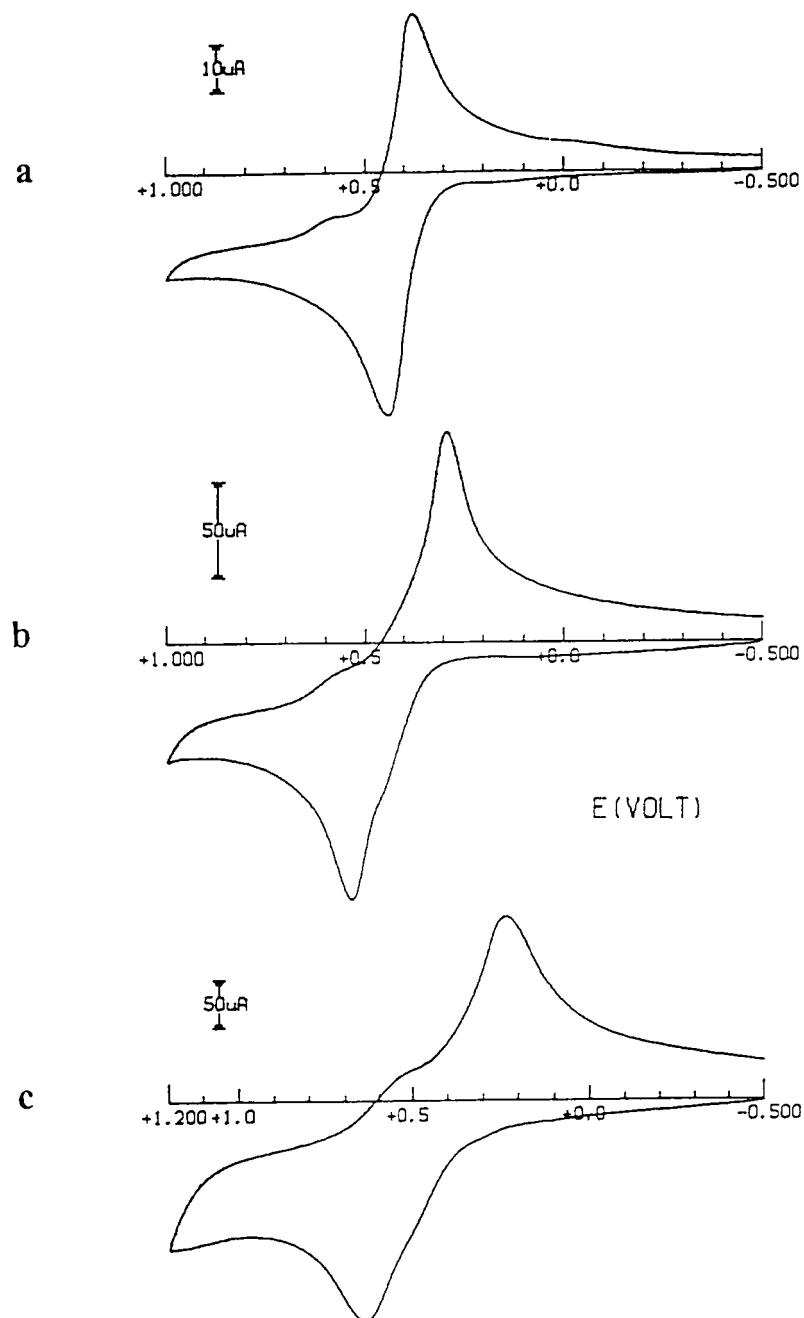


Abb.28      Cyclovoltammogram von  $(\text{FcN})_2\text{Zn}$  (**5**) gemessen mit einer Platinielektrode in Dichloromethanolösung von **5** ( $1.8 \cdot 10^{-3}$  mol/L) und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.2 mol/L). Scangeschwindigkeiten: a)  $0.05\text{ V s}^{-1}$ ; b)  $0.5\text{ V s}^{-1}$ ; c)  $2.00\text{ V s}^{-1}$ .

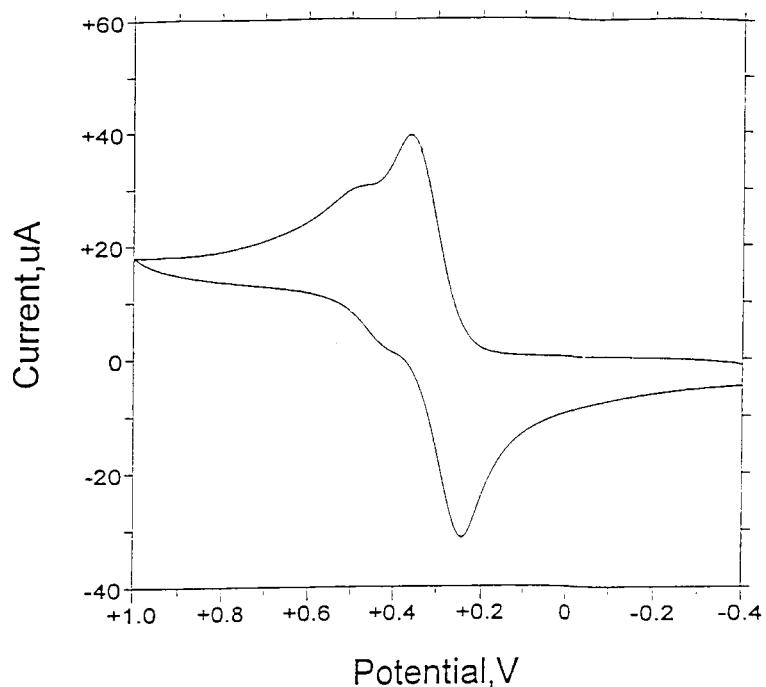


Abb. 29 Cyclovoltammogram von  $(\text{FcN})_2\text{Hg}$  (**9**) gemessen mit einer Platinelektrode in Dichloromethanlösung von **9** ( $1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/L) und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.2 mol/L).

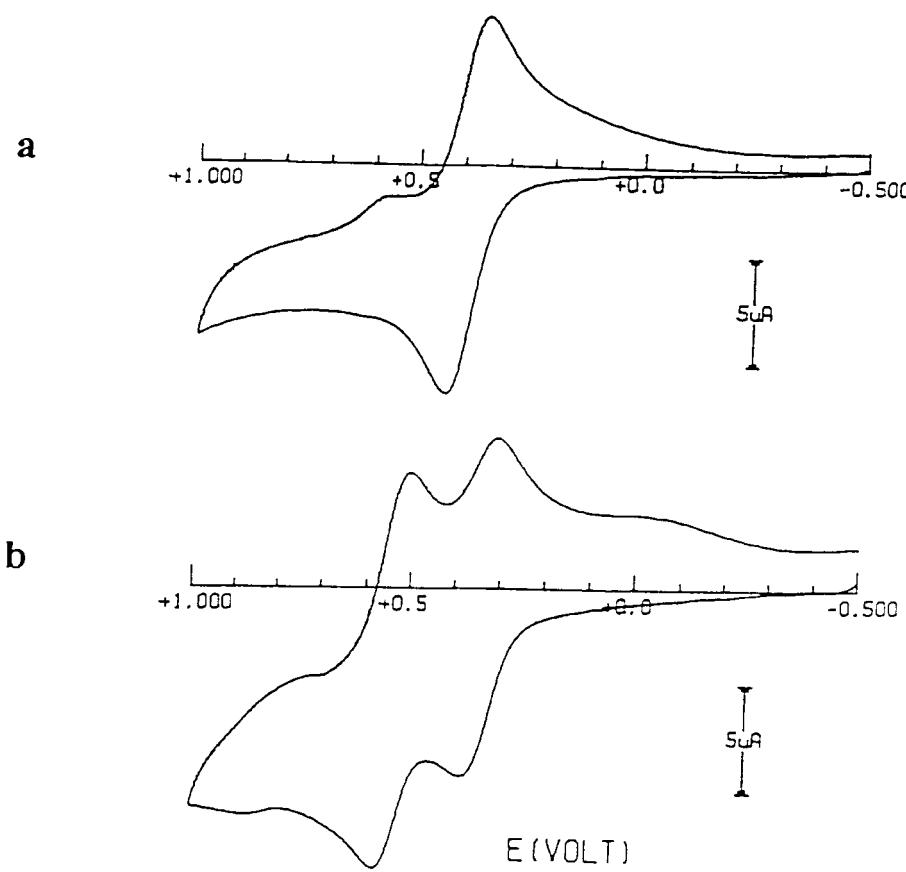


Abb. 30 Cyclovoltammogram von  $(\text{FcN})_2\text{Pb}$  (**10**) gemessen mit einer Platinelektrode in Dichloromethanlösung von **10** ( $1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/L) und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.2 mol/L) vor (a) und nach (b) einem Zyklus der Oxidation und Reduktion. Scangeschwindigkeit  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ .

## Publikationen

### Dichloro(2,2':6',2''-terpyridyl-*N,N',N''*)mercury(II)

D. Matković-Čalogović, N. Davidović, Z. Popović, Ž. Zugaj, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1766 – 1768.

### Di- $\mu$ -chloro-bis[(2-ammoniobzenenethiolato-S)chloromercury(II)]

N. Davidović, D. Matković-Čalogović, Z. Popović, I. Vedrina-Dragojević, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 574 – 576.

### 2-(2-Pyrrolyl)-1,3-benzothiazole

N. Davidović, D. Matković-Čalogović, Z. Popović, L. Fišer-Jakić, *Acta Cryst.* **1999**, C55, 119 – 120.

### Mercury(II) compounds with 1,3-imidazole-2-thione and its 1-methyl analogue. Preparative and NMR spectroscopic studies. The crystal structures of di- $\mu$ -iodo-bis[ido(1,3-imidazolium-2-thiolato-S)mercury(II)], bis[bromo(1,3-imidazolium-2-thiolato-S)mercury(II) and bis[ $\mu$ -(1-N-methyl-1,3-imidazole-2-thiolato-S)mercury(II)]

Z. Popović, D. Matković-Čalogović, Ž. Soldin, N. Davidović, G. Pavlović, D. Vikić-Topić, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 35-46.

### Synthesis and Characterization of a Stable Organolead(II) Compound: Bis[2-(*N, N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lead

N. Seidel, K. Jacob, A. A. H. van der Zeijden, H. Menge, K. Merzweiler, C. Wagner *Organometallics* **2000**, 19, 4138-1441.

### Structural Studies and Solution Dynamics of Complexes of Magnesium with the *N, N*-dimethylaminomethylferrocenyl Ligand

N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, M. Fontani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1, 141-151.

**Study on Structural Properties and Solution Dynamics of Zinc Complexes with the (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl Ligand**

N. Seidel, K. Jacob, P. Zanello, M. Fontani, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620(1-2), 243-248.

**Heterobimetallorganische 1,2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Derivate des vier- und zweiwertigen Zinns: Synthesen, Charakteristika, Kristallstrukturen**

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, 574-584.

**Heterobimetallische Komplexe des Bors und Aluminiums mit dem 2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl-Liganden**

F. Voigt, K. Jacob, N. Seidel, A. Fischer, C. Pietzsch, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 666-674.

**Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lead (FcN)<sub>2</sub>Pb as a Ligand:**

**Synthesis and Characterization of Heterotrimetallic Metalloplumbylene Compounds (FcN)<sub>2</sub>PbM(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo, W).**

N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, *Organometallics* **2001**, 20, 578-581.

**Structural Studies and Solution Dynamics of Complexes of Mercury with the (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl Ligand**

N. Seidel, K. Jacob, A. K. Fischer, K. Merzweiler, C. Wagner, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **2001**, im Druck.

# **Lebenslauf**

## **Persönliche Daten**

Naka Seidel (geb. Davidović)

Geboren am 10. September 1974 in Zagreb / Kroatien

Staatsangehörigkeit: kroatisch

Familienstand: verheiratet

## **Ausbildung**

09/1980 - 08/1988	Grundschule Zagreb
09/1988 - 08/1992	Klassisches Gymnasium Zagreb
10/1992 - 09/1996	Chemiestudium an der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Universität Zagreb
08/1995 - 11/1995	DAAD - Stipendium innerhalb des IAESTE-Programmes an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Standort Merseburg) Anfertigung der Diplomarbeit (engl.) an der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (Ltg. Prof. K. Jacob, Prof. M. Sikirica)
09/1996	Abschluss und Verteidigung der Diplomarbeit an der Universität Zagreb ( Note: Ausgezeichnet)
10/1996 - 09/1997	wissenschaftlicher Assistent am Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Zagreb; Schwerpunkt Röntgenstrukturanalyse und Organoquecksilberchemie
seit 10/1997 -	Promotionsstudent am Institut für anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Betreuung: Prof. Dr. K. Jacob
10/1997 - 07/1998	DAAD - Stipendium
seit 08/1998	Stipendiat des Graduiertenkollegs "Synthese und Reaktionsverhalten von Organometallverbindungen und Metallkomplexen" der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. K. Jacob gilt mein Dank für die interessante Themenstellung und die jederzeit gewährte freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme und das gute Arbeitsklima. Insbesondere möchte ich Dr. habil. A. A. H. van der Zeijden für ausführliche Diskussionen und hilfreiche Anregungen danken.

Mein Dank gilt ferner Prof. Dr. D. Steinborn, Prof. Dr. J. Scholz, Dr. U. Dümichen, Dr. J. Langlotz und Dr. F. Voigt für die zahlreichen Diskussionen.

Für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen danke ich Dr. Axel K. Fischer (Universität Magdeburg), Prof. Dr. K. Merzweiler und Dr. Ch. Wagner von der Universität Halle-Wittenberg.

Dr. A. H. Maulitz (Universität Halle-Wittenberg) danke ich für die Ausführung der MO Berechnungen.

Prof. Dr. P. Zanello (Universität Siena) danke ich für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen.

Frau E.-M. Lattka, Frau R. Fläachsenhaar und Dipl. Phys. C. Schicketanz danke ich für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem DAAD danke ich für die Forschungsstipendien.

Meinen Eltern danke ich für die moralische Unterstützung. Für die Geduld und die Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit danke ich Peter.

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Arbeit bisher an keiner wissenschaftlichen Einrichtung oder Fakultät als Dissertation eingereicht wurde.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtliche bzw. inhaltliche Zitate wurden durch Quellenangabe kenntlich gemacht.

Naka Seidel

Merseburg, den 01. November 2000