

Synthese und Charakterisierung von Zangenligand- stabilisierten Organoelementverbindungen – Struktur und Reaktionsverhalten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

von

M. Sc. Benedikt Piorr

aus

Mülheim an der Ruhr

Referent:

Prof. Dr. K. JURKSCHAT

Korreferent:

Priv.-Doz. Dr. U. ZACHWIEJA

Dissertation

Fakultät: Chemie und Chemische Biologie

Technische Universität Dortmund

Dortmund

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2011 bis September 2016 im Arbeitskreis von Herrn **Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT** am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Mein Dank gilt insbesondere Herrn Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT für die interessanten Aufgabenstellungen, die Betreuung und die ständige Diskussionsbereitschaft. Außerdem möchte ich ihm für die großen Freiheiten während der Promotion danken, die eine persönliche Weiterentwicklung und soziales Engagement im Rahmen des Technischen Hilfswerks ermöglicht haben.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Uwe Zachwieja danke ich freundlich für die Übernahme des Korreferats.

Der **Evonik-Stiftung** möchte ich für das großzügige Stipendium, die interessanten Einblicke in das Unternehmen und für die schöne Zeit während der Treffen danken.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen auf unterschiedliche Art und Weise beigetragen, denen ich hiermit danken möchte.

Herrn Prof. Dr. BERNHARD LIPPERT danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die großzügige Spende von Platinchemikalien, von denen ich während meiner gesamten Promotion profitiert habe.

Mein besonderer Dank gilt den Kristallographen Frau Dr. CHRISTINA DIETZ, Frau Dr. LJUBA IOVKOVA-BERENDS, Herrn M. Sc. MICHAEL LUTTER, Herrn M. Sc. HAZEM ALNASR und Herrn Dr. THOMAS ZÖLLER für die gewissenhafte Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. MICHAEL WAGNER und Herrn Dr. MICHAEL GOCK danke ich für die ständige und durchaus kritische Diskussionsbereitschaft.

Dem gesamten Arbeitskreis JURKSCHAT und dem technischen Personal danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung.

Herrn Dipl. Ing. ALEXANDER KAEMPER aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. ARNO BEHR möchte ich für die Durchführung der katalytischen Tests danken.

Meiner Familie, die mir immer den Rücken freigehalten hat, danke ich für die Möglichkeit, dieses Studium durchzuführen.

Meinen Trainern GERD, JÜRGEN, MARKUS, STEFAN und meinen Trainingspartnern danke ich für die Möglichkeit zur persönlichen Weiterentwicklung und die Ablenkung.

„Jeder muss arbeiten. Ein Bleistift liegt aber leichter in der Hand als eine Schippe.“

Jochens Vater

Abstract

In context with our research on pincer-type ligand-stabilized organoelement complexes, various intramolecular coordinated organoplatinum compounds were synthesized (Figure 1).

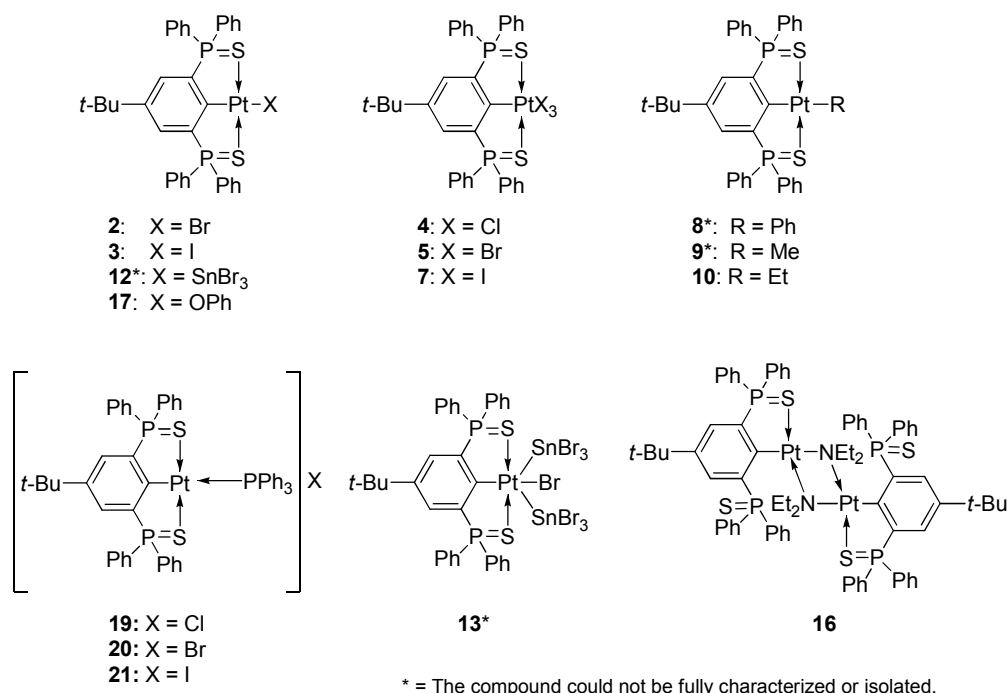


Figure 1: Selection of different pincer-type ligand-stabilized organoplatinum compounds.

Compounds **2**, **3** and **17** were obtained by salt metathesis, while **12** was obtained via an insertion reaction. Oxidation of the corresponding platinum(II) complexes gave the organoplatinum(IV) halides **4**, **5** and **7**. Alkylation and arylation provided the compounds **8** to **10**, respectively. The salt-like organoplatinum phosphonium halides **19** to **21** show characteristic signal patterns in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. Compound **13** is the first example of a complex containing the $\text{CPtBr}(\text{SnBr}_3)_2$ motif. The dimeric organoplatinum amide **16** is stable in water.

As a possible precursor for transmetallation reactions, the pincer-type ligand-stabilized organomercury compounds **24** to **27** and **29** were synthesized (Figure 2). The organomercury chloride **24** exhibits a dimeric structure in the solid state.

Complex **26** is the first example of a pincer-type ligand-stabilized organomercury iodide. The diorganomercury compound **27** was obtained by reduction of **24**.

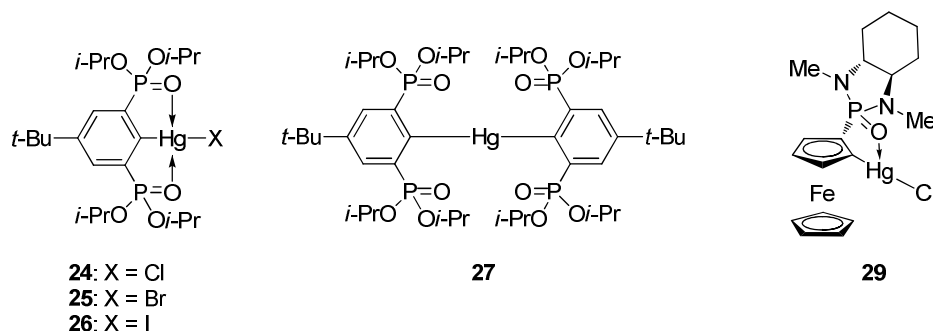


Figure 2: Various organomercury compounds.

As a variation of our standard pincer-type ligand, a compound lacking the *tert*-butyl substituent was synthesized and tested for metalation (Figure 3).

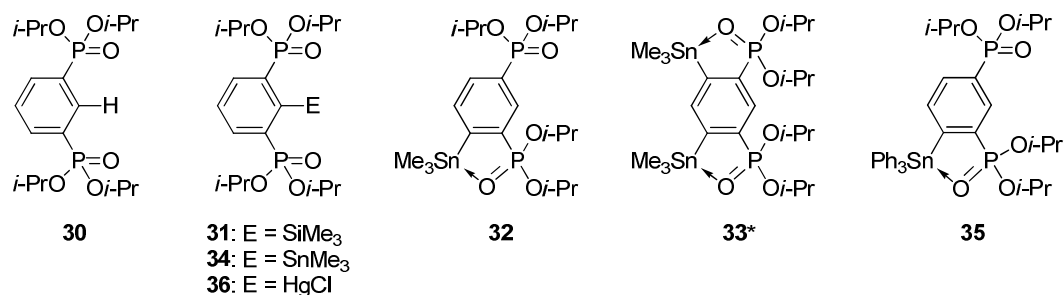


Figure 3: The new pincer-type ligand and various intramolecularly coordinating compounds.

The novel compounds were analyzed by means of NMR spectroscopy, ESI and HR ESI mass spectroscopy, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction analysis. The presented work helps to understand and extend the reactivity of pincer-type ligand-stabilized organoelement compounds.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | 11 |
| 1. Einleitung | 14 |
| 1.1 Literatur | 18 |
| 2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-<i>t</i>-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)..... | 21 |
| 2.1 Einleitung..... | 21 |
| 2.2 Ergebnisse und Diskussion | 24 |
| 2.2.1 Darstellung der Organoplatinhalogenide 2 und 3 | 24 |
| 2.2.2 Synthese von Organoplatin(IV)zungenligandkomplexen | 29 |
| 2.2.3 Arylierungs- und Alkylierungsreaktionen des Organoplatinhalogenids 1 .. | 37 |
| 2.2.4 Umsetzung verschiedener Organoplatinhalogenide mit Zinn(II)halogeniden | 40 |
| 2.2.4.1 Untersuchungen zur Reaktivität von R ^{SCS} PtSnCl ₃ (11)..... | 40 |
| 2.2.4.2 Umsetzung des Organoplatinbromids 2 mit Zinn(II)bromid | 41 |
| 2.3 Zusammenfassung | 53 |
| 2.4 Experimenteller Teil | 54 |
| 2.5 Literatur | 63 |
| 3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂. | 67 |
| 3.1 Einleitung..... | 67 |
| 3.1.1 Vorarbeiten des Arbeitskreises JURKSCHAT | 67 |
| 3.1.2 Überlegungen zur Darstellung von Pt-Sn-Pt-Strukturmotiven | 70 |
| 3.1.3 Retrosynthese | 72 |
| 3.2 Ergebnisse und Diskussion | 76 |
| 3.2.1 Direktsynthese..... | 76 |
| 3.2.2 Oxidative Addition eines Organozinnhalogenids an ein Organoplatinhalogenid | 76 |
| 3.2.3 Generierung einer Pt-Pt-Bindung über Wasserstoffeliminierung und anschließende Umsetzung mit SnCl ₂ | 77 |
| 3.2.4 Generierung eines Pt-Sn-Pt-Strukturmotivs durch Reduktion von R ^{SCS} PtCl (1) und anschließende Folgereaktion..... | 80 |
| 3.2.5 Reduktion eines Trichlorostannylliganden | 86 |
| 3.2.6 Säure-Base-Reaktion einer Organoplatinverbindung | 88 |
| 3.2.6.1 Syntheseroute über das Organoplatinphenolat (17) (Variante a) | 88 |
| 3.2.6.2 Syntheseroute über ein Triphenylzinnamid (Variante b) | 92 |
| 3.2.6.2 Syntheseroute über Lithiumdiethylamid (Variante c) | 93 |
| 3.3 Zusammenfassung | 99 |
| 3.4 Experimenteller Teil | 100 |
| 3.5 Literatur | 106 |
| 4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen..... | 109 |
| 4.1 Einleitung..... | 109 |
| 4.2 Ergebnisse und Diskussion | 112 |
| 4.2.1 Synthese der Triphenylphosphan-stabilisierten Kationen 19 , 20 und 21 | 112 |
| 4.2.2 Umsetzung des Organoplatiniodids 3 mit Quecksilber(II)iodid | 119 |
| 4.2.3 Umsetzung des Organoplatinchlorids 1 mit Natriumtetraphenylborat..... | 121 |
| 4.3 Zusammenfassung | 123 |
| 4.4 Experimenteller Teil | 124 |
| 4.5 Literatur | 129 |
| 5. Untersuchungen der Reaktivität von Zungenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten | 132 |

| | |
|---|-----|
| 5.1 Einleitung | 132 |
| 5.2 Ergebnisse und Diskussion | 135 |
| 5.2.1 <i>Darstellung eines Quecksilber-haltigen Zangenligandkomplexes</i> | 135 |
| 5.2.2 <i>Umsetzung des Organoquecksilberchlorids (24) mit verschiedenen Salzen</i> | 138 |
| 5.2.3 <i>Umsetzungen zur Darstellung einer Diorganoquecksilberverbindung (27)</i> | 140 |
| 5.2.4 <i>Transmetallierungsreaktionen mit Verbindung 14</i> | 146 |
| 5.2.5 <i>Darstellung des Ferrocen-basierten Quecksilberhalogenids (29)</i> | 149 |
| 5.3 Zusammenfassung | 152 |
| 5.4 Experimenteller Teil | 153 |
| 5.5 Literatur | 160 |
| 6. Untersuchungen zur Metallierbarkeit eines neuen Zangenliganden | 162 |
| 6.1 Einleitung | 162 |
| 6.2 Ergebnisse und Diskussion | 164 |
| 6.2.1 <i>Synthese des neuen Zangenliganden 30</i> | 164 |
| 6.2.2 <i>Untersuchungen zur Reaktivität des Zangenliganden 30</i> | 165 |
| 6.2.2.1 <i>Nummerierungsschema der Verbindung 30 und deren Folgederivate</i> | 165 |
| 6.2.2.2 <i>Darstellung des Siliciumderivats 31 und dessen Reaktivität</i> | 166 |
| 6.2.2.3 <i>Darstellung weiterer Organozinnerivate der Verbindung 30</i> | 175 |
| 6.2.2.4 <i>Darstellung der unsymmetrischen Organozinnverbindung 35</i> | 179 |
| 6.2.2.5 <i>Darstellung der Organoquecksilberverbindung 36</i> | 183 |
| 6.3 Zusammenfassung | 188 |
| 6.4 Experimenteller Teil | 190 |
| 6.5 Literatur | 197 |
| 7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen | 199 |
| 7.1 Einleitung | 199 |
| 7.2 Ergebnisse und Diskussion | 200 |
| 7.2.1 <i>Optimierung der Synthese von Verbindung 37</i> | 200 |
| 7.2.2 <i>Metallierung der Verbindung 37</i> | 201 |
| 7.2.3 <i>Synthese des potentiellen Zangenliganden 43</i> | 209 |
| 7.3 Zusammenfassung | 211 |
| 7.4 Experimenteller Teil | 212 |
| 7.5 Literatur | 216 |
| 8. Zusammenfassung | 217 |
| 8.1 Untersuchungen zu Organoplatinverbindungen | 217 |
| 8.2 Untersuchungen zu Organoquecksilberverbindungen | 220 |
| 8.3 Darstellung neuartiger Zangenligand-stabilsierter Organoelementverbindungen | 221 |
| 9. Anhang | 224 |
| 9.1 Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen | 224 |
| 9.2 Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen | 235 |
| 9.2.1 <i>Verbindungen aus Kapitel 2</i> | 235 |
| 9.2.2 <i>Verbindungen aus Kapitel 3</i> | 235 |
| 9.2.3 <i>Verbindungen aus Kapitel 4</i> | 236 |
| 9.2.4 <i>Verbindungen aus Kapitel 5</i> | 236 |
| 9.2.5 <i>Verbindungen aus Kapitel 6</i> | 236 |
| 9.2.6 <i>Verbindungen aus Kapitel 7</i> | 237 |
| Lebenslauf | 238 |
| Eidesstattliche Versicherung (Affidavit) | 239 |

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzungen analytischer Methoden | | | |
|-----------------------------------|---|---------------|--------------------------------|
| MHz | Megahertz | ESI | Elektrospray Mass Ionization |
| ppm | Parts per Million | MS | Massenspektroskopie |
| δ | Chemische Verschiebung in ppm | NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| J | Kopplungskonstante | m/z | Masse zu Ladung |
| Hz | Hertz | HR | High Resolution |
| COSY | Correlated Spectroscopy | i | <i>ipso</i> |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Coherence | o | <i>ortho</i> |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation | m | <i>meta</i> |
| s | Singulett | p | <i>para</i> |
| d | Dublett | IR | Infrarot |
| t | Triplett | λ | Wellenlänge |
| b | broad/breit | $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl in cm^{-1} |
| M | Molekül | | |

Allgemeine Abkürzungen

| | | | |
|---------------------|--|------|------------------------|
| Å | Angström | LDA | Lithiumdiisopropylamid |
| R ^{iso} | 4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr) ₂]C ₆ H ₂ - | h | Stunden |
| R ^{iso} H | 5- <i>t</i> -Bu-1,3-[P(O)(Oi-Pr) ₂]C ₆ H ₃ | d | Tage |
| R ^{meta} | 2,6-[P(O)(Oi-Pr) ₂]C ₆ H ₃ - | E | Element |
| R ^{meta} H | 1,3-[P(O)(Oi-Pr) ₂]C ₆ H ₄ | X | Halogen |
| R ^{NMe} | 4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(NMe ₂) ₂]C ₆ H ₂ - | T | Temperatur |
| R ^{NMe} H | 5- <i>t</i> -Bu-1,3-[P(O)(NMe ₂) ₂]C ₆ H ₃ | g | Gramm |
| R ^{SCS} | 4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(S)Ph ₂]C ₆ H ₂ - | mg | Milligramm |
| R ^{SCS} H | 5- <i>t</i> -Bu-1,3-[P(S)Ph ₂]C ₆ H ₃ | ml | Milliliter |
| <i>t</i> -Bu | <i>tert</i> -Butyl | M | Molarität |
| <i>n</i> -Bu | <i>n</i> -Butyl | THF | Tetrahydrofuran |
| <i>i</i> -Pr | <i>iso</i> -Propyl | ° | Grad |
| Et | Ethyl | °C | Grad Celsius |
| Me | Methyl | mmol | Millimol |
| Ph | Phenyl | c | Konzentration |
| DIPA | Diisopropylamin | | |

Kristallographische Abkürzungen

| | |
|-------------------------|--|
| a, b, c | Gitterkonstanten |
| e | Restelektronendichte |
| F | Streufaktor |
| F(000) | Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle |
| GoF | Goodness of Fit |
| R1 | Restwert |
| wR2 | Gerichtete Restwert |
| V | Volumen |
| Z | Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle |
| α, β, γ | Winkel der Elementarzelle |
| μ | Absorptionskoeffizient |
| ρ_{calc} | Dichte, berechnet |

1. Einleitung

Zangenligand-stabilisierte Organoelementverbindungen verschiedenster Metalle sind seit 40 Jahren ein fester Bestandteil der Forschung auf dem Gebiet der Organometallchemie. Aufgrund der enormen Vielfalt dieses dicht besiedelten Forschungsfeldes wird hier nur ein Überblick gegeben.^[1-3]

Die Isolierung niedervalenter Organometallverbindungen stellt eine Herausforderung dar, weil die Kohlenstoff-Metallbindung häufig sehr reaktiv ist.

Eine Zangenligand-stabilisierte Organoelementverbindung besteht aus einem Metallfragment und einem Zangenligand. Dieser tridentate Ligand bindet an das Metallatom über eine Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung und zwei intramolekulare Donorfunktionen, die zum Beispiel Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatome enthalten. Dadurch wird eine meridonale Koordinationsgeometrie am Metallatom geschaffen. Die intramolekulare Wechselwirkung der Donoratome stabilisiert das Molekül thermodynamisch, indem das Metall zusätzlich fixiert wird. Durch die Verwendung großer Reste am Zangenliganden kann das Metallzentrum zusätzlich kinetisch stabilisiert werden. Werden die Donoratome und damit die Elektronendichte am Metall bzw. der sterische Anspruch des Zangenliganden variiert, so ergibt sich die Möglichkeit der Steuerung der Reaktivität des Systems.

Der Ligand basiert häufig auf einem starren und leicht funktionalisierbaren Phenylring, der jeweils in *ortho*-Position zum Metallatom substituiert ist (Abbildung 1).^[3]

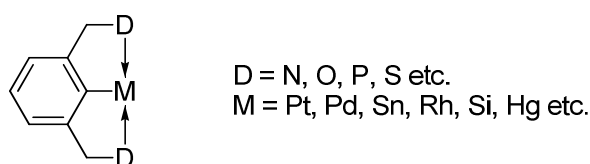


Abbildung 1: Grundlegender Aufbau eines Zangenligandkomplexes.

Die Metall-Kohlenstoffbindung wird abhängig vom Element und Ligand durch Cyclometallierung,^[4] Deprotonierung und anschließende Salzmetathese^[5] oder Insertion in eine Kohlenstoff-Halogenbindung geknüpft.^[1]

Eine grobe Kategorisierung der Zangenliganden kann anhand der Koordinationsstellen erfolgen. So wird ein Zangenligand, der über zwei

Phosphoratome und ein Kohlenstoffatom koordiniert, als PCP-Ligand bezeichnet. Weitere symmetrische Varianten sind zum Beispiel NCN-, OCO- oder SCS-koordinierende Liganden (Abbildung 2).

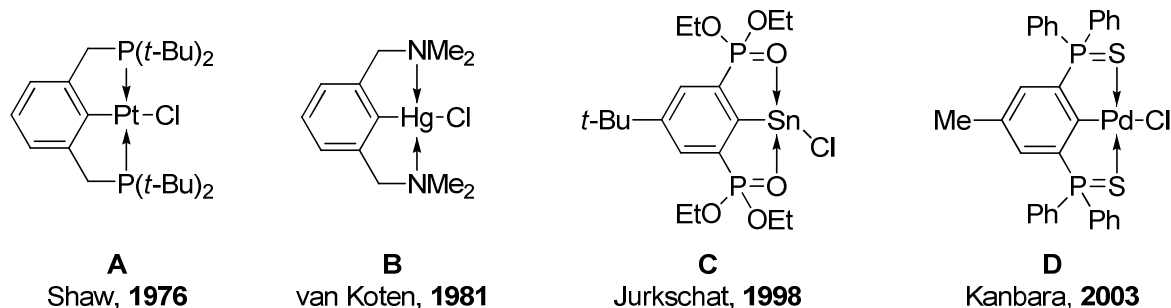


Abbildung 2: Beispiele verschiedener Organoelementverbindungen mit verschiedenen Zangenliganden.^[4,6–8]

Die ersten Zangenligand-stabilisierten Organoelementverbindungen wurden von SHAW und MOULTON in den späten 1970er Jahren dargestellt (**A**)^[4] und als Ausgangsverbindung von mehreren Gruppen weiterverwendet.^[9,10] Zur Synthese von Zangenligandkomplexen ist bei PCP-Liganden die Cyclometallierung das Mittel der Wahl. Eine Deprotonierung durch eine Base, wie z. B. *n*-BuLi, ergibt stattdessen ein an der Benzylposition lithiiertes Derivat.^[1] Benutzt man als Ausgangsverbindung stattdessen das bromierte Derivat, so kann nach einem Metall-Halogen austausch die Transmetallierung genutzt werden.^[11]

Der NCN-Zangenligand-basierte Organoquecksilberkomplex **B** diente VAN KOTEN als Edukt für eine Organopalladiumspezies via Transmetallierung.^[6] Bei dieser Ligandenklasse wird das gewünschte Metall überwiegend durch Transmetallierung, insbesondere nach einer Lithiierung, an den Liganden gebracht.^[1]

Der im Arbeitskreis JURKSCHAT entwickelte OCO-Zangenligand eignet sich zur Stabilisierung niedervalenter Organozinn(II)verbindungen (**C**).^[7,12,13] Die gleiche Verbindungsklasse wurde mit dem Zangenligand mit *iso*-Propoxy- statt Ethoxygruppen deutlich erweitert.^[13,14]

Der Phosphinsulfid-basierte Zangenligandkomplex von KANBARA zeichnet sich durch hohe Stabilität bezüglich Temperaturen und chemischen Einflüssen der {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}⁺-Einheit aus (**D**).^[8] Eine Lithiierung dieses Zangenliganden ist nicht bekannt. Stattdessen wird die Cyclometallierung genutzt.^[8]

1. Einleitung

Da das Isotop ^{31}P mit 100% natürlicher Häufigkeit und Kernspin $I = 1/2$ für die NMR-Spektroskopie genutzt werden kann, können die Reaktionen unter Beteiligung von Phosphor-enthaltenden Zangenliganden gut verfolgt werden. Neben der Änderung der chemischen Verschiebung können, abhängig vom Metall, Satelliten beobachtet werden.

Einige potentielle Zangenliganden bieten die Möglichkeit, tetradentate Liganden für bimetallische Komplexe zu erhalten (Abbildung 3).

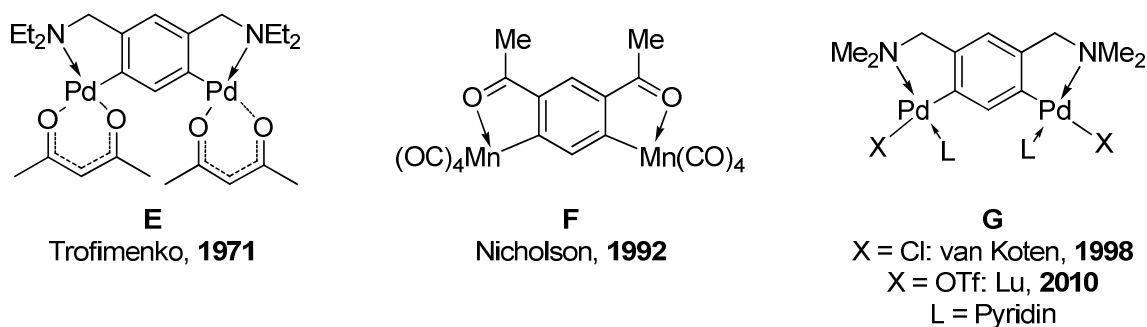


Abbildung 3: Auswahl verschiedene Organometallkomplexe mit tetradentaten Liganden.^[15–18]

Interessanterweise verwendet TROFIMENKO für seine Chemie bereits 1971 einen potentiellen Zangenliganden, der aber aufgrund der von ihm gewählten Reaktionsbedingungen keinen tridentaten Zangenligandkomplex, sondern die Verbindung **E** bildet. Im Vergleich zu den konventionellen Zangenligandkomplexen hat das Forschungsfeld der tetradentaten Liganden weniger Aufmerksamkeit erhalten.^[15–18,19]

Ein großer Teil dieser Arbeit behandelt Zangenligand-stabilisierte Organoelementverbindungen des Platins. Organoplatinverbindungen bieten eine reichhaltige Reaktivität. Die Produkte einiger Reaktionen sind exemplarisch in Abbildung 4 aufgeführt.

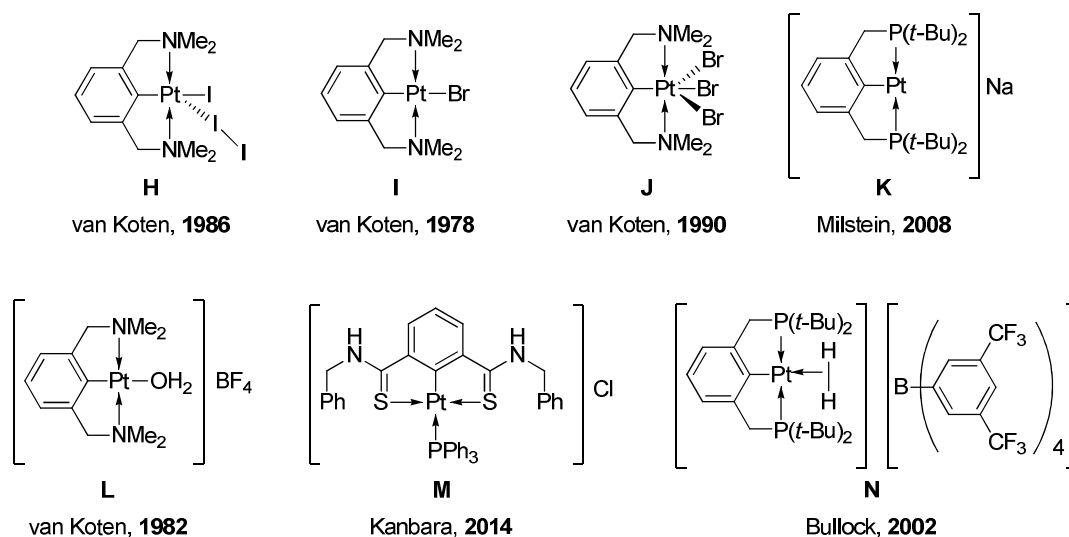


Abbildung 4: Reaktionsprodukte verschiedener Reaktionstypen.^[10,20–25]

Durch Addition von elementarem Iod wird die Verbindung **H** erhalten.^[20] Durch den Zusatz von Alkalihalogeniden können die Halogenatome am Platin (Verbindung **I**) substituiert werden.^[21] Durch Oxidation mit elementarem Brom oder Kupfer(II)bromid wurde die Verbindung **J** erhalten.^[22] Die Reduktion des entsprechenden Organoplatinchlorids mit Natrium ergab Verbindung **K**.^[23] Die Umsetzung eines Organoplatinchlorids mit Silbertetrafluoroborat führt zur Bildung der ionischen Spezies **L**.^[24] Der Zusatz von Triphenylphosphan zum entsprechenden Organoplatinchlorid bildete die salzartige Verbindung **M**.^[25] Ein Organoplatinhydrid kann als Brönsted-Base reagieren (Verbindung **N**).^[10] Desweiteren besitzen Zangenligandkomplexe des Platins katalytische Eigenschaften. Als Katalysator, zum Beispiel in der Aldolreaktion, werden Organoplatinverbindungen mit Zangenliganden auch vereinzelt verwendet.^[3] Dabei stehen sie aber hinter dem weitaus häufiger verwendeten Palladiumverbindungen zurück.^[3]

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Versuche zur Darstellung eines Moleküls mit einem Pt-Sn-Pt-Strukturmotiv. Im zweiten Abschnitt wird die allgemeine Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Organoplatinverbindungen vorgestellt. Im dritten Teil werden Ergebnisse zur Darstellung kationischer Verbindungen. Der vierte Abschnitt behandelt die Darstellung verschiedener Organoquecksilberverbindungen. Ein neuer Zangenligand wird im fünften Abschnitt behandelt. Der sechste Teil befasst sich mit Versuchen zur Metallierung eines Phosphonsäureamid-basierten Zangenliganden.

1.1 Literatur

- [1] M. Albrecht, G. Van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 3750–3781.
- [2] M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6325.
- [3] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837–1857.
- [4] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [5] G. van Koten, J. T. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 233–245.
- [6] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 155–174.
- [7] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 1227–1236.
- [8] T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15–19.
- [9] a) L. Schwartzburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3659–3662; b) L. Schwartzburd, E. Poverenov, Shimon, Linda J. W., D. Milstein, *Organometallics* **2007**, 26, 2931–2936; c) D. Vuzman, E. Poverenov, Y. Diskin-Posner, G. Leitun, Shimon, Linda J. W., D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 5692; d) A. Arunachalampillai, M. T. Johnson, O. F. Wendt, *Organometallics* **2008**, 27, 4541–4543; e) M. A. Bennett, H. Jin, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 249–256.
- [10] Kimmich, Barbara F. M., R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, 21, 1504–1507.
- [11] A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 2281–2284.
- [12] M. Mehring, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **1998**.
- [13] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, 19, 4613–4623.
- [14] a) M. Wagner, C. Dietz, M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, R. Jambor, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4973–4984; b) M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmam, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6851–6859; c) M. Wagner, M. Henn, C. Dietz, M. Schürmann, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 2406–2415; d) M. Wagner, T. Zöllner, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8925–8927; e) M. Wagner, T. Zöllner, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9463–9467; f) M. Wagner, M. Lutter, C. Dietz, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2152–2158; g) M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1560–

- 1572; h) M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, 211–223; i) V. Deáky, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 1380–1383; j) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martinová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6695–6708; k) S. Krabbe, M. Wagner, C. Löw, C. Dietz, M. Schürmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Lutter, K. Jurkschat, *Organometallics* **2014**, 33, 4433–4441; l) M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8839–8848.
- [15] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 1808–1809.
- [16] N. P. Robinson, L. Main, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 79–86.
- [17] P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 763–768.
- [18] B.-B. Liu, X.-R. Wang, Z.-F. Guo, Z.-L. Lu, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 814–817.
- [19] a) M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887–898; b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 1215–1221; c) R. F. Carina, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 45–48; d) X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3014–3018; e) J.-P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, A. de Cian, J. Fischer, *Organometallics* **1997**, 657–667; f) J.-P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 65–74; g) M. D. Meijer, A. W. Kleij, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 166–169; h) S. Chakladar, P. Paul, A. K. Mukherjee, S. K. Dutta, K. K. Nanda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3119–3124; i) R. J. Mills, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1989**, 4372–4385.
- [20] J.A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 5010–5011.
- [21] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. C. S. Chem. Comm.* **1978**, 250–252.
- [22] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C.H. Stam, *Organometallics* **1990**, 903–912.
- [23] L. Schwartzburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3603–3606.

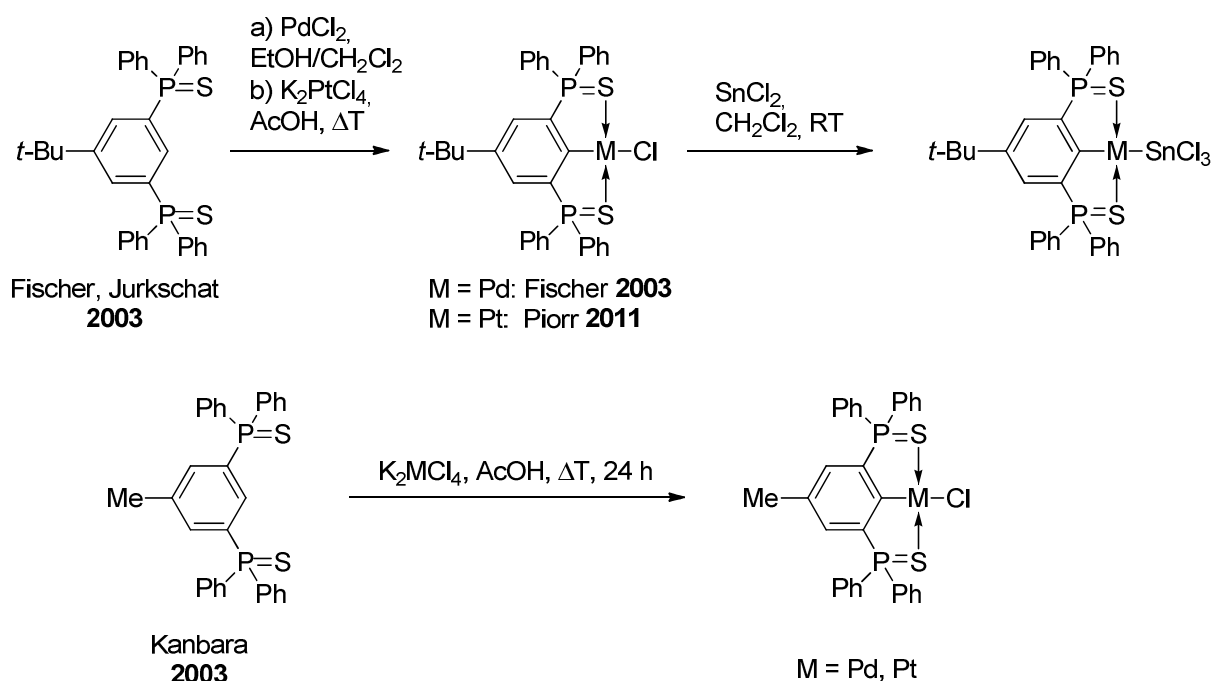
[24] D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 6609–6616.

[25] H. Honda, J. Kuwabara, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 139–142.

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Darstellung verschiedener Zangenligand-stablierter Organoelementverbindungen vorgestellt. Hierbei wurden als Donoren Phosphansulfide gewählt. Der verwendete Ligand wurde von FISCHER in seiner Diplomarbeit 2003 synthetisiert und im Arbeitskreis weiterverwendet.^[1,2] Dabei wurde erstmalig eine Zangenligand-stabilisierte Organoplatinverbindung durch Insertion von SnCl₂ in die Palladium- bzw. Platin-Chlor-Bindung mit einem Trichlorostannyl-Substituenten versehen.^[2] Parallel dazu wurde 2003 ebenfalls von KANBARA ein ähnliches Molekülsystem veröffentlicht (Schema 1), welches mit Palladium und Platin substituiert wurde.^[3]

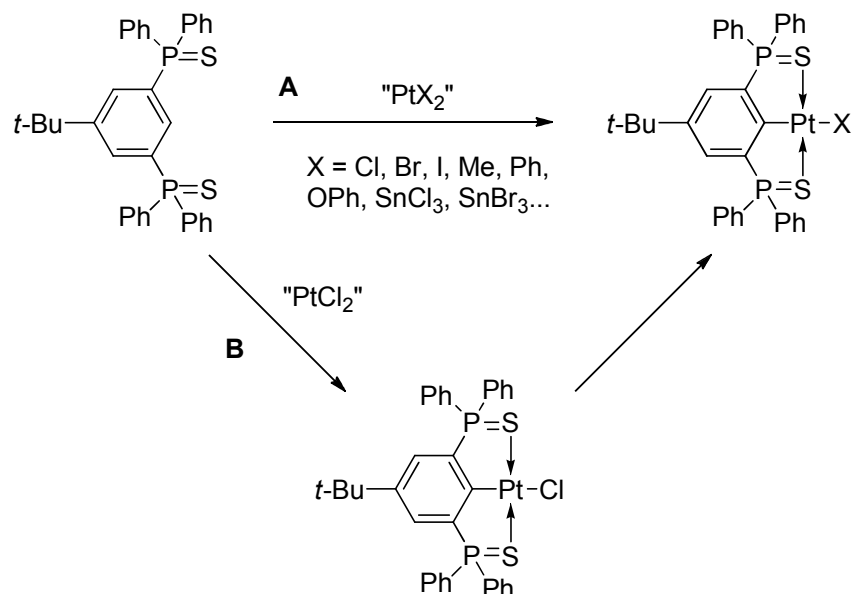


Schema 1: Verschiedene Zangenliganden und deren Derivate.^[1-3]

Für beide Ligandensysteme ist aber, ausgehend vom Organoplatinhalogenid bis auf die Verbindung, 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂MSnCl₃ (M = Pd, Pt) keine weitere Folgechemie bekannt.^[2]

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Um Organoplatin Komplexe mit verschiedenen Substituenten zu erhalten, sind zwei unterschiedliche Synthesewege denkbar (Schema 2).



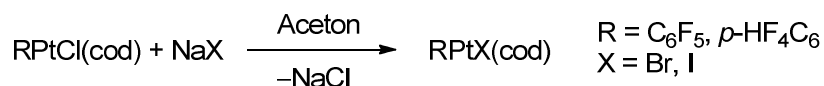
Schema 2: Unterschiedliche Wege zur Darstellung einer Organoplatinverbindung.

Beim Weg **A** wird ein Reaktionsschritt gespart. Dies ist bei teurer Organoplatinchemie durchaus ein valides Argument. Allerdings werden für die Spezies „PtX₂“ dann mitunter sehr „exotische“ Platinspezies benötigt (Schema 2), die gegebenenfalls noch anders reagieren.

Für Weg **B** wird zunächst ein Organoplatinchlorid hergestellt, von dem aus alle weiteren Derivate hergestellt werden. Da man hier ein kostengünstigstes Platinsalz verwenden kann, werden dabei Ressourcen gespart. Zusätzlich ist die Kohlenstoff-Platin-Bindung so stabil, dass sie die meisten Folgereaktionen der Verbindung überdauert.

Für den Austausch des Halogenatoms ausgehend einem Organoplatinhalogenid werden allgemein Varianten der Finkelstein-Reaktion verwendet.^[4] Die Umsetzung eines Organoplatinchlorids mit einem Alkalihalogenid in Aceton wird aufgrund ähnlicher Reaktionsbedingungen als Finkelstein-artige Reaktion bezeichnet. Streng genommen handelt es sich hierbei um eine Salz-Metathese-Reaktion.

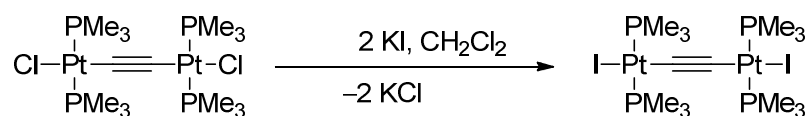
Mit einem Organoplatin(II)chlorid wurde von DEACON und NELSON-REED der erste Chlor-Brom-Austausch dieser Substanzklasse durchgeführt (Schema 3).^[5]



Schema 3: Halogenid-Austauschreaktionen an Platinverbindungen.^[5]

Dieser Reaktionstyp wurde auf zahlreiche Organoplatinchloride angewandt.^[6]

Die analoge Reaktion mit einem Iod-Derivat als Ziel wurde 1985 von OGAWA genutzt (Schema 4).^[7]



Schema 4: Chlorid-Iodid-Austausch.^[7]

Dieser Reaktionstyp wurde zahlreich auf Zangenligand-stabilisierte Organoplatinchloride angewandt.^[8,9-13]

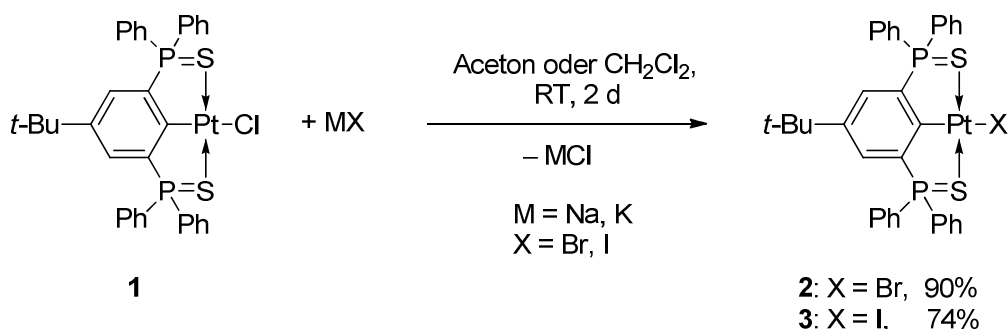
Die Halogenidaustauschreaktionen liefern die Ausgangssubstanzen für Oxidationen von Zangenligandkomplexen zur Darstellung von Verbindungen des Typs RPtX₃ (X = Cl, Br, I). Als Oxidationsmittel werden häufig die Elemente X₂ (X = Cl, Br, I) oder entsprechende, leicht handhabbare Kupfersalze (CuCl₂ und CuBr₂) verwendet. Während die Oxidation mit Chlor der entsprechenden Organoplatin(II)chloride zahlreich durchgeführt wurde,^[13,14,15,16] sind die bromierten Derivate deutlich seltener.^[15] Die iodierten Spezies sind insofern besonders interessant,^[17,18] da auch Addukte des Typs RPtI₂ isoliert wurden.^[19]

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Darstellung der Organoplatinhalogenide **2** und **3**

Die Darstellung von R^{SCS}PtX (**2**: X = Br, **3**: X = I, R^{SCS} = 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂) ist an literaturbekannte Synthesen angelehnt.^[20]

Die Reaktion von R^{SCS}PtCl (**1**) mit Natriumbromid oder Kaliumbromid in Dichlormethan oder Aceton führt zur Bildung des Organoplatinbromids R^{SCS}PtBr (**2**) (Schema 5).



Schema 5: Darstellung der Organoplatinhalogenide **2** und **3**.

Aufgrund der mäßigen Löslichkeit des Edukts **1** sowie des Produkte **2** und **3** in Aceton können die Reaktionen auch in Dichlormethan durchgeführt werden. Die verwendeten Salze sind in Dichlormethan sehr schlecht löslich und können durch Filtration nach der Reaktion leicht abgetrennt werden.

Alternativ kann Verbindung **2** durch die Reaktion von R^{SCS}PtCl (**1**) mit siedendem Dibrommethan erhalten werden.

Die Reaktion von R^{SCS}PtCl (**1**) mit MI (M = Na, K) führt zur Bildung des Organoplatiniodids **3**.

Die Verbindungen **2** und **3** werden in Form von gelben luftstabilen Feststoffen erhalten, welche sich mäßig in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton oder THF, lösen. Die Löslichkeit in halogenierten organischen Lösungsmitteln, z. B. Dichlormethan oder Dichlorethan, ist deutlich höher.

Durch Kristallisation aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan wurden Kristalle als ihre Dichlormethan- bzw. Dibrommethansolvate erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Verbindungen **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂ (aus der Umsetzung von **1** mit siedendem Dibrommethan) und **3**·CH₂Cl₂

kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper werden in den Abbildungen 1, 2 und 3 gezeigt.

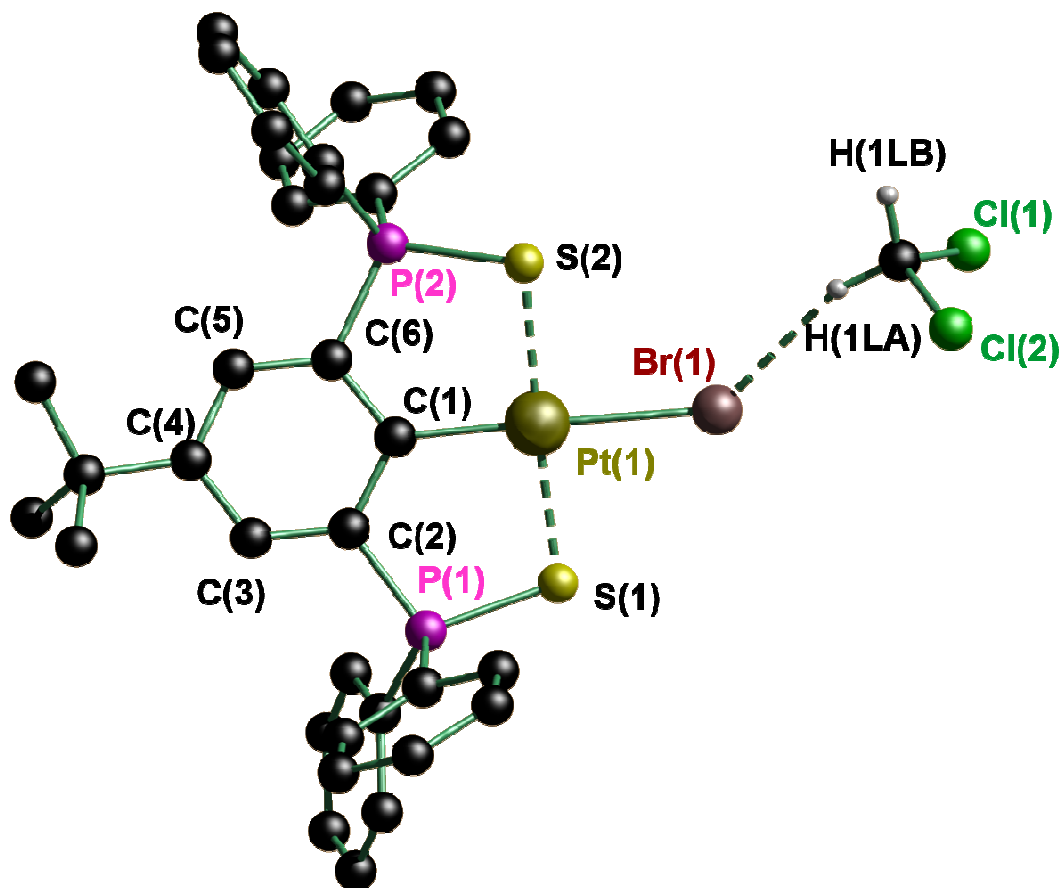


Abbildung 1: Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **2**·CH₂Cl₂. Die Wasserstoffatome (bis auf die des Dichlormethans) sind nicht abgebildet.

Das Platinatom ist in den Verbindungen **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂ und **3**·CH₂Cl₂ quadratisch planar umgeben. Die beiden Schwefelatome S(1) und S(2) sowie das Kohlenstoffatom C(1) und das Halogenatom X(1) (**2**: X = Br, **3**: X = I) stehen jeweils in *trans*-Position zueinander. Aufgrund der Ringspannung ist die S(1)–Pt(1)–S(2)–Achse leicht aus der aromatischen Ebene herausgedreht. Dieses Phänomen wurde ebenfalls im vergleichbaren System von KANBARA und früheren Arbeiten des Arbeitskreises JURKSCHAT beobachtet.^[2,3]

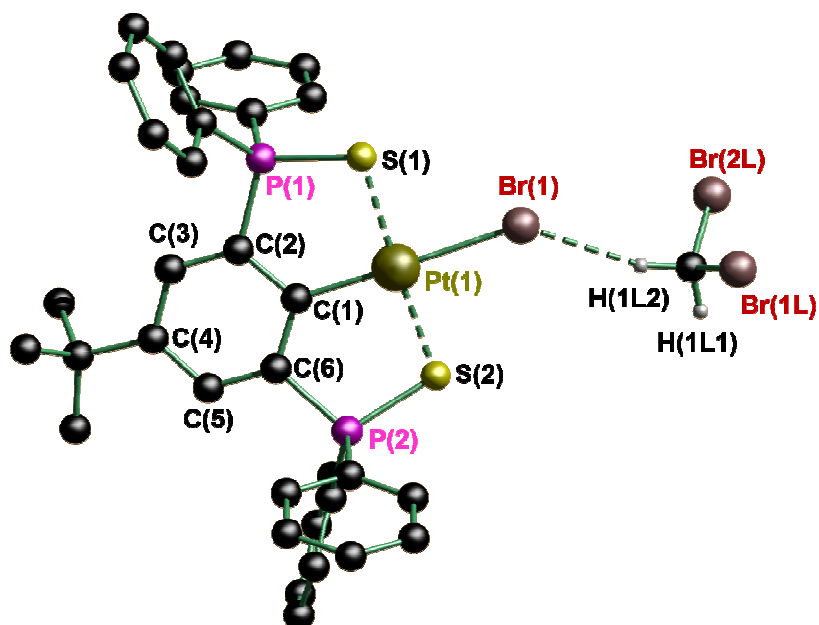


Abbildung 2: Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **2**·CH₂Br₂. Die Wasserstoffatome (bis auf die des Dibrommethanmoleküls) sind nicht abgebildet.

In **2**·CH₂Cl₂ und **2**·CH₂Br₂ beträgt der Br(1)–H(1L2)-Abstand 2.6650(4) bzw. 2.6197(9) Å (Summe der Van-der-Waals-Radien: 2.91 Å),^[21] woraus auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Dibrommethanmolekül und Verbindung **2** geschlossen werden kann.

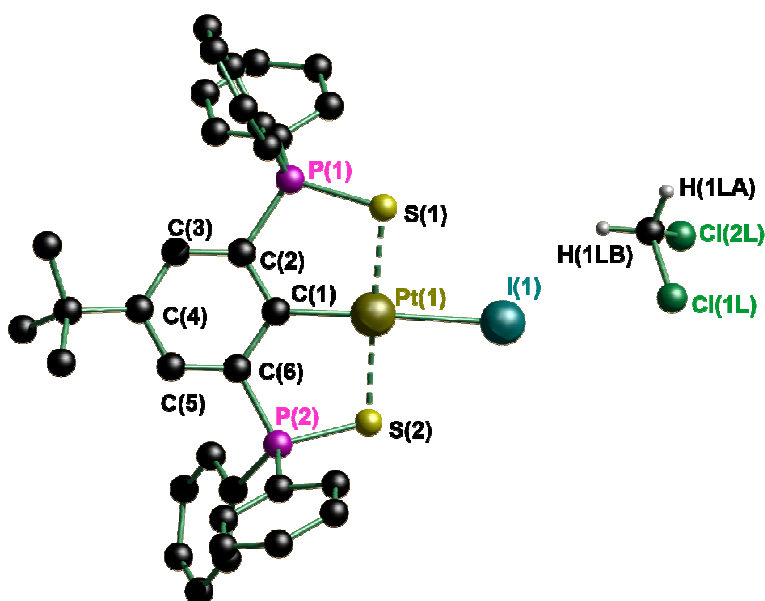


Abbildung 3: Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **3**·CH₂Cl₂. Die Wasserstoffatome (bis auf die des Dichlormethanmoleküls) sind nicht abgebildet.

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)

Die Platin-Iod-Distanz (2.6662(4) Å) ist im mittleren Bereich der Platin-Iod-Abstände von 2.5877(6) bis 2.716(2) Å der vergleichbaren Organoplatiniodide.^[9–12] Der Phosphor-Schwefelabstand nimmt vom Organoplatinbromid **2**·CH₂Br₂ (2.305(2) bzw. 2.321(2) Å) hin zum Organoplatiniodid **3**·CH₂Cl₂ (2.0071(17) bzw. 2.0077(17) Å) ab. Daraus lässt sich aber keine Tendenz ableiten, da die P–S-Abstände bei **1**·CH₂Cl₂ ebenfalls kürzer sind (2.2966(9)/2.3095(10) Å).^[2] Der I(1)–H(1LB)-Abstand von 3.0882(3) Å entspricht der Summe der entsprechenden Van-der-Waals-Radien (3.08 Å).^[21] Daher wird die Wechselwirkung im Festkörper als sehr schwach eingeschätzt.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für **1**·CH₂Cl₂,^[2] **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂ und **3**·CH₂Cl₂.

| 1 : X = Cl 2 : X = Br, 3 : X = I | 1 ·CH ₂ Cl ₂ | 2 ·CH ₂ Cl ₂ | 2 ·CH ₂ Br ₂ | 3 ·CH ₂ Cl ₂ |
|---|---|---|---|---|
| Pt(1)–C(1) | 1.973(4) | 1.992(4) | 1.989(7) | 1.999(4) |
| Pt(1)–X(1) | 2.3835(9) | 2.5151(4) | 2.5136(8) | 2.6662(4) |
| Pt(1)–S(1) | 2.2966(9) | 2.3061(10) | 2.305(2) | 2.3048(12) |
| Pt(1)–S(2) | 2.3095(10) | 2.3168(10) | 2.321(2) | 2.2928(12) |
| P(1)–S(1) | 2.0142(14) | 2.0164(14) | 2.018(3) | 2.0071(17) |
| P(2)–S(2) | 2.0101(14) | 2.0151(14) | 2.017(3) | 2.0077(17) |
| C(1)–Pt(1)–S(1) | 91.76(11) | 91.88(11) | 92.0(2) | 91.09(13) |
| C(1)–Pt(1)–S(2) | 90.84(11) | 90.69(11) | 90.5(2) | 91.32(13) |
| C(1)–Pt(1)–X(1) | 178.59(11) | 178.52(10) | 178.6(2) | 178.30(13) |
| S(1)–Pt(1)–S(2) | 176.59(4) | 176.59(4) | 176.54(7) | 176.72(4) |

Die Molekülstrukturen im Festkörper von **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂ und **3**·CH₂Cl₂ sind dem Edukt **1**·CH₂Cl₂ sehr ähnlich.^[2] So wurden ebenfalls Kristalle erhalten, welche ein Gemisch aus Verbindung **3** (70%) und Verbindung **1** (30%) enthielten (ohne Abbildung). Die Platin–Schwefel-Abstände (2.2928(12) bis 2.321(2) Å) variieren in den Verbindungen **1**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂ und **3**·CH₂Cl₂ trotz verschiedener Halogenide am Platin nur gering, wobei keine Tendenz erkennbar ist. Daher wird von einer hohen Stabilität des [R^{SCSPt}]⁺-Kations ausgegangen, da die Bindungslängen kaum vom koordinierenden Anion abhängen.

Aufgrund der Platzierungen des Lösungsmittels in den Molekülstrukturen von **2**·CH₂Cl₂, **2**·CH₂Br₂, **3**·CH₂Cl₂ und (0.7 **3** · 0.3 **1**)·CH₂Cl₂ lässt sich eine Präferenz für die Platzierung eines Lösungsmittelmoleküls in den sehr ähnlichen Strukturen feststellen. Eine mögliche Wasserstoff-Halogen-Wechselwirkung wird bei der

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)

Anordnung bevorzugt. Sie ist aber kein ausschlaggebendes Kriterium, da das Lösungsmittelmolekül auch komplett fehlen kann. Für Verbindung **1** wurden Kristalle sowohl mit als auch ohne Lösungsmittelmoleküle erhalten.^[2]

In Lösung lassen sich die verschiedenen Organoplatinhalogenide mittels ³¹P{¹H}- und ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR sehr gut unterscheiden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen δ in ppm der Verbindungen **1**,^[2] **2** und **3**.

| | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|----------|----------|
| ³¹ P{ ¹ H}-NMR | 57.9 | 61.7 | 69.5 |
| ¹⁹⁵ Pt{ ¹ H}-NMR | -3395 | -3540 | -3802 |

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird für die Verbindungen **1**, **2** und **3** jeweils ein Singulett beobachtet. Mit steigender Ordnungszahl des Substituenten am Platin wird das Signal jeweils zu höheren ppm-Werten verschoben. Es werden keine ¹⁹⁵Pt-Satelliten beobachtet (Halbwertsbreiten des Hauptsignals: **1**: 3.6 Hz, **2**: 1.2 Hz, **3**: 1.3 Hz). Im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum werden ebenfalls Singuletts beobachtet, welche mit steigender Ordnungszahl des Halogenid-Substituenten zu niedrigeren ppm-Werten verschoben werden.

Im ESI-Massenspektrum (positiver Modus) ist diese Unterscheidung erschwert, da bei dieser Verbindungsklasse hauptsächlich die Massencluster für [M-Halogen]⁺ und [M-Halogen+Lösungsmittel]⁺ beobachtet werden. Je nach Verbindung und Auflösung des Spektrums können aber auch die Massencluster des Typs [2M-X]⁺ (X = Substituent) mit geringer Intensität, wie z. B. bei Verbindung **3**, beobachtet werden (Abbildung 4).

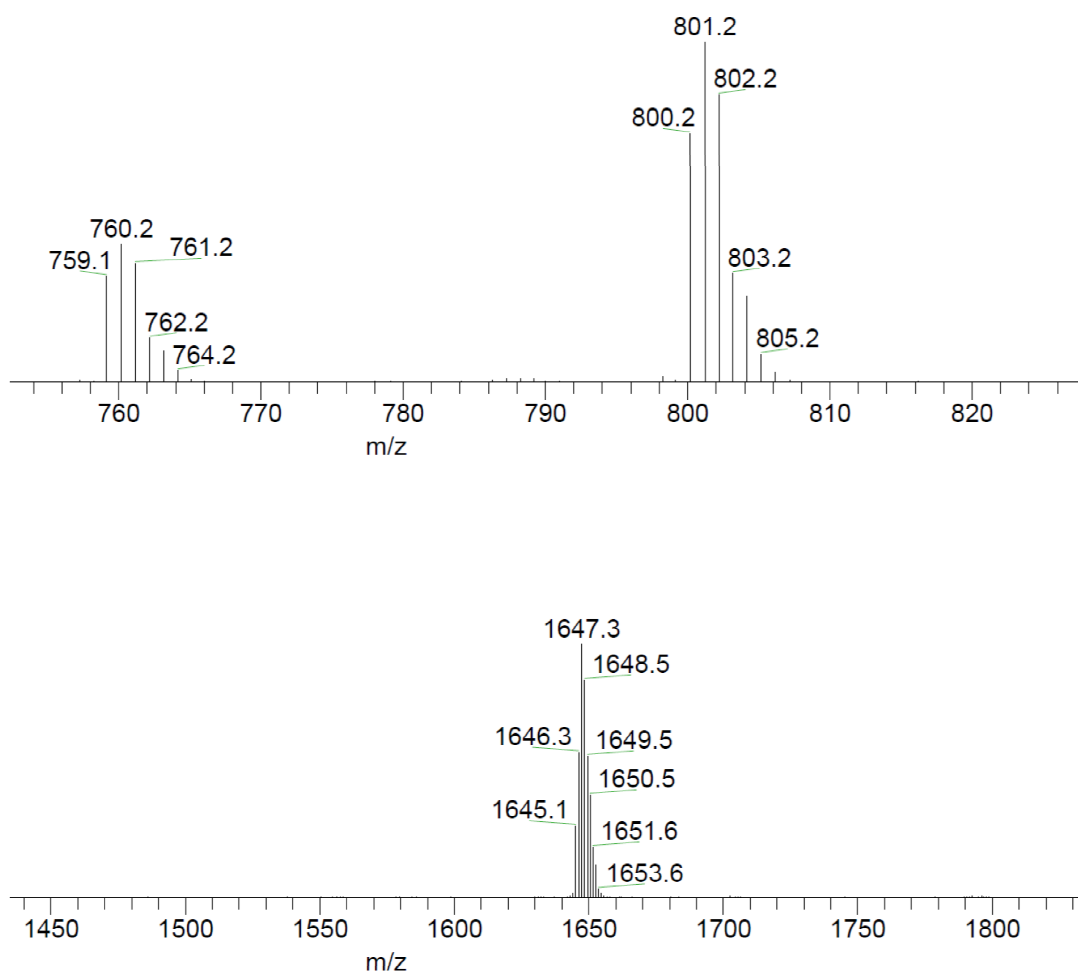


Abbildung 4: Ausschnitte aus dem ESI-Massenspektrum der Verbindung **3**.

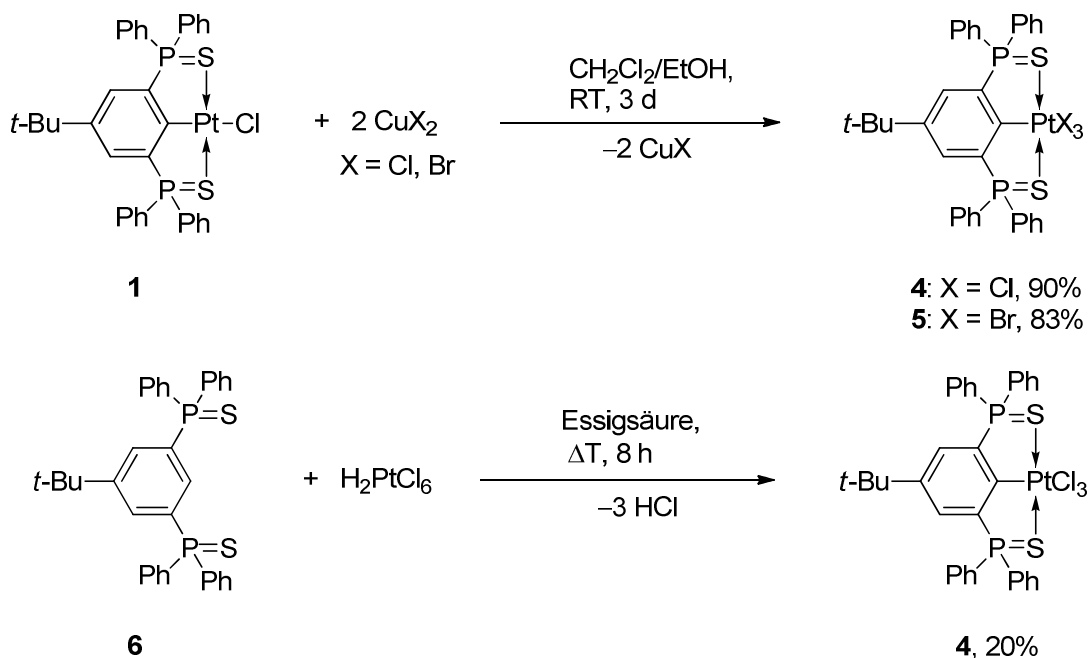
Eine ähnliche Ionisierung wurde bei vergleichbaren Systemen von DORAZCO-GONZALES beobachtet.^[9]

2.2.2 Synthese von Organoplatin(IV)zungenligandkomplexen

Die Oxidation einer Zungenligand-stabilisierten Organoplatin(II)-Verbindung RPtX (X = Cl, Br, I) zum Organoplatin(IV)komplex RPtX₃ kann über verschiedene Wege erfolgen. Zum einen werden elementares Chlor, Brom oder Iod verwendet.^[15,17] Eine Alternative sind Kupfer(II)chlorid und -bromid.^[17] Bei der Reaktion von R^{SCS}PtCl (**1**) mit Kupfer(II)chlorid im Verhältnis 1:1 wurde nach einem Tag Reaktionszeit keine Produktbildung festgestellt. Bei der Verwendung eines deutlichen Überschusses Kupfersalz wird das gewünschte Produkt gebildet (Schema 6). Eine Alternative zur

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Darstellung von R^{SCS}PtCl₃ (4) ist die direkte C-H-Aktivierung des Liganden **6** mit Platin(IV)säure (Schema 6).

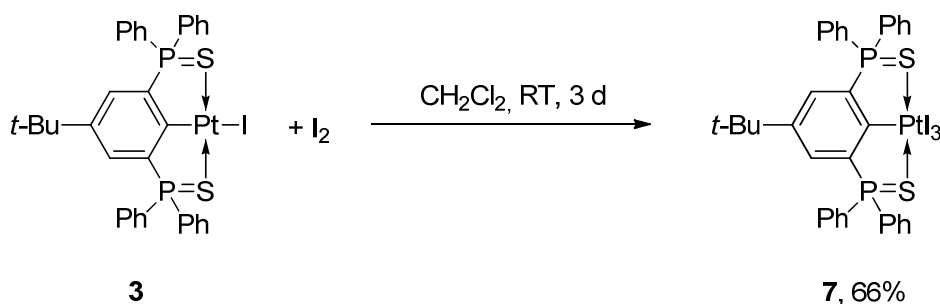


Schema 6: Darstellung der Verbindungen **4** und **5**.

Durch die Lösungsmittelmischung aus Dichlormethan und Ethanol wird eine homogene Lösung erhalten.

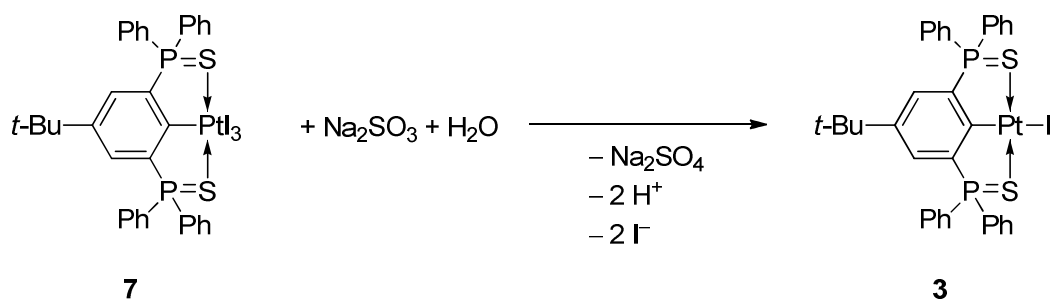
Derartige Cyclometallierungen mit Platin(IV) werden in der Literatur als ungewöhnlich und selten beschrieben.^[16] Wichtige Beiträge zu diesem Thema wurden unter anderem von SHILOV geleistet.^[22] Die Reaktionsführung zur Darstellung der Verbindung **4** wurde analog zur Synthese von R^{SCS}PtCl (**1**) gestaltet. Durch Erhitzen einer Suspension des Liganden **6** und der Platinsäure in Essigsäure werden zunächst beide Edukte gelöst. Im weiteren Reaktionsverlauf fällt dann das Produkt **4** aus und wird abfiltriert.

Die Darstellung des Organoplatin(IV)iodids **7** gelingt durch die Umsetzung von R^{SCS}PtI (**3**) mit elementarem Iod (Schema 7).



Schema 7: Darstellung der Verbindung **7**.

Diese Oxidation ist reversibel. Wird der Überschuss Iod mittels wässriger Natriumsulfitlösung beseitigt, so wird gleichzeitig auch das Platin(IV) wieder reduziert (Schema 8).



Schema 8: Reaktion der Verbindung **7** mit wässriger Natriumsulfitlösung.

Daher muss das überschüssige Iod mit Hexan aus dem Rohprodukt von Verbindung **7** herausgewaschen werden.

Die Verbindung **4** ($\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtCl}_3$) ist ein dunkelgelber, **5** ($\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtBr}_3$) ein orangener und **7** ($\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtI}_3$) ein schwarz-violett kristalliner Feststoff. Diese Farbabstufung wird ebenfalls bei den korrespondierenden Zangenligandkomplexen mit N,C,N-koordinierendem Zangenligand festgestellt.^[17] Sie sind mäßig löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton. In polaren halogenierten organischen Lösungsmitteln, z. B. Chloroform oder insbesondere Dichlormethan, ist die Löslichkeit etwas höher.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan bzw. Chloroform wurden Kristalle von **4**, **5** und **7** als ihre Dichlormethan- bzw. Chloroformsolvate erhalten, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindungen $\text{4}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $\text{5}\cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Die

Verbindung $7 \cdot \text{CHCl}_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen $4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $5 \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $7 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in den Abbildungen 5, 6 und 7 gezeigt.

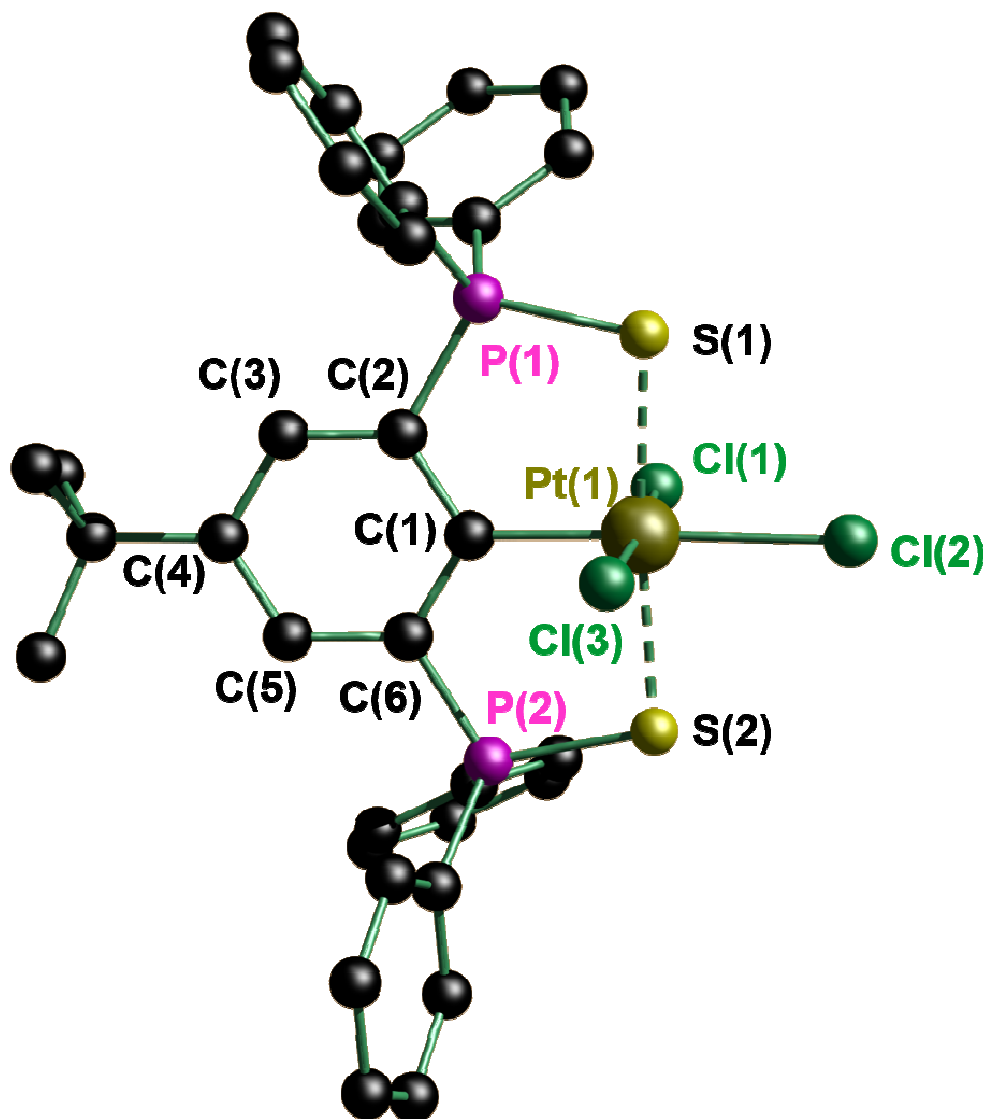


Abbildung 5: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung $4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül sind nicht abgebildet.

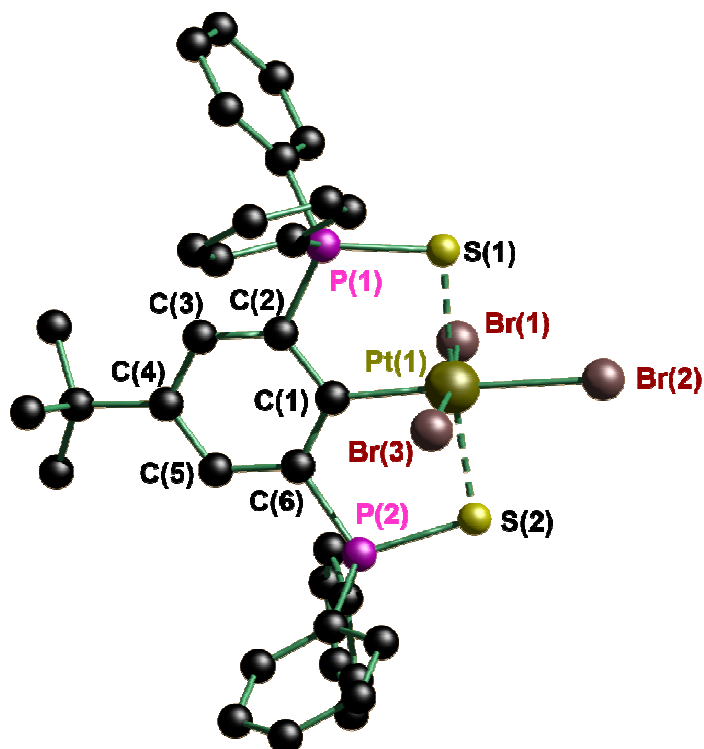


Abbildung 6: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $5 \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Wasserstoffatome, das fehlgeordnete Dichlormethanmolekül sowie eine Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe sind nicht abgebildet.

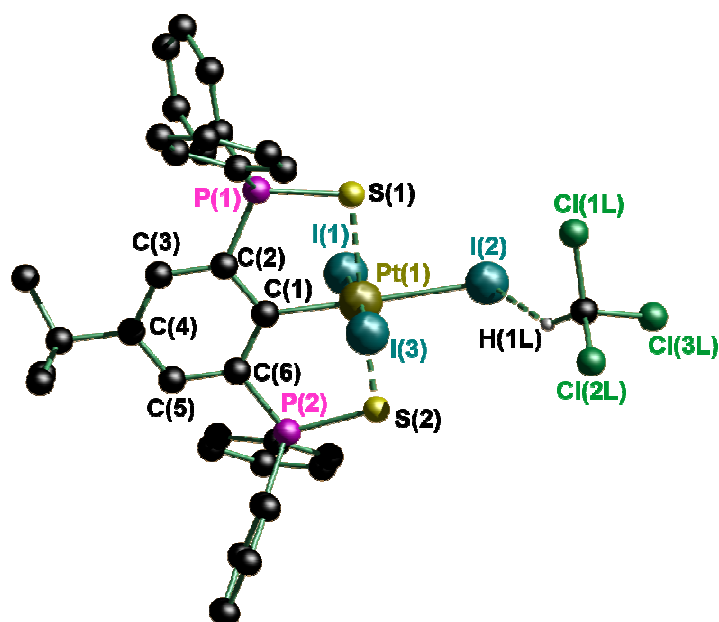


Abbildung 7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $7 \cdot \text{CHCl}_3$. Die Wasserstoffatome (bis auf die des Solvatmoleküls) sowie eine Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe sind nicht abgebildet.

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Das Platinatom ist in den Verbindungen **4**·CH₂Cl₂, **5**·0.25CH₂Cl₂ und **7**·CHCl₃ jeweils oktaedrisch umgeben. Die Schwefelatome S(1) und S(2), C(1) und X(2) sowie X(1) und X(3) (X = Cl, Br, I) stehen jeweils in *trans*-Position zueinander. Die Pt(1)–X(1/3)-Bindung ist kürzer als die zum Liganden in *trans*-Position stehende Pt(1)–X(2)-Bindung. In vorhergehenden Arbeiten zu Platin(IV)-enthaltenden Zangenligandkomplexen wurde diese Beobachtung als starker *trans*-Einfluss des Kohlenstoffliganden gedeutet.^[17] Die Platin-Halogen-Bindung (**4**: 2.4068(13), **5**: 2.5436(6) und **7**: 2.7029(4) Å) ist länger als bei den korrespondierenden Platin(II)-Verbindungen (**1**: 2.3709(13)/2.3835(9),^[2] **2**: 2.5151(4)/2.5136(8) und **3**: 2.6662(4) Å). Der I(2)–H(1L)-Abstand (2.9936(4) Å) in der Molekülstruktur von **7**·CHCl₃ ist kleiner als die Summe der entsprechenden Van-der-Waals-Radien (3.08 Å).^[21] Die Phosphor-Schwefel-Bindungslängen und die Platin-Schwefel-Abstände sind vergleichbar mit denen der Platin(II)-Derivate.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (°) und –winkel (Å) der Verbindungen **4**·CH₂Cl₂, **5**·0.25CH₂Cl₂ und **7**·CHCl₃.

| | 4 ·CH ₂ Cl ₂ X = Cl | 5 ·0.25CH ₂ Cl ₂ X = Br | 7 ·CHCl ₃ X = I |
|------------------|---|---|--------------------------------------|
| Pt(1)–C(1) | 1.996(4) | 2.029(5) | 2.034(5) |
| Pt(1)–X(1) | 2.3129(10) | 2.4778(6) | 2.6590(4) |
| Pt(1)–X(2) | 2.4068(13) | 2.5436(6) | 2.7029(4) |
| Pt(1)–X(3) | 2.3261(10) | 2.4664(6) | 2.6690(4) |
| Pt(1)–S(1) | 2.3554(14) | 2.3634(14) | 2.3484(13) |
| Pt(1)–S(2) | 2.3317(13) | 2.3449(13) | 2.3490(14) |
| P(1)–S(1) | 2.014(2) | 2.0233(19) | 2.0231(18) |
| P(2)–S(2) | 2.022(2) | 2.0311(18) | 2.0073(18) |
| C(1)–Pt(1)–S(1) | 93.0(2) | 92.96(13) | 91.71(14) |
| C(1)–Pt(1)–S(2) | 92.1(2) | 92.10(13) | 91.60(14) |
| C(1)–Pt(1)–X(1) | 87.92(11) | 87.23(14) | 86.37(12) |
| C(1)–Pt(1)–X(2) | 178.1(2) | 177.56(13) | 177.61(12) |
| C(1)–Pt(1)–X(3) | 87.55(11) | 86.80(14) | 89.89(12) |
| Cl(1)–Pt(1)–X(3) | 175.43(5) | 173.91(2) | 176.142(14) |
| S(1)–Pt(1)–S(2) | 173.87(5) | 173.92(5) | 176.14(4) |

Die C(1)–Pt(1)–X(2)-Achsen in **4**·CH₂Cl₂, **5**·0.25CH₂Cl₂ und **7**·CHCl₃ sind mit 178.1(2), 177.56(13) und 177.61(12)° in allen Fällen leicht aus den aromatischen Ebenen ausgelenkt (Abbildung 9). Die C(1)–Pt(1)–X(1/3)-Winkel sind kleiner als 90°. Die Halogenatome X(1) und X(3) zeigen leicht in Richtung des Liganden, wie es auch in vergleichbaren Systemen beobachtet wird.^[17] Analog dazu ist die

S(1)–Pt(1)–S(2)-Achse mit einem Winkel von 173.87(5), 173.92(5) und 176.14(4)° leicht vom Liganden weggebogen. Bei dem N,C,N-kordinierenden Komplex C₆H₃(CH₂NMe₂)₂PtCl₃ ist die N(1)–Pt(1)–N(2)-Achse mit 160.7(6)° deutlich stärker und zum Zangenliganden hin gebogen (Abbildung 8).^[17]

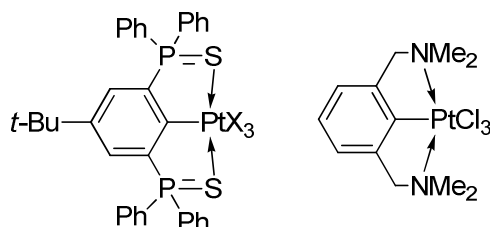


Abbildung 8: Schematischer Vergleich der Koordinationsgeometrie des Platinatoms bei unterschiedlichen Zangenliganden.

Daraus lässt sich schließen, dass der hier verwendete S,C,S-kordinierenden Zangenligandkomplexe eine geringere Ringspannung und der Ligand daher potentiell stärkere Donoreigenschaften als der oben genannte N,C,N-Ligand besitzen.

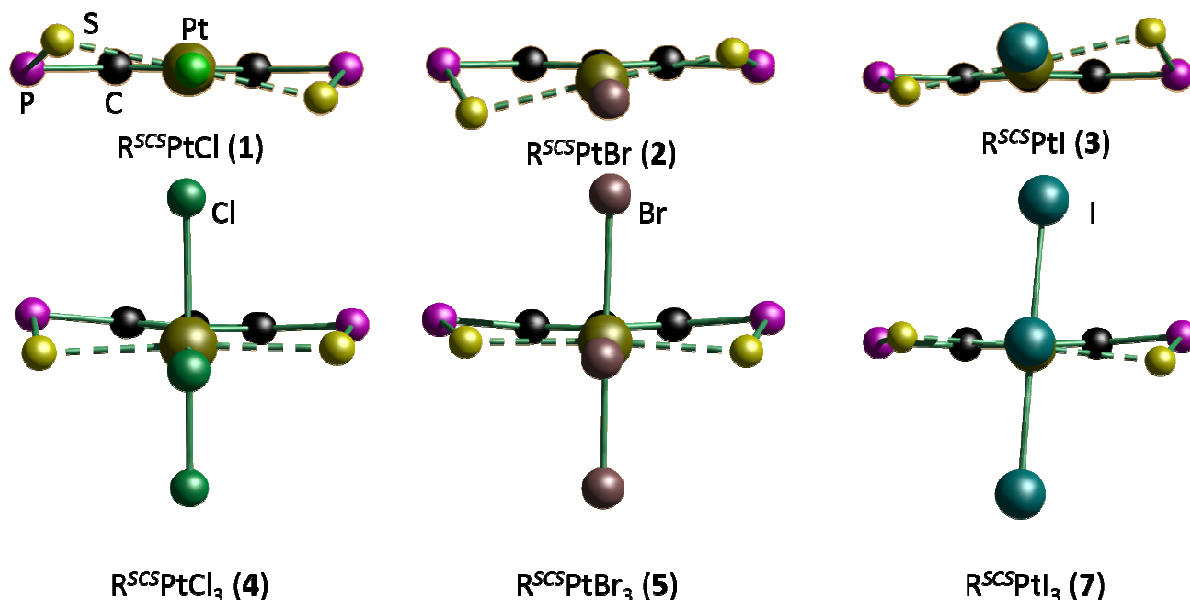


Abbildung 9: Konformationen der Verbindungen 1 bis 5 und 7 im Vergleich.

In Abbildung 9 werden die verschiedenen Konformationen um das Platinatom der Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen gezeigt. Der Blickwinkel ist dabei auf der Höhe der aromatischen Ebene des zentralen Phenylrings. Bei den Platin(II)-Verbindungen 1

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

bis **3** und Verbindung **7** fällt auf, dass die S(1)–Pt(1)–S(2)-Achse deutlich schräg im Verhältnis zur aromatischen Ebene angeordnet ist. Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei C₆H₃(CH₂NMe₂)₂PtI^[12], dort aber deutlich schwächer, und bei C₆H₃(CH₂NMe₂)₂PtCl₃^[15] gemacht.

Tabelle 4: Vergleich verschiedener Torsionswinkel (°) der Pt(II)- und Pt(IV)-Spezies.

| | 1 | 2 ·CH ₂ Cl ₂ | 3 ·CH ₂ Cl ₂ | 4 ·CH ₂ Cl ₂ | 5 ·0.25CH ₂ Cl ₂ | 7 ·CHCl ₃ |
|----------------------|----------|---|---|---|---|-----------------------------|
| C(1)-C(2)-P(1)-S(1) | 15.9(2) | -10.5(3) | -21.5(3) | -17.4(4) | 17.3(4) | 1.3(4) |
| C(1)-C(6)-P(2)-S(2) | 15.9(2) | -22.8(3) | -10.1(4) | 12.8(4) | -13.8(5) | 15.0(4) |
| Pt(1)-C(1)-C(2)-P(1) | -1.5(2) | -3.6(4) | 4.9(5) | 8.3(5) | -9.1(5) | 3.0(5) |
| Pt(1)-C(1)-C(6)-P(2) | -1.5(2) | 5.7(4) | -4.0(5) | -11.1(5) | 11.8(6) | -3.3(5) |

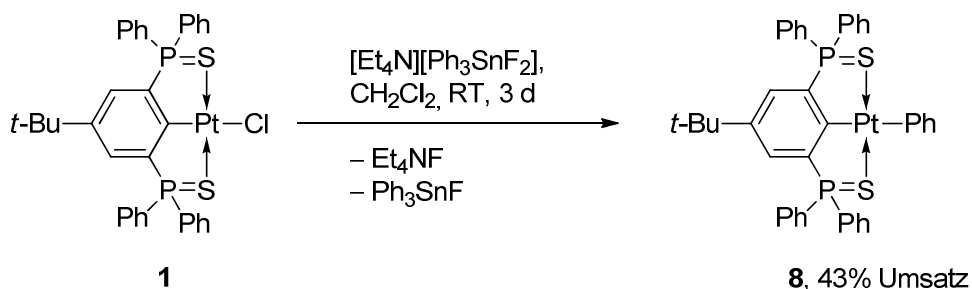
Obwohl die Strukturen der Pt(IV)-Derivate untereinander auf den ersten Blick sehr ähnlich scheinen, beinhaltet die Struktur von **7**·CHCl₃ eine abweichende Geometrie. Der C(1)–C(2)–P(1)–S(1)-Torsionswinkel von 1.3(4)° bedeutet anschaulich, dass das Phosphoratom 1 nicht aus der aromatischen Ebene herausgedreht ist, so wie in den Verbindungen **4**·CH₂Cl₂ und **5**·0.25CH₂Cl₂ (Tabelle 4). Die Geometrie des Zangenliganden in **7**·CHCl₃ entspricht eher den Pt(II)-Derivaten. Der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittelmoleküle wird in dem Fall als eher gering sein, da die verglichenen Strukturen alle jeweils Lösungsmittel enthalten, bzw. Verbindung **1** eine vergleichbare Konformation auch ohne Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle hat.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CDCl₃ zeigen die Verbindungen **4**, **5** und **7** jeweils ein Signal bei δ = 63.4, 68.6 bzw. 76.6 ppm. Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale zeigen die gleiche Tendenz zur Tieffeldverschiebung mit steigender Ordnungszahl des Halogens wie die Platin(II)-Verbindungen. Die gegenläufige Tendenz findet sich im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum wieder. Für Verbindung **4** wird eine Verschiebung von δ = -1650 und für **5** von -2539 ppm beobachtet. Aufgrund der kleinen Werte der ³¹P-¹⁹⁵Pt-Kopplungskonstanten von 15 (**4**) bis 9 Hz (**5**) hängt die Sichtbarkeit der Kopplungen stark von der Signalbreite der aufgenommenen Spektren ab. Für Verbindung **7** wurde im Bereich von δ = -1520 bis -4480 ppm kein Signal beobachtet.

Im ESI-Massenspektrum wird für die Verbindungen **4**, **5** und **7** jeweils der Massencluster für [R^{SCS}Pt+CH₃CN]⁺ beobachtet.

2.2.3 Arylierungs- und Alkylierungsreaktionen des Organoplatinhalogenids **1**

Ein Ziel war die Darstellung des Organoplatinfluorids R^{SCS}PtF. Die normalen Finkelstein-artigen Reaktionen, welche zuvor genutzt wurden, funktionieren in dem Fall nicht. Daher wurde das Organoplatinhalogenid **1** mit dem Fluorierungsmittel [Et₄N][Ph₃SnF₂] in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 9).^[23]



Schema 9: Darstellung der Verbindung **8**.

Die Methode der Arylierung von Organoplatinhalogeniden mit Organozinnverbindungen ist grundsätzlich literaturbekannt, wobei aber von RACKOWSKY stattdessen Trimethylphenylstannan verwendet wurde.^[24] In Aceton hingegen wurde nach einem Tag Reaktionszeit keine Produktbildung beobachtet.

Es wurde ein Produktgemisch in Form eines gelben Pulvers erhalten. Das ³¹P{¹H}-Spektrum des Rohprodukts in CDCl₃ zeigt sowohl die Signale eines Produkts ($\delta = 70.3$ ppm, s, Integral 43%, **8**) und des Edukts ($\delta = 59.3$ ppm, s, Integral 57%; **1**). Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) konnte nur noch das Edukt R^{SCS}PtCl (**1**) isoliert werden.

Durch Kristallisation des Rohprodukts aus Dichlormethan/Hexan wurden wenige gelbe Kristalle erhalten, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 10 gezeigt.

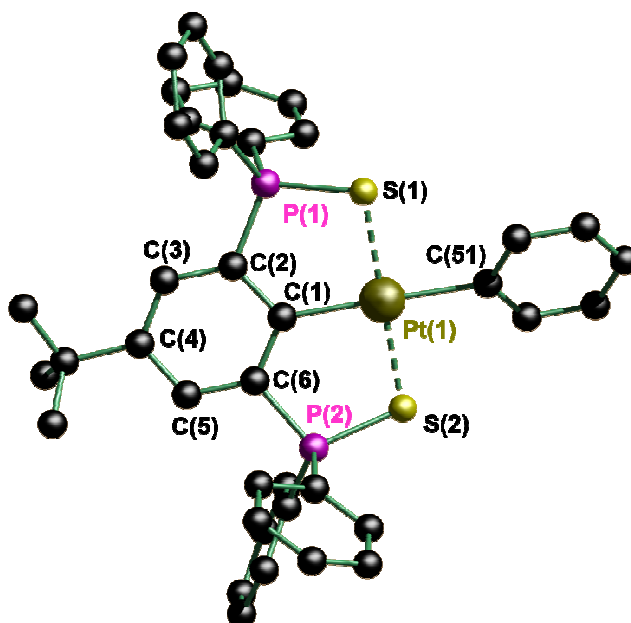


Abbildung 10: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **8**. Die Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe sind nicht abgebildet.

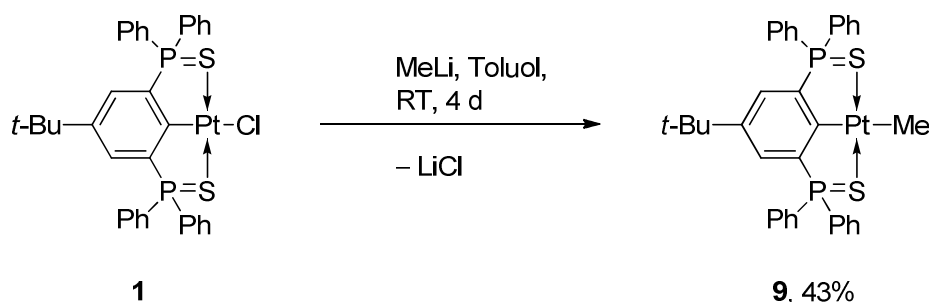
Die Verbindung **8** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Platinatom ist quadratisch planar umgeben, wobei die Schwefelatome S(1) und S(2) sowie die Kohlenstoffatome C(1) und C(51) jeweils in *trans*-Position zueinander stehen. Im direkten Vergleich mit der von PUDDEPHATT dargestellten Verbindung C₆H₃(CH₂NMe₂)₂PtPh (1.956(6) Å) ist der Pt(1)–C(1)-Abstand mit 2.035(6) Å etwas länger.^[25] Die Pt(1)–C(51)-Distanz ist mit 2.125(3) geringfügig größer als für die o. g. Verbindung (2.111(6) Å).^[25]

Der S(1)–Pt(1)–S(2)-Winkel entspricht mit 179.47(7)° dem idealen Oktaederwinkel von 180 °C. Der C(1)–Pt(1)–C(51)-Winkel von 178.3(2)° ist vergleichbar mit dem des korrespondierenden N,C,N-koordinierten Platin-Arylats von PUDDEPHATT.^[25]

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Verbindung **8**.

| 8 | | | |
|-------------|------------|------------------|-----------|
| Pt(1)–C(1) | 2.035(6) | C(1)–Pt(1)–S(1) | 89.64(18) |
| Pt(1)–C(51) | 2.125(3) | C(1)–Pt(1)–S(2) | 90.89(18) |
| Pt(1)–S(1) | 2.2843(17) | C(1)–Pt(1)–C(51) | 178.3(2) |
| Pt(1)–S(2) | 2.2925(19) | S(1)–Pt(1)–S(2) | 179.47(7) |
| P(1)–S(1) | 2.012(2) | | |
| P(2)–S(2) | 1.997(3) | | |

Die Umsetzung von R^{SCS}PtCl (**1**) mit Methyllithium in Toluol führt zur Bildung der Diorganoplatinverbindung R^{SCS}PtMe (**9**) (Schema 10).



Schema 10: Darstellung der Verbindung **9**.

Die Produktidentifizierung beruht hauptsächlich auf der NMR-Spektroskopie. Das Produktsignal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts liegt bei $\delta = 69.1$ ppm ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 103$ Hz, Integral 58%) im charakteristischen Bereich für Organoplatinverbindungen mit dem S,C,S-kordinierenden Zangenliganden. Zusätzlich werden die Signale des Edukts (4%), des Liganden **6** (14%) und weiterer Nebenprodukte mit kleinen Anteilen beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen für R^{SCS}PtEt beträgt $\delta = 66.5$ ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 110$ Hz, **10**, siehe Kapitel 3) und für R^{SCS}PtPh (**8**) $\delta = 70.3$ ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum wird die am Platin gebundene Methylgruppe bei $\delta = 0.11$ ppm mit ihren charakteristischen ¹⁹⁵Pt-Satelliten ($^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 51$ Hz) beobachtet.

Eine Aufreinigung durch Kristallisation war nicht erfolgreich. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung wurde verzichtet, da diese schon bei R^{SCS}PtPh (**8**) nicht erfolgreich war.

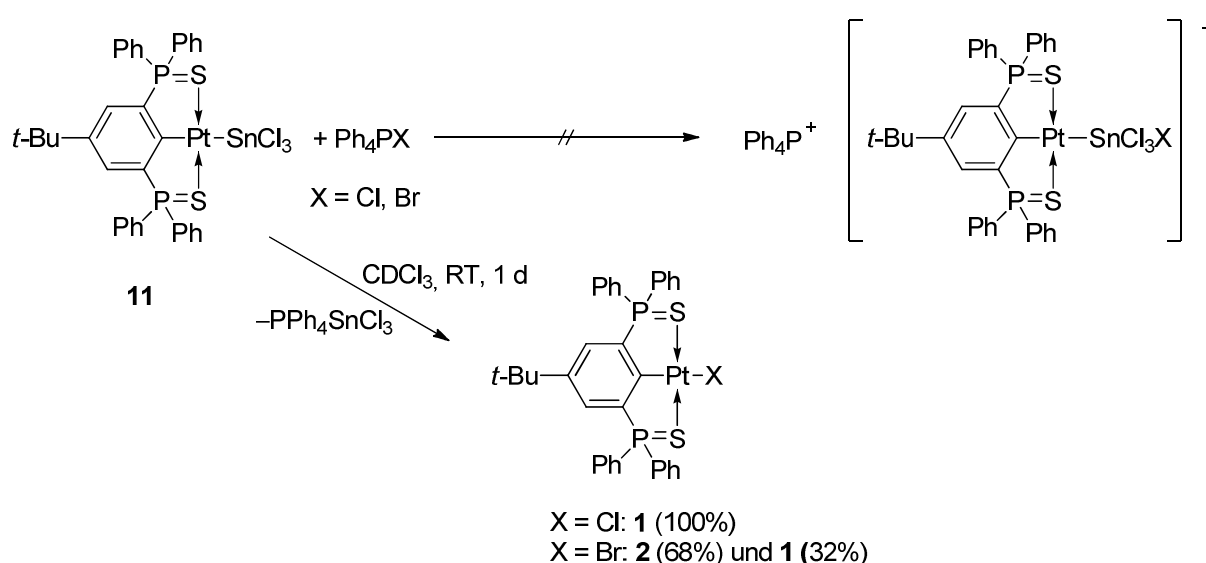
Im ESI-Massenspektrum werden die Massecluster von [M–Me+H]⁺ und [M–Me+CH₃CN+H]⁺ beobachtet.

2.2.4 Umsetzung verschiedener Organoplatinhalogenide mit Zinn(II)halogeniden

2.2.4.1 Darstellung und Reaktivität von R^{SCS}PtSnCl₃ (11)

Die Umsetzung von R^{SCS}PtCl (1) mit Zinn(II)chlorid in Dichlormethan ergibt nach einem Tag Reaktionszeit eine rote Suspension. Nach Filtration und der Abdestillation des Lösungsmittels wird ausschließlich R^{SCS}PtSnCl₃ (11) als Produkt erhalten.^[2]

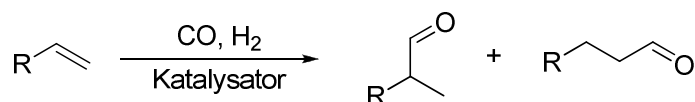
Die Umsetzung von Verbindung 11 mit Tetraphenylphosphoniumhalogeniden, Ph₄PX (X = Cl, Br), umgesetzt ergibt die Verbindungen 1 bzw. 2 (Schema 11).



Schema 11: Umsetzung von Verbindung 11 mit verschiedenen Tetraphenylphosphoniumhalogeniden.

Die Reaktivität eines Zinnatoms in einem MSnCl₃ enthaltenden Komplex gegenüber Nucleophilen und oxidativer Addition wird eher als gering eingestuft.^[26] Diese Beobachtung konnte mit unserem System bestätigt werden.

Eine typische Reaktion für PtSnCl₃-enthaltende Verbindungen ist die Katalyse der Hydroformylierung (Schema 12).^[27,28-31] Trotz Vorteilen in Bezug auf ihre Selektivität werden die Pt/Sn-Katalysatoren bislang nur im Labormaßstab verwendet.^[32]



Schema 12: Hydroformylierung von Alkenen.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis BEHR der Technischen Universität Dortmund wurden Studien zur katalytischen Aktivität R^{SCS}PtSnCl₃ (**11**) durchgeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht über die Katalyseexperimente mit Verbindung **11**.

| Versuch | Olefin | Lösungsmittel | 11 [mol%] | t [h] | T [°C] | p [bar] | X [%] | Y [%] |
|---------|-----------|---------------|---------------------|----------|-----------|------------|----------|----------|
| a | 1-Dodecen | 1,4-Dioxan | 0,1 | 5 | 100 | 30 | 0 | 0 |
| b | 1-Octen | 1,4-Dioxan | 0,1 | 24 | 120 | 30 | 0 | 0 |
| c | 1-Octen | MIBK | 0,2 | 24 | 100 | 30 | 0 | 0 |
| d | 1-Octen | 1,4-Dioxan | 0,2 | 24 | 100 | 50 | 0 | 0 |
| e | 1-Octen | 1,4-Dioxan | 0,08 | 24 | 100 | 30 | 0 | 0 |

Reaktionsbed.: 60 ml Parr-Druckautoklav, 2,5 g Olefin, 7,5 g LSM, Kat.=BP100, n=700 U/min

* 6er Multiplex Reaktor (23 ml): 1 g Olefin, 4 g LSM, Kat.=BP100,
(Kat. Konz.=mol Kat./mol Edukt), t=Reaktionszeit, T=Temperatur, p= Synthesegasdruck
(CO/H₂=1/1), X=Umsatz Olefin, Y=Ausbeute C9-Aldehyde)

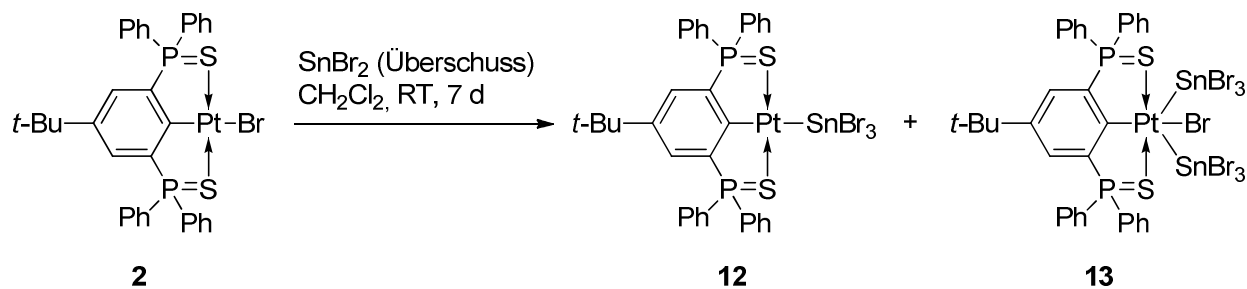
Es wurde unter den gewählten Bedingungen kein Umsatz beobachtet. Im Reaktor selbst wurde ein schwarzes Pulver beobachtet, was auf eine Reduktion des Katalysators hindeutet.

Eine weitere mögliche Erklärung liegt in der starren Koordinationsgeometrie des Zangenligandkomplexes. In früheren Arbeiten wurde mittels DFT-Berechnungen für das Palladiumderivat R^{SCS}PdSnCl₃ vorhergesagt, dass die Pd-S-Wechselwirkung starken kovalenten Charakter besitzt.^[2] Dies lässt sich aufgrund der Ähnlichkeit von Palladium und Platin auf Verbindung **11** übertragen. Die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen zur katalytischen Hydroformylierung beinhalten jeweils die Nutzung von zwei Koordinationsstellen am Platinatom.^[28–31] Die Verbindung **11** besitzt aufgrund der starken Platin-Schwefel-Wechselwirkungen nur eine Koordinationsstelle durch Dissoziation in R^{SCS}Pt⁺ und SnCl₃⁻.

2.2.4.2 Umsetzung des Organoplatinbromids **2** mit Zinn(II)bromid

Aus der Umsetzung des Organoplatinbromids **2** mit einem Überschuss Zinn(II)bromid in Dichlormethan wurden die Verbindungen **12** und **13** als Produkte identifiziert (Schema 13).

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)



Schema 13: Umsetzung der Verbindung **2** mit Zinn(II)bromid.

Der Reaktionsverlauf wurde mithilfe zeitabhängiger ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 11).

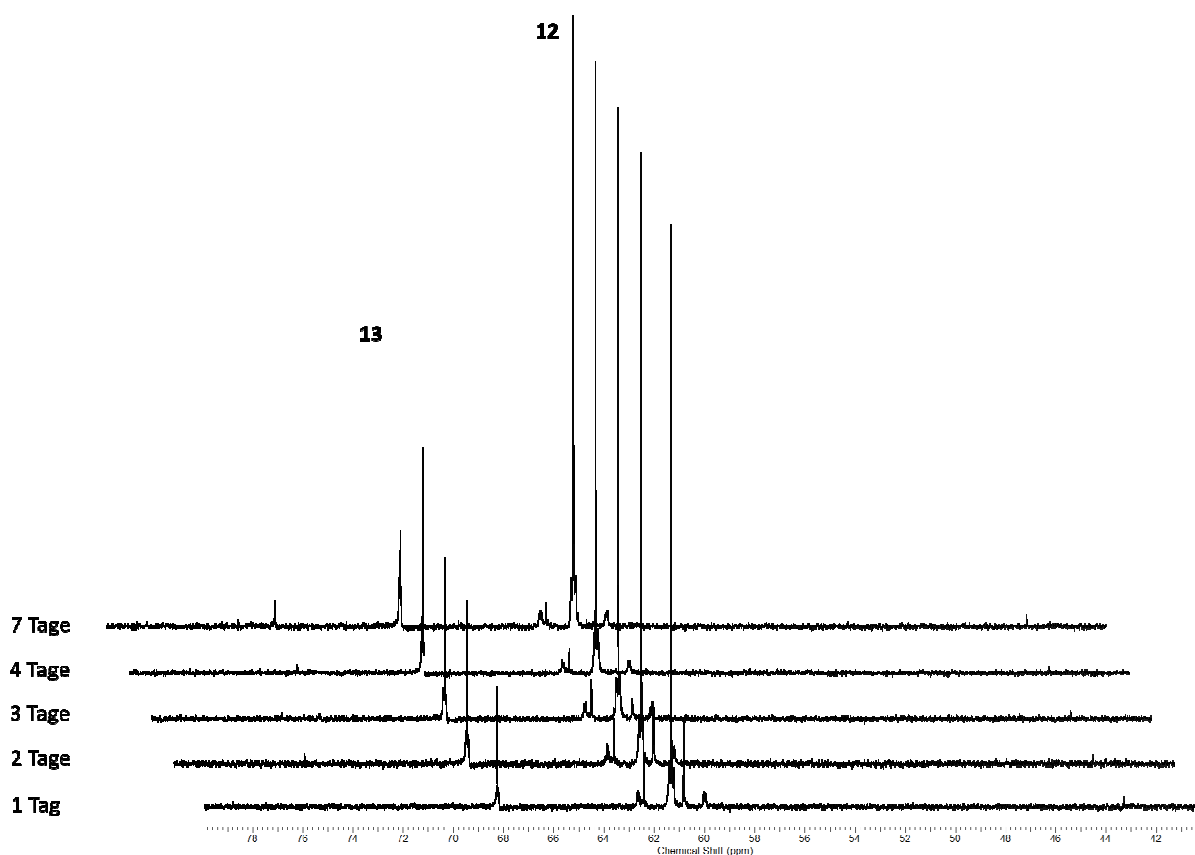


Abbildung 11: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung der Umsetzung von Verbindung **12** in CDCl₃ mit einem Überschuss Zinn(II)bromid.

Nach einem Tag Reaktionszeit werden Signale bei $\delta = 43.3$ (s, Integral 1%; protonierter Ligand **6**), 60.8 (s, Integral 10%; R^{SCS}PtBr, **2**), 61.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 44$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 628/657$ Hz), 62.4 (s, 7%) und 68.2 ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 29$ Hz) beobachtet (Abbildung 12).

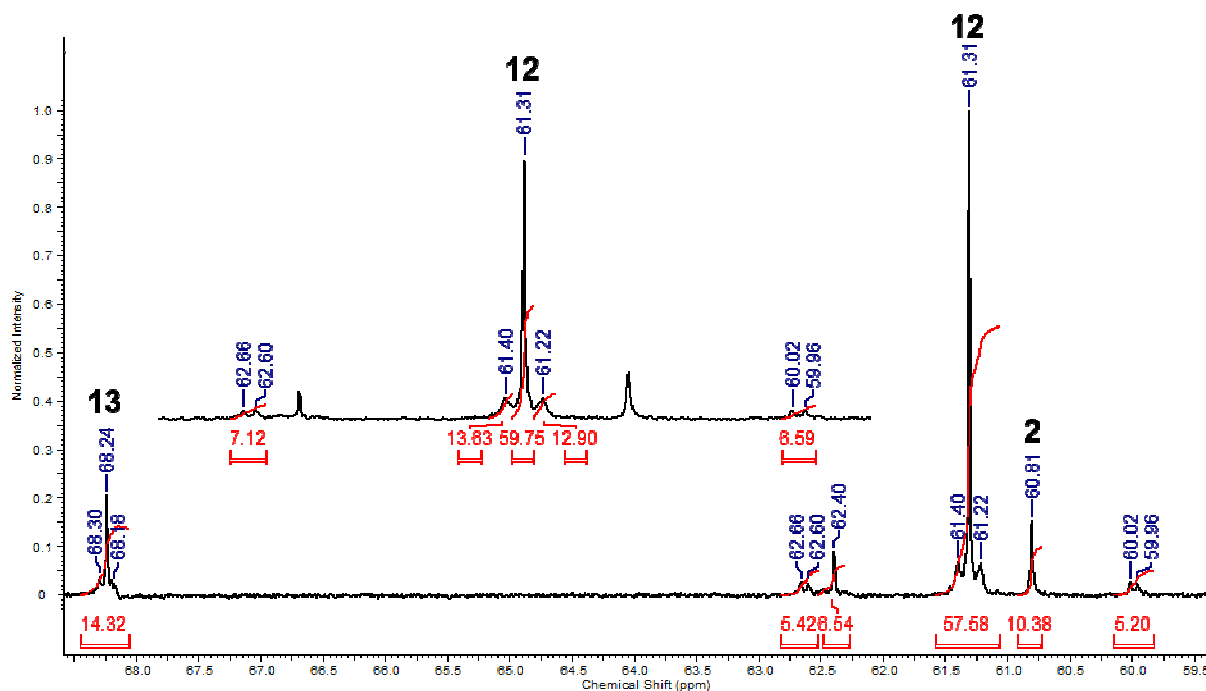


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von Verbindung **12** in CDCl₃ mit einem Überschuss Zinn(II)bromid.

In Analogie zu R^{SCS}PtSnCl₃ (**11**) (δ (³¹P{¹H}) = 65.4 ppm, s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 46$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 630/659$ Hz)^[2] wird das Signal bei $\delta = 61.3$ ppm anhand der ähnlichen Kopplungskonstanten R^{SCS}PtSnBr₃ (**12**) zugeordnet. Die ¹⁹⁵Pt- und ^{117/119}Sn-Kopplungen werden mit der erwarteten Intensität beobachtet. Die Integrale der ¹⁹⁵Pt-Satelliten sind aufgrund der Überlagerung mit dem Hauptsignal etwas kleiner. Das Signal bei $\delta = 68.2$ ppm wird aufgrund des großen Produktanteils in den entsprechenden Kristallen (siehe unten) und der ¹⁹⁵Pt-Satelliten der Verbindung **13**, R^{SCS}PtBr(SnBr₃)₂, zugeordnet.

Nach sieben Tagen Reaktionszeit besitzt das Signal der Verbindung **13** ein Integral von 32% im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Die ¹⁹⁵Pt-Satelliten sind deutlich erkennbar und haben die erwartete Intensität ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 31$ Hz) (Abbildung 13).

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

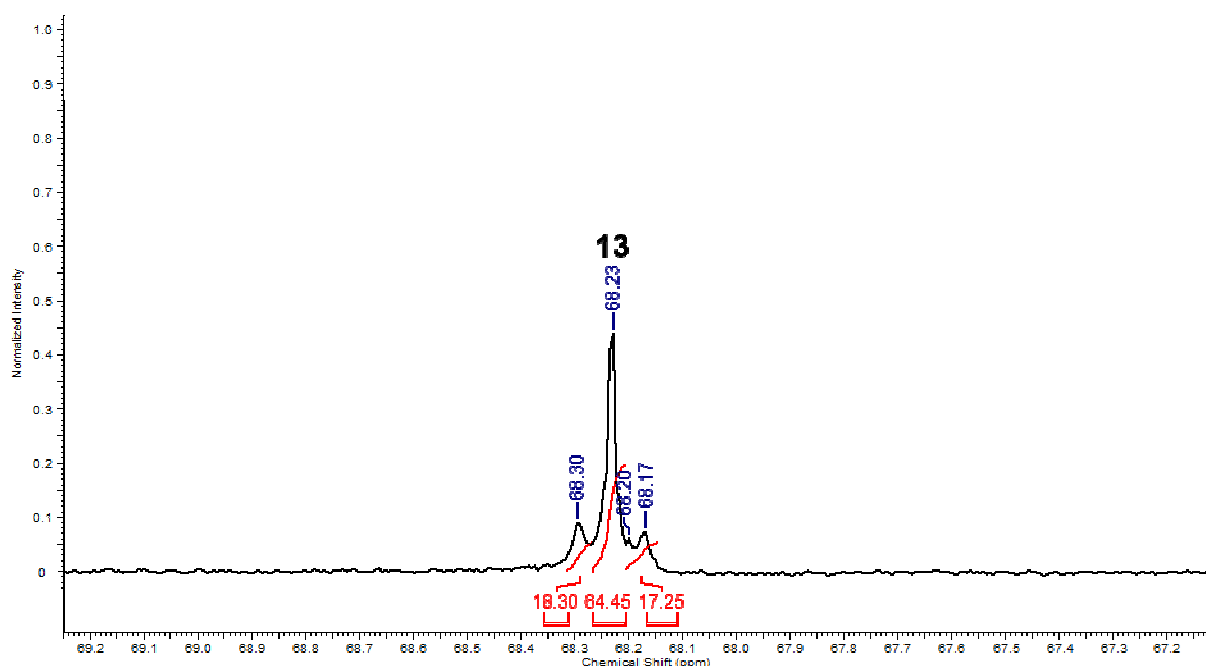


Abbildung 13: Detailansicht des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung in CDCl_3 aus der Umsetzung von $\text{R}^{\text{SCSPtBr}}$ (**12**) mit Zinn(II)bromid nach sieben Tagen Reaktionszeit.

Es werden keine ^{119}Sn -Satelliten beobachtet. Erwartungsgemäß wäre Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ kleiner als $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$, wie z. B. bei $\text{R}^{\text{SCSPtSnBr}_3}$ (**12**). Eine mögliche Erklärung für die fehlenden $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten wäre eine dynamische Wechselwirkung zwischen dem Platin- und den Zinnatomen in Verbindung **13**.

Innerhalb des Signals bei $\delta = 68.23$ ppm befindet sich ein weiteres Signal bei $\delta = 68.20$ ppm, welches überlagert wird. Dieses wurde bislang nicht zugeordnet.

Das Mengenverhältnis der verschiedenen Reaktionsprodukte ist nicht immer einheitlich. So wurden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , C_6D_6) einer Reaktionslösung von $\text{R}^{\text{SCSPtBr}}$ (**12**) mit SnBr_2 nach sieben Tagen Reaktionszeit Signale bei $\delta = 61.2$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 43$ Hz, Integral 49%; $\text{R}^{\text{SCSPtSnBr}_3}$, **12**) und 67.9 ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 31$ Hz, Integral 51%; $\text{R}^{\text{SCSPtBr}}(\text{SnBr}_3)_2$, **13**) beobachtet. Nach der Aufarbeitung dieser Reaktionsmischung wurde ein Rohprodukt in Form eines roten Pulvers erhalten, welches sich in polaren organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, mäßig löst. Die Löslichkeit ist etwas besser in halogenierten Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform oder Dichlormethan. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und Hexan konnten wenige hellrote (Verbindung **12**) und dunkelrote

Kristalle (Verbindung **13**) erhalten werden, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Verbindung **12** kristallisiert monoklin als *iso*-Hexansolvat **12**·C₆H₁₄ in der Raumgruppe *Pc* in Form von hellroten Kristallen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 14 gezeigt.

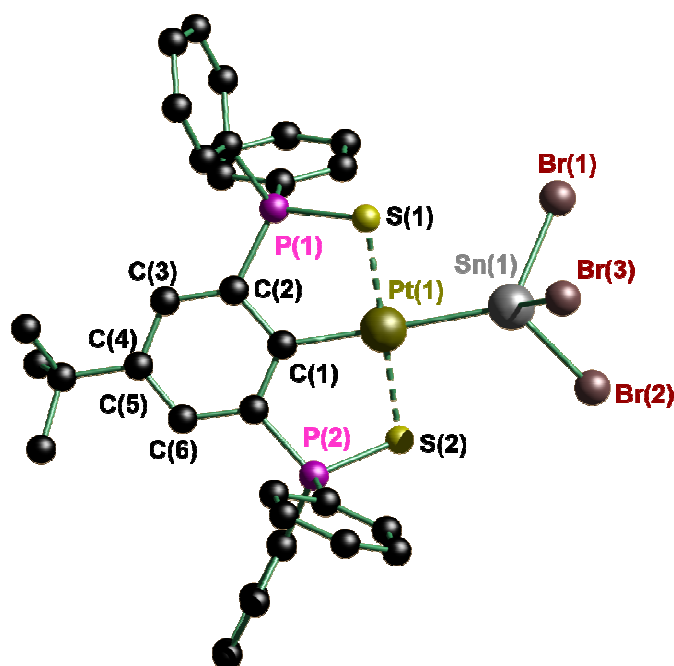


Abbildung 14: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **12**·C₆H₁₄. Die Wasserstoffatome und ein fehlgeordnetes *iso*-Hexan-Molekül sind nicht abgebildet.

Das Platinatom in Verbindung **12**·C₆H₁₄ ist quadratisch planar umgeben, wobei die C(1)- und Sn(1)- bzw. S(1)- und S(2)-Atome jeweils in *trans*-Position zueinander stehen. Der Pt(1)-Sn(1)-Abstand ist mit 2.5760(7) Å vergleichbar zu dem in {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂}PtSnCl₃ (**11**) (2.5743(8) Å).^[2] Die Pt(1)-S(1)- und Pt(1)-S(2)-Abstände betragen 2.301(3) bzw. 2.313(3) Å und sind damit vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen der Organoplatin(II)halogenide R^{SCS}PtX (**2**: X = Br; **3**: X = I). Die Pt(1)-Sn(1)-Br-Winkel sind mit 116.33(4) bis 119.73(4)° deutlich größer als der erwartete Tetraederwinkel. Die Br-Sn-Br-Winkel reichen von 98.17(5) bis 100.79(5)°. Demzufolge sind die Bromatome am Zinn vom Zangenliganden eher weggebogen. Dieses Phänomen wird ebenfalls bei R^{SCS}PtSnCl₃ (**11**) beobachtet.^[2]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Verbindung **12**·C₆H₁₄.

| 12 ·C ₆ H ₁₄ | | | |
|---|------------|---------------------|------------|
| Pt(1)–C(1) | 2.026(12) | C(1)–Pt(1)–Sn(1) | 177.4(3) |
| Pt(1)–Sn(1) | 2.5760(7) | S(1)–Pt(1)–S(2) | 179.17(11) |
| Pt(1)–S(1) | 2.301(3) | Pt(1)–Sn(1)–Br(1) | 119.20(5) |
| Pt(1)–S(2) | 2.313(3) | Pt(1)–Sn(1)–Br(2) | 119.73(4) |
| P(1)–S(1) | 2.014(4) | Pt(1)–Sn(1)–Br(3) | 116.33(4) |
| P(2)–S(2) | 2.018(4) | Br(1)–Sn(1)–Br(2) | 98.66(5) |
| Sn(1)–Br(1) | 2.5129(14) | Br(1)–Sn(1)–Br(3) | 98.17(5) |
| Sn(1)–Br(2) | 2.5181(14) | Br(2)–Sn(1)–Br(3) | 100.79(5) |
| Sn(1)–Br(3) | 2.5354(14) | S(1)–P(1)–C(2)–C(1) | –27.5(7) |
| C(1)–Pt(1)–S(1) | 89.9(3) | S(2)–P(2)–C(6)–C(1) | –23.2(8) |
| C(1)–Pt(1)–S(2) | 89.5(3) | | |

Die Verbindung **13** kristallisiert triklin als Dichlormethansolvat **13**·CH₂Cl₂ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von dunkelroten luftstabilen Kristallen. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 15 gezeigt.

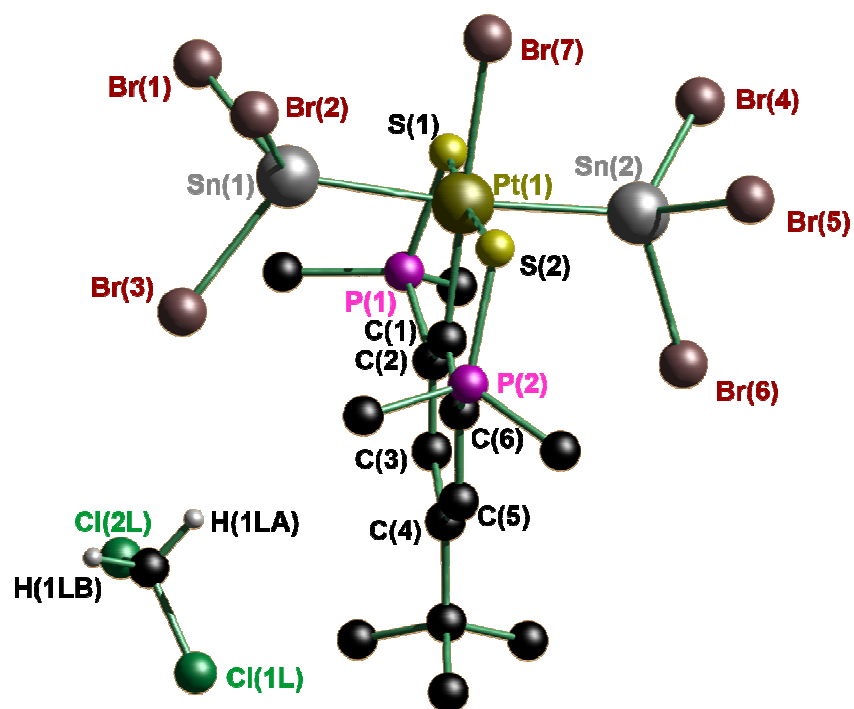


Abbildung 15: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **13**·CH₂Cl₂. Die Wasserstoffatome (bis auf die des Dichlormethans) sowie die Phenylgruppen sind nicht abgebildet.

Das Platinatom in **13**·CH₂Cl₂ ist oktaedrisch umgeben. Die beiden Zinnatome Sn(1) und Sn(2), die beiden Schwefelatome S(1) und S(2) sowie die C(2)- und Br(7)-Atome stehen jeweils in *trans*-Position zueinander. Die Zinnatome sind jeweils tetraedrisch von drei Bromatomen und dem Platinatom Pt(1) umgeben. Die Pt(1)–Sn(1)- und Pt(1)–Sn(2)-Abstände von 2.6343(15) und 2.6219(14) Å sind deutlich größer als in 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃ (**12**) (2.5760(7) Å). Die Platin-Brom-Bindungslänge des zum Liganden *cis*-ständigen Bromatoms beträgt in 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr₃ (**5**) 2.5436(6) Å. In Verbindung **13**·CH₂Cl₂ ist dieser mit 2.5334(18) Å etwas kürzer, aber noch ungefähr vergleichbar. Die entsprechende Bindung der vergleichbaren Platin(II)spezies ist 2.5151(4) (**2**·CH₂Cl₂) bzw. 2.5136(8) Å (**2**·CH₂Br₂) lang und damit kürzer als bei **13**·CH₂Cl₂. Die beiden Schwefelatome sind leicht aus der aromatischen Ebene ausgelenkt, so dass sie beide auf die gleiche Seite des Moleküls zeigen. Der C(2)–C(1)–P(1)–S(1)-Torsionswinkel beträgt –22.2(7)° und der von C(2)–C(3)–P(2)–S(2) 17.1(7)°.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **13**·CH₂Cl₂.

| 13 ·CH ₂ Cl ₂ | | | |
|--|------------|---------------------|------------|
| Pt(1)–C(2) | 2.101(7) | Sn(2)–Br(5) | 2.481(2) |
| Pt(1)–Br(7) | 2.5334(18) | Sn(2)–Br(6) | 2.511(2) |
| Pt(1)–Sn(1) | 2.6343(15) | C(2)–Pt(1)–S(1) | 91.3(3) |
| Pt(1)–Sn(2) | 2.6219(14) | C(2)–Pt(1)–S(2) | 91.1(3) |
| Pt(1)–S(1) | 2.357(5) | C(2)–Pt(1)–Br(7) | 178.1(3) |
| Pt(1)–S(2) | 2.368(5) | C(2)–Pt(1)–Sn(1) | 95.1(3) |
| P(1)–S(1) | 2.035(6) | C(2)–Pt(1)–Sn(2) | 90.0(3) |
| P(2)–S(2) | 2.029(7) | Sn(1)–Pt(1)–Sn(2) | 174.76(5) |
| Sn(1)–Br(1) | 2.497(3) | S(1)–Pt(1)–S(2) | 173.43(17) |
| Sn(1)–Br(2) | 2.515(3) | C(2)–C(1)–P(1)–S(1) | –22.2(7) |
| Sn(1)–Br(3) | 2.508(3) | C(2)–C(3)–P(2)–S(2) | 17.1(7) |
| Sn(2)–Br(4) | 2.493(2) | | |

Die hellroten Kristalle (Verbindung **12**) und die dunkelroten Kristalle (Verbindung **13**) wurden manuell getrennt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 16 sind die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (CDCl₃) der hellroten Kristalle (blau) und dunkelroten Kristalle (grün) gezeigt.

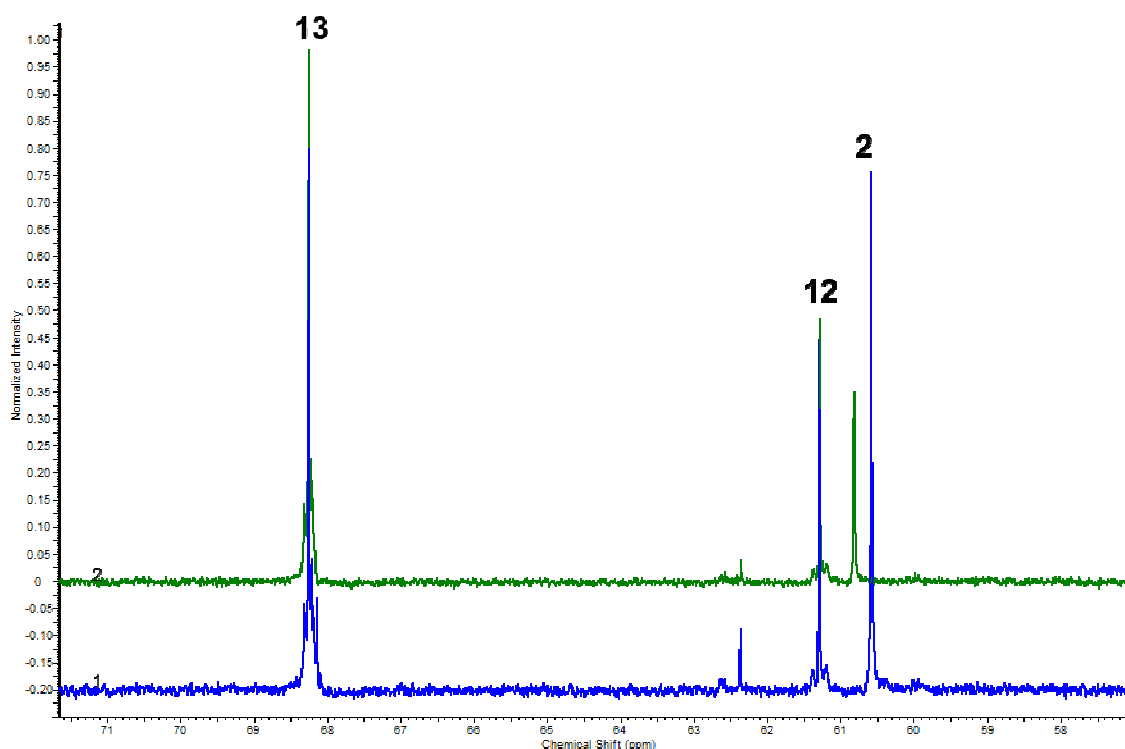


Abbildung 16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle von Verbindung **12** (Spektrum 1, blaue Linie) und der Kristalle der Verbindung **13** (Spektrum 2, grüne Linie) in CDCl_3 .

Das Signal des Edukts wird bei $\delta = 60.6$ ppm detektiert, wobei dessen Lage zwischen Spektrum 1 und 2 variiert. Die Signale für Verbindung **12** ($\delta = 61.3$, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 47$ Hz) und **13** ($\delta = 68.3$ ppm, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 29$ Hz) sind in beiden Spektren zu ungefähr gleichen Teilen vorhanden. Die chemische Verschiebung von $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtSnBr}_3$ (**12**) liegt im Bereich von $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtSnCl}_3$ (**11**) ($\delta = 65.4$ ppm, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 46$ Hz) und besitzt eine sehr ähnliche $^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstante.^[2] Die chemische Verschiebung der Verbindung **13** ist sehr ähnlich mit der von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr₃ (**5**, $\delta = 68.3$ ppm).

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren von **12** und **13** zeigen jeweils ein breites Signal bei $\delta = -452$ ppm. Das beobachtete Signal wird weder SnBr_2 ($\delta = -71$, THF, C_6D_6) noch SnBr_4 ($\delta = -637$ ppm, CDCl_3) zugeordnet.^[33] Das für die Reaktion verwendete Zinn(II)bromid wurde mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie (THF, C_6D_6) untersucht. Es wurden geringe Verunreinigungen gefunden ($\delta = -834$ und -1096 ppm). Bei einer erneuten Umsetzung von $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtBr}$ (**2**) mit sauberem Zinn(II)bromid wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erneut die Signale der Verbindungen **12** und **13** beobachtet. Daher wird davon ausgegangen, dass die Produktbildung unabhängig von kleinen Verunreinigungen des Zinn(II)bromids stattfindet.

Es stellte sich die Frage, ob die untersuchten Kristalle bereits im Festkörper eine Mischung sind oder ob sie erst in Lösung durch eine Weiterreaktion zu einer Mischung werden. Von den dunkelroten Kristallen wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt (Abbildung 17, rote Linie).

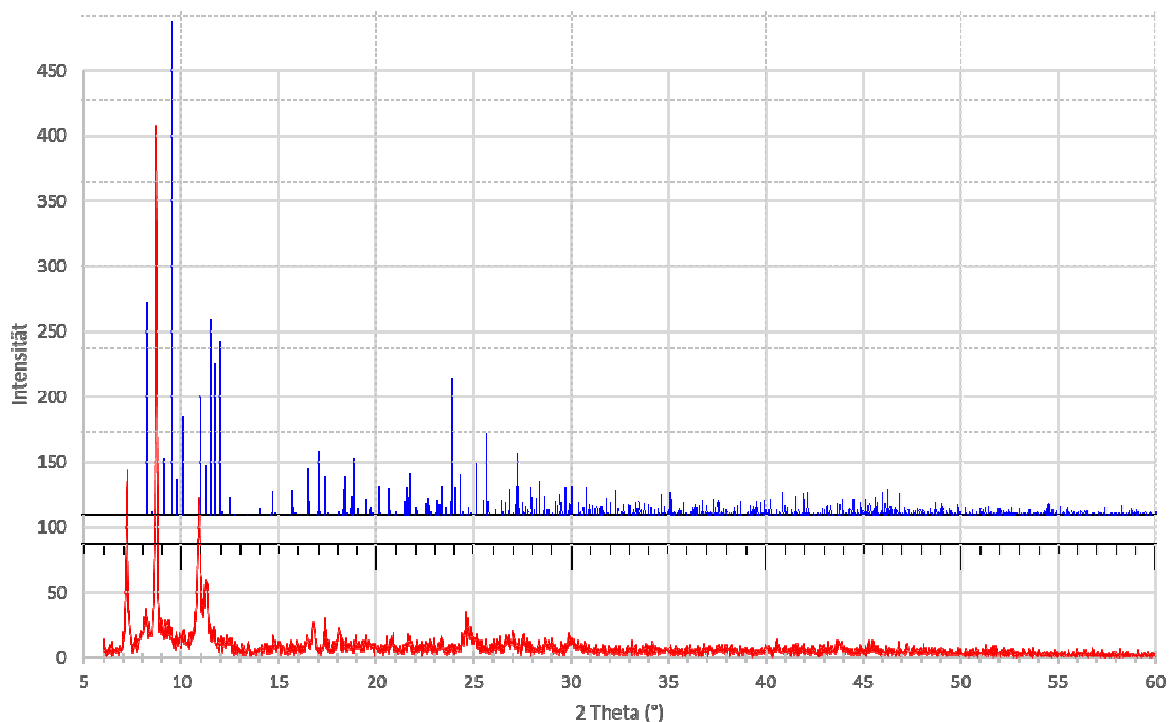


Abbildung 17: Pulverdiffraktogramm der dunkelroten Kristalle (rote Linie) und simuliertes Spektrum der Verbindung **13** (blau).

Die gemessenen Intensitäten stimmen nur teilweise mit dem simulierten Spektrum überein. Der Vergleich der Daten legt nahe, dass die dunkelroten Kristalle eine $R^{SCSPtBr(SnBr_3)_2}$ (**13**) enthaltende Mischung sind. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle in Lösung.

In der Literatur sind Moleküle mit dem Fragment $CPtBr(SnBr_3)_2$ nicht bekannt. Stattdessen wurde aber über Salze des Typs $[M]_3[Pt(SnBr_3)_5]$ und $[M]_2[PtBr_2(SnBr_3)_2]$ berichtet, bei denen Ammonium- oder Phosphoniumkationen verwendet werden.^[34] Anhand der Zusammensetzung der ionischen Verbindungen lässt sich erkennen, dass es sich dabei um Platin(II)-Komplexe handelt. Bei Verbindung **13** handelt es sich vermutlich um eine Platin(IV)-Spezies. Dies wird unter Anderem anhand des Vergleichs mit Verbindung **5** ($R^{SCSPtBr_3}$) bestätigt: Die Geometrie um das Platinatom sowie die Bindungslänge des zum Liganden in *trans*-Position-stehenden Bromatoms

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)

sind vergleichbar. Die chemische Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum liegt ebenfalls in einem typischen Bereich für Platin(IV)-Verbindungen.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts nach zwei Wochen Reaktionszeit der Umsetzung von R^{SCS}PtBr (**2**) mit Zinn(II)bromid zeigt Signale bei $\delta = 43.2$ (s, Integral 4%; R^{SCSH}, **6**), 61.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 43$ Hz, Integral 7%; R^{SCS}PtSnBr₃, **12**), 68.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 29$ Hz, Integral 58%; R^{SCS}PtBr(SnBr₃)₂, **13**) und 73.3 ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 11$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 500$ Hz, Integral 31%; **A**) (Abbildung 18). Das dazugehörige ¹¹⁹Sn-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -452$ ppm.

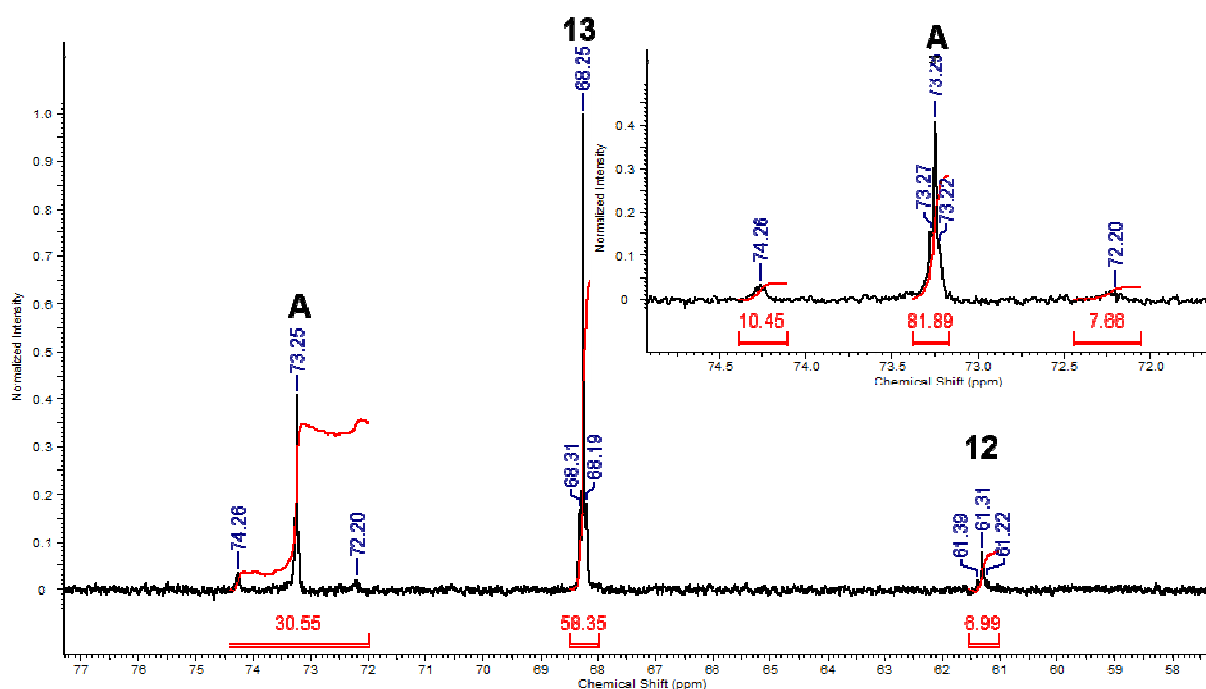


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts in CDCl₃ nach zwei Wochen Reaktionszeit.

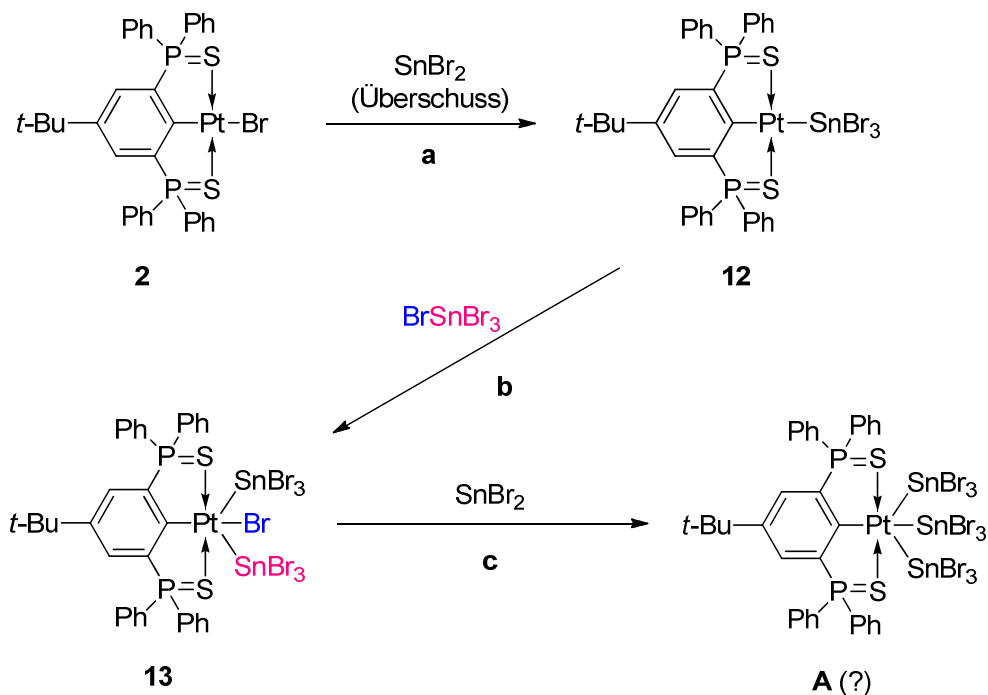
Es wird die Bildung einer neuen, unbekanntes Spezies **A** beobachtet. Anhand des Signals lassen sich folgende Vermutungen treffen:

Die ³¹P-¹⁹⁵Pt-Kopplungen zeigen, dass es sich um eine Zangenligand-stabilisierte Organoplatinverbindung handelt. Die chemische Verschiebung spricht sehr stark für eine Platin(IV)-Verbindung. Die ^{117/119}Sn-Satelliten zeigen, dass ebenfalls Zinn in der Nähe der Phosphoratome ist (Abbildung 18).

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Die Intensität der ^{117/119}Sn-Satelliten lässt vermuten, dass nur ein Zinnatom im Molekül vorhanden ist.

Folgender Mechanismus zur Bildung der Produkte **12**, **13** und **A** in Betracht gezogen (Schema 14):



Schema 14: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Verbindungen **12**, **13** und **A**.

In Reaktionsschritt **a** inseriert Zinn(II)bromid in die Platin-Brom-Bindung. Derartige Reaktionen sind literaturbekannt und laufen schnell ab.^[35] Bei dem analogen Chlor-Derivat R^{SCS}PtSnCl₃ geschieht dies innerhalb von einem Tag.^[2] Mittels zeitabhängiger ³¹P{¹H}-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass Verbindung **12** sehr schnell und daher vermutlich zuerst gebildet wird.

Durch den Reaktionsschritt **b** wird Verbindung **13** gebildet. Da diese Reaktion erst verzögert auftritt, wird davon ausgegangen, dass erst R^{SCS}PtSnBr₃ (**12**) als Ausgangsstoff vorhanden sein muss. Durch eine oxidative Addition von SnBr₄ an Verbindung **12** wird dann Verbindung **13** gebildet, welches möglicherweise in geringen Mengen im verwendeten SnBr₂ vorhanden war oder während der Reaktion gebildet wurde. Oxidative Additionen an Moleküle des Typs RPtX (R = Zangenligand, X = Halogen) finden in *cis*-Position statt.^[15]

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Als Kontrollexperiment wurde einem Teil einer R^{SCS}PtSnBr₃ (**12**) enthaltenden CDCl₃-Lösung SnBr₄ zugesetzt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit stieg der Anteil von R^{SCS}PtBr(SnBr₃)₂ (**13**) auf 35%. Zusätzlich wurde die Bildung eines metallischen Niederschlags beobachtet. Das Experiment liefert einen Hinweis, dass Zinn(IV)bromid für die Umwandlung von R^{SCS}PtSnBr₃ (**12**) in R^{SCS}PtBr(SnBr₃)₂ (**13**) benötigt werden könnte (Reaktionsweg **b**, Schema 14). Parallel dazu wurde ein Teil der NMR-Lösung als Kontrollexperiment nicht mit SnBr₄ versetzt. Auch hier ändert sich die Zusammensetzung der Lösung, aber wesentlich geringfügiger als bei der Zugabe von SnBr₄. Eine Interpretationsmöglichkeit der Beobachtungen ist, dass in Lösung ein Gleichgewicht der unterschiedlichen Spezies vorliegt.

Die Umsetzung von R^{SCS}PtSnCl₃ (**11**) mit einem Überschuss SnCl₄·2THF in Dichlormethan führt nach fünf Tagen zu keiner Produktbildung. Daher wird vermutet, dass die Reaktion stark vom gewählten Halogen abhängig ist.

Der Reaktionsschritt **c** kann nur vermutet werden, da die Identität von Verbindung **A** nicht bekannt ist. Die für **A** vorgeschlagene Verbindung enthält vermutlich ein Platin(IV)- und mindestens ein Zinnatom gemäß den Informationen aus dem ³¹P{¹H}-Spektrum. Gegen die vorgeschlagene Struktur von **A** spricht, dass die Bildung nur sehr zeitverzögert und mit geringem Umsatz auftritt. Die Insertion von Zinn(II)halogeniden in Platin-Halogen-Bindungen erfolgt üblicherweise quantitativ innerhalb eines Tages (s. o.).

Eine endgültige Erklärung der beobachteten Reaktivität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

2.3 Zusammenfassung

Mit dem Zangenligand-stabilisierten Organoplatinchlorid **1** wurden verschiedene Reaktionen durchgeführt.

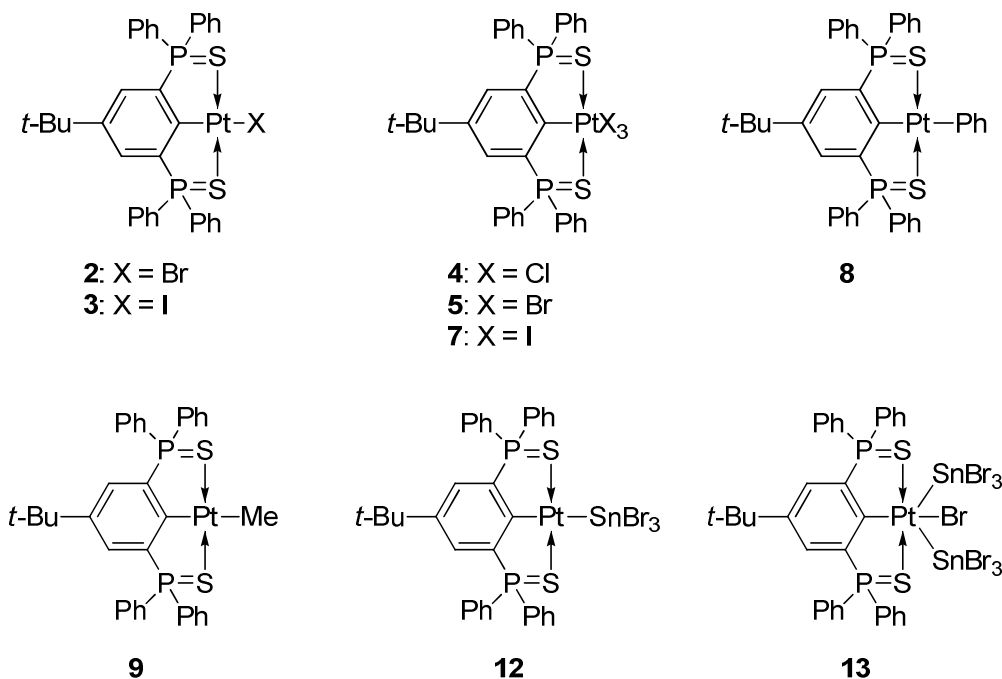


Abbildung 19: Übersicht der dargestellten Derivate.

Mittels Finkelstein-artiger Reaktionen wurden die Derivate **2** und **3** hergestellt (Abbildung 19). Durch eine Phenylgruppenübertragung einer Organozinnverbindung wurde die Verbindung **8** hergestellt. Durch die Umsetzung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂}PtCl (**1**) mit Methyllithium wurde die Verbindung **9** erhalten. Die Verbindungen **12** und **13** wurden durch die Reaktion des Organoplatinbromids **2** mit einem Überschuss Zinn(II)bromid erhalten. Zuerst wird die Verbindung **12** innerhalb eines Tages gebildet. Die Synthese von Verbindung **13** nimmt mehr Zeit in Anspruch. Zangenligand-stabilisierte Organoplatinverbindungen mit einem SnBr₃-Substituenten sind nicht literaturbekannt. Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung **13**, CPtBr(SnBr₃)₂, ist ebenfalls nicht literaturbekannt.

2.4 Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn nötig über Molsieb (3 oder 4 Å) gelagert.^[36] Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, AV400, AV600, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (¹H), Phosphorsäure (85% in D₂O, ³¹P), Tetramethylstannan (¹¹⁹Sn) und Na₂PtCl₄ (¹⁹⁵Pt) kalibriert. Für die ¹H- und ¹³C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C₆D₆: 128.06 ppm, CDCl₃: 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erfolgte wenn nötig durch Messung von COSY-, HSQC-, DEPT- und HMBC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Ionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril oder Dichlormethan als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Melting Point M-560 gemessen. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *Spectrum Two* der Firma *Perkin Elmer* mit ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer *Xcalibur S* mit einem *Sapphire 3* Detektor (*Oxford Diffraction*) durchgeführt. Es wurde mit Graphit monochromatisierte MoK α -Strahlung verwendet.

Die Tests zur Hydroformylierung wurden von Herrn Dipl. Ing. ALEXANDER KAEMPER aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. ARNO BEHR durchgeführt.

Bei der Molekülstruktur der Verbindung **4**·CH₂Cl₂ wurde ein fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül mit Platon/SQUEEZE entfernt.

Die Molekülstruktur von **5**·0.25CH₂Cl₂ enthält 0.25 CH₂Cl₂, welches aus dem Datensatz mit Platon/SQUEEZE entfernt wurde. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist mit einem Besetzungsverhältnis von 89:11 über zwei Positionen fehlgeordnet.

In der Molekülstruktur von **7**·CHCl₃ ist die *tert*-Butyl-Gruppe im Verhältnis 1:1 über zwei Positionen fehlgeordnet.

Die Molekülstruktur der Verbindung **8** enthält eine Fehlordnung der *tert*-Butyl-Gruppe mit einem Besetzungsverhältnis von 1:1. Die Kohlenstoffatome dieser Gruppe sind nicht anisotrop verfeinert.

Bei der Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **12**·C₆H₁₄ wurde ein fehlgeordnetes *iso*-Hexan-Molekül mit Platon/SQUEEZE entfernt.

2.4.1 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr (**2**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.500 g, 0.69 mmol) in Aceton (400 mL) suspendiert und mit Natriumbromid (2.538 g, 24.68 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Feststoff in Dibrommethan gelöst. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr·CH₂Br₂ (**2**·CH₂Br₂) (0.575 g, 0.57 mmol, 90% d. Th.) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 600.29 MHz): δ 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.10 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C3-*H*, C5-*H*), 7.51 – 7.54 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}*H*), 7.62 – 7.64 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, H_{para}), 7.77 – 7.81 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}*H*). **¹³C{¹H} NMR**: (CDCl₃, 150.94 MHz): δ 30.8 (s; C(CH₃)₃), 34.6 (s; C(CH₃)₃), 129.2 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{meta}*H*), 131.0 (dd, ²*J*(¹³C–³¹P) = 18 Hz, ⁴*J*(¹³C–³¹P) = 6 Hz, C_{3/5}*H*), 132.5 (d, ²*J*(¹³C–³¹P) = 10 Hz; C_{ortho}*H*), 132.9 (s; C_{para}*H*), 143.5 (dd, ¹*J*(¹³C–³¹P) = 106 Hz, ³*J*(¹³C–³¹P) = 17 Hz; C_{2/6}*P*), 144.1 (t, ³*J*(¹³C–³¹P) = 12 Hz; C₄), 157.7 (t, ²*J*(¹³C–³¹P) = 28 Hz). **³¹P{¹H} NMR**: (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 61.7(s). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR**: (CDCl₃, 64.52 MHz): δ –3540 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus) (m/z) 760.2 [R^{S,C,S}Pt]⁺, 801.3 [R^{S,C,S}Pt + CH₃CN]⁺ (100%), 1601.6 [R^{S,C,S}PtBr + [R^{S,C,S}Pt]⁺. **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (C₃₄H₃₁BrP₂PtS₂·CH₂Cl₂) (925.61 g/mol) C 45.42, H 3.59, gefunden C 45.2, H 4.0. **Schmelzpunkt**: 380 °C (Zersetzung).

2.4.2 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (3)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1) (0.500 g, 0.63 mmol) in Aceton (400 mL) suspendiert und mit Natriumiodid (2.580 g, 17.21 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (3) (0.410 g, 0.46 mmol, 74% d. Th.) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 600.29 MHz): δ 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.19 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C3-*H*, C5-*H*), 7.50 – 7.55 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}*H*), 7.61 – 7.65 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, H_{para}), 7.75 – 7.81 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}*H*). **¹³C{¹H} NMR:** (CDCl₃, 150.94 MHz): δ 30.8 (s; C(CH₃)₃), 34.6 (s; C(CH₃)₃), 129.2 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{meta}*H*), 130.6 (dd, ²*J*(¹³C–³¹P) = 18 Hz, ⁴*J*(¹³C–³¹P) = 4 Hz, C_{3/5}*H*), 132.5 (d, ²*J*(¹³C–³¹P) = 11 Hz; C_{ortho}*H*), 132.9 (s; C_{para}*H*), 142.2 (dd, ¹*J*(¹³C–³¹P) = 106 Hz, ³*J*(¹³C–³¹P) = 17 Hz; C_{2/6}*P*), 144.2 (t, ³*J*(¹³C–³¹P) = 11 Hz; C₄). **³¹P{¹H} NMR:** (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 69.5 (s). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR:** (CDCl₃, 64.52 MHz): δ –3802 (s). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für (C₃₄H₃₁IP₂PtS₂·CH₂Cl₂) (972.61 g/mol) C 43.22, H 3.42, gefunden C 42.9, H 3.7. **ESI-MS** (Positiver Modus, CH₃CN/CH₂Cl₂) *m/z* (%) 760.2 (40, [M–I]⁺), 801.3 (100, [M–I+CH₃CN]⁺), 1647.3 (30, [M+M–I]⁺). **Schmelzpunkt:** 337 °C (Zersetzung).

2.4.3 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl₃ (4)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1) (0.500 g, 0.69 mmol) in Dichlormethan (120 mL) gelöst und mit Kupfer(II)chlorid Dihydrat (1.682 g, 9.87 mmol) versetzt. Es wurde Ethanol (100 mL) hinzugefügt und die Reaktionslösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl₃ (4) (0.498 g, 0.57 mmol, 91% d. Th.) als dunkelgelber Feststoff erhalten.

Alternative Synthese:

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₃ (6) (0.100 g, 0.18 mmol) in Essigsäure (25 mL) suspendiert und mit H₂PtCl₆·6H₂O (0.092 g, 0.17 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 8 h zum Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol (5 mL), H₂O (10 mL) und Diethylether (5 mL) gewaschen. Der verbleibende Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl₃ (4) (0.034 g, 0.04 mmol, 20% d. Th.) als dunkelgelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 500.13 MHz): δ 7.88 – 7.83 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; H_{Ar}), 7.73 – 7.70 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, H_{para}), 7.63 – 7.59 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; H_{Ar}), 7.30 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C₃-H, C₅-H), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃). **¹³C{¹H} NMR**: (125.77 MHz, CD₂Cl₂): δ 31.1 (s; C(CH₃)₃), 34.9 (s; C(CH₃)₃), 127.9 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 83 Hz; C_{ipso}P), 130.1 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{ortho}H), 133.8 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 12 Hz; C_{meta}H), 134.6 (s, C_{para}), 135.3 (dd, ²J(¹³C–³¹P) = 16 Hz, ⁴J(¹³C–³¹P) = 6 Hz; C_{3/5}), 147.8 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 11 Hz). **³¹P{¹H} NMR**: (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 63.4 (s, J(³¹P–¹⁹⁵Pt) = 15 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR**: (CDCl₃, 64.52 MHz): δ –1650 (s). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (C₃₄H₃₁Cl₃P₂PtS₂·CH₂Cl₂) (952.06 g/mol) C 44.15, H 3.49, gefunden C 43.9, H 3.7. **ESI-MS**: (Positiver Modus) (m/z) 83.1, 131.7, 152.0, 213.9, 244.9, 760.2 [R^{S,C,S}Pt]⁺, 801.3 [R^{S,C,S}Pt + CH₃CN]⁺, 1699.1 [R^{S,C,S}PtCl₃ + R^{S,C,S}PtCl₂]⁺. **Schmelzpunkt**: 328 °C (Zersetzung).

2.4.4 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr₃ (5)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr (2) (0.100 g, 0.12 mmol) in Dichlormethan (60 mL) gelöst und mit Kupfer(II)bromid (0.360 g, 1.61 mmol) und Ethanol (30 mL) versetzt. Die Lösung wurde für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr₃ (5) (0.099 g, 0.10 mmol, 83% d. Th.) in Form eines orangenen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (600.29 MHz, CDCl₃): δ 1.17 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.33 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.57 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H), 7.67 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H), 7.92 (komplexes

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1)

Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H). **³¹P{¹H} NMR:** (243.00 MHz, CDCl₃): δ 68.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 9 \text{ Hz}$). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR:** (129.04 MHz, CDCl₃): δ -2539 (s). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 801.2 (100, [R^{SCS}Pt+CH₃CN]⁺), 959.9 (5, [M-Br+CH₃CN]⁺). **Elementaranalyse:** berechnet (%) für C₃₄H₃₁Br₃P₂PtS₂ · 0.25 CH₂Cl₂ (1021.72 g/mol): C 40.26, H 3.11, gefunden: C 40.2, H 3.5. **Schmelzpunkt:** 310 °C (Zersetzung).

2.4.5 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI₃ (7)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (3) (0.100 g, 0.11 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Iod (0.446 g, 1.76 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde auf einer Fritte mit *iso*-Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI₃ (7) (0.086 g, 0.08 mmol, 66% d. Th.) in Form von schwarz-violetten Kristallen erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 600.29 MHz): δ 1.25 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.60 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H), 7.71 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H), 7.94 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H). **³¹P{¹H} NMR:** (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 76.7 (s). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für (C₃₄H₃₁I₃P₂PtS₂) (1141.48 g/mol) C 35.77, H 2.74, gefunden C 21.8, H 2.1. Die Elementaranalyse von R^{SCS}PtI₃ (7) weicht stark ab. Es wird eine Verunreinigung mit elementarem Iod vermutet. **ESI-MS** (Positiver Modus, CH₃CN/CH₂Cl₂) m/z (%) 801.2 (100, [R^{SCS}]⁺). **Schmelzpunkt:** 305 °C (Zersetzung).

2.4.6 Umsetzung von 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1) mit [Et₄N][Ph₃SnF₂].

Es wurde 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (1) (0.060 g, 0.08 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit [Et₄N][Ph₃SnF₂] (0.490 g, 0.78 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und Hexan wurden wenige Kristalle von 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtPh (8) erhalten.

³¹P{¹H} NMR: (81.02 MHz, CDCl₃): δ 59.2 (s, 57%; R^{SCSPtCl}), 70.3 (s, 43%; R^{SCSPtPh}).

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Produktaufreinigung (s. o.) sind keine weiteren analytischen Daten aufgeführt.

2.4.7 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit Methyllithium.

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.100 g, 0.13 mmol) in Toluol (20 mL) suspendiert und mit Methyllithium (0.2 mL, 1.6 M, 0.32 mmol) bei Raumtemperatur versetzt. Die Suspension wurde für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Feststoff mit Wasser (100 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtMe (**9**) (0.048 g, 0.06 mmol, 51% d. Th.) in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (Aceton-d₆, 400.25 MHz): δ 0.11 (s, ²J(¹H-¹⁹⁵Pt) = 51 Hz; 3H; PtCH₃), 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.49 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.61 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H), 7.70 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H), 7.84 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H). ³¹P{¹H} NMR: (Aceton-d₆, 162.02 MHz): δ 41.8 (s, 4%), 42.5 (s, 14%), 43.5 (s, 4%), 57.4 (s, 6%; R^{SCSPtCl}, **1**), 66.2 (s, 5%), 66.6 (s, 4%), 66.8 (s, 2%), 69.1 (s, J(³¹P-¹⁹⁵Pt) = 103 Hz) 75.4 (s, 1%), 75.7 (s, 1%). ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR: (CDCl₃, 86.04 MHz): δ -3543 (t, J(¹⁹⁵Pt-³¹P) = 100 Hz). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für (C₃₅H₃₄P₂PtS₂) (g/mol) C 54.19, H 4.42, gefunden C 51.5, H 4.8. Die Elementaranalyse weicht ab, weil Verbindung **9** noch mit Edukt (**1**) und protoniertem Ligand (**6**) verunreinigt ist. **ESI-MS** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 760.2 (70, [M-Me+H]⁺), 801.3 (100, [M-Me+CH₃CN+H]⁺), 1536.9 (2, [M+M-Me]⁺). **Schmelzpunkt:** 241 °C (Zersetzung).

2.4.8 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃ (**11**) mit Ph₄PX

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnCl₃ (**11**) (0.012 g, 0.01 mmol) in CDCl₃ (0.6 mL) suspendiert und mit Ph₄PCl (0.005 g, 0.01 mmol) bzw. Ph₄PBr (0.005 g, 0.01 mmol) versetzt. Nach einem Tag Reaktionszeit wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen.

11 + Ph₄PCl:

³¹P{¹H} NMR: (121.49 MHz, CDCl₃): δ 24.0 (s, 55%; Ph₄P⁺), 58.1 (s, 45%; R^{SCSPtCl}, **1**).

11 + Ph₄PBr

³¹P{¹H} NMR: (121.49 MHz, CDCl₃): δ 24.0 (s, 40%; Ph₄P⁺), 58.1 (s, 19%; R^{SCSPtCl}, **1**), 61.9 (s, 41%; R^{SCSPtBr}, **1**).

2.4.9 Darstellung der Verbindungen 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃ (**12**) und 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂ (**13**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr (**2**) (0.100 g, 0.12 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Zinn(II)bromid (0.596 g, 4.21 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel der Reaktionslösung unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 125 mg eines roten Feststoffs erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden hellrote (0.009 g, 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**) und dunkelrote Kristalle (0.032 g, 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**) erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

Hellrote Kristalle:

³¹P{¹H} NMR: (243.00 MHz, CDCl₃): δ 60.6 (s, 32%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr, **2**), 61.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 47$ Hz, 19%, 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**), 62.4 (s, 2%), 68.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 29$ Hz, 47%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**). ¹¹⁹Sn{¹H} NMR: (223.85 MHz, CDCl₃): δ -452 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 801.3 (100, [M-SnBr₃]⁺). **ESI-MS**: (Negativer Modus, CH₃CN) m/z (%) 81.4 (100, [Br]⁻), 159.3 (10), 254.2 (15), 584.6 (10). **Elementaranalyse**: berechnet (%) für C₃₄H₃₁Br₃P₂PtS₂Sn (1116,76 g/mol): C 36.49, H 2.79, gefunden: C 33.1, H 3.2. **Schmelzpunkt**: 220 °C (Zersetzung).

Dunkelrote Kristalle:

³¹P{¹H} NMR: (243.00 MHz, CDCl₃): δ 60.8 (s, 15%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr, **2**), 61.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 43$ Hz, 20%, 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**), 62.4 (s, 1%), 68.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 29$ Hz, 63%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**). ¹¹⁹Sn{¹H} NMR: (223.85 MHz, CDCl₃): δ -452 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus,

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)

CH₃CN) *m/z* (%) 760.3 (5, [M-SnBr₃]⁺), 792.3 (15), 801.3 (100, [M-SnBr₃+CH₃CN]⁺). **ESI-MS:** (Negativer Modus, CH₃CN) *m/z* (%) 81.4 (100, [Br]⁻), 183.0 (5), 304.7 (5), 490.7 (5). **Elementaranalyse:** berechnet (%) für C₃₄H₃₁Br₇P₂PtS₂Sn₂ (1552,33 g/mol): C 26.22, H 2.01, gefunden: C 29.5, H 2.9. **Schmelzpunkt:** 233 °C Zersetzung.

Alternative Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃ (**12**):

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr (**2**) (0.033 g, 0.04 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Zinn(II)bromid (0.201 g, 0.72 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel der Reaktionslösung unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 44 mg eines roten Feststoffs erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 600.29 MHz): δ 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.32 – 7.33 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C₃-H, C₅-H), 7.55 – 7.57 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H), 7.66 – 7.69 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, H_{para}), 7.76 – 7.79 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H). **¹³C{¹H} NMR:** (CDCl₃, 150.94 MHz): δ 31.0 (s; C(CH₃)₃), 34.9 (s; C(CH₃)₃), 127.4 (s), 128.0 (s), 129.5 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{meta}H), 130.3 (dd, ²J(¹³C–³¹P) = 100 Hz, ⁴J(¹³C–³¹P) = 15 Hz, C_{3/5}H), 132.6 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 11 Hz; C_{ortho}H), 133.6 (s; C_{para}H), 134.8 (s), 142.6 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 106 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 18 Hz; C_{2/6}P), 146.9 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 11 Hz; C₄). C₁ wurde nicht beobachtet. **³¹P{¹H} NMR:** (CDCl₃, 243.00 MHz): δ 43.2 (d, J(³¹P–³¹P) = 44 Hz, 1%), 59.2 (d, J(³¹P–³¹P) = 44 Hz, 2%), 61.5 (br s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 600 Hz, 87%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**), 68.1 (s, J(³¹P–¹⁹⁵Pt) = 31 Hz, 8%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**), 73.1 (s, 2%; **A**). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR:** (CDCl₃, 223.85 MHz): δ –452 (s), 34 (t, J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 656 Hz, J(¹¹⁹Sn –¹⁹⁵Pt) = 10928 Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR:** (CDCl₃, 64.52 MHz): δ –4133 (s, 8%), –4133 (s, J(¹⁹⁵Pt–^{117/119}Sn) = 10417/10957 Hz, 90%), –3566 (s, 2%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr, **2**). Aufgrund breiter Signale stimmen die Informationen aus den Spektren nicht in allen Aspekten überein. Es ist aber eine Hauptspezies erkennbar, deren Signale in den unterschiedlichen Spektren einander zugeordnet werden können.

Einem Teil der NMR-Lösung wird SnBr₄ (0.006 g, 0.01 mmol) zugesetzt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurde die Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

2. Untersuchungen zur Reaktivität von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**)

³¹P{¹H} NMR: (CDCl₃, 162.02 MHz): δ 43.3 (s, 5%; 5-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₃, **6**), 61.3 (s, 60%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**), 68.2 (s, 35%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**).

Als Kontrollexperiment wird ein Teil der unbehandelten NMR-Lösung nochmal gemessen.

³¹P{¹H} NMR: (CDCl₃, 162.02 MHz): δ 43.3 (s, 1%; 5-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₃, **6**), 60.8 (s, 11%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr, **2**), 61.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 40$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 669$ Hz, 71%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtSnBr₃, **12**), 62.5 (s, 5%) 68.2 (s, 13%; 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr(SnBr₃)₂, **13**).

2.5 Literatur

- [1] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893.
- [2] B. Piorr, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [3] T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 15–19.
- [4] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 1528–1532.
- [5] G. B. Deacon, K. T. Nelson-Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 257–268.
- [6] a) A. I. Solomatina, D. V. Krupenya, V. V. Gurzhiy, I. Zlatkin, A. P. Pushkarev, M. N. Bochkarev, N. A. Besley, E. Bichoutskaia, S. P. Tunik, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 7152–7162; b) T. Marx, L. Wesemann, S. Dehnen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4653–4656; c) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 67–71; d) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, *Organometallics* **1986**, 1581–1584; e) S. A. Willison, J. A. Krause, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1258–1260; f) S. Chatterjee, J. A. Krause, K. Madduma-Liyanage, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4572–4587; g) J. R. Berenguer, Á. Díez, A. García, E. Lalinde, M. T. Moreno, S. Sánchez, J. Torroba, *Organometallics* **2011**, *30*, 1646–1657; h) C. Gracia, G. Marco, R. Navarro, P. Romero, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2003**, *22*, 4910–4921; i) H. Jude, Krause Bauer, J. A., W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275–2281; j) J. Hu, H. Xu, M.-H. Nguyen, Yip, J. H. K., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9684–9692.
- [7] H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1220–1221.
- [8] a) E. Poverenov, M. Gandelman, Shimon, L. J. W., H. Rozenberg, Y. B.-D., D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4673–4684; b) B. Pitteri, G. Marangoni, L. Cattalini, F. Visentin, V. Bertolasi, P. Gilli, *Polyhedron* **2001**, *20*, 869–880; c) M. Panda, S. Das, G. Mostafa, A. Castiñeiras, S. Goswami, *Dalton Trans.* **2005**, 1249–1255; d) L. Schwartsburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3659–3662; e) Z. Wang, Z. Sun, X.-Q. Hao, J.-L. Niu, D. Wei, T. Tu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2014**, *33*, 1563–1573; f) Z. Wang, J.-L. Niu, L.-Z. Zhang, J.-W. Guo, X.-Q. Hao, M.-P. Song, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7496–7504; g) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6791; h) C. S. Angle, K. J. Woolard, M. I. Kahn, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. (Acta Crystallographica*

- Section C Crystal Structure Communications*) **2007**, *63*, m231; i) M. Ahmad, S. D. Perera, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1954–1962; j) S. Back, R. A. Gossage, M. Lutz, I. del Río, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3296–3304; k) T. J. Brunker, N. F. Blank, J. R. Moncarz, C. Scriban, B. J. Anderson, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, J. A. Golen, R. D. Sommer, C. D. Incarvito et al., *Organometallics* **2005**, *24*, 2730–2746; l) T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1860–1864.
- [9] A. Dorazco-Gonzalez, *Organometallics* **2014**, *33*, 868–875.
- [10] X.-Q. Hao, Y.-X. Xu, M.-J. Yang, L. Wang, J.-L. Niu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2012**, *31*, 835–846.
- [11] D. N. Neogi, A. N. Biswas, P. Das, R. Bhawmick, P. Bandyopadhyay, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *724*, 147–154.
- [12] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, J. A. M. van Beek, G. van Koten, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. (Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications)* **1987**, 463–465.
- [13] D. N. Neogi, A. N. Biswas, P. Das, R. Bhawmick, P. Bandyopadhyay, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *724*, 147–154.
- [14] a) M. Panda, S. Das, G. Mostafa, b) A. Castineiras, Sreebrata Goswami, *Dalton Trans.* **2005**, 1249–1255; b) Suijkerbuijk, B. M. J. M., D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, L. W. Jenneskens, G. van Koten, Klein Gebbink, R. J. M., *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1534–1549; c) K. Yoshida, S. Yamaguchi, A. Osuka, H. Shinokubo, *Organometallics* **2010**, *29*, 3997–4000; d) Y. Tulchinsky, S. Kozuch, P. Saha, A. Mauda, G. Nisnevich, M. Botoshansky, Shimon, Linda J. W., M. Gandelman, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6969; e) G. D. Batema, M. Lutz, A. L. Spek, van Walree, Cornelis A., Donegá, Celso de Mello, A. Meijerink, Havenith, Remco W. A., J. Pérez-Moreno, K. Clays, M. Büchel et al., *Organometallics* **2008**, *27*, 1690–1701; f) F. G. Baddour, M. I. Kahn, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4968; g) S. Back, R. A. Gossage, M. Lutz, I. del Río, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3296–3304; h) S. H. Crosby, G. J. Clarkson, J. P. Rourke, *Organometallics* **2012**, *31*, 7256–7263.
- [15] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1990**, 903–912.

- [16] J. Mamtora, S. H. Crosby, C. P. Newman, G. J. Clarkson, J. P. Rourke, *Organometallics* **2008**, *27*, 5559–5565.
- [17] J. Terheljden, G. van Koten, J. L. de Booy, *Organometallics* **1983**, 1882–1883.
- [18] J. A. M. van Beek, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc* **1986**, 5010–5011.
- [19] a) J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, 2655–2658; b) R. A. Gossage, A. D. Ryabov, A. L. Spek, D. J. Stufkens, van Beek, J. A. M., R. van Eldik, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2488–2497; c) Chrzanowski, L. S. von, M. Lutz, A. L. Spek, Suijkerbuijk, B. M. J. M., Klein Gebbink, R. J. M., *Acta Crystallogr. E Struct. Rep. Online (Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online)* **2007**, *63*, m1223.
- [20] H. Jude, Krause Bauer, J. A., W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275–2281.
- [21] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [22] a) G. B. Shul'pin, A. N. Kitaigorodskii, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 275–281; b) G. B. Shul'pin, A. E. Shilov, A. N. Kitaigorodskii, J. V. Zeile Krevor, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 319–325; c) G. B. Shul'pin, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 267–274; d) G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, A. E. Shilov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 671–672.
- [23] M. Gingras, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7381–7384.
- [24] M. H. Rakowsky, J. C. Woolcock, L. L. Wright, D. B. Green, M. F. Rettig, R. M. Wing, *Organometallics* **1987**, 1211–1218.
- [25] C. M. Ong, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1196–1205.
- [26] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4100–4106.
- [27] a) P. Haelg, G. Consiglio, P. Pino, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 1865–1869; b) J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, 1183–1189; c) V. S. Petrosyan, A. B. Permin, V. I. Bogdashkina, D. P. Krutko, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 303–309; d) A. Lofù, P. Mastroilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, P. Frediani, J. Iggo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2268–2276; e) D.

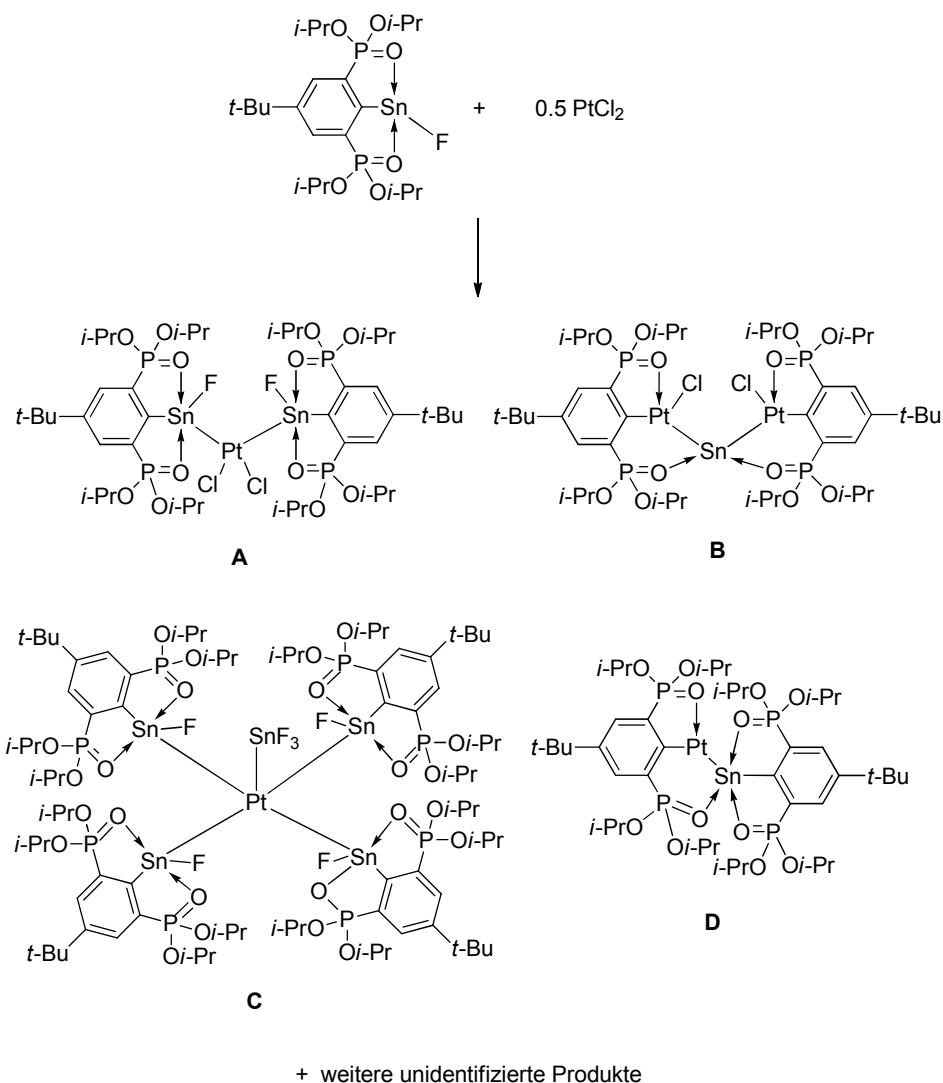
- Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petőcz, L. Kollár, M. E. García-Fernández, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4435–4443; f) L. Dahlenburg, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 221–243; g) S. Cserépi-Szücs, J. Bakos, *Chem. Commun.* **1997**, 635–636.
- [28] C. P. Casey, S. C. Martins, M. A. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5585–5592.
- [29] A. Scivanti, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 261–275.
- [30] P. Meessen, D. Vogt, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 165–170.
- [31] R. van Duren, L. L. J. M. Cornelissen, J. I. van der Vlugt, J. P. J. Huijbers, A. M. Mills, A. L. Spek, C. Müller, D. Vogt, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 1547–1558.
- [32] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675–5732.
- [33] a) B. Wrackmeyer, *¹¹⁹Sn-NMR-Parameters*, Academic Press Inc., London, **1985**; b) S. Le Serre, J.-C. Guillemin, *Organometallics* **1997**, 5844–5848.
- [34] a) K. R. Koch, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 158–162; b) P. G. Antonov, Y. N. Kukushkin, V. G. Shtrele, F. K. Egorov, Y. P. Kostikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 2147–2154; c) D. M. Adams, P. J. Chandler, *Chem. Ind.* **1965**; d) J. H. Nelson, W. L. Wilson, L. W. Cary, N. W. Alcock, H. J. Clase, G. S. Jas, L. Ramsey-Tassin, J. W. Kennedy, *Inorg. Chem.* **1996**, 883–892.
- [35] a) C. Deibelea, A. B. Permin, V. S. Petrosyan, J. Bargon*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1915–1923; b) R. J. Goodfellow, I. R. Herbert, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, L161-L162; c) B. Z. Momeni, Z. Moradi, M. Rashidi, F. Rominger, *Polyhedron* **2009**, 381–385; d) A. B. Permin, V. S. Petrosyan, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, 329–333; e) A. B. Permin, V. S. Petrosyan, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, 111–117.
- [36] W. L. F. Amarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(R^iPt)_2SnCl_2$

3.1 Einleitung

3.1.1 Vorarbeiten des Arbeitskreises JURKSCHAT

Bei der Umsetzung von 2 $R^{iso}SnF$ ($R^{iso} = 4-t-Bu-1,3-[P(O)(Oi-Pr)_2]C_6H_2$) mit $PtCl_2$ werden mehrere Produkte gebildet. Die Umsetzung wurde von KRABBE und weitere, ergänzende Untersuchungen von WAGNER durchgeführt.^[1,2] Es wurden folgende Verbindungen isoliert (Schema 1):^[1,2]



Schema 1: Umsetzung von 2 $R^{iso}SnF$ mit $PtCl_2$ und die daraus isolierten Verbindungen **A-D**.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{RPt})_2\text{SnCl}_2$

Die Verbindung **A** enthält ein Zinn-Platin-Zinn-Strukturmotiv. Derartige Struktur motive wurden bereits mit dem gleichen System mit anderen Halogenen von DEÁKY dargestellt.^[3]

Eine Besonderheit an Verbindung **B** ist das Platin-Zinn-Platin-Strukturmotiv. Die Bindungssituation des Zinnatoms ist von besonderem Interesse. So wäre theoretisch ein Zinn(0)-Komplex möglich (Abbildung 1).

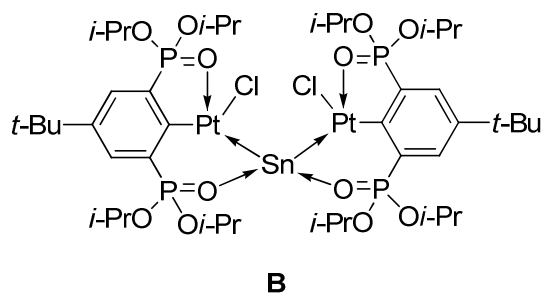
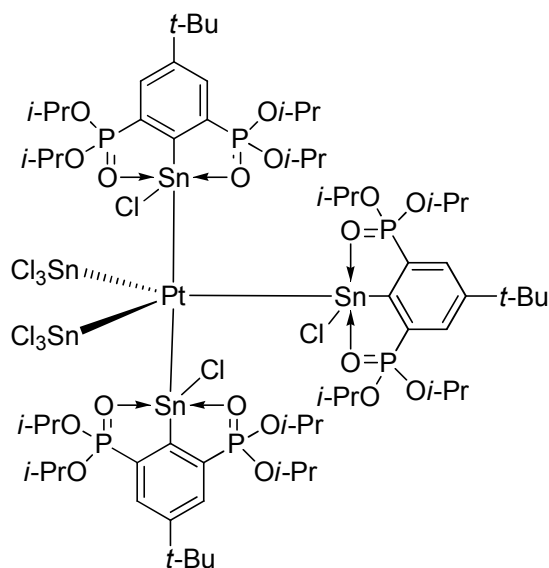


Abbildung 1: Alternative Notation für Verbindung **B**.

Es ist erst Jahre später gelungen, den Liganden über einen anderen Reaktionsweg mit einem Platinsubstituenten zu versehen. Dabei wurde nicht der tridentate Zangenligandkomplex, sondern eine Verbindung des Typs $\text{RPt}(\text{cod})\text{Cl}$ erhalten.^[1] Die eigentliche Verknüpfung der drei Metallatome blieb eine Herausforderung.

Es sind verschiedene fluoridhaltige Pentakis(trihalogenstannyl)platinat(II)-Anionen bekannt, allerdings keine mit organozinnhaltigen Spezies, so wie die Verbindung **C**. Eine vergleichbare Spezies aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT ist $(\text{R}^{iso}\text{SnCl})_3\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2$, welche durch die Umsetzung von 4 Äquivalenten $\text{R}^{iso}\text{SnCl}$ mit PtCl_2 und Spuren SnCl_2 erhalten wurde (Abbildung 2).^[4]



Wagner, Jurkschat 2013

Abbildung 2: Vereinfachte Lewis-Formel von (R^{iso}SnCl)₃Pt(SnCl₃)₂.^[4]

Ein zentrales Strukturmotiv der Verbindung **D** ist die sechsgliedrige ringförmige Struktur, welcher Elemente aus fünf verschiedenen Gruppen des Periodensystems enthält (Abbildung 3).

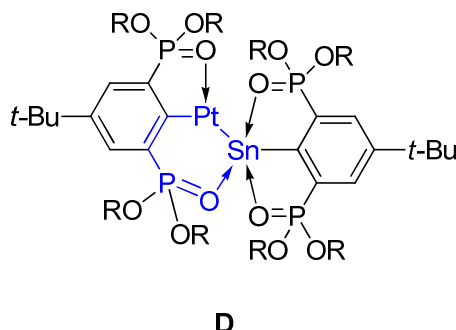


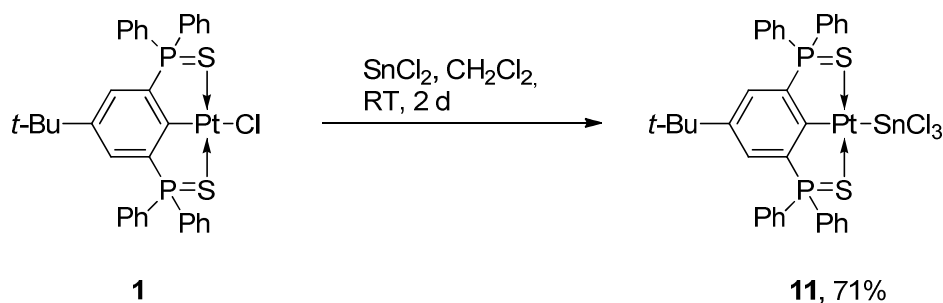
Abbildung 3: Verbindung **D** mit markiertem Heterocyclus.

Ein derartiger Ring mit den Elementen in der entsprechenden Reihenfolge ist nur ein weiteres Mal in der Literatur bei DAHLENBURG zu finden.^[5] Zudem ist Verbindung **D** auch eine mögliche Zwischenstufe bei der Bildung von Verbindung **B**.

Die oben aufgeführten Produkte bilden sich alle parallel während der Reaktion.^[1,2] Es wird von mehreren Spezies im Gleichgewicht ausgegangen. Daher erschien es sinnvoll, rationale Synthesen für die einzelnen Verbindungen zu finden. Besonderes Interesse galt dabei der Verbindung **B**.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(RPt)_2SnCl_2$

Da zu Beginn dieser Arbeit kein Zugang zu einer Verbindung des Typs $R^{iso}PtCl$ bekannt war, wurde stattdessen ein Ligandensystem verwendet, welches zu Vorstudien der Darstellung von Pt-Sn-Pt-Strukturmotiven dienen sollte.^[6] In früheren Arbeiten des Arbeitskreises wurden potentielle Ausgangsverbindungen synthetisiert,^[7,8] wobei bereits eine erste Platin-Zinn-Verknüpfung bereits gelang und somit das halbe Strukturmotiv schon dargestellt wurde (Schema 2).^[8]

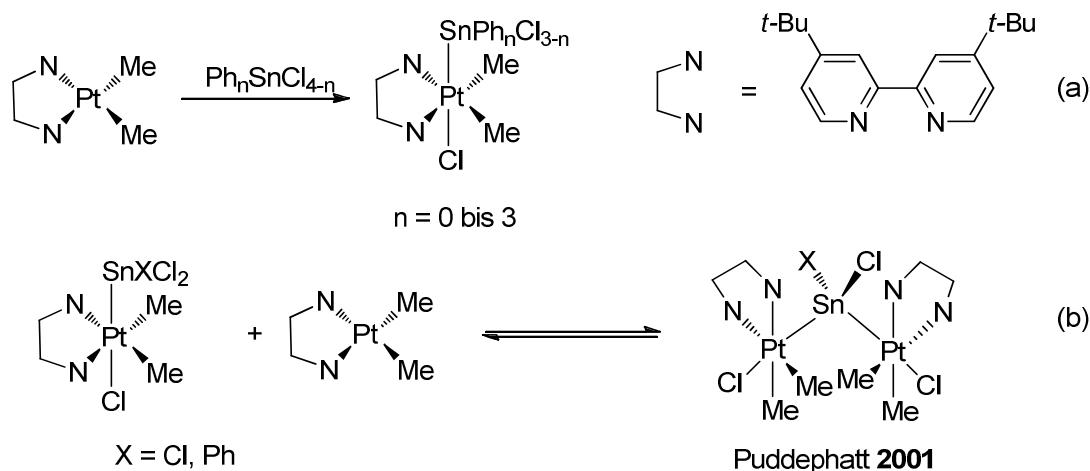


Schema 2: Darstellung der Verbindungen **11**.

3.1.2 Überlegungen zur Darstellung von Pt-Sn-Pt-Strukturmotiven

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Generierung eines Pt-Sn-Pt-Fragments bekannt:

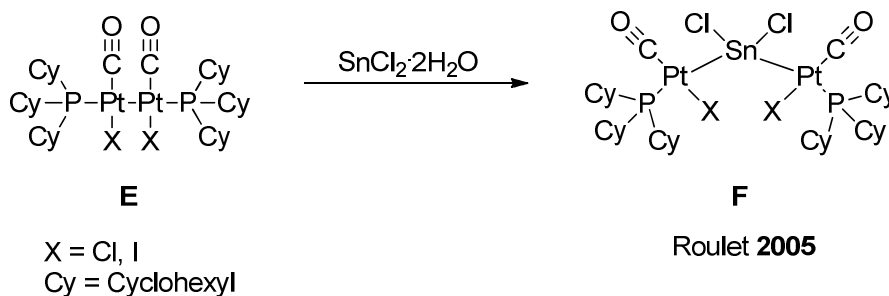
Zur Generierung des vollständigen Pt-Sn-Pt-Strukturmotivs empfiehlt sich die doppelte oxidative Addition einer Sn-Verbindung an zwei Platin-enthaltende Verbindungen (Schema 3).^[9,10]



Schema 3: Doppelte oxidative Addition einer Sn(IV)-Verbindung an eine Pt(II)-Verbindung.^[9,10]

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{RPt})_2\text{SnCl}_2$

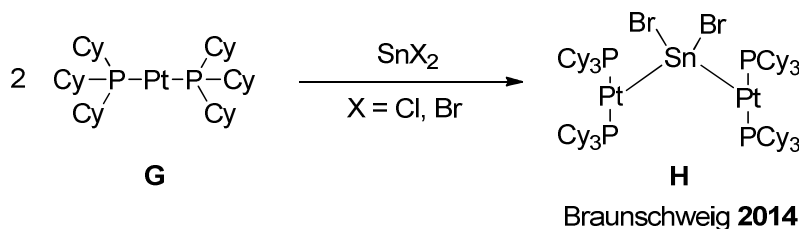
ROULET et al. wählten stattdessen die Insertion von Zinn(II)chlorid in eine Pt(I)-Pt(I)-Bindung zur Darstellung des Pt-Sn-Pt-Strukturmotivs (Schema 4).^[11]



Schema 4: Insertion von SnCl_2 in eine Pt(I)-Pt(I)-Bindung.^[11]

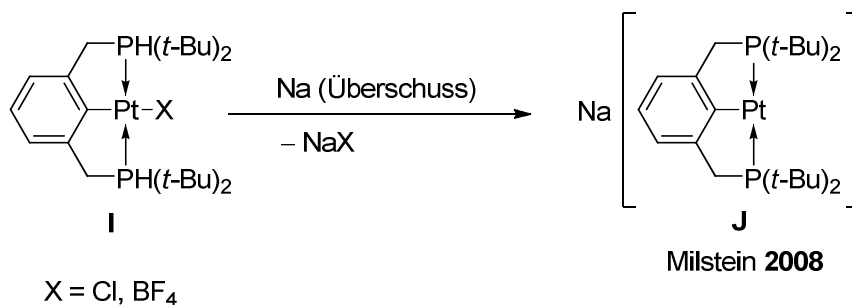
Interessanterweise ist die Verbindung **F** wasserstabil, da die Reaktion nicht mit wasserfreiem Zinn(II)chlorid durchgeführt wurde.

Ausgehend von einer Pt(0)-Verbindung kann ebenfalls eine Verbrückung über Zinn(II) stattfinden (Schema 5).^[12,13]



Schema 5: Koordination von SnBr_2 durch zwei Pt(0)-Komplexe.^[12,13]

Die Darstellung von niedervalenten bzw. anionischen Platinspezies durch die Reduktion mit Natrium wurde bereits von MILSTEIN durchgeführt (Schema 6).^[14]



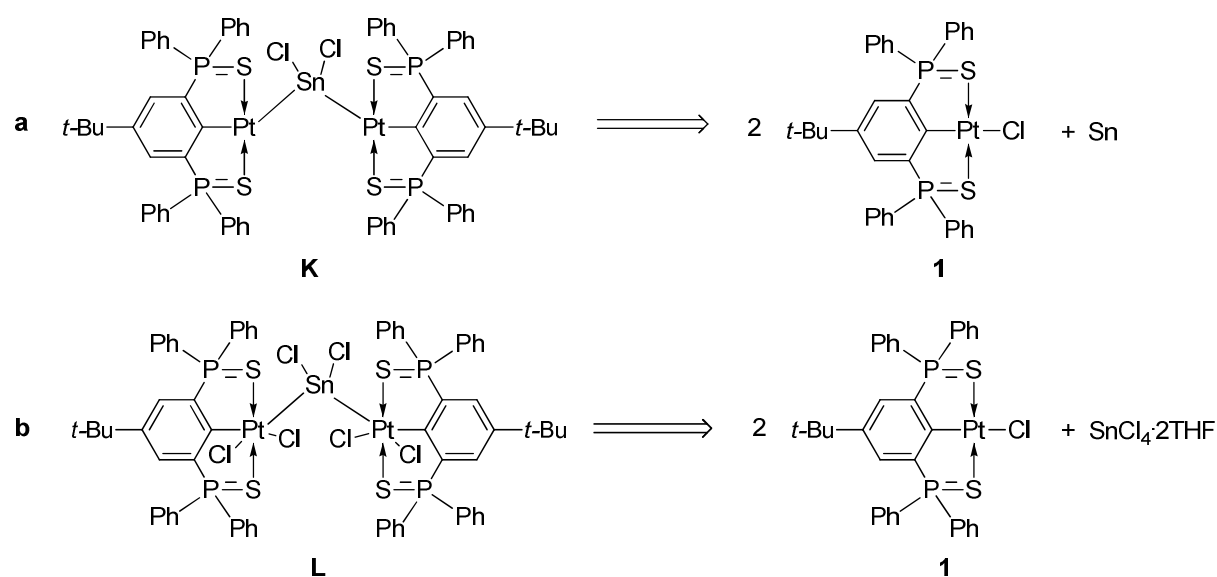
Schema 6: Reduktion eines Platinkomplexes.^[14]

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{RPt})_2\text{SnCl}_2$

Der große Vorteil des von MILSTEIN verwendeten Ligandensystems sind die Phosphor-Atome der Oxidationsstufe +III, welche potentiell reduktionsstabiler sind als die Phosphor(V)-Atome in $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtCl}$ (**1**).

3.1.3 Retrosynthese

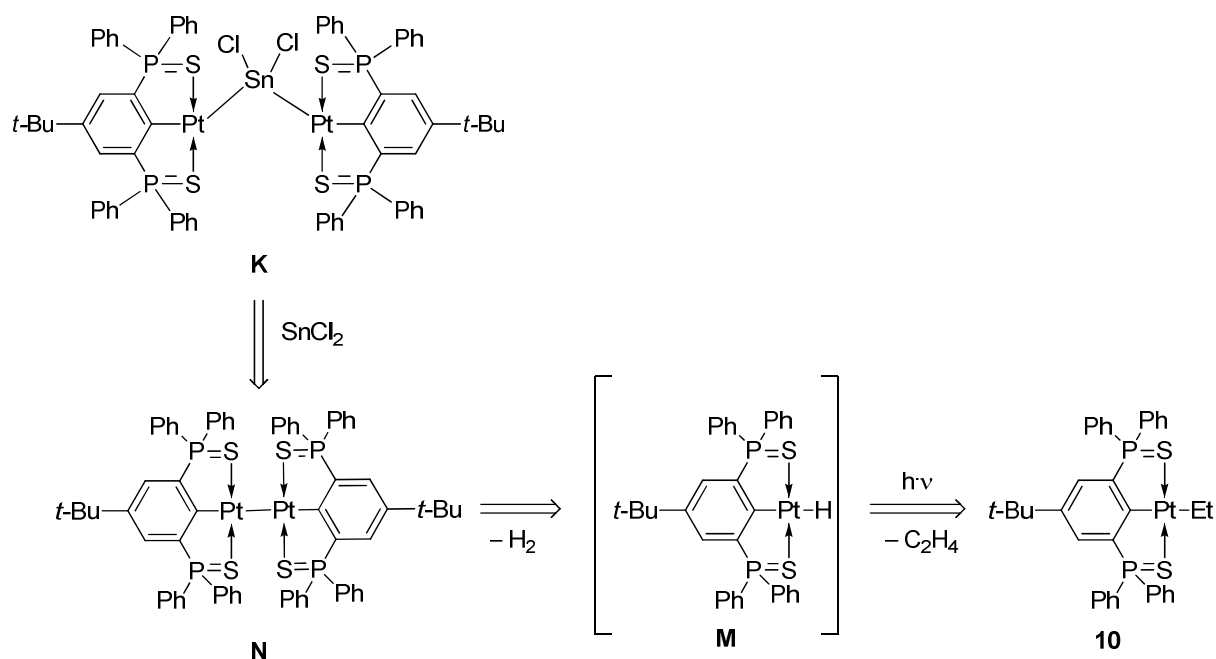
Zur Darstellung einer Verbindung mit dem Pt-Sn-Pt-Strukturmotiv wurden mittels Retrosynthese verschiedene Reaktionen in Betracht gezogen.



Schema 7: Retrosynthetische Überlegungen **a** und **b**.

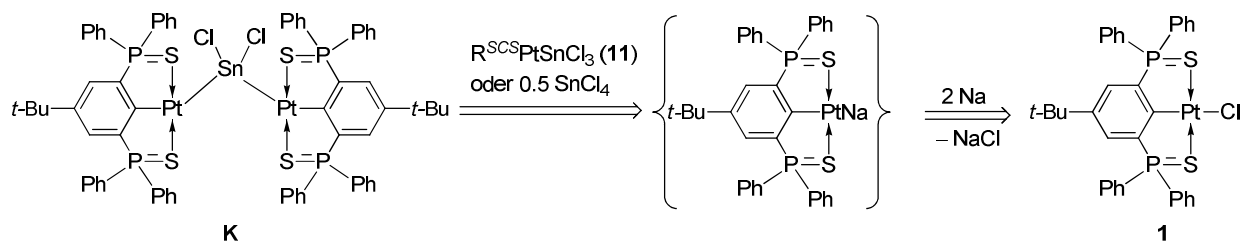
Die Reaktion **a** wäre eine Direktsynthese, ausgehend von $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtCl}$ mit elementarem Zinn (Schema 7). Die grundlegende Idee hierfür kommt aus der Synthese von Zinnalkoxiden. Durch die Umsetzung verschiedener Ethanolaminderivate mit Zinnpulver konnte Zöller das elementare Zinn aktivieren.^[15] Die Methode besticht durch ihre Einfachheit. Da in der Literatur keine Ausbeuten angegeben sind, wird, mit niedrigen Ausbeuten gerechnet.

Die Reaktion **b** enthält eine doppelte oxidative Addition des Zinntetrachlorids an die Platinatome der Verbindung **1**. Bei PUDDEPHATT läuft die Reaktion sehr schnell ab.^[9,10] Für Zangenligand-stabilisierte Organoplatinverbindungen ist dieser Reaktionstyp aber nicht bekannt.



Schema 8: Überlegungen zur Retrosynthese (c).

Eine mögliche Synthese eines Pt–Sn–Pt-Strukturmotivs läuft über die Insertion von Zinn(II)chlorid in eine Pt–Pt-Bindung (Schema 8). Ausgehend vom $RPdEt$ wurde $RPdPdR$ von OZEROV erhalten.^[16] Für Platin ist die erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion nicht bekannt, aber aufgrund ähnlicher Reaktivität von Palladium und Platin erscheint die Methode durchaus möglich.

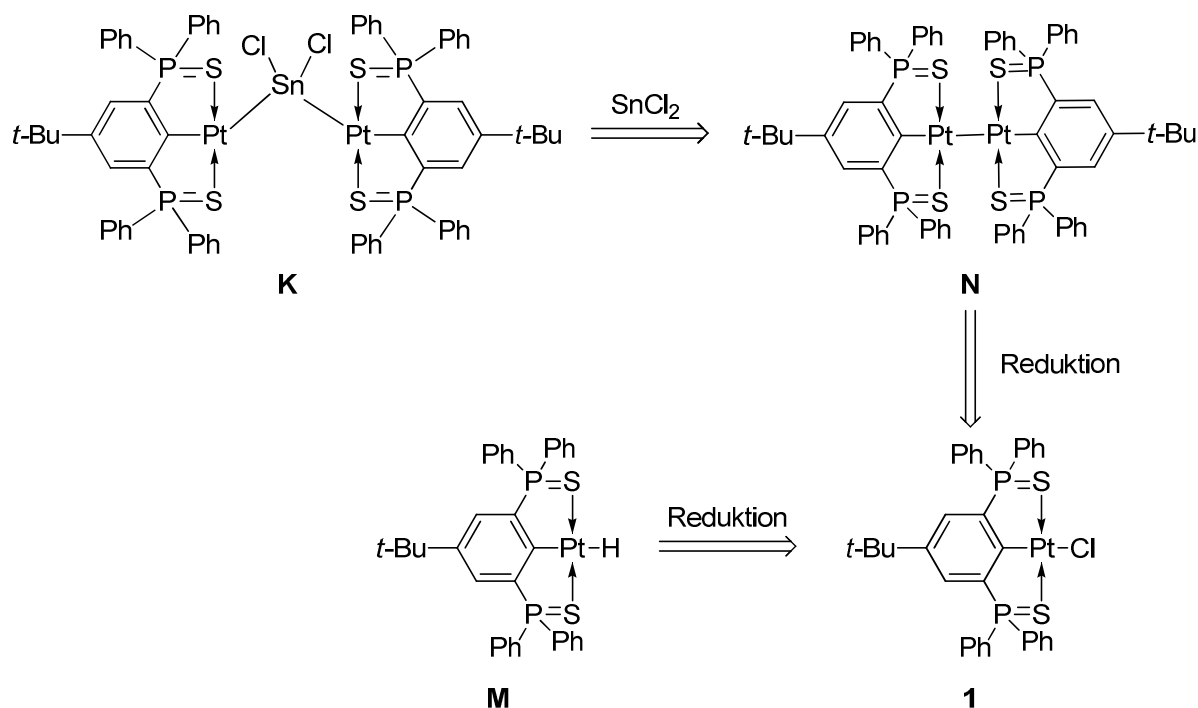


Schema 9: Überlegungen zur Retrosynthese (d).

Eine weitere Möglichkeit zur Knüpfung des Pt–Sn–Pt-Strukturmotivs verläuft über eine Salz-Metathese (Schema 9). Ausgehend vom $R^{SCSPtNa}$, welches durch Reduktion erhalten wurde, findet eine Umsetzung mit $R^{SCSPtSnCl_3}$ (**11**) oder einem halben Äquivalent $SnCl_4$ statt. Die Vorarbeiten von MILSTEIN zeigen, dass die Platin(0)-Spezies grundsätzlich durch einen Zangenliganden stabilisiert werden kann.^[14] Die Arbeiten zur Reduktion mit einem ähnlichen Zangenliganden von GÖCK zeigten aber,

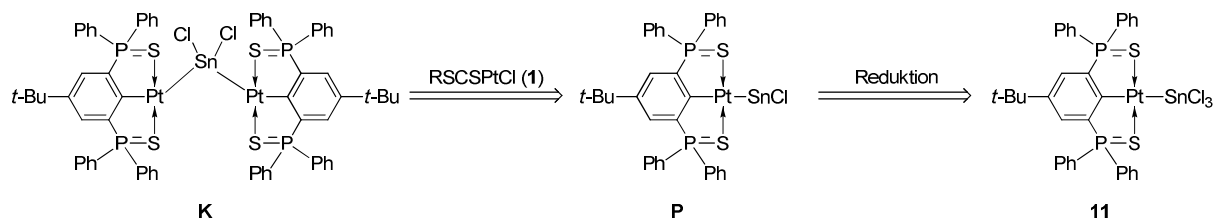
3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{RPt})_2\text{SnCl}_2$

dass bei mehreren reaktiven Zentren die Selektivität des Reduktionsmittels sehr hoch sein muss.^[17]



Schema 10: Überlegungen zur Retrosynthese (e).

Alternativ könnte auch eine Platin-Platin-Bindung durch Reduktion erhalten werden (Schema 10). Diese Verknüpfung wurde mit einem ähnlichen Zangenligandenstabilisierten Organostannylen von WAGNER durchgeführt.^[18] Auch hier ist die Selektivität der Reduktion eine große Herausforderung. Der Zangenligand soll erhalten bleiben und die Bildung des Organoplatinhydrids **M** vermieden werden.

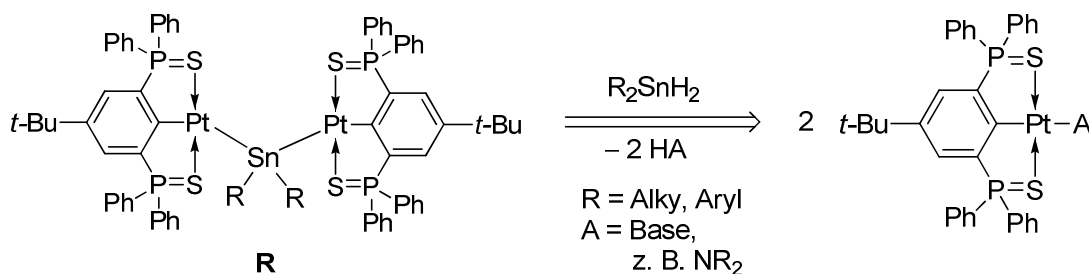


Schema 11: Überlegungen zur Retrosynthese f.

Wird stattdessen $\text{R}^{\text{SCS}}\text{PtSnCl}_3$ (**11**) reduziert, könnte durch eine Insertion des Zinnatoms von Verbindung **P** in die Platin-Chlor-Bindung der Verbindung **1** das gewünschte Platin-Zinn-Platin-Strukturmotiv erhalten werden (Schema 11). Im Wesentlichen wird dabei ausgenutzt, dass Zinn(II) in Übergangsmetall-

Halogenbindungen inseriert, was auch zur Bildung der Verbindung $R^{\text{SCS}}\text{PtSnCl}_3$ (**11**) genutzt wird.^[8] Aufgrund des Umfangs des entsprechenden Forschungsfelds kann hier nur eine Auswahl der wissenschaftlichen Arbeiten zitiert werden.^[19]

Eine weitere Möglichkeit zur Knüpfung des Pt-Sn-Pt-Strukturmotivs ist die Nutzung von Säure-Base-Reaktionen nach Brönsted (Schema 12).



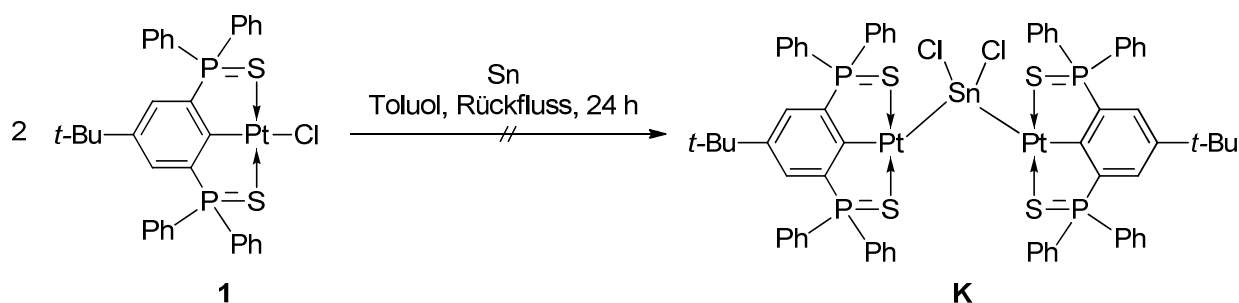
Schema 12: Überlegungen zur Retrosynthese (**g**).

Die Umsetzung eines Organozinnamids mit verschiedenen Brönsted-Säuren unter Abspaltung eines Amins wurde von KRABBE erfolgreich durchgeführt.^[2] Ob das Diorganozinnhydrid diese Reaktion eingeht, muss getestet werden. Eine Alternative wäre die Umsetzung des Organoplatinhydrids **M** mit einem Diorganozinndiamid, wobei das entsprechende Hydrid durch Reduktion erhalten werden würde.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Direktsynthese

Die Verbindung wurde **1** mit elementarem Zinn umgesetzt (Schema 13).

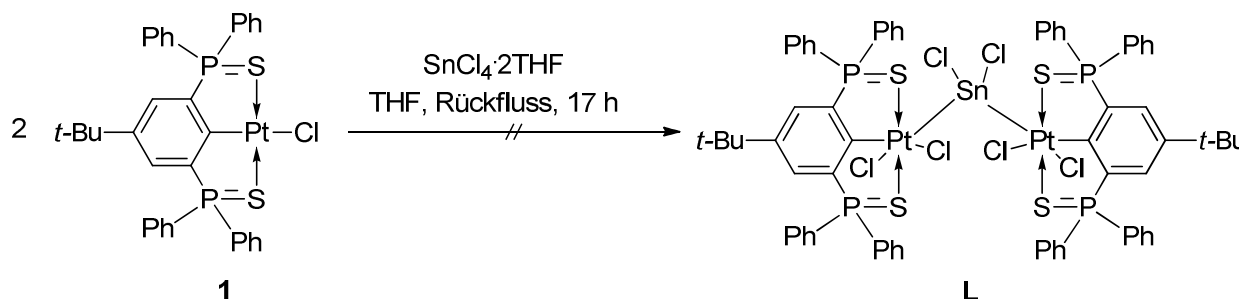


Schema 13: Umsetzung von Verbindung **1** mit elementarem Zinn.

Es wurde keine Produktbildung beobachtet. Stattdessen wird bei der Verwendung eines Überschusses Zinn protonierter Ligand R^{SCSH} (**6**) gebildet. Eine mögliche Erklärung wäre eine Redoxreaktion zwischen Zinn und Platin, bei der Platin^(II) zu Platin⁽⁰⁾ reduziert und Zinn⁽⁰⁾ zu Zinn^(II/IV) oxidiert wird.

3.2.2 Oxidative Addition eines Organozinnhalogenids an ein Organoplatinhalogenid

Es wurde Zinntetrachlorid mit der Organoplatinverbindung **1** umgesetzt (Schema 14).



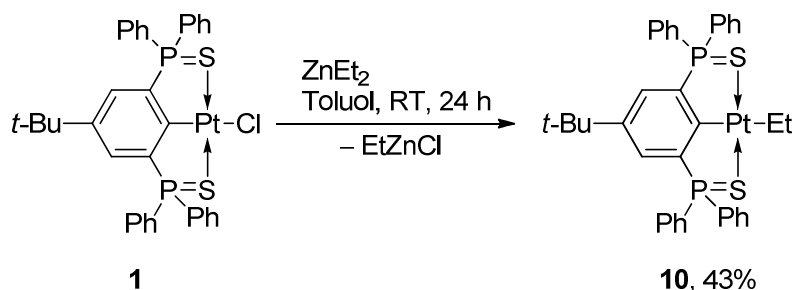
Schema 14: Umsetzung von Verbindung **1** mit SnCl₄·2THF.

Es wurde kein Umsatz beobachtet. Bei der Umsetzung des Organoplatinhalogenids **1** mit Triphenylzinnchlorid wird ebenfalls kein Produkt gebildet.

Als Voraussetzung für die gewünschte Reaktivität wird eine elektronenreiche Platinspezies vermutet.^[9] Dementsprechend reagiert [PtMe₂(bu₂bpy)] (bu₂bpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) sehr schnell und bei Raumtemperatur im Sinne einer oxidativen Addition mit Organozinnhalogeniden.^[9] Das Organoplatinhalogenid scheint entweder nicht über die nötige Elektronendichte zu verfügen, oder die starre Geometrie um das Platin verhindert eine entsprechende Reaktion.

3.2.3 Generierung einer Pt–Pt-Bindung über Wasserstoffeliminierung und anschließende Umsetzung mit SnCl₂

Über eine β -Hydrideliminierung sollte eine Platin-Platin-Bindung generiert werden. Dafür wird die Diorganoplatinverbindung R^{SCSPt}Et (**10**) benötigt, die durch die Reaktion des Organoplatinhalogenids **1** mit Diethylzink erhalten wird (Schema 15).



Schema 15: Darstellung der Verbindung **10**.

Die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt neben der Bildung des Produkts **10** zur Bildung eines Platinspiegels. Verwendet man das in der Literatur vorgeschlagene Toluol als Lösungsmittel, so wird keine Metallspiegelbildung beobachtet.^[20]

Die Verbindung **10** wurde in Form eines roten Pulvers erhalten, welches sich mäßig in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Methanol löst. In halogenierten organischen Lösungsmitteln, insbesondere Dichlormethan, ist die Löslichkeit höher. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.

Die Verbindung **10**·CH₂Cl₂ kristallisiert mit 20% des Edukts (**1**) in der Raumgruppe *P*2₁/*n*. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Molekülstruktur von Verbindung **10**·CH₂Cl₂ wird in Abbildung 4 gezeigt.

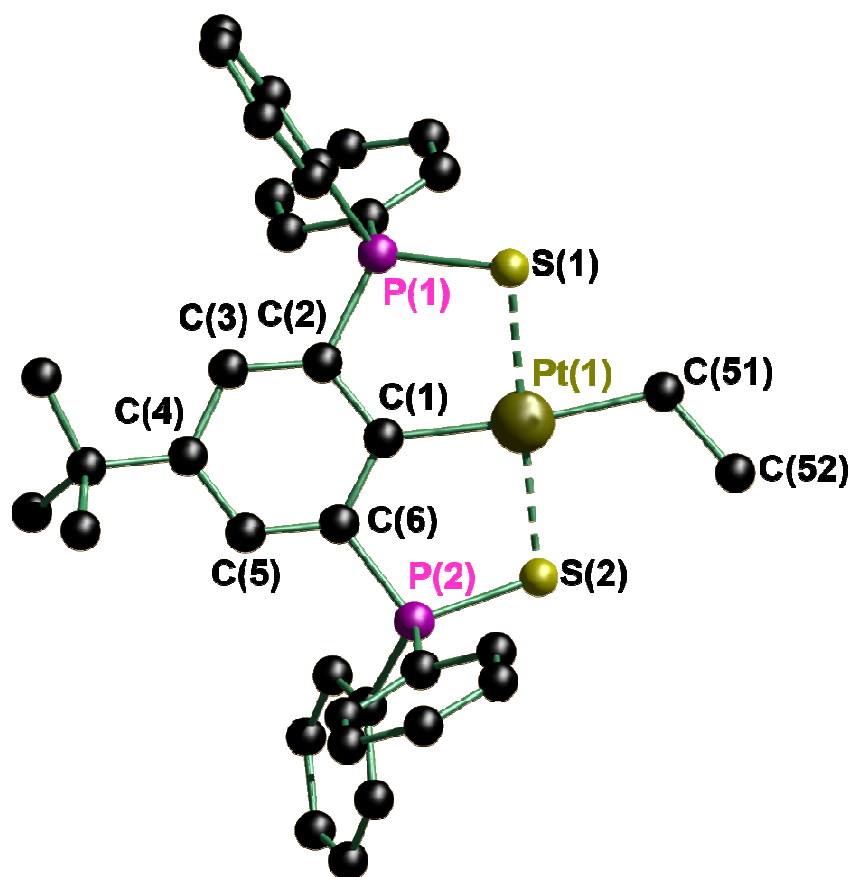


Abbildung 4: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema von Verbindung **10**·CH₂Cl₂. Die Wasserstoffatome und eine Fehlordnung mit Verbindung **1** (20%) sind nicht mit abgebildet.

Das Platinatom in Verbindung **10**·CH₂Cl₂ ist verzerrt quadratisch planar umgeben, wobei die Schwefelatome S(1) und S(2) in *trans*-Position zueinander stehen. Im Vergleich zum Edukt ist die Länge der Platin-Schwefel-Bindungen mit 2.304(2) und 2.304(2) Å (**1**: 2.2966(9) und 2.3095(10) Å) sehr ähnlich. Die arylierte Spezies R^{SCS}PtPh (**8**) (siehe Kapitel 2) besitzt mit 2.2843(17) und 2.2925(19) Å nochmals geringfügig kürzere Platin-Schwefel-Abstände. Vergleichbare ethylierte Zangenligandkomplexe mit Platin sind nicht literaturbekannt. Derartige Komplexe sind allerdings mit Palladium Ausgangsmaterialien zur Synthese einer Pd-Pd-Bindung und folgender Insertionsreaktionen.^[16,20,21]

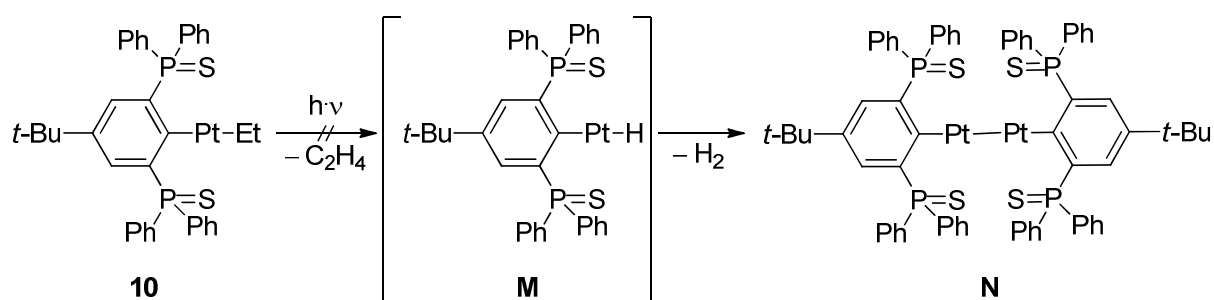
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für **10**·CH₂Cl₂.

| 10 ·CH ₂ Cl ₂ | | | |
|--|-----------|------------------|-----------|
| Pt(1)–C(1) | 2.042(8) | C(1)–Pt(1)–S(1) | 90.4(3) |
| Pt(1)–C(51) | 2.120(19) | C(1)–Pt(1)–S(2) | 90.3(3) |
| Pt(1)–Cl(51) | 2.32(2) | C(1)–Pt(1)–C(51) | 173.1(6) |
| Pt(1)–S(1) | 2.311(2) | S(1)–Pt(1)–S(2) | 174.98(9) |
| Pt(1)–S(2) | 2.304(2) | | |
| P(1)–S(1) | 2.011(3) | | |
| P(2)–S(2) | 2.018(3) | | |

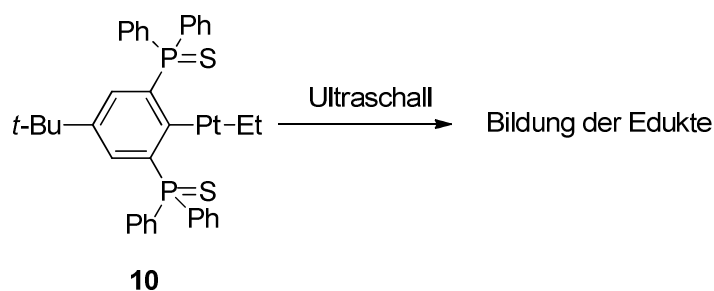
Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **10** in CDCl₃ zeigt ein Singulett bei $\delta = 66.5$ ppm ($J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 110$ Hz). Im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum wird aufgrund der ³¹P-Kopplung ein Triplett bei $\delta = -3578$ ppm ($J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 109$ Hz) beobachtet. Im ESI-Massenspektrum werden die Massencluster für [**10**-Et]⁺ und [**10**-Et+CH₂Cl₂]⁺ beobachtet. Diese Art der Ionisierung wird für sehr viele Verbindungen des Typs R^{SCS}PtX (X = Br, I) beobachtet (siehe Verbindungen **2**, **3**, Kapitel 2).

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Edukts R^{SCS}PtCl (**1**) wurde die Darstellung von Verbindung **10** in einer Suspension durchgeführt. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH) von R^{SCS}PtEt (**10**) führte zur Isolierung des Organoplatinhalogenids **1**.

Es wurde in situ generiertes R^{SCS}PtEt (**10**) in Toluol für eine Stunde mit einer UV-Lampe bestrahlt (Schema 16).

**Schema 16:** Umsetzung zur Generierung einer Pt-Pt-Bindung.

Dabei wurde keine Reaktion beobachtet. Anschließend wurde die Probe 2.5 h im Ultraschallbad behandelt (Schema 17).



Schema 17: Behandlung von Verbindung **10** im Ultraschallbad.

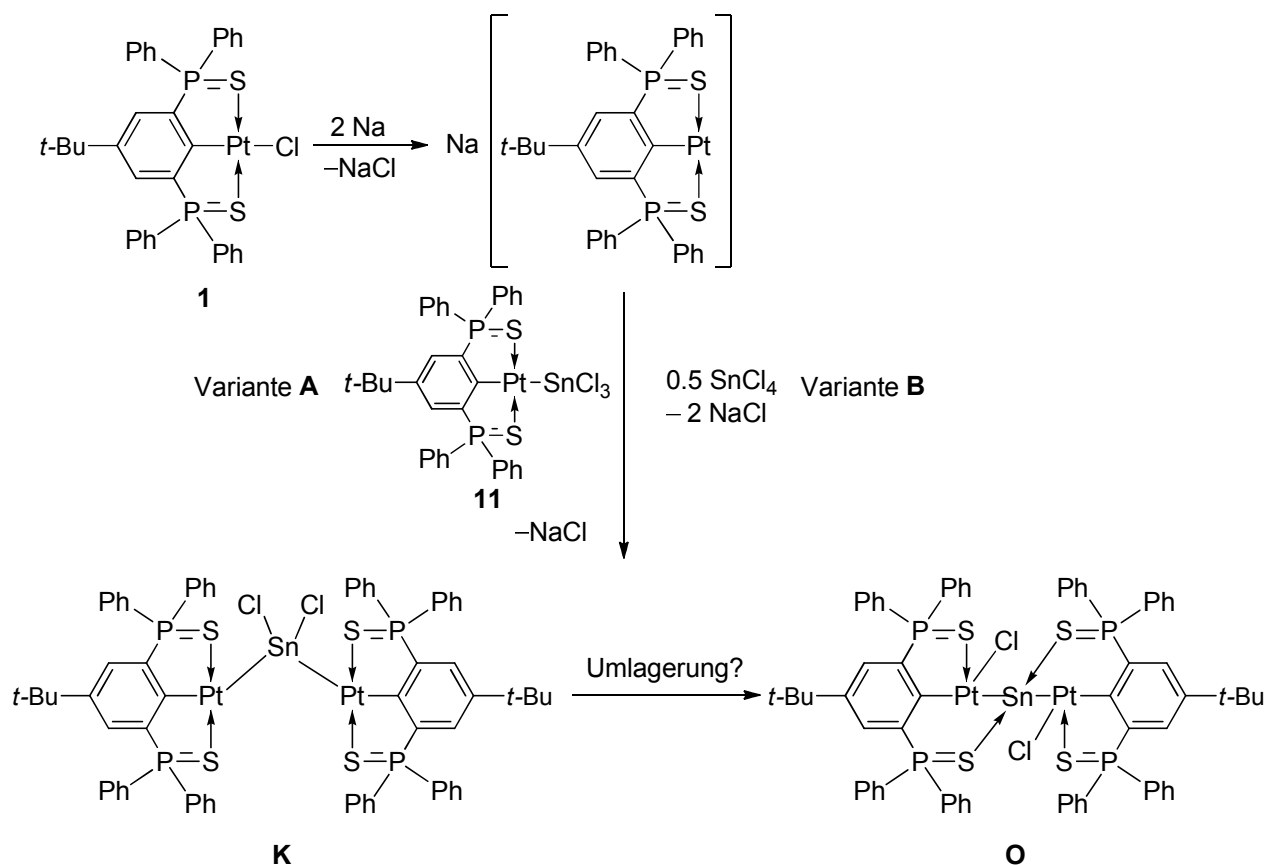
Es wurde keine Produktbildung beobachtet. Stattdessen wurde eine kleine Menge des Edukts $R^{SCS}\text{PtCl}$ (**1**) zurückgebildet. Dieses lässt sich mit vorhandenen Chlorid-Anionen in der Reaktionslösung erklären, die noch Reste Ethylzinkchlorid und Zinkchlorid enthielt. Nach weiteren 4 Stunden Bestrahlung zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Signale von Verbindung **10**, des Organoplatinhalogenids **1** und des protonierten Liganden **6**.

Die in der Literatur beschriebenen Bestrahlungen mit UV-Licht von Verbindungen des Typs RPdEt enthalten ausschließlich das kinetisch deutlich labilere Palladium und kein Platin.^[16,20] Die Verbindungen des Platins sind im Vergleich mit denen des Palladiums kinetisch inerte. Dementsprechend finden eher Nebenreaktionen zu den Edukten statt. Vergleichbare erfolgreiche Bestrahlungsreaktionen mit analogen Platinverbindungen sind nicht literaturbekannt.

3.2.4 Generierung eines Pt-Sn-Pt-Strukturmotivs durch Reduktion von $R^{SCS}\text{PtCl}$ (**1**) und anschließende Folgereaktion

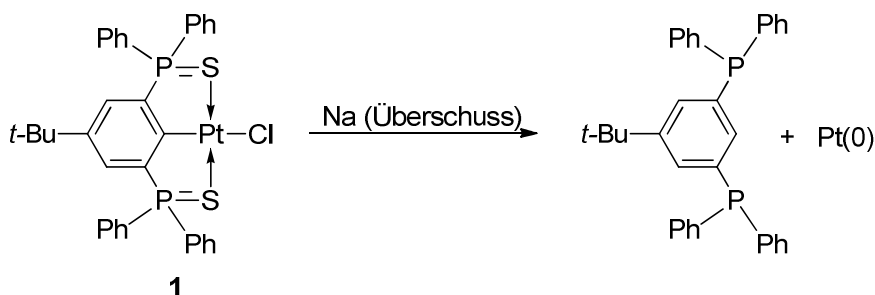
Analog zur Synthese von MILLER et al. wurde eine Reduktion von Verbindung **1** mit einem Überschuss Natrium untersucht (Schema 18).^[14]

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(RPt)_2SnCl_2$



Schema 18: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit einem Überschuss Natrium.

Der Zangenligand der Verbindung **1** zeigte sich allerdings als nicht stabil gegenüber starken Reduktionsmitteln (Schema 19).^[8]



Schema 19: Reaktion von Verbindung **1** mit einem Überschuss Natrium.

Zur Bestimmung geeigneter Parameter für eine Reduktion wurden verschiedene Reduktionsmittel getestet (Tabelle 2). Hier konnte bereits auf Vorarbeiten zur Reduktion von Phosphansulfiden von GÖCK zurückgegriffen werden.^[17]

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

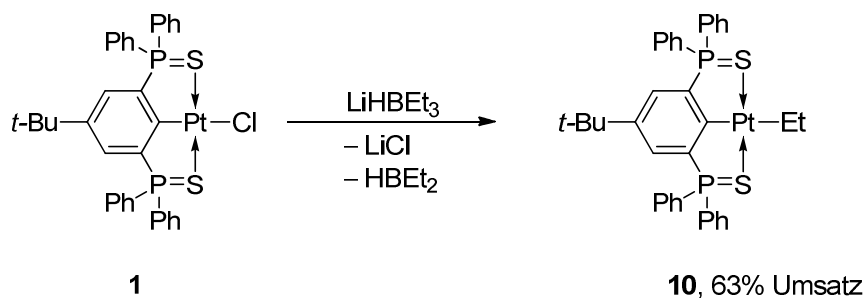
Tabelle 2: Auswahl der Reduktionsversuche mit verschiedenen Reduktionsmitteln in THF.

| Ansatz | Reduktionsmittel | Reaktionsbedingungen | Umsatz |
|----------|----------------------------------|---------------------------|---|
| <i>a</i> | H ₂ | RT, 6 d | 60% protonierter Ligand (6) |
| <i>b</i> | LiHBEt ₃ | -50 °C nach RT, 18 h | 67% R ^{SCS} PtEt (20) |
| <i>c</i> | NaBH ₄ | RT, 2 d | kein Umsatz |
| <i>d</i> | NaH | -80 °C nach RT, 21 h | 26% protonierter Ligand (6) |
| <i>e</i> | LiAlH ₄ | 0 °C nach RT, 20 h | 84% P(III)-Verbindung und schwarzer Niederschlag |
| <i>f</i> | KHB- <i>sec</i> -Bu ₃ | -80 °C nach RT, 20 h | 52% Reduktionsprodukt sowie Nebenprodukte |
| <i>g</i> | KHB- <i>sec</i> -Bu ₃ | 0 °C nach RT, 24 h | 28% Reduktionsprodukt sowie Nebenprodukte |
| <i>h</i> | <i>n</i> -Bu ₃ SnH | -80 °C nach RT, 20 h | 53% Reduktionsprodukt sowie Nebenprodukte |
| <i>i</i> | <i>n</i> -Bu ₃ SnH | -40 °C nach RT, 20 h | 26% Produkt, 73% Verbindung 6 |
| <i>j</i> | <i>n</i> -Bu ₃ SnH | -80 °C, 1 h; -30 °C, 11 d | 50% Reduktionsprodukt, 33% protonierter Ligand (6) |

Die Umsätze wurden mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bestimmt. Nicht abreagiertes Edukt (Verbindung **1**) wird nicht in der Spalte „Umsatz“ aufgeführt.

Die Umsetzung von Verbindung **1** mit Wasserstoff bei Raumtemperatur (Ansatz *a*) führt zur Bildung des protonierten Liganden R^{SCSH} (**6**).

Wird stattdessen Lithiumtriethylborhydrid verwendet (Reaktion *b*), so kommt es zur Übertragung einer Ethylgruppe und zur Bildung von RPtEt (**10**) (Schema 20).



Schema 20: Umsetzung des Organoplatinchlorids **1** mit Lithiumtriethylborhydrid.

Das Produkt wird anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung identifiziert (Abbildung 5). Das Produkt wurde bereits aus der Umsetzung des Organoplatinchlorids mit Diethylzink erhalten (siehe 3.2.3).

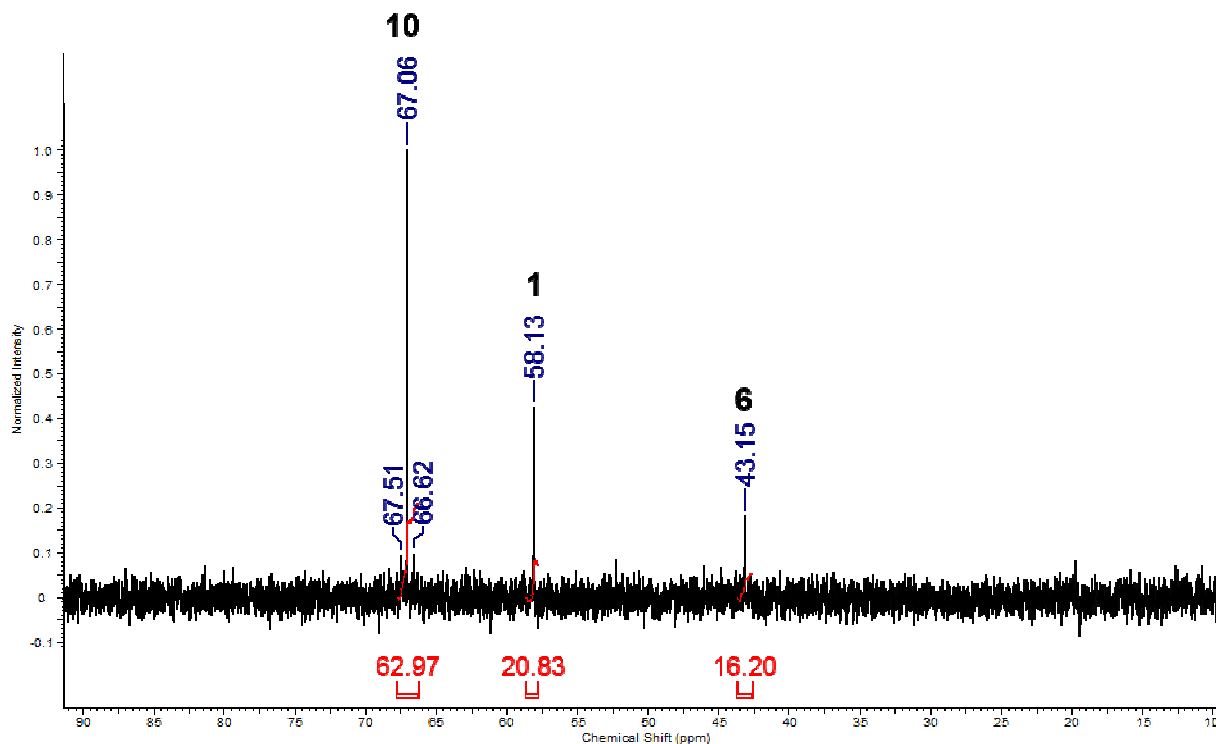


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) der Umsetzung des Organoplatinchlorids (**1**) mit Lithiumtriethylborhydrid.

Das Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 67.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 108$ Hz, Integral 63%; R^{SCSPtEt}, **10**), 58.1 (s, Integral 21%, R^{SCSPtCl}, **1**), 43.2 ppm (s, Integral 16%; R^{SCSH}, **6**).

Die Umsetzungen mit Natriumborhydrid und Natriumhydrid (Reaktionen *c* und *d*) führen zu keinem Umsatz beziehungsweise zur Spaltung der C-Pt-Bindung und damit zur Bildung des protonierten Liganden R^{SCSH} (**6**).

Lithiumaluminiumhydrid ist als Reduktionsmittel nicht geeignet, wie Gock auch gezeigt hat.^[17] Anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums kann die Reduktion der P=S-Funktion des Liganden beobachtet werden. Es wird die Verbindung 4-*t*-Bu-2,6-[PPh₂]₂C₆H₃ gebildet.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

Erfolgversprechender ist die Reaktion des Organoplatinchlorids (**1**) mit Kaliumtri(*sec*-butyl)borhydrid. Wird die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt (Reaktion *f*), so kann der Produktanteil im Vergleich zu Reaktion *g* gesteigert werden.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktion *f* zeigt Signale bei $\delta = 76.7$ (s, Integral 7%), 63.0 (s, Integral 52%; Reaktionsprodukt), 58.9, 58.3 (zusammen Integral 25%) und 43.2 ppm (s, Integral 16%; R^{SCSH}, **6**) (Abbildung 6).

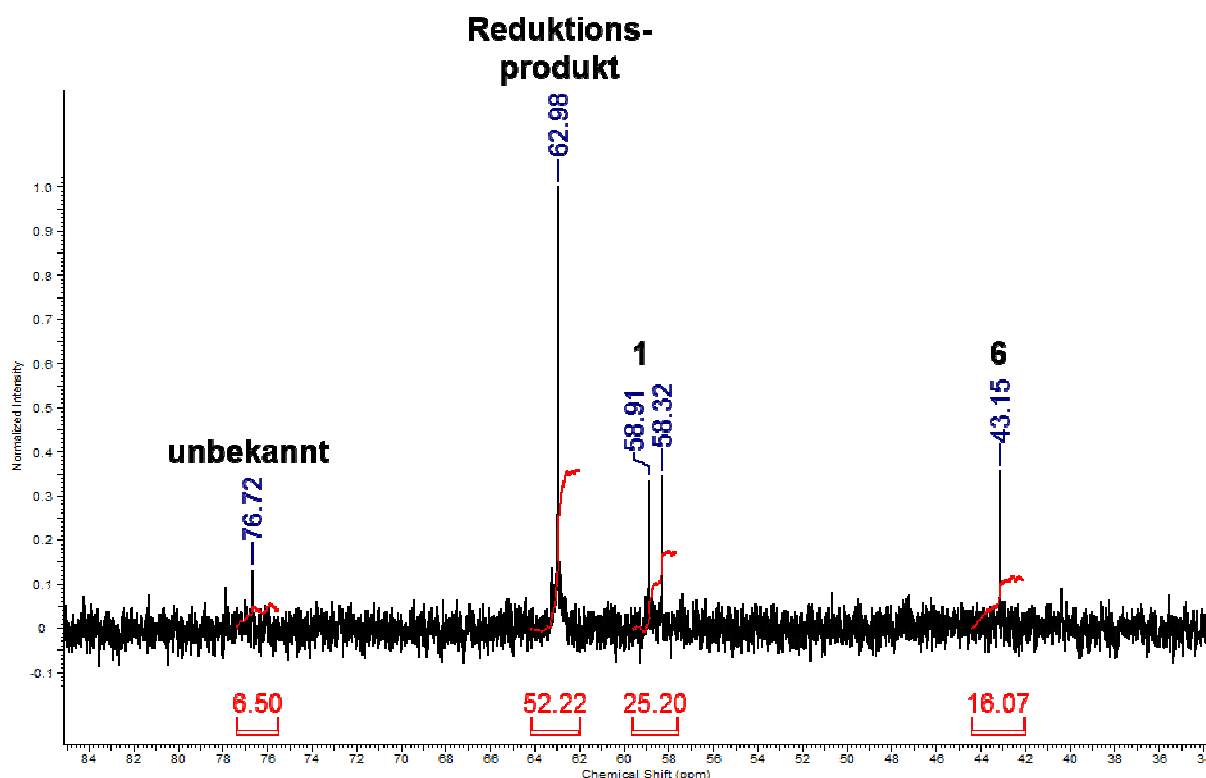


Abbildung 6: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) der Umsetzung von Verbindung **1** mit KH(*sec*-Bu)₃.

Neben dem Edukt **1** und dem protonierten Liganden **6** werden noch weitere Nebenprodukte beobachtet, welche nicht weiter identifiziert wurden.

Die Bildung der Nebenprodukte wurde durch die Verwendung von *n*-Bu₃SnH vermindert (Reaktionen *h* bis *j*). Der Produktanteil kann durch tiefere Reaktionstemperaturen zu Beginn (Reaktion *h* und *j*) gesteigert werden.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Reaktion *f* werden Signale bei δ 63.1 (s, Integral 54%; Reaktionsprodukt), 58.1 (s, Integral 8%; R^{SCSPt}Cl, **1**) und 43.2 ppm (s, Integral 38%; R^{SCSH}, **6**) beobachtet (Abbildung 7 und 8).

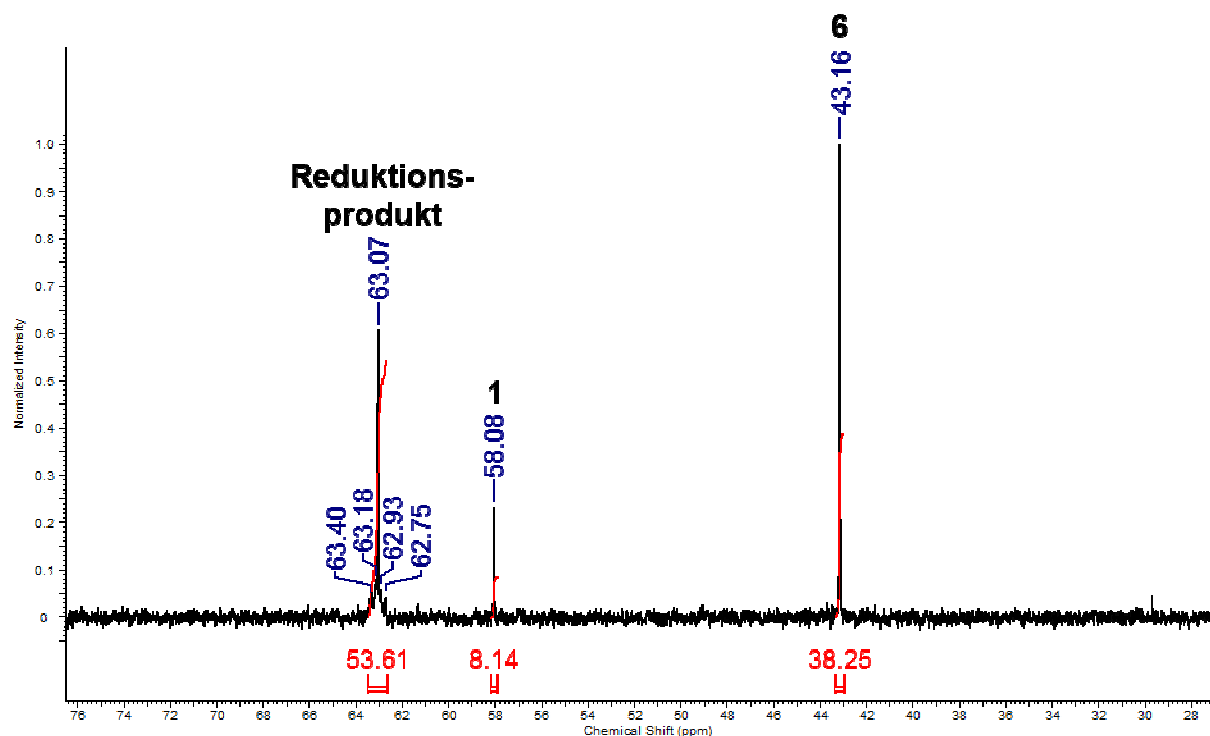


Abbildung 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/ C_6D_6) der Umsetzung von Verbindung 1 mit $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$.

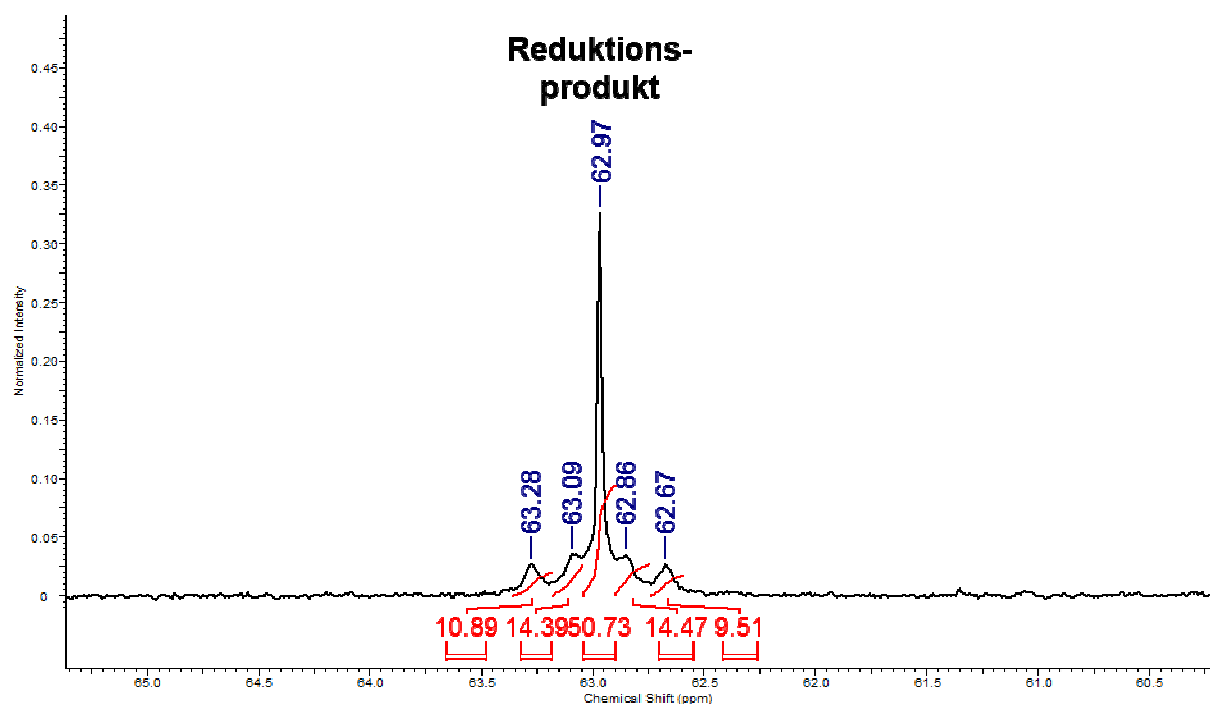


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

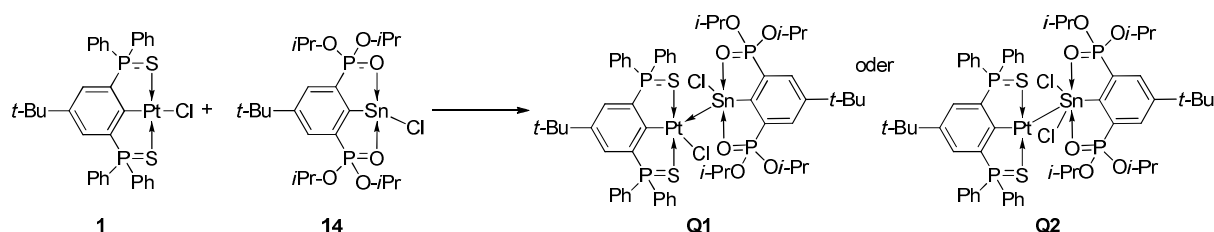
Trotz erhöhter Scanzahl wurde keine wesentlich deutlichere Aufspaltung der Satelliten erhalten. Die Zahlenwerte der Integrale der Satelliten sind aufgrund der Überlappung mit Vorsicht zu betrachten. Es sind zwei Sätze Satelliten ($J = 22$ bzw.

74 Hz) zu beobachten. Die chemische Verschiebung des Reaktionsprodukts wird auch bei den Reaktionen mit KHB(*sec*-Bu)₃ beobachtet. Daher wird davon ausgegangen, dass es sich um das gleiche Produkt handelt. Dies könnte das [R^{SCSPt}]₂ aufgrund der doppelten Satelliten oder ein dimeres R^{SCSPt}H (**M**) sein. In der Literatur wurde über ähnliche Umsetzungen berichtet, aus denen Organoplatinhydride erhalten wurden.^[22]

Das Produkt ist luft- und wasserempfindlich. Bei längerer Reaktionszeit wird die zunehmende Bildung von Verbindung **6** beobachtet. Die Trennung des Stoffgemisches wurde nicht erfolgreich abgeschlossen. Eine Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie kam aufgrund der Empfindlichkeit des Produkts nicht in Frage. Die inerte Abtrennung von R^{SCSPt}Cl (**1**) ist aufgrund der ähnlichen Löslichkeit problematisch. Daher wurde ein möglichst vollständiger Reaktionsumsatz angestrebt, bei dem im besten Fall nur noch Koppelprodukte abgetrennt werden müssen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Reaktionsprodukt nicht isoliert.

3.2.5 Reduktion eines Trichlorostannylliganden

Die Reduktion von R^{SCSPt}SnCl₃ (**11**) beinhaltet die gleichen Herausforderungen wie von R^{SCSPt}Cl (**1**) (siehe 3.2.4). Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit eines Pt–Sn-Bindungsbruchs. Daher wurde die Reaktion mit einem Modellsystem getestet (Schema 21). Es wurde das im Arbeitskreis JURKSCHAT entwickelte Stannylen R^{iso}SnCl (**14**) mit der Organoplatinverbindung **1** umgesetzt (Schema 21).^[23]



Schema 21: Umsetzung von R^{SCSPt}Cl (**1**) mit R^{iso}SnCl (**14**) und mögliches Produkt **Q**.

Es wurde im ³¹P-NMR-Spektrum ein Umsatz von 45% bei einem Überschuss des Komplexbildners (**14**) beobachtet (Abbildung 9).

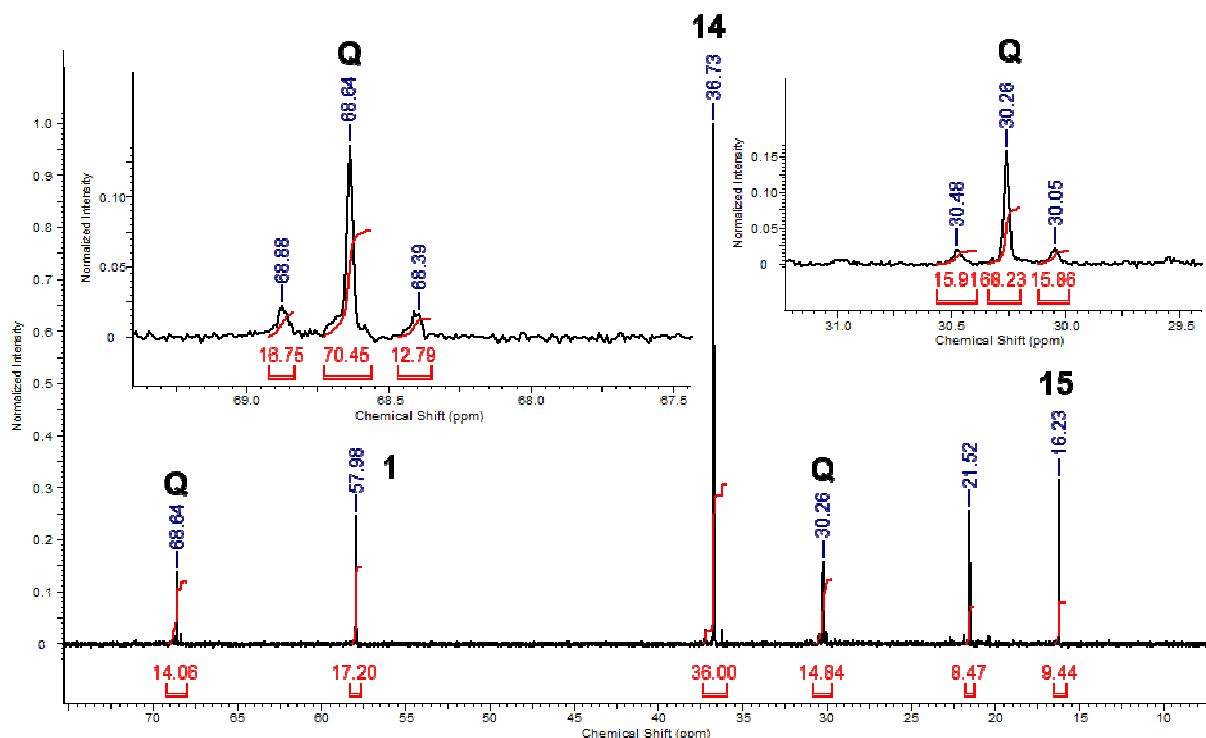


Abbildung 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale für **Q** bei $\delta = 30.3$ (s, $J = 52$ Hz; R^{iso} -haltiger Molekülteil) und 68.6 ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 57$ Hz; R^{SCS} -haltiger Molekülteil). Aufgrund der der Intensität der Satelliten des Signals bei $\delta = 30.3$ ppm könnte es sich um ^{195}Pt -Satelliten (jeweils ca. 16% pro Seite) handeln. Das Signal bei $\delta = 21.5$ gehört möglicherweise zu einem Hydrolyseprodukt des Organostannylen **14**.

Um den Umsatz durch erhöhte Temperatur zu steigern, wurde das Lösungsmittel abdestilliert, durch Toluol ersetzt und zum Rückfluss erhitzt. Es wurde eine gelbe Suspension erhalten. In Lösung wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie Verbindung **15** ($5-t\text{-Bu-1,3-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{C}_6\text{H}_3 = R^{iso}\text{H}$) und $R^{iso}\text{SnCl}$ (**14**) nachgewiesen. Die festen Bestandteile wurden abgetrennt und in Dichlormethan gelöst. In dieser Lösung wurde ausschließlich $R^{SCS}\text{PtCl}$ (**1**) nachgewiesen.

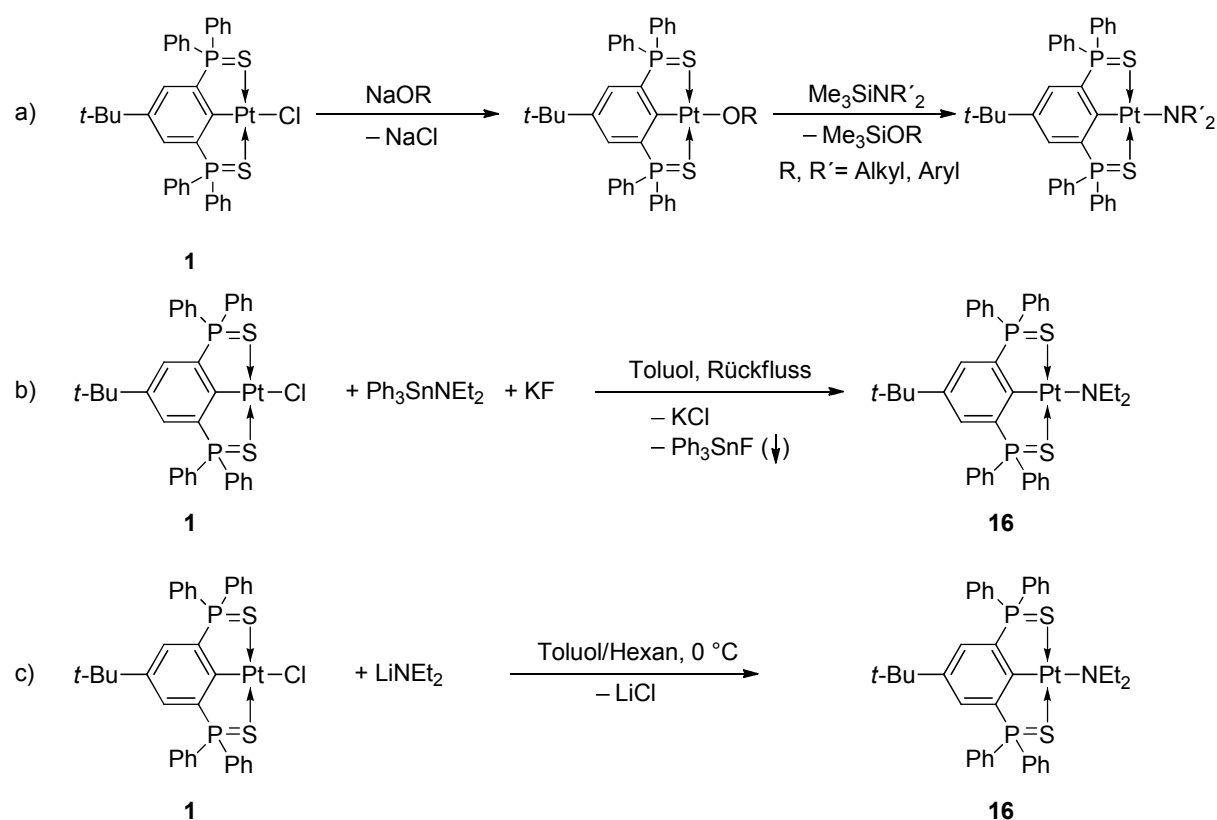
Bislang wurde keine passende Aufarbeitungsmethode gefunden, um das potentiell luftempfindliche Produkt zu isolieren. Da durch die Aufarbeitung Verbindung **Q** wieder in die Edukte überführt wurde, wird von einer eher schwachen Komplexierung von $R^{SCS}\text{PtCl}$ (**1**) durch $R^{iso}\text{SnCl}$ (**14**) ausgegangen, was eher der Struktur von **Q1** entspricht. Die Struktur **Q2** kann aber anhand der vorliegenden Daten nicht definitiv ausgeschlossen werden.

Die analoge Reaktion von $R^{iso}\text{SnCl}$ (**14**) mit Platinchlorid zeigte verschiedene Reaktionsprodukte.^[4] Bei der hier durchgeführten Umsetzung von $R^{SCS}\text{PtCl}$ (**1**) mit

R^{iso}SnCl (**14**) wurde nur die Bildung einer Platin- und Zinn-haltigen Spezies beobachtet.

3.2.6 Säure-Base-Reaktion einer Organoplatinverbindung

Zur Darstellung eines Organoplatinamids wurden verschiedene Synthesewege in Betracht gezogen (Schema 22).



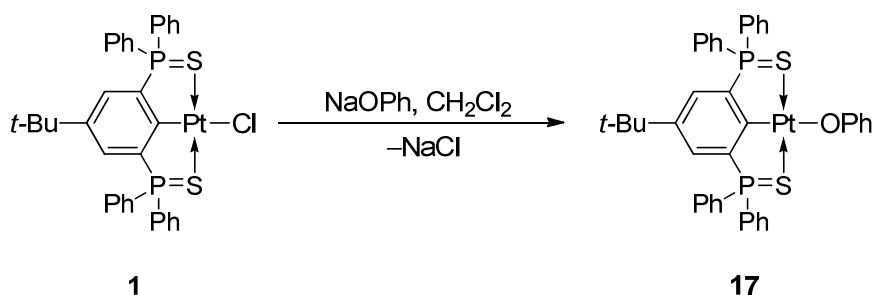
Schema 22: Mögliche Varianten zur Darstellung eines Organoplatinamids (**16**).

3.2.6.1 Syntheseroute über das Organoplatinphenolat (**17**) (Variante a)

Einige phenolatsubstituierte Organoplatinverbindungen sind literaturbekannt.^[24–27]

Eine besondere Eigenschaft dieser Verbindung ist die Fähigkeit, Licht zu emittieren, was bei OLEDs (Organic Light Emitting Devices) verwendet werden kann.^[25–27]

Analog zur Vorschrift von VAN KOTEN wurde das Organoplatinhalogenid **1** mit Natriumphenolat in Dichlormethan umgesetzt (Schema 23).^[24]



Schema 23: Darstellung des Organoplatinphenolats **17**.

Verbindung **17** ist ein hellbrauner luftstabiler Feststoff, welcher in polaren organischen, insbesondere halogenierten, Lösungsmitteln löslich ist. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und Hexan wurden luftstabile Einkristalle des Phenol-Solvats **17**·0.5C₆H₅OH erhalten. Verbindung **17**·0.5C₆H₅OH kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n*. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

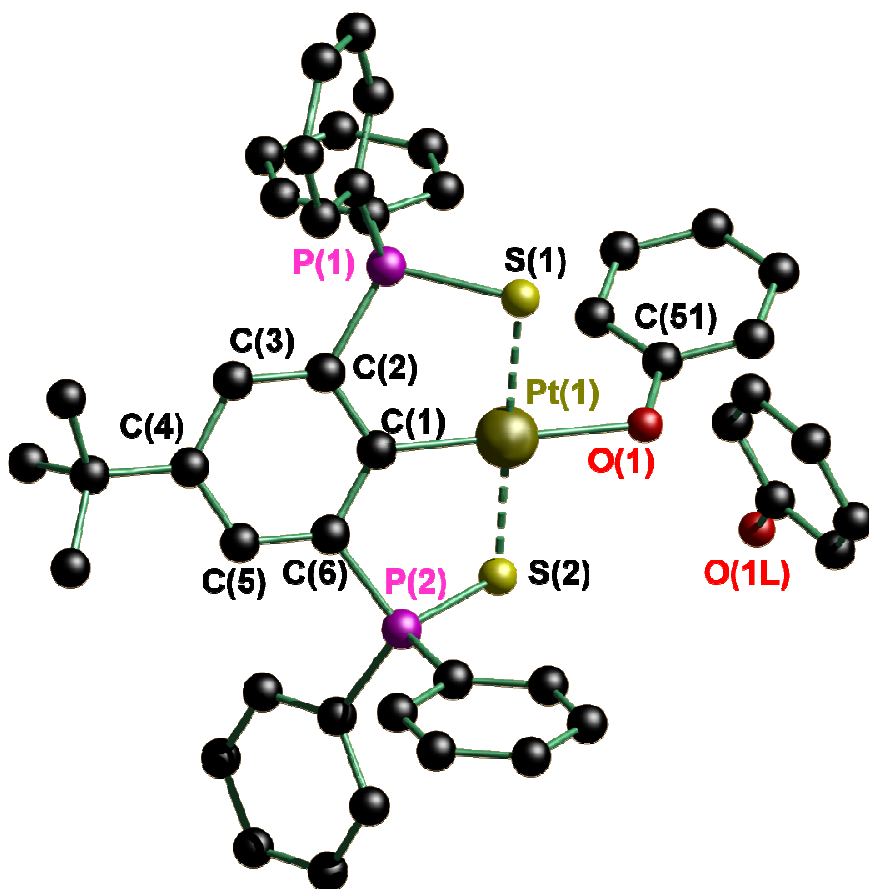


Abbildung 10: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema von Verbindung **17**·0.5C₆H₅OH. Die Lage des Protons des Phenols konnte

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

kristallographisch nicht bestimmt werden. Die Wasserstoffatome sowie Fehlorderungen der *tert*-Butylgruppe und von zwei Phenylringen sind nicht abgebildet.

Das Platinatom in Verbindung **17**·0.5C₆H₆O ist quadratisch planar umgeben, wobei die Schwefelatome S(1) und S(2) in *trans*-Position zueinander stehen. Im Vergleich zum Edukt, Verbindung **1**, (Pt-S-Abstände: 2.2966(9) und 2.3095(10) Å) sind die Platin-Schwefel-Bindungen mit 2.312(2) und 2.309(2) Å leicht gestreckt. Der Abstand der Sauerstoffatome O(1) und O(1L) beträgt 2.6358(106) Å. In früheren Arbeiten von VAN KOTEN wurden ebenfalls Phenoladdukte beobachtet.^[24] Dabei bildet das Proton der Hydroxygruppe des Phenols eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoff (O1) des Phenolatrests.

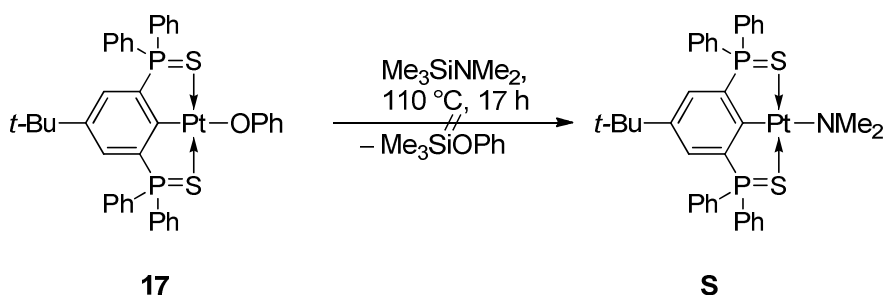
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für **17**·0.5C₆H₅OH.

17·0.5C₆H₆O

| | | | |
|------------|----------|-----------------|-----------|
| Pt(1)–C(1) | 1.994(7) | C(1)–Pt(1)–S(1) | 91.17(19) |
| Pt(1)–O(1) | 2.111(6) | C(1)–Pt(1)–S(2) | 90.26(19) |
| Pt(1)–S(1) | 2.312(2) | C(1)–Pt(1)–O(1) | 179.5(2) |
| Pt(1)–S(2) | 2.309(2) | S(1)–Pt(1)–S(2) | 178.37(7) |
| P(1)–S(1) | 2.017(3) | | |
| P(2)–S(2) | 2.015(3) | | |

In CDCl₃ gelöst zeigt Verbindung **17** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = 51.2 ppm. Das Signal ist im Vergleich zum Edukt (δ = 58 ppm, CDCl₃) deutlich Hochfeld-verschoben. Im ESI-Massen-Spektrum werden die für die Verbindungsklasse typischen Massencluster [**17**-OPh]⁺ und [**17**-OPh+CH₃CN]⁺ beobachtet.

Es wurde Verbindung **17** ohne weiteres Lösungsmittel im flüssigen Me₃SiNMe₂ auf 110 °C erhitzt (Schema 24). Als Triebkraft für eventuell ablaufende Reaktionen wird die starke Bindungsenergie der Silicium-Sauerstoffbindung angenommen.^[28]



Schema 24: Umsetzung von Verbindung **26** mit Me₃SiNMe₂.

Die Verbindung **17** ist in Me₃SiNMe₂ sowohl vor als auch nach dem Erhitzen unlöslich. Zunächst wurde die überstehende farblose Lösung abdekantiert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Diese Lösung enthielt keine Organoplatinspezies.

Der Feststoff wurde in THF/C₆D₆ suspendiert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 59.2 (s, Integral 21%), 58.0 (s, Integral 55%), 43.2 (s, Integral 6%), 42.9 (s, Integral 5%), 33.6 (s, Integral 9%), 27.8 ppm (s, Integral 3%) (Abbildung 11).

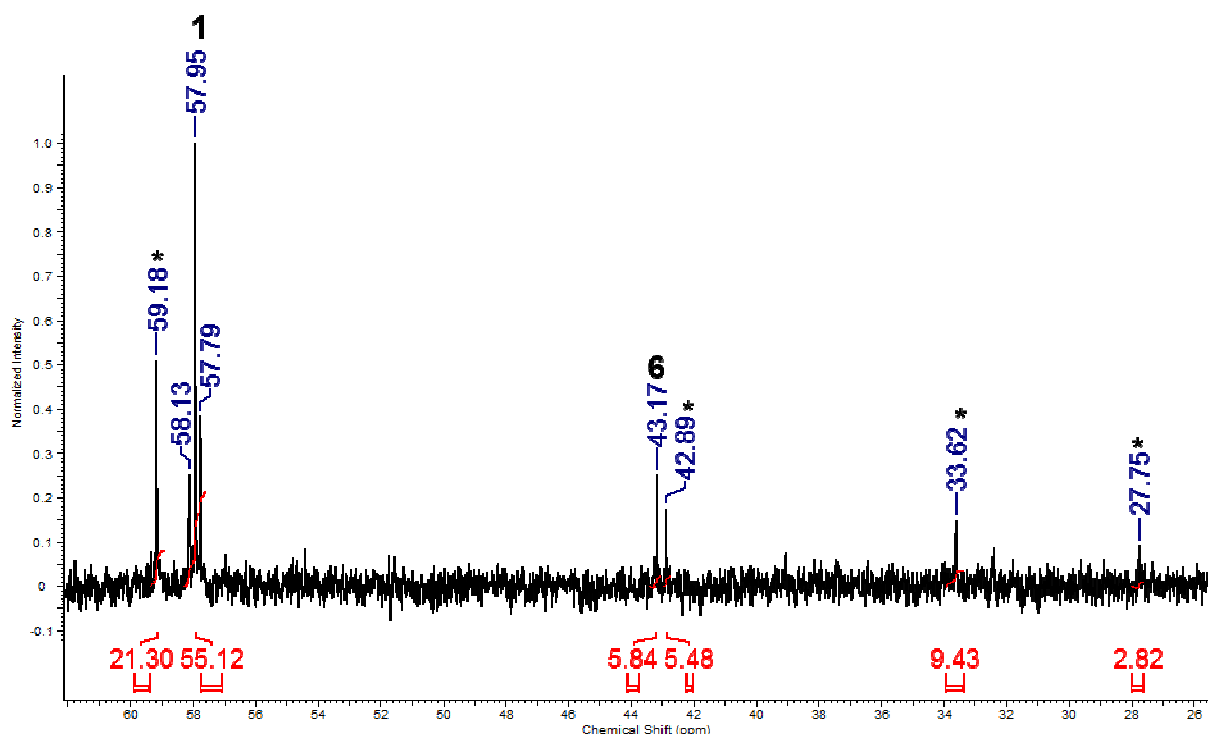


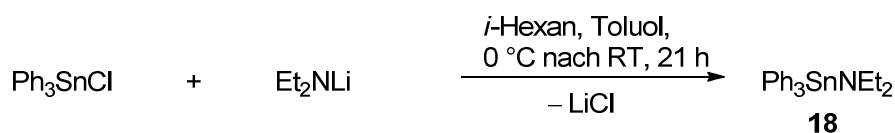
Abbildung 11: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) der Umsetzung von Verbindung **17** mit Me₃SiNMe₂. Die mit „*“ gekennzeichneten Signale wurden nicht eindeutig zugeordnet.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Signal bei δ 58.0 ppm um das Organoplatingenid **1** handelt. Die beiden benachbarten Signale bei δ = 58.1 und 57.8 ppm sind jeweils 22 bzw. 20 Hz entfernt vom Hauptsignal. Das Verhältnis der Integrale beträgt 23 : 57 : 20. Es wurde aufgrund ähnlicher Löslichkeiten keine der potentiell luftempfindlichen Spezies erfolgreich isoliert.

3.2.6.2 Syntheseroute über ein Triphenylzinnamid (Variante b)

Die Darstellung von Verbindung **35** ist literaturbekannt^[29] und wurde nach einer leicht veränderten Vorschrift dargestellt (Schema 25).^[30] Obwohl die Substanz seit mehr als 50 Jahren bekannt ist, wurde keine Molekülstruktur im Festkörper dazu veröffentlicht.



Schema 25: Umsetzung von Ph₃SnCl zu Ph₃SnNEt₂ (**18**).

Bei -30 °C kristallisierte das Produkt in Toluol in Form von farblosen Nadeln aus. Die Verbindung **18** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.

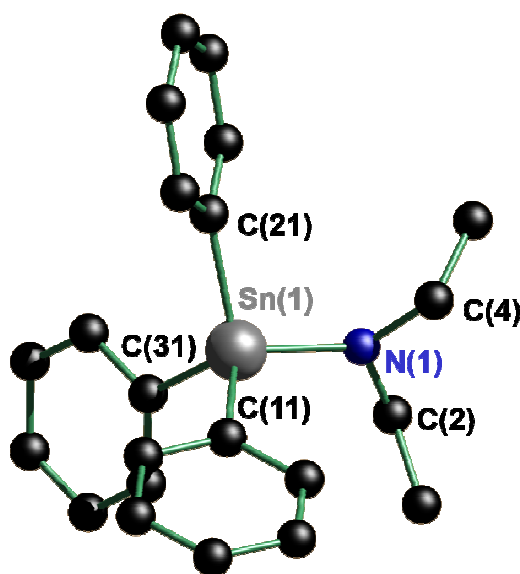


Abbildung 12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Ph₃SnNEt₂ (**18**).

Das Zinnatom in Verbindung **18** ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Das Stickstoffatom besitzt eine verzerrt trigonal-planare Geometrie. In der Cambridge Structural Database (CSD-Datenbank) ist von Verbindungen des Typs Ph₃SnNR₂ nur ein Beispiel als *Private Communication* bekannt.^[31] Die Winkel der das Stickstoffatom umgebenden Substituenten sind mit 114.64°, 119.80° und 121.62° sehr nah an dem Winkel von 120° für eine trigonal planare Geometrie.

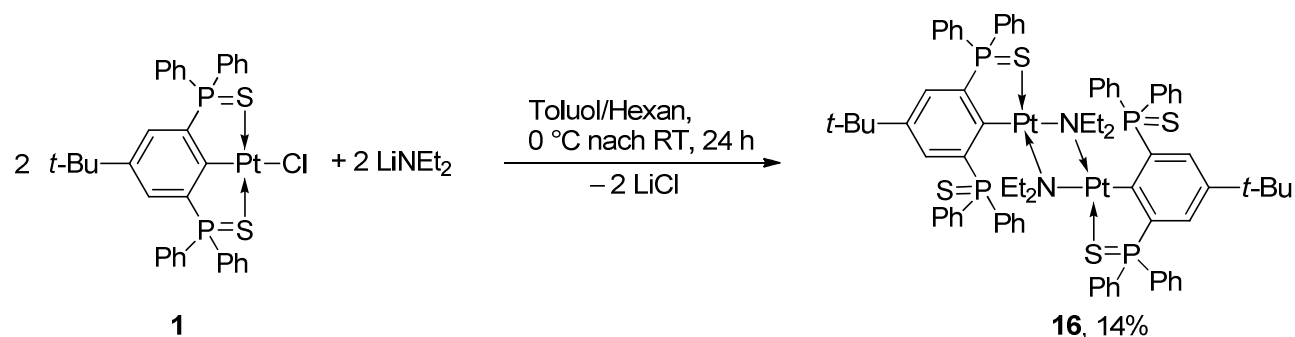
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **18**.

| 18 | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| Sn(1)–N(3) | 2.0126(19) | C(2)–Sn(1)–C(31) | 111.70(9) |
| Sn(1)–C(11) | 2.146(2) | C(11)–Sn(1)–C(31) | 111.19(9) |
| Sn(1)–C(21) | 2.134(2) | C(11)–Sn(1)–C(21) | 109.95(8) |
| Sn(1)–C(31) | 2.133(2) | C(2)–N(3)–C(4) | 114.64(19) |
| N(3)–Sn(1)–C(11) | 112.45(8) | C(2)–N(3)–Sn(1) | 121.62(17) |
| N(3)–Sn(1)–C(21) | 104.67(9) | C(4)–N(3)–Sn(1) | 119.80(14) |
| N(3)–Sn(1)–C(31) | 106.68(8) | | |

Die Darstellung von [R^{SCS}PtNEt₂]₂ (**16**) erfolgte analog zur Darstellung von Ph₃SnNEt₂.

3.2.6.2 Syntheseroute über Lithiumdiethylamid (Variante c)

Die Reaktion von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit Lithiumdiethylamid ergibt das Organoplatinamid **16** (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von Verbindung **16**.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

Verbindung **16** wurde als gelbes luft- und wasserstabiles Pulver erhalten, welches sich in polaren, insbesondere halogenierten Lösungsmitteln löst.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Signale des Liganden sowie des N(CH₂CH₃)₂-Substituenten (Abbildung 13). Für die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen wird jeweils ein Triplet ($\delta = 0.95$ und 0.38 ppm, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz) beobachtet. Die vier Protonen der CH₂-Gruppen sind als breite Signale bei $\delta = 3.10$, 2.96 , 2.47 und 2.31 ppm (überlagert) im Spektrum vorhanden. Die einzelne Aufspaltung der Protonen ist ein Hinweis auf die eingeschränkte Drehbarkeit der Amidfunktion, hervorgerufen durch eine Ringstruktur.

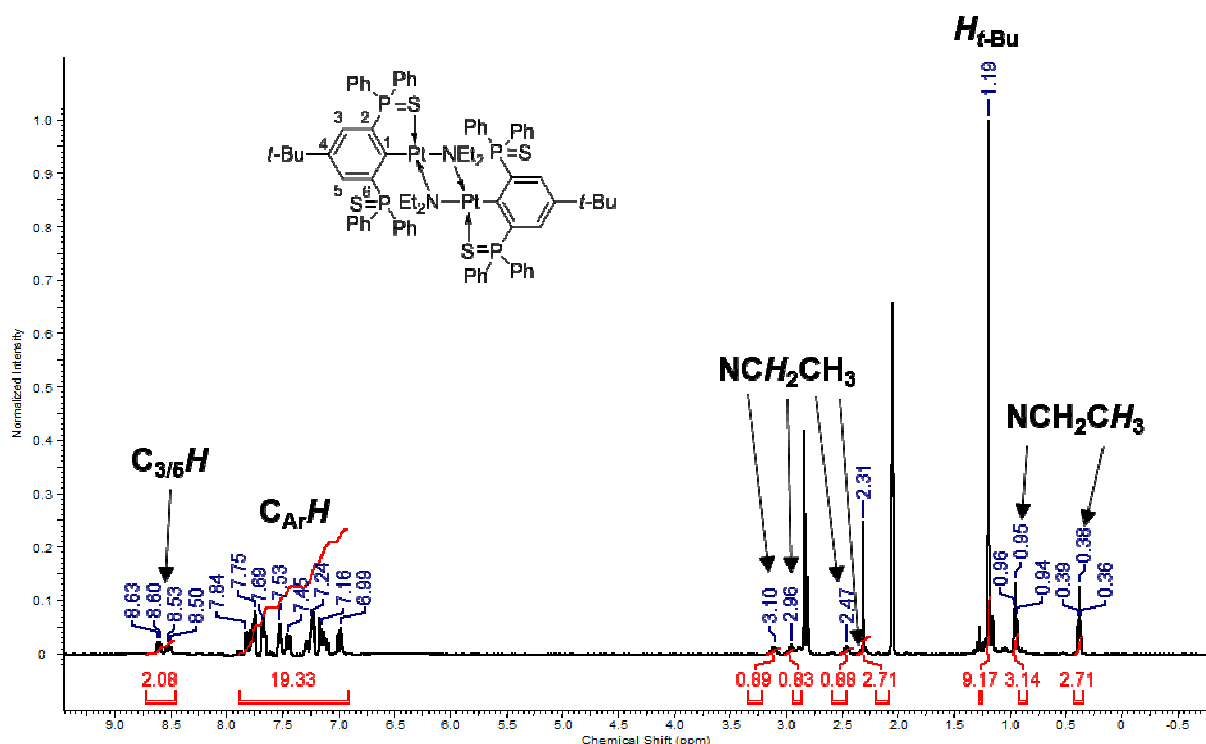


Abbildung 13: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **16** in Aceton-d₆. Die Zahlenwerte der Integrale beziehen sich auf ein Monomer R^{SC}PtNEt₂.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **16** zeigt Signale bei $\delta = 53.7$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 500$ Hz, Integral 47%; koordinierende P=S-Funktion) und 45.3 ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 100$ Hz, Integral 44 %; nicht koordinierende P=S-Funktion) (Abbildung 14). Das Signal bei $\delta = 43.4$ ppm gehört zum protonierten Liganden (**6**) und das Signal bei $\delta = 58.3$ ppm zum Edukt R^{SC}PtCl (**1**). Beide Produktsignale erscheinen als Singuletts. Dies verwundert insofern, dass aufgrund chemisch

unterschiedlicher Phosphoratome eine $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplung erwartet werden würde. Beide Hauptsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gehören zu einer Spezies, weil im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für eine *tert*-Butylgruppe vorhanden ist.

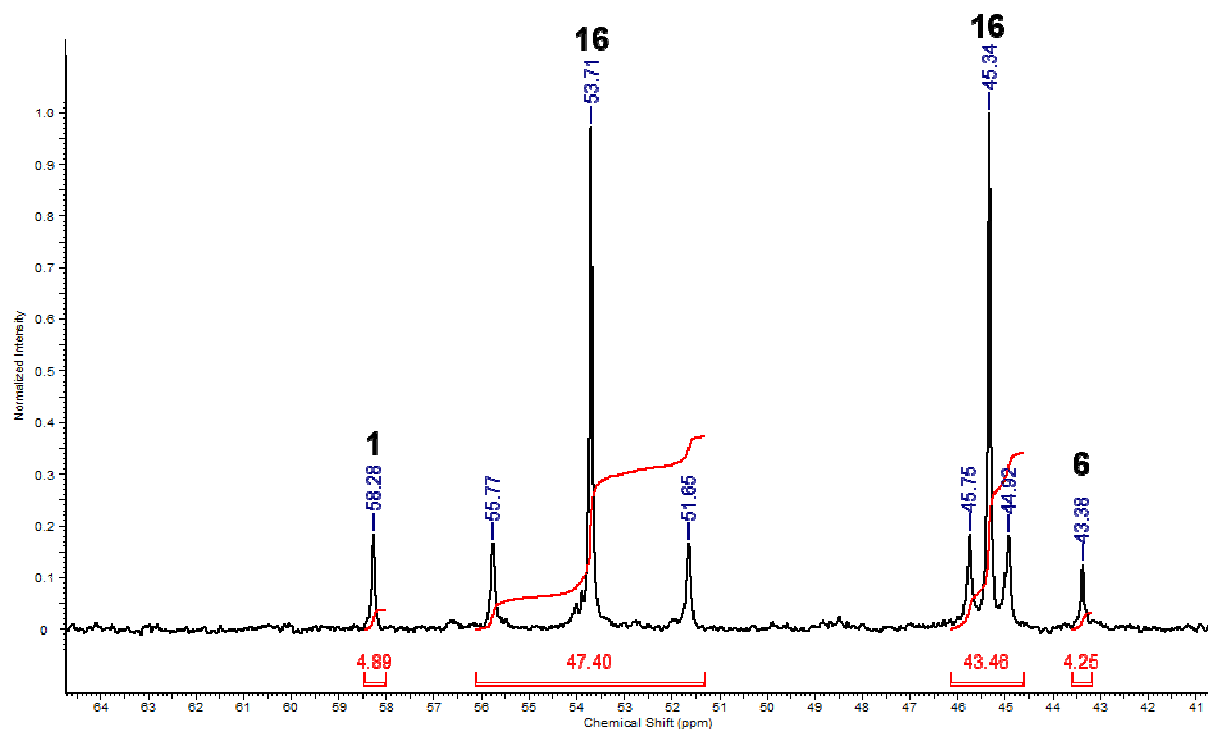


Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **16** in Aceton- d_6 .

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett vom Dublett bei $\delta = -3481$ ppm (dd, $J(^{195}\text{P}-^{31}\text{Pt}) = 100/500$ Hz) (Abbildung 15). Die Aufspaltung zeigt, dass das Platinatom mit zwei chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen koppelt. Da vermutlich nur ein Schwefelatom an das Platin direkt koordiniert, muss die zweite ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplung entlang des Phenylrings gehen und ist somit eine 3J -Kopplung.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

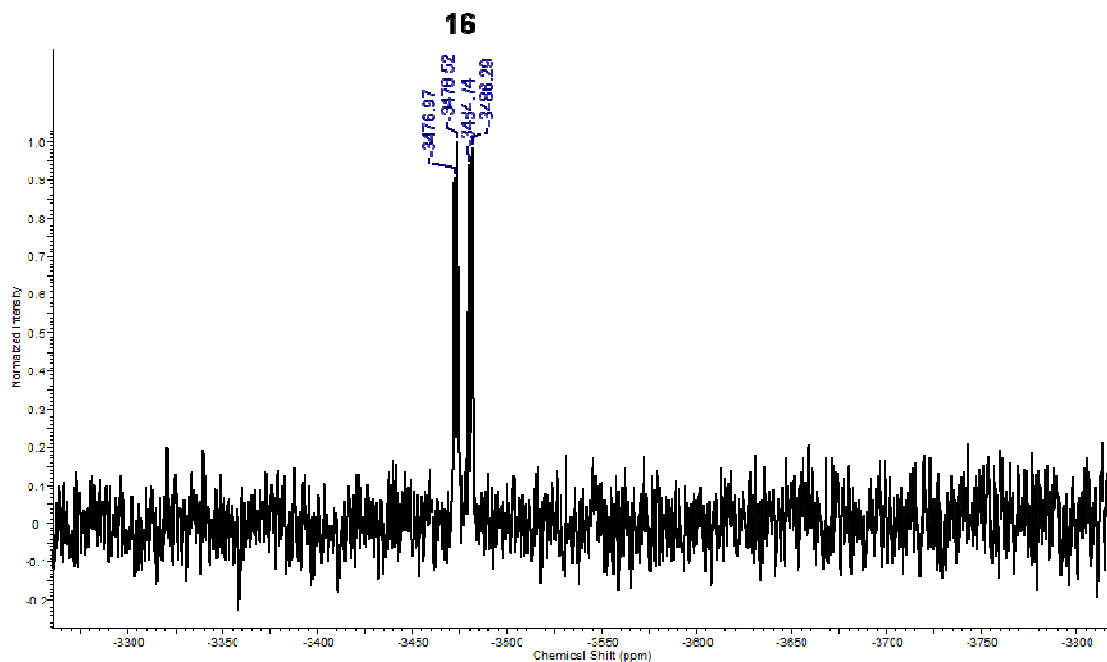


Abbildung 15: ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **16** in Aceton-d₆.

Im ESI-Massenspektrum sind unter anderem die Massencuster für [16+H]⁺ und [(16)₂-NEt₂]⁺ vorhanden (Abbildung 16).

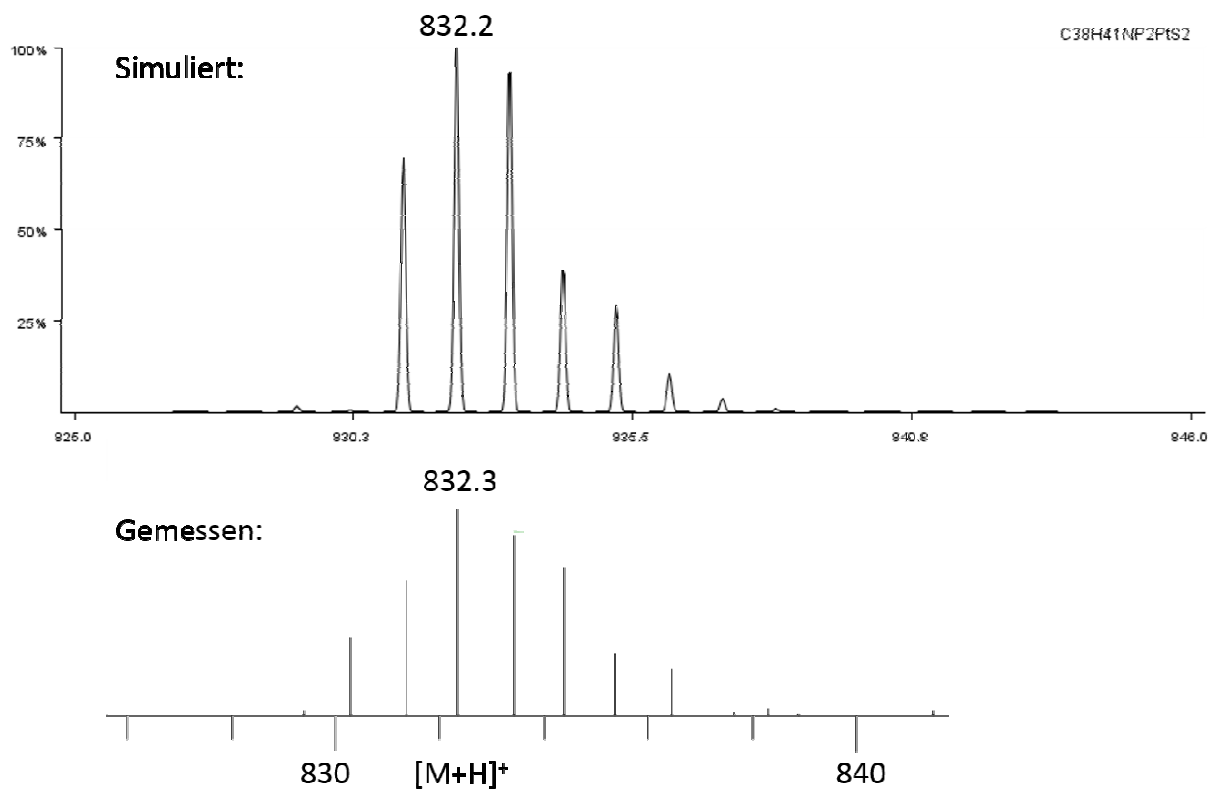


Abbildung 16: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum der Verbindung **16**.^[32]

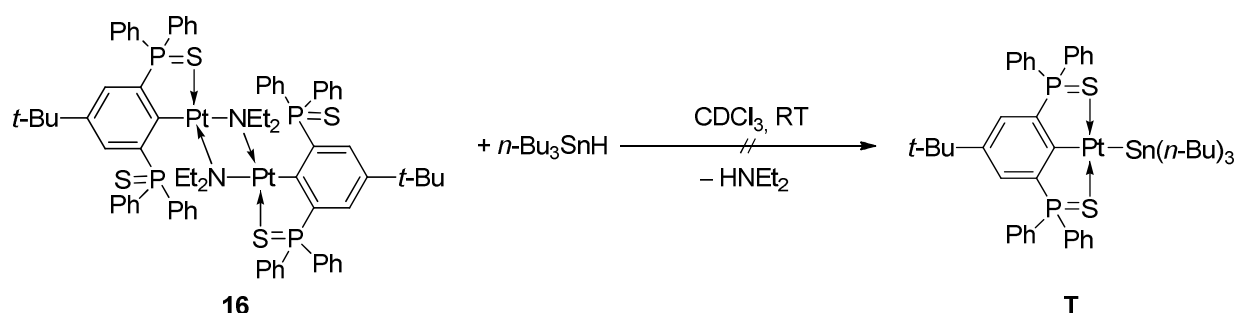
Dies belegt zum einen die Bildung des Organoplatinamids und gibt ebenfalls einen Hinweis auf die Bildung des Dimers [4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtNEt₂]₂ (**16**).

Organoplatinamide sind grundsätzlich bekannt, wobei es nur sehr wenige Zangenligand-stabilisierte Derivate gibt.^[33] FRYZUK diskutiert verschiedene Stabilitätskriterien von Platinamiden bzw. Platinmetallamiden (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).^[34] Es wird die Möglichkeit der Weiterreaktion durch β -Hydrideliminierung genannt, da -NR_2 isoelektronisch zu -CR_3 (R = Alkyl, Aryl, H) ist. Diese Reaktion wird bei Verbindung **16** nicht oder nur in geringem Maße beobachtet, obwohl sich Wasserstoffatome in β -Position zum Liganden befinden.

Erwartungsgemäß wäre Verbindung **16** hochgradig empfindlich gegenüber Hydrolyse wie z. B. $\text{R}^{\text{iso}}\text{SnN}(\textit{i}\text{-Pr})_2$.^[2] Für die Stabilität von Platinamiden gegenüber Protonierungsreaktionen nennt FRYZUK verschiedene Kriterien.^[34] Amido-Liganden in negativ geladenen Platinkomplexen werden deutlich leichter protoniert als bei positiver Gesamtladung. Das Organoplatinamid **16** ist neutral geladen. Desweiteren werden die Amide leichter deprotoniert, je geringer die Oxidationsstufe des gebundenen Metalls ist. Die Platin(IV)-enthaltenden Komplexe sind stabiler bezüglich Hydrolyse als die entsprechenden Pt(II)-Verbindungen.^[34] Dies würde gegen die Beständigkeit von Verbindung **16** gegenüber Wasser sprechen.

Einen Ansatz für eine mögliche Erklärung für die Stabilität von Verbindung **16** gegenüber Wasser bietet möglicherweise die dimere Struktur. Das freie Elektronenpaar des Amid-Liganden wird zur Koordination eines Platinatoms genutzt. Dadurch kann das Stickstoffatom möglicherweise schlechter protoniert werden.

Die Verbindung **16** wurde in CDCl_3 gelöst und mit $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ versetzt (Schema 27).



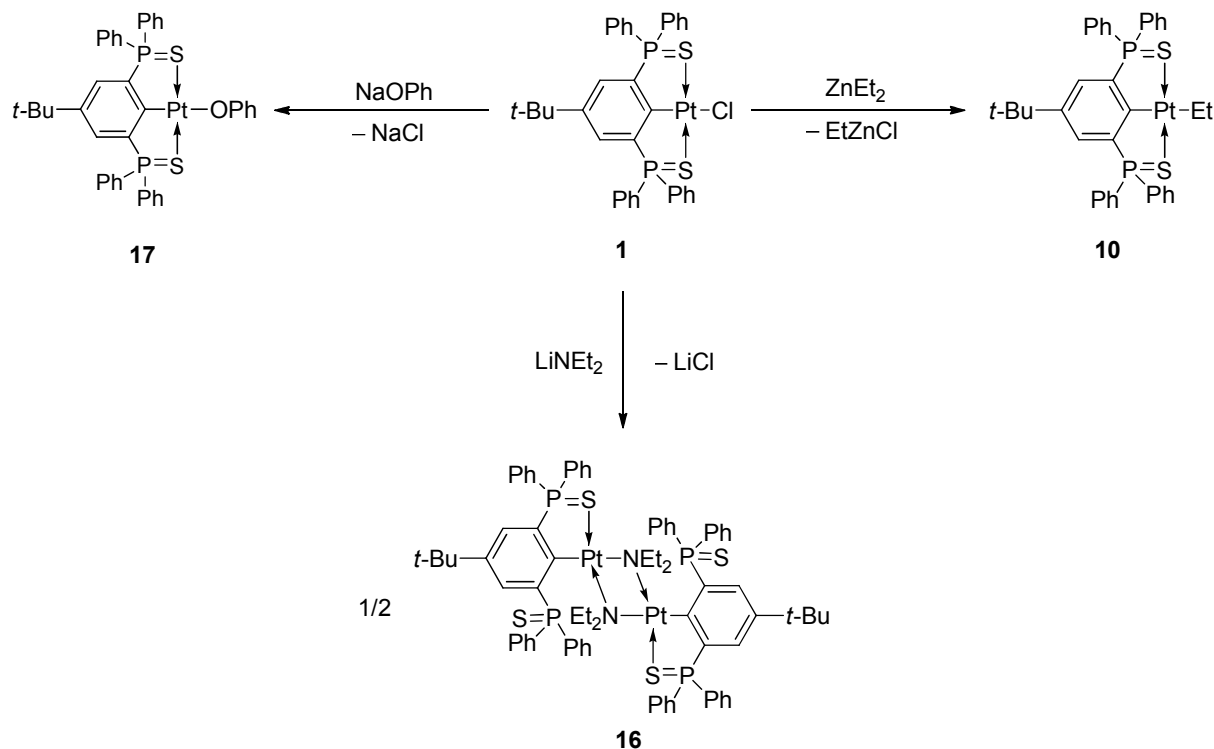
Schema 27: Umsetzung der Verbindung **16** mit Tri-*n*-butylstannan.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(R^iPt)_2SnCl_2$

Es wurde unter den gegebenen Bedingungen keine Reaktion mit $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ beobachtet.

3.3 Zusammenfassung

Es wurden erstmalig die Verbindungen **10**, **16** und **17** dargestellt und charakterisiert (Schema 28).



Schema 28: Übersicht über die dargestellten Verbindungen.

Das anvisierte Platin-Zinn-Platin-Strukturmotiv wurde trotz scheinbar vielen möglichen Zugängen nicht erhalten. Die Umsetzung des Organoplatinchlorids **1** mit Zinnpulver führe zur Bildung des protonierten Liganden **6**. Desweiteren zeigte sich Verbindung **1** nicht reaktiv gegenüber einer oxidativen Addition von Zinntetrachlorid. Die Bestrahlung der Verbindung **10** führte nicht zu der gewünschten Pt-Pt-Verknüpfung. Bei der Reduktion von Verbindung **1** wurde die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet. Ihre Isolierung gelang jedoch nicht.

Zudem wurde die Molekülstruktur im Festkörper $\text{Ph}_3\text{SnNEt}_2$ (**18**) erhalten. Von dieser Verbindungsklasse gibt es nur wenige Beispiele der Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse.

3.4 Experimenteller Teil

Zur Bestrahlung wurde eine UV-Lampe des Typs *TQ 150* der Firma Heraeus verwendet.

Die Molekülstruktur von **10**·CH₂Cl₂ enthält eine Fehlordnung mit Verbindung **1** mit einem Besetzungsverhältnis von 80:20.

In der Molekülstruktur der Verbindung **17**·C₆H₆O sind verschiedene Molekül-Teile fehlgeordnet. Das Verhältnis der Fehlordnung wurde durch freie Variablen gefunden. Die *tert*-Butylgruppe (83:17), der Phenylring C11 bis C16 (54:46) und der Phenylring C51 bis C56 (47:53) sind mit den angegebenen Besetzungsverhältnissen fehlgeordnet.

3.4.1 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit elementarem Zinn

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.100 g, 0.13 mmol) in Toluol (10 mL) suspendiert und mit Zinnpulver (0.008 g, 0.07 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Feststoff mittels NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 57.9 (s; R^{SCS}PtCl, **1**).

3.4.2 Umsetzung von R^{SCS}PtCl (**1**) mit SnCl₄·2THF

Es wurde SnCl₄·2THF (0.025 g, 0.06 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mit 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.100 g, 0.13 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 19 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 57.9 (s; R^{SCS}PtCl, **1**).

Die Reaktionslösung wurde für 17 h zum Rückfluss erhitzt und danach erneut untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 58.1 (s; R^{SCS}PtCl, **1**).

3.4.3 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtEt (**10**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.200 g, 0.25 mmol) in Toluol (30 mL) gelöst und unter Lichtausschluss mit Diethylzink-Lösung (0.33 mL, 1 M, 0.33 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 11 Tage unter Lichtausschluss gerührt. Nach einer Filtration über Celite wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und dreimal mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 86 mg 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtEt (**10**) (0.11 mmol, 43% d. Th.) in Form eines braunen Feststoffs erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

¹H NMR (CDCl₃, 400.25 MHz): 1.10 (q, ³J(¹H–¹H) = 8 Hz, 2H; CH₂CH₃), 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.29 (t, ³J(¹H–¹H) = 8 Hz, 3H; CH₂CH₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.59 – 7.63 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H), 7.67 – 7.72 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H), 7.83 – 7.88 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H). **³¹P{¹H} NMR**: (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 66.5 (s, J(³¹P–¹⁹⁵Pt) = 110 Hz; RPtEt). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR**: (CDCl₃, 64.52 MHz): δ –3578 (t, J(¹⁹⁵Pt–³¹P) = 109 Hz; RPtEt). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN): (m/z) 760.2 (100, [M–Et+H]⁺), 845.1 (10, [M–Et+CH₂Cl₂+H]⁺). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (C₃₆H₃₆P₂PtS₂•CH₂Cl₂) (874.77 g/mol) C 50.80, H 4.38, gefunden C 53.1, H 4.5. Die Elementaranalyse weicht zu einem geringen Teil ab. Eine mögliche Ursache ist die Verunreinigung durch kleine Mengen Edukt. **Schmelzpunkt**: 265 °C (Zersetzung).

3.4.4 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit *n*-Bu₃SnH

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.100 g, 0.13 mmol) in THF suspendiert und auf –80 °C gekühlt. Es wurde *n*-Bu₃SnH (0.33 mL, Maßlösung aus 0.1 mL *n*-Bu₃SnH und 0.9 mL THF, 0.50 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 43.2 (s, 38%; R^{SCSH}), 58.1 (s, 8%; R^{SCSPtCl}), 63.1 (s, *J* = 30 Hz, *J* = 75 Hz, 54%; Produkt).

Das gleiche NMR-Röhrchen wurde vier Tage später erneut vermessen.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 43.2 (s, 48%; R^{SCSH}, **6**), 58.1 (s, 12%; R^{SCSPtCl}, **1**), 58.8 (s, 2%), 63.1 (s, *J* = 39 Hz, *J* = 74 Hz, 37%; Produkt).

Es wurde 10 Tage später aus der Reaktionslösung erneut eine NMR-Probe entnommen.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 43.2 (s, 50%; R^{SCSH}, **6**), 58.0 (s, 8%), 58.8 (s, 40%), 74.2 (s, 2%).

3.4.5 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂C₆H₂SnCl (**14**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.100 g, 0.13 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst und mit einer Maßlösung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂C₆H₂SnCl (**14**) (0.85 mL, 0.330 M in CH₂Cl₂, 0.28 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 25 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 16.2 (s, 9%; R^{iso}H, **15**), 21.5 (s, 8%), 30.3 (s, *J* = 52 Hz, 15%; R^{iso}Sn(R^{SCSPtCl})Cl, **Q**), 36.7 (s, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 123 Hz, 36%; R^{iso}SnCl, **14**), 58.0 (s, 17%; R^{SCSPtCl}, **1**), 68.4 (s, *J* = 59 Hz, 14%; R^{iso}Sn(R^{SCSPtCl})Cl, **Q**).

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand wurde mit Toluol (5 mL) versetzt. Die Suspension wurde für 17 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 81.02 MHz): δ 16.8 (s, 47%; R^{iso}H, **15**), 37.5 (s, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 118 Hz, 43%; R^{iso}SnCl, **14**).

Die festen Bestandteile der Suspension wurden abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der Niederschlag wurde in Dichlormethan gelöst und diese Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (C₆D₆, 81.02 MHz): δ 58.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 11 \text{ Hz}$; R^{SC}SPtCl, **1**).

3.4.6 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtOPh (**17**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.214 g, 0.27 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Natriumphenolat (0.309 g, 2.66 mmol) versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtOPh (**17**) (0.067 g, 0.08 mmol, 29% d. Th.) als goldgelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 400.25 MHz): δ 1.15 (s, 9H; C(CH₃)₃), 6.52 (tt, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 1H; C_{para, Phenol/Phenolat}H), 6.77 (tt, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 1H; C_{para, Phenol/Phenolat}H), 7.00 – 7.08 (überlagerte Signale, 8H; C_{ortho/meta, Phenol/Phenolat}H und C_{3/5}H), 7.12 – 7.16 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{ortho/meta, Phenol/Phenolat}H), 7.47 – 7.52 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{meta}H), 7.60 – 7.74 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H), 7.78 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; C_{ortho}H).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.64 MHz): δ 30.1 (s; C(CH₃)₃), 34.6 (s; C(CH₃)₃), 114.1 (s; C_{Phenol/Phenolat}), 116.1 (s; C_{Phenol/Phenolat}), 118.5 (s; C_{Phenol/Phenolat}), 120.2 (s; C_{Phenol/Phenolat}), 128.2 (s), 128.6 (s), 129.1 (überlagerte Signale; C_{meta} und C_{Phenol/Phenolat}), 132.68 (überlagerte Signale, C_{ortho} und C_{Phenol/Phenolat}), 132.9 (s), 144.1 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12 \text{ Hz}$; C₄), 158.0 (s), 168.7 (s).

³¹P{¹H} NMR: (CDCl₃, 162.02 MHz): δ 51.2 (s).

¹⁹⁵Pt{¹H} NMR: (CDCl₃, 86.04 MHz): δ –3120 (s).

ESI-MS: (Positiver Modus) (m/z) 760.2 [R^{S,C,S}Pt]⁺, 801.3 [R^{S,C,S}Pt + CH₃CN]⁺.

Elementaranalyse: Berechnet (%) für (C₄₀H₃₆OP₂PtS₂) (853.87 g/mol) C 56.26, H 4.25, gefunden C 56.8, H 4.5.

Schmelzpunkt: 112 °C (Zersetzung).

3.4.7 Synthese von Ph₃SnNEt₂ (**18**)

Frisch destilliertes Diethylamin (3.9 mL, 37.33 mmol) wurde in *iso*-Hexan (100 mL) gelöst und bei 0 °C mit *n*-BuLi (15 mL, 2.5 M; 37.50 mmol) über einen Zeitraum von 7 Minuten versetzt. Die Suspension wurde innerhalb von 21 h auf Raumtemperatur erwärmt. Eine Lösung von Ph₃SnCl (14.370 g, 37.29 mmol) in Toluol (80 mL) wurde bei 0 °C innerhalb von einer Stunde hinzugegossen. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 22 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und

das eingeeengte Filtrat bei -30 °C gelagert. Es wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle mit *iso*-Hexan gewaschen. Der verbleibende Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet und enthält noch geringe Verunreinigungen.

¹H NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 1.18 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 6H; CH₃), 3.30 (q, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ³J(¹H-¹¹⁷Sn) = 44 Hz, ³J(¹H-¹¹⁷Sn) = 46 Hz, 4H; CH₂), 7.08 – 7.33 (überlagerte Signale, 11H, C_{Ar}H), 7.66 – 7.88 (überlagerte Signale, 6H; C_{Ar}H).
¹¹⁹Sn{¹H} NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ -88 (s, J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 41 Hz, J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 56 Hz).

3.4.8 Synthese von {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtNEt₂]₂ (16)

Zu entgastem *iso*-Hexan wurde Diethylamin (0.2 mL, 1.92 mmol) gegeben und bei 0 °C mit *n*-BuLi (0.1 mL, 2.5 M, 0.25 mmol) versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 23 h auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.200 g, 0.25 mmol) in Toluol (30 mL) suspendiert und bei 0 °C zur Lithiumdiethylamid enthaltenden Lösung hinzugefügt. Die Lösung wurde innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Toluol und Wasser versetzt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtNEt₂ (**16**) (0.029 g, 0.04 mmol, 14% d. Th.) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Das Produkt enthält noch Edukt (**1**) (5%) und protonierten Liganden (**6**) (5%).

¹H NMR (Aceton-d₆, 500.13 MHz): δ 0.38 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 3H; NCH₂CH₃), 0.95 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 3H; NCH₂CH₃), 1.19 (s, 9H; C(CH₃)₃), 2.30 (überlagertes komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; NCH₂CH₃), 2.47 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; NCH₂CH₃), 2.96 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; NCH₂CH₃), 3.11 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; NCH₂CH₃), 6.96 – 7.89 (überlagertes komplexes Aufspaltungsmuster, 24H; C_{Ph}H), 8.53 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_{3/5}H), 8.61 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_{3/5}H).
¹³C{¹H} NMR (Aceton-d₆, 75.47 MHz): 13.7 (s; NCH₂CH₃), 14.2 (s; NCH₂CH₃), 31.4 (s; C(CH₃)₃), 35.3 (s, C(CH₃)₃), 48.7 (s, NCH₂CH₃), 50.2 (s, NCH₂CH₃), 123.0 (d,

3. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen des Typs (RPt)₂SnCl₂

$J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 129.2 (s), 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 130.1, 131.8, 131.9, 132.0 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10$ Hz), 133.0, 133.0, 133.3, 133.5, 133.53, 133.6, 133.92, 134.0, 134.2, 134.5, 136.2 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18$ Hz), 142.3, 143.5, 145.0 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz; $\text{C}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 145.5, 145.6, 146.8, 147.0, 152.4, 152.7, 154.4 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22$ Hz; C_1Pt). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (Aceton- d_6 , 162.02 MHz): δ 43.4 (s, 5%; **6**), 45.4 (s, $^3J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 100$ Hz, 44%; **16**, P=S-Funktion ohne Koordination zum Platinatom), 53.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 500$ Hz, 47%; **16**, P=S-Funktion mit Koordination zum Platinatom), 58.3 (s, 5%; **1**). **$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR**: (CDCl_3 , 86.04 MHz): δ -3481 (dd, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 504$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz). **ESI-MS** (Positiver Modus, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) m/z (%) 759.2 (15, $[\text{M}-\text{NEt}_2]^+$), 801.3 (100, $[\text{M}-\text{NEt}_2+\text{CH}_3\text{CN}]^+$), 832.3 (30, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 1591.2 (10, $[2\text{M}-\text{NEt}_2]^+$). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN) m/z 833.18850 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 833.18762).

3.5 Literatur

- [1] M. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [2] S. Krabbe, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [3] V. Deáky, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2008**.
- [4] M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martincová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695–6708.
- [5] L. Dahlenburg, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 221–243.
- [6] T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 15–19.
- [7] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, *25*, 2886–2893.
- [8] B. Piorr, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [9] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4100–4106.
- [10] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1451–1457.
- [11] Z. Béni, R. Ros, A. Tassan, R. Scopelliti, R. Roulet, *Dalton Trans.* **2005**, 315.
- [12] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 425–435.
- [13] F. Hupp, M. Ma, F. Kroll, Jimenez-Halla, J. Oscar C., R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Stasch, C. Jones, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16888–16898.
- [14] L. Schwartzburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3603–3606.
- [15] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361–2364.
- [16] C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10318–10319.
- [17] M. Gock, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2013**.
- [18] M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmann, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859.
- [19] a) I. R. Herbert, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *112*, 29–34; b) H. Rügger, A. Albinati, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1984**, 3223–3229; c) S. Warsink, E. J. Derrah, C. A. Boon, Y. Cabon, de Pater, Jeroen J. M., M. Lutz,

- Klein Gebbink, R.J. M., B.-J. Deelman, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1765–1779; d) P. S. Pregosin, *Organometallics* **1988**, 1373–1380; e) A. Albinati, U. von Gunten, P. S. Pregosin, H. J. Rugg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 239–256; f) R. D. Adams, Y. O. Wong, Q. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *795*, 40–44; g) I. Ara, L. R. Falvello, J. Domingo Fernández, J. Forniés, B. Gil, E. Lalinde, I. Usón, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 315–324; h) A. Musco, *Organometallics* **1988**, 2130–2137; i) H. J. Rugg, P. S. Pregosin, A. Scrivanti, L. Toniolo, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 233–241; j) P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 87–98; k) P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 55–60; l) P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 1848–1855; m) Paul S. Pregosin, *Angew. Chem.* **1982**, 310–311; n) Paul S. Pregosin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2329–2333; o) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247–291; p) P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1985**, 4430–4433; q) P. S. Pregosin, *Angew. Chem.* **1984**, 63.
- [20] J. R. Walensky, C. M. Fafard, C. Guo, C. M. Brammell, B. M. Foxman, M. B. Hall, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2317–2322.
- [21] a) R. Huacuja, D. J. Graham, C. M. Fafard, C.-H. Chen, B. M. Foxman, D. E. Herbert, G. Alliger, C. M. Thomas, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3820–3823; b) C. M. Palit, D. J. Graham, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12840–12842; c) C. M. Fafard, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2007**, 4465.
- [22] a) D. Vuzman, E. Poverenov, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, Shimon, L. J. W., D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 5692; b) A. Zucca, G. L. Petretto, M. L. Cabras, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3753–3761; c) A. Zucca, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, G. L. Petretto, G. Minghetti, *Organometallics* **2007**, *26*, 5621–5626; d) W. D. Bailey, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 2503–2509; e) Kimmich, B. F. M., R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, *21*, 1504–1507; f) E. Poverenov, M. Gandelman, Shimon, L. J. W., H. Rozenberg, Y. B.-D., D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4673–4684.
- [23] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, 211–223.
- [24] G. Van Koten, *Organometallics* **1992**, 4124–4135.
- [25] W. Sotoyama, T. Satoh, N. Sawatari, H. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153505.

- [26] W. A. Tarran, G. R. Freeman, L. Murphy, A. M. Benham, R. Katakya, Williams, J. A. Gareth, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5738–5749.
- [27] Z. Wang, E. Turner, V. Mahoney, S. Madakuni, T. Groy, J. Li, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11276–11286.
- [28] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, 465–500.
- [29] J. Lorberth, *Chem. Ber.* **1963**, 1294–1297.
- [30] J. Poisson, I. Wharf, D. Scott Bohle, M. M. Barsan, Y. Gu, I. S. Butler, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2557–2561.
- [31] M. Nieger, D. Hanssger, W. Roos, *Private Communication CCD Datenbank* **2002**.
- [32] M. Scharm, *iso21 (Software)*.
- [33] a) van der Ploeg, A.F.M.J., G. van Koten, K. Vrieze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *226*, 93–103; b) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1982**, 2026–2031.
- [34] M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 1–40.

4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen

4.1 Einleitung

Es finden sich zahlreiche Zangenligand-stabilisierte Organoplatin-salze in der Literatur.^[1,2-6] Eine Auswahl an Phosphan-haltigen Derivaten ist in Abbildung 1 dargestellt.

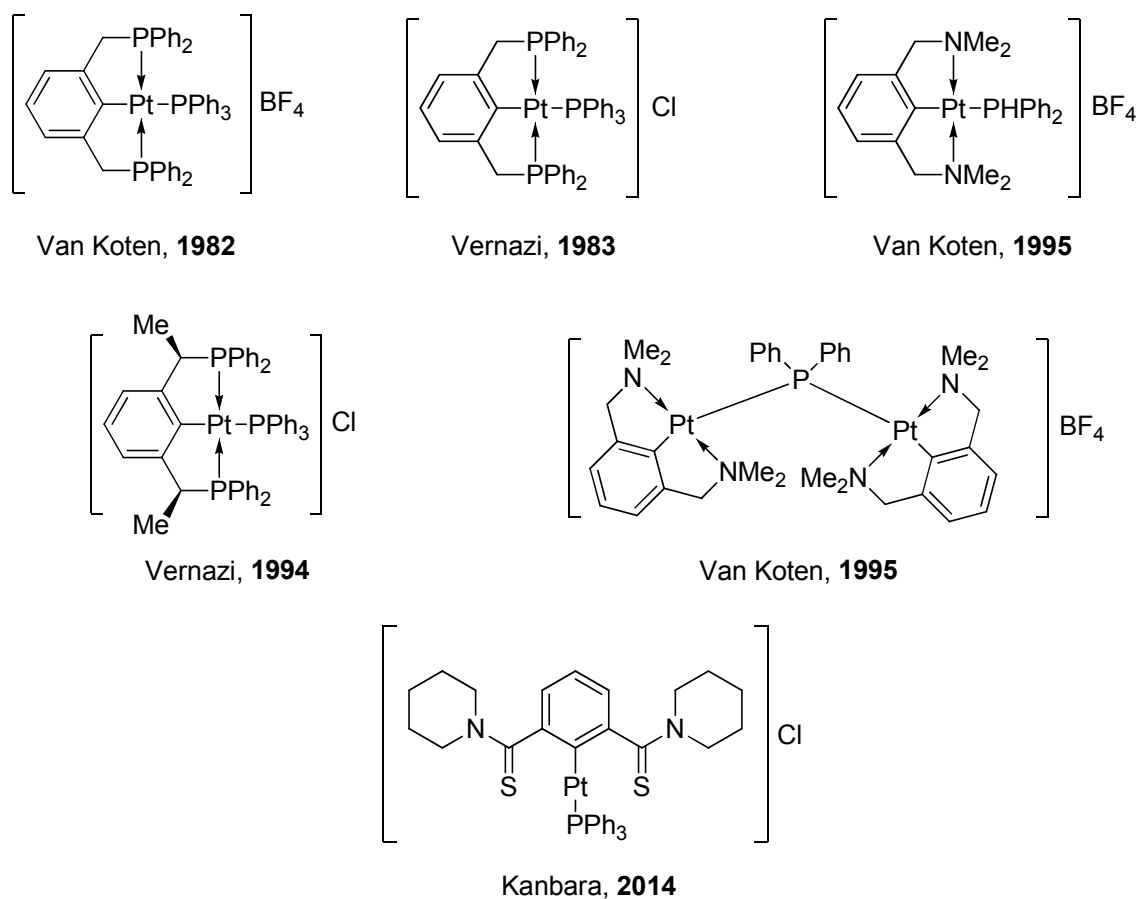
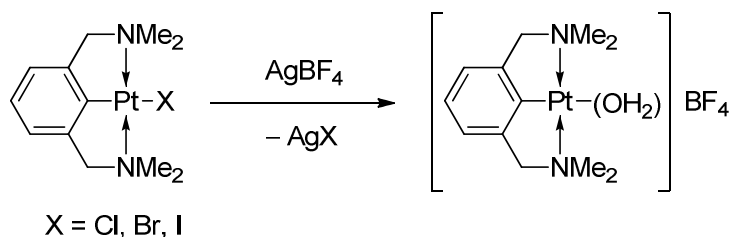


Abbildung 1: Auswahl verschiedener Organoplatin-salze. ^[2-6]

Eine weit verbreitete Methode zur Darstellung dieser Verbindungsklasse ist die Umsetzung eines Organoplatinhalogenids mit einem Silbersalz, welches ein schwach koordinierendes Anion besitzt (Schema 1).

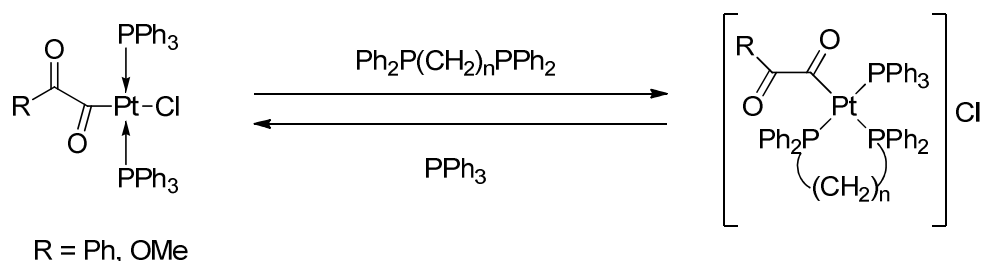
4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen



Schema 1: Darstellung eines Zangenligand-stabilisierten Organoplatinsalzes durch Umsetzung mit einem Silbersalz.^[2]

Das schwerlösliche Silbersalz wird durch Filtration aus der Reaktionsmischung entfernt.

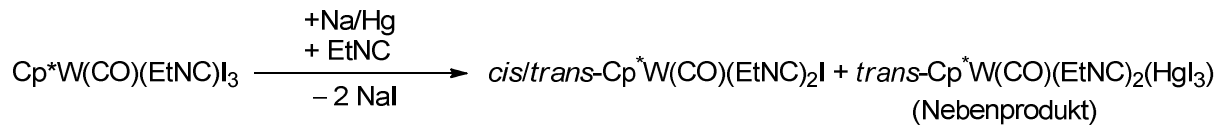
Eine weitere Variante zur Darstellung von Zangenligand-stabilisierten kationischen Organoplatinsalzes ist die Umsetzung eines Organoplatinhalogenids mit einer starken Lewis-Base. Ausgehend von einem N,C,N- oder P,C,P-kordinierten Platin(II)halogenid wurden eine Vielzahl von Umsetzungen durchgeführt.^[7,8-20] Das erste Beispiel in diesem Zusammenhang ist die Umsetzung eines Organoplatinchlorids mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) von CHEN *et al.* (Schema 2).^[19]



Schema 2: Umsetzung eines Organoplatinhalogenids mit einem Diphosphan.^[19]

In diesem Beispiel bleibt das Chlorid das Gegenion. Sehr häufig wird es aber *in situ* gegen andere schwach koordinierende Anionen ausgetauscht.^[10-18,20]

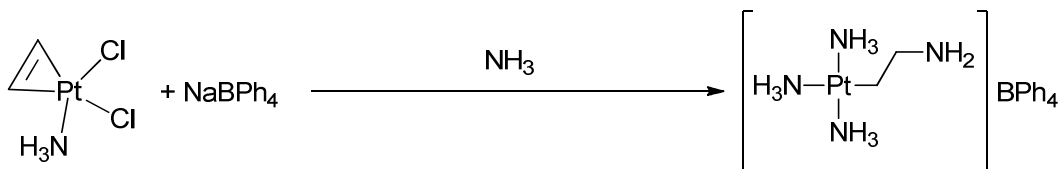
Eine weitere Variante ist die Ionisierung von Organometalliodiden mit Quecksilber(II)iodid.^[21,22] Diese Methode hat aufgrund der Toxizität der Hg-Verbindungen sowie der eher mäßigen Kristallisationseigenschaften von HgI_3^- bzw. dessen Dimers nicht so viel Aufmerksamkeit erhalten. Für Organometalliodide wurde das erste Mal von FILIPPOU über eine derartige Reaktion berichtet (Schema 3).^[21]



Schema 3: Ionisierung eines Organometalliodids.^[21]

Hierbei wurde intermediär Quecksilber(II)iodid gebildet, welches dann in einer Nebenreaktion mit einem Teil des Produkts reagierte.

Eine weitere Variante ist eine Finkelstein-artige Reaktion, bei der Natriumtetraphenylborat mit einem Organoplatinhalogenid umgesetzt wird.^[8,9,23] Dabei wird das Halogenatom im Molekül unter Abspaltung eines Natriumsalzes durch ein Tetraphenylborat-Anion ersetzt. KUKUSHKIN *et al.* stellten ein Organoplatinsalz dar durch Reaktion eines Organoplatinchlorids mit Natriumtetraphenylborat (Schema 4).

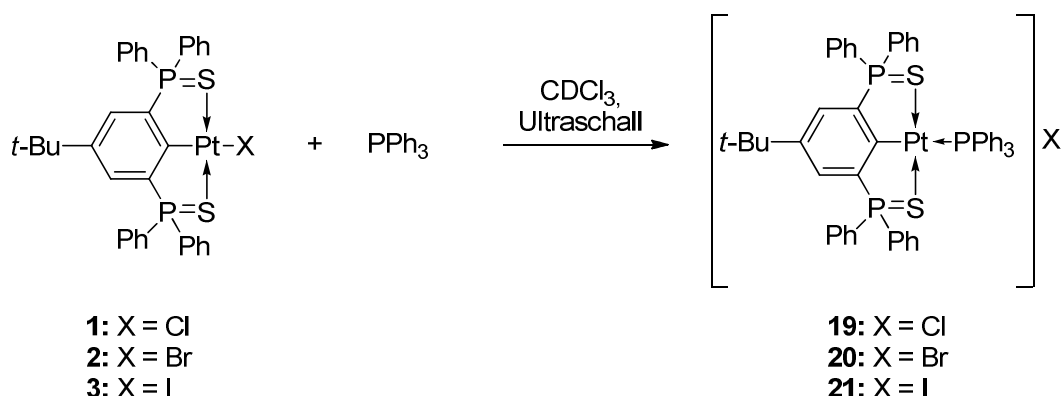


Schema 4: Umsetzung eines Organoplatinhalogenids mit Natriumtetraphenylborat.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthese der Triphenylphosphan-stabilisierten Kationen **19**, **20** und **21**

Es wurde $R^{SCS}PtX$ ($X = Cl, Br, I$) mit Triphenylphosphan umgesetzt (Schema 5). Hierbei wurde auf inerte Reaktionsbedingungen verzichtet.



Schema 5: Darstellung der Verbindungen **19**, **20**, und **21**.

Es wurden die Verbindungen **19**, **20**, und **21** in Form luftstabiler Pulver mit beiger Farbe erhalten.

Der Reaktionsverlauf kann optisch beobachtet werden, da die Löslichkeit der Produkte deutlich höher ist als die der Edukte. Die Reaktion verläuft quantitativ. Während das chloridhaltige Derivat **19** sehr schnell gebildet wird, benötigt die Synthese der Verbindungen **20** und **21** eine Behandlung im Ultraschallbad von einigen Minuten.

Durch Kristallisation aus Aceton und Hexan wurden von den Verbindungen **19**, **20**, und **21** Kristalle erhalten werden, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper werden in den Abbildung 2, 3 und 4 gezeigt.

Die Verbindungen **19**, **20** und **21** kristallisieren als Acetonsolvate **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

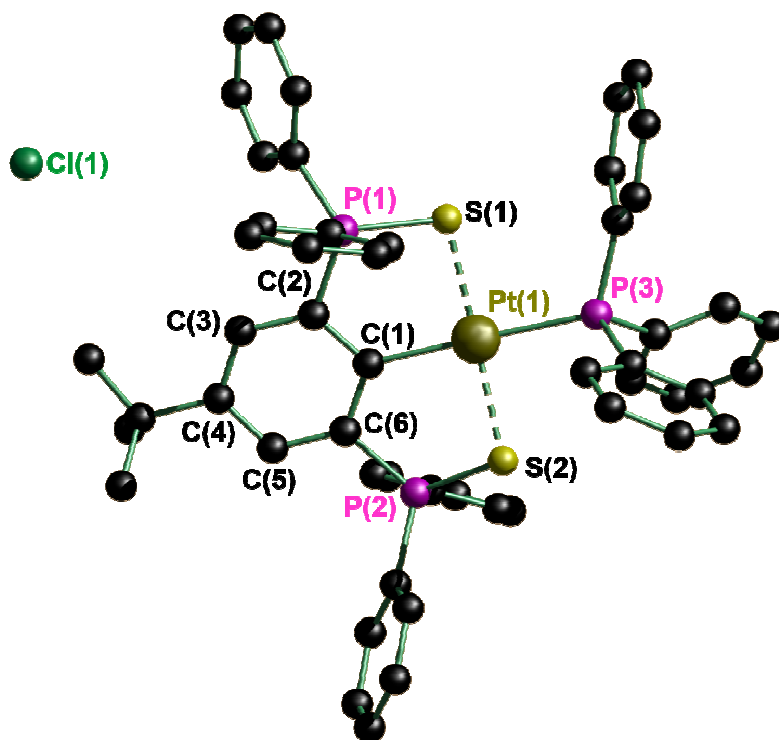


Abbildung 2: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **19**·1.5(CH₃)₂CO. Die Wasserstoffatome, die Fehlordnung des Chloridions und die fehlgeordneten Solvatmoleküle sind nicht abgebildet.

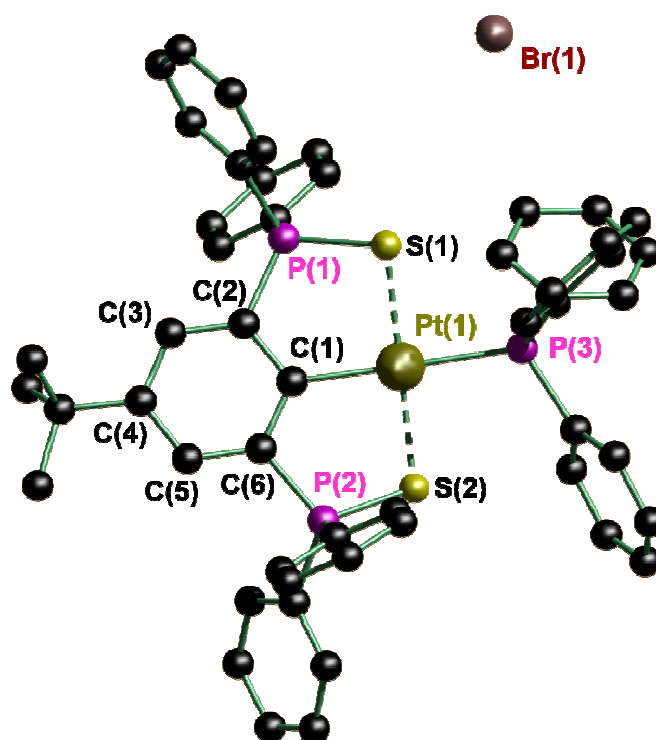


Abbildung 3: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O. Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordneten Solvatmoleküle sind nicht abgebildet.

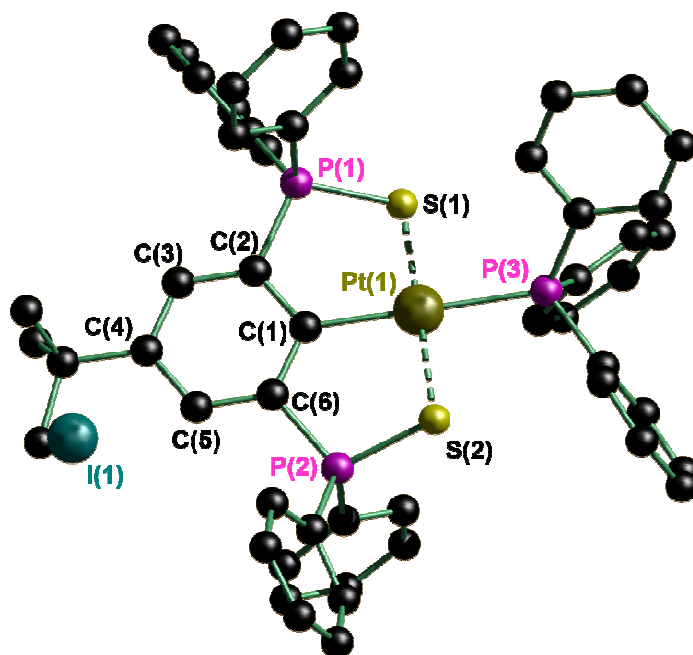


Abbildung 4: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung $21 \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Die Wasserstoffatome sowie die fehlgeordneten Solvatmoleküle sind nicht abgebildet.

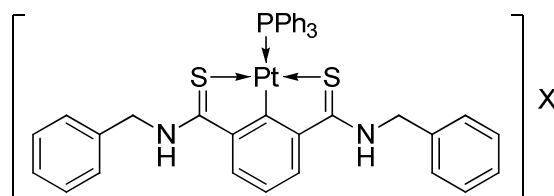
Das Platinatom ist in $19 \cdot 1.33(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $20 \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und $21 \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ quadratisch planar umgeben. Die Atome C(1) und P(3) bzw. S(1) und S(2) stehen jeweils in *trans*-Position zueinander. Die Kationen sind jeweils strukturell gleich aufgebaut, während die Halogenatome als schwach koordinierende Anionen unterschiedliche Plätze einnehmen.

Die Pt(1)–C(1)-Abstände sind mit 2.058(3), 2.062(3) und 2.063(4) Å ähnlich lang. Der Pt(1)–P(3)-Abstand ist bei $21 \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ mit 2.3215(12) Å etwas länger als bei $20 \cdot 1.33(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $19 \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Die Platin-Schwefel-Abstände variieren etwas in der Länge. Allerdings ist keine elementspezifische Tendenz erkennbar.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO.

| | 19 ·1.5(CH ₃) ₂ CO | 20 ·1.33(CH ₃) ₂ CO·H ₂ O | 21 ·1.5(CH ₃) ₂ CO |
|---------------------|--|--|--|
| Pt(1)–C(1) | 2.058(3) | 2.062(3) | 2.063(4) |
| Pt(1)–P(3) | 2.3103(9) | 2.3130(9) | 2.3215(12) |
| Pt(1)–S(1) | 2.3035(10) | 2.3189(9) | 2.3203(12) |
| Pt(1)–S(2) | 2.3201(9) | 2.3004(10) | 2.3011(12) |
| P(1)–S(1) | 2.0184(13) | 2.0176(13) | 2.0200(16) |
| P(2)–S(2) | 2.0157(13) | 2.0217(13) | 2.0154(18) |
| C(1)–Pt(1)–S(1) | 89.74(10) | 89.67(10) | 89.85(13) |
| C(1)–Pt(1)–S(2) | 89.50(10) | 89.43(10) | 89.48(13) |
| C(1)–Pt(1)–P(3) | 178.73(10) | 178.66(10) | 178.75(12) |
| S(1)–Pt(1)–S(2) | 175.97(3) | 176.40(3) | 176.53(5) |
| C(1)–C(2)–P(1)–S(1) | –21.8(3) | –24.3(9) | –25.7(3) |
| C(1)–C(6)–P(2)–S(2) | –24.9(3) | –23.3(3) | –24.0(3) |

Direkt vergleichbare Phenyl- und Triphenylphosphan-substituierte Organoplatinkationen mit Phosphansulfiden als Donorfunktionen sind nicht literaturbekannt. Eine Vergleichbarkeit ist mit den Thioamid-basierten kationischen Zangenliganden von KANBARA gegeben (Abbildung 5).^[6]



A: X = Cl
B: X = BF₄

Abbildung 5: Kationische Zangenligandkomplexe von KANBARA. ^[6]

Auch hier werden im Festkörper geringe Abweichungen in den Bindungslängen der Kationen beobachtet. Der Pt–P-Abstand beträgt für **A** 2.3244 und für **B** 2.3334 Å. Damit sind die Pt–P-Bindungen etwas länger als in **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO. Die absolute Abweichung von circa 0.01 Å ist dennoch vergleichbar. Die Platin-Schwefel-Abstände von 2.2959/2.2929 Å (**A**) und 2.2832/2.2905 Å (**B**) sind hingegen etwas kürzer.

Die quadratisch-planare Bindungsebene des Platins ist gegenüber der aromatischen Ebene des Liganden leicht verdreht. Dieses Phänomen ist bei **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO stärker ausgeprägt als bei den Spezies

4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen

des Typs R^{SCSPtX} . Es wird anhand der C(1)–C(2)–P(1)–S(1)- bzw. C(1)–C(6)–P(2)–S(2)-Torsionswinkel beschrieben. Während diese Winkel für **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO circa 24° betragen, sind sie bei $R^{SCSPtCl}$ (**1**) mit 15.9(2)° deutlich kleiner.^[24] Bei $R^{SCSPtBr}$ (**2**) und R^{SCSPtI} (**3**) werden stattdessen mit 10.5(3) und 22.8(3) bzw. 10.1(4) und 21.5(3)° deutlich unsymmetrischere und kleinere C(1)–C(2)–P(1)–S(1)- bzw. C(1)–C(6)–P(2)–S(2)-Torsionswinkel beobachtet. Bei den von KANBARA beschriebenen Thioamiden wird diese Torsion nicht beobachtet. Stattdessen liegen die Donoratome in der vom Aromaten aufgespannten Ebene.^[6] Diese Abweichung wird durch die unterschiedlichen Bindungslängen ausgelöst. Die C–C- und die C=S-Bindungen in **A** und **B** sind jeweils kürzer als die korrespondierenden C–P- und P=S-Abstände in **19**·1.5(CH₃)₂CO, **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O und **21**·1.5(CH₃)₂CO.

Die Anzahl und Art der Solvatmoleküle wurde jeweils mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **19** zeigt Signale bei $\delta = 16.4$ (t, $J(^{31}P-^{31}P) = 51$ Hz, $J(^{31}P-^{195}Pt) = 2078$ Hz, 1P; [$R^{SCSPtPPh_3}$]⁺) und 58.9 ppm (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 51$ Hz, $J(^{31}P-^{195}Pt) = 34$ Hz, 2P; [$R^{SCSPtPPh_3}$]⁺) (Abbildung 6). Zusätzlich werden kleine Verunreinigungen bei $\delta = -5.4$ (s; PPh₃), 29.5 (s; P(O)Ph₃) und 43.3 ppm (s; R^{SCSH} , **6**) beobachtet.

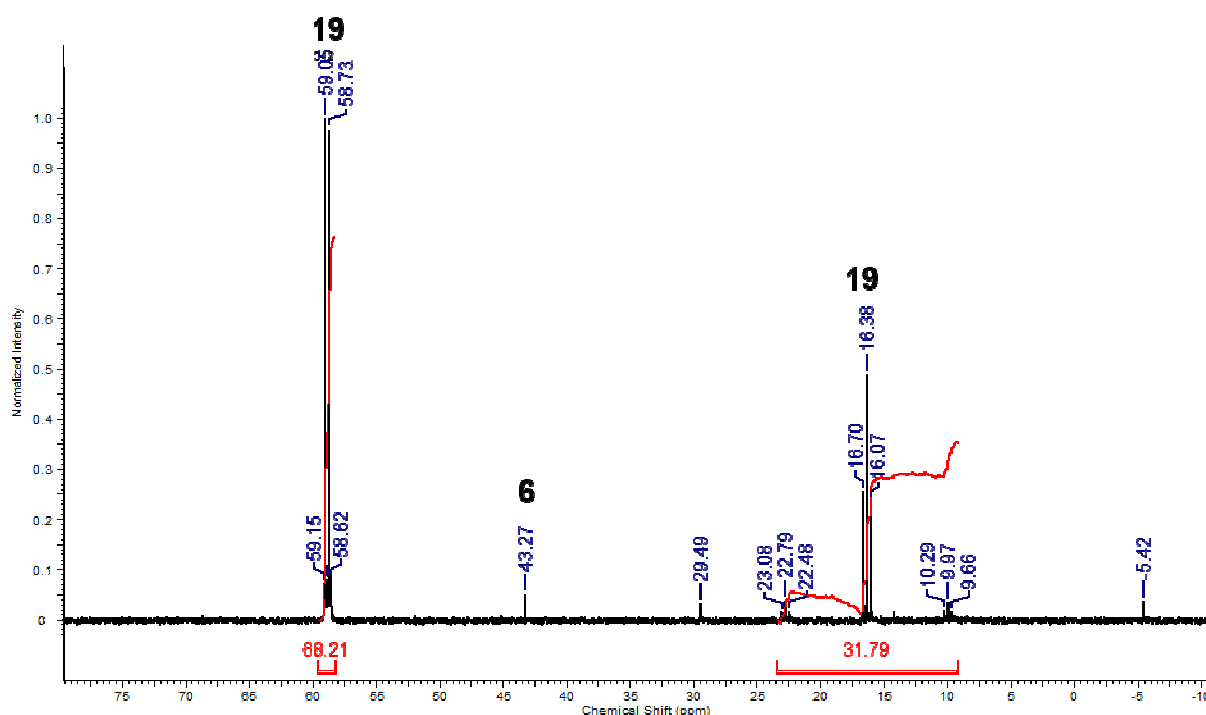


Abbildung 6: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **19** in CDCl₃.

Das Phosphoratom des Triphenylphosphan koppelt mit den beiden Phosphoratomen des Phosphansulfid-Liganden. Gemäß der Formel „Anzahl der Linien des Signals = $2nI+1$ “ (n = Anzahl der koppelnden Atome, I = Kernspin = $\frac{1}{2}$ für ^{31}P) wird für das Triphenylphosphan ein Triplett erhalten. Die ^{195}Pt -Satelliten haben die gleiche Aufspaltung wie das dazugehörige Hauptsignal mit der gleichen Kopplungskonstante. Erwartungsgemäß nimmt die $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplung einen großen Wert an. Für die Phosphoratomen des Phosphansulfid-Liganden wird ein Dublett erhalten, weil sie nur mit einem Phosphoratom koppeln (Abbildung 7).

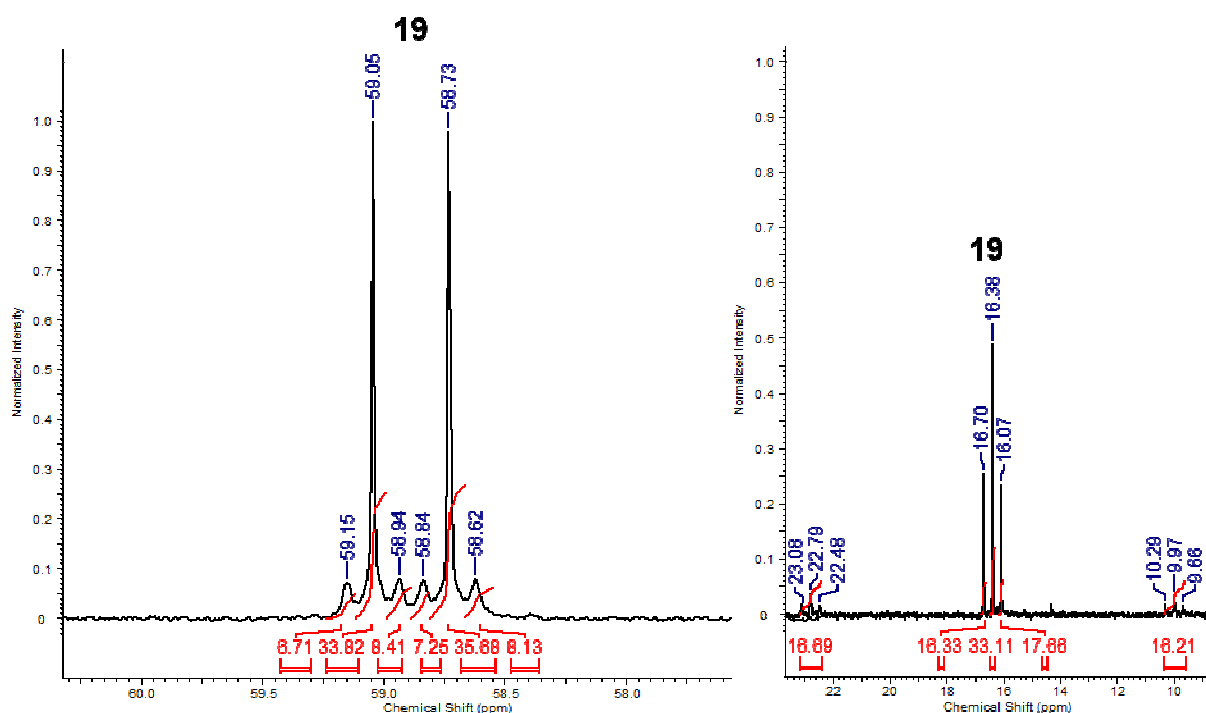


Abbildung 7: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **19** in CDCl_3 .

Die gleichen Kopplungskonstanten finden sich im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder (Abbildung 8). Es wird ein Signal bei $\delta = -4227$ ppm (dt, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2077$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 36$ Hz) beobachtet. Das Platinatom koppelt mit den zwei Phosphoratomen des Phosphansulfid-Liganden und mit einem Phosphoratom des Triphenylphosphansulfids. Demensprechend wird das Aufspaltungsmuster Dublett von Triplett beobachtet.

4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen

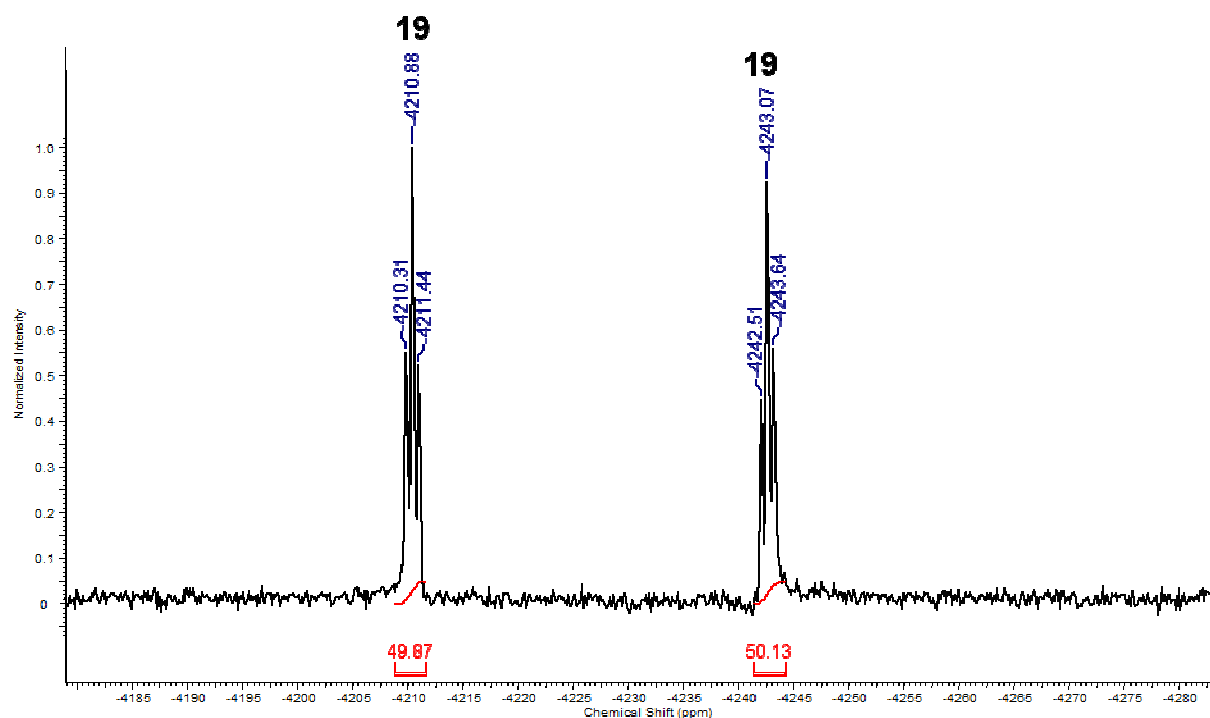


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **19** in CDCl_3 .

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **19**, **20** und **21** sind identisch (Abbildung 9).

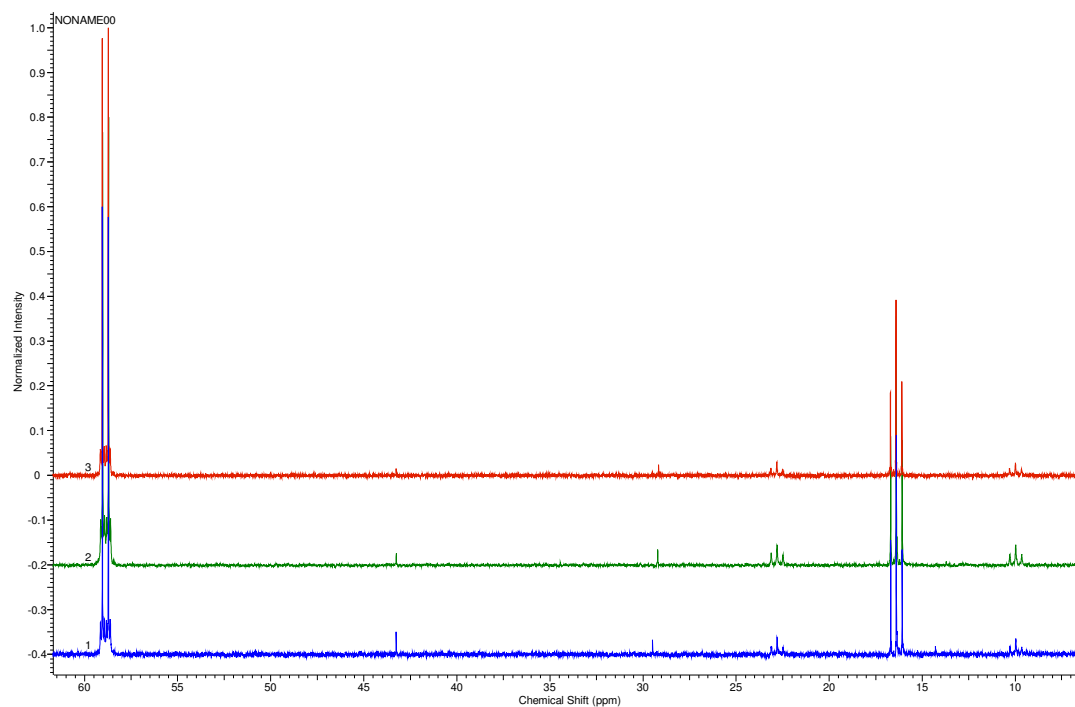


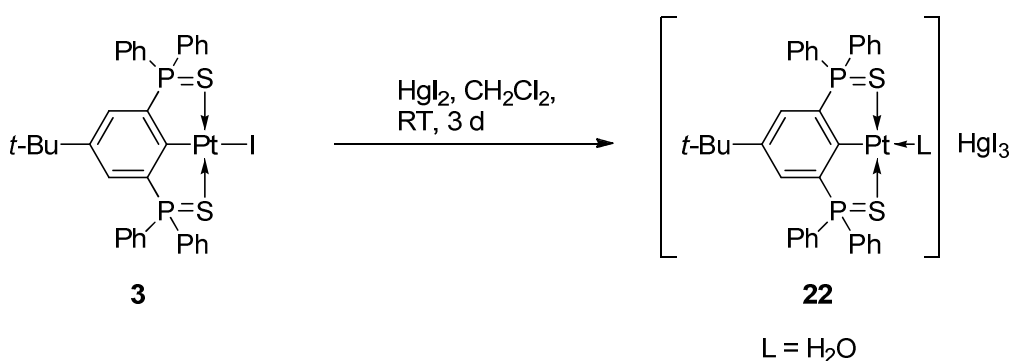
Abbildung 9: Ausschnitt aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **19** (Spektrum 1, blaue Linie), **20** (Spektrum 2, grüne Linie) und **21** (Spektrum 3, rote Linie) in CDCl_3 .

Es werden jeweils ein Dublett und ein Triplett im Verhältnis 2:1 beobachtet. Dies belegt den ionischen Charakter der Verbindungen **19**, **20** und **21** in Lösung, da die chemische Verschiebung unabhängig von den enthaltenden Halogenatomen (**19**: Cl, **20**: Br, **21**: I) ist.

Im ESI-Massenspektrum werden die Massecluster für $[R^{SCSPt}]^+$ und $[R^{SCSPtPPh_3-X}]^+$ (**19**: X = Cl, **20**: X = Br, **21**: X = I) beobachtet.

4.2.2 Umsetzung des Organoplatiniodids **3** mit Quecksilber(II)iodid

Es wurde das Organoplatiniodid **3** mit einem Überschuss Quecksilber(II)iodid in Dichlormethan an der Luft umgesetzt (Schema 6).



Schema 6: Mögliche Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von **3** mit Quecksilber(II)iodid.

Nach Entfernung des überschüssigen Edukts wurde das Rohprodukt in Form eines roten Pulvers erhalten, welches sich in polaren organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, löst. In halogenierten Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan, ist die Löslichkeit noch höher. Die Charakterisierung erfolgt im Wesentlichen über NMR-Spektroskopie und ESI-MS.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 werden Signale bei $\delta = 54.0$ (s, Integral 32%), 54.2 (s, Integral 22%), 54.9 (s, Integral 11%), 58.9 (s, Integral 4%), 62.9 (überlagerte Signale, Integral 7%) und 65.2 ppm (breites Signal, Integral 23%) beobachtet (Abbildung 10). Aceton wurde als Lösungsmittel gewählt, um einer Rückreaktion zu $R^{SCSPtCl}$ (**1**) mit halogenierten Lösungsmitteln vorzubeugen.

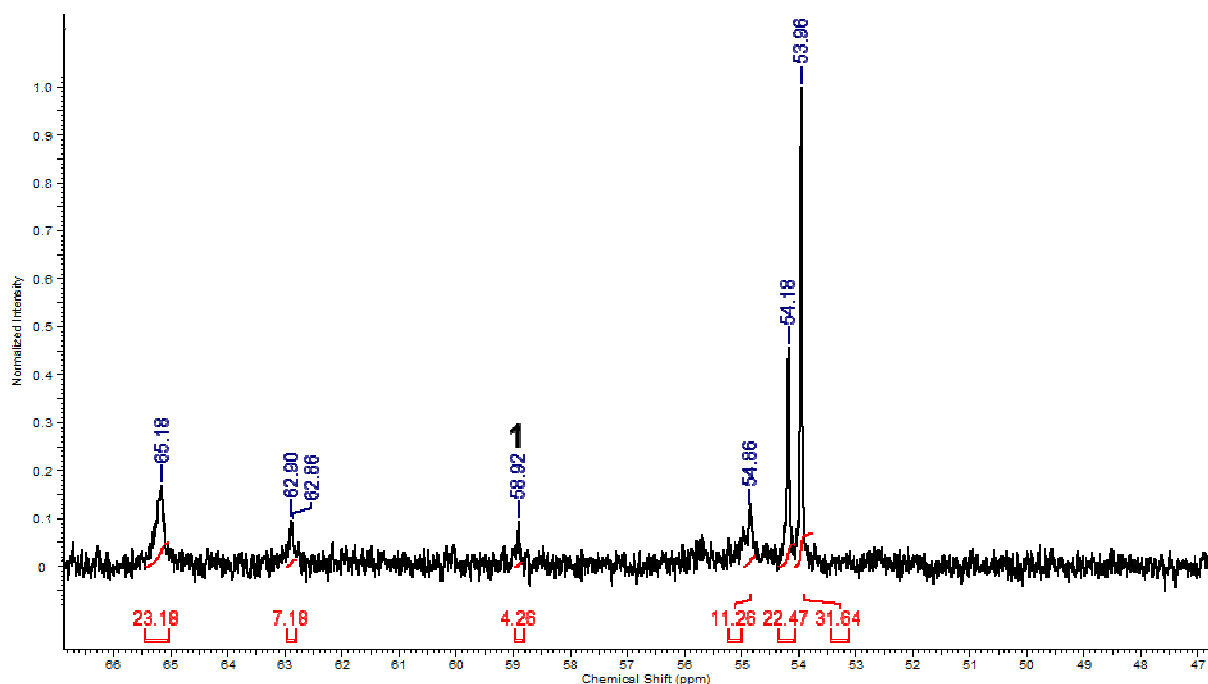


Abbildung 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung des Organoplatiniodids (**3**) mit Quecksilber(II)iodid in Aceton- d_6 .

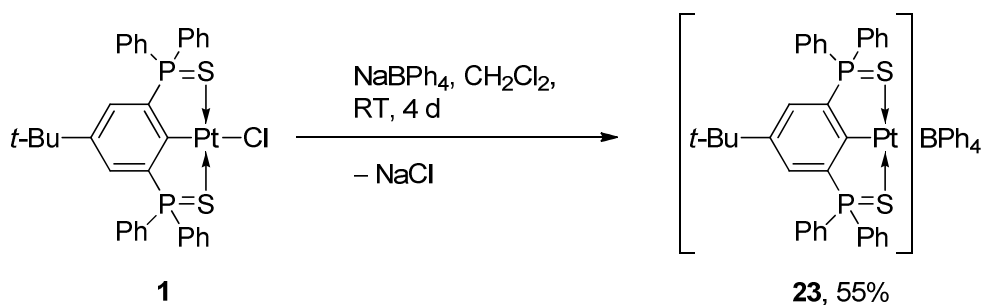
Es wird davon ausgegangen, dass ein Organoplatinkation des Typs $[\text{R}^{\text{SCSPt}}]^+$ sich einen entsprechenden Liganden sucht, um die verbleibende unbesetzte Koordinationsstelle zu füllen.^[2] In diesem Fall würden Wasser oder Aceton in Frage kommen. Der ^{31}P -NMR-Messbereich, in dem die Produktsignale erwartet werden, liegt schätzungsweise im Bereich von $\delta = 55$ bis 51 ppm. Die Sauerstoff-substituierte Organoplatinspezies $\text{R}^{\text{SCSPtOPh}}$ (**26**) besitzt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 51.2$ ppm. Daher wird davon ausgegangen, dass die Signale bei $\delta = 54.0$ und 54.2 ppm den Spezies des Typs $[\text{R}^{\text{SCSPt}}(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, Aceton) zugeordnet werden können.

Im ESI-Massenspektrum (positiver Modus) wird ein Massecluster bei 801.3 ($[\text{R}^{\text{SCSPt}}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$) beobachtet. Im negativen Modus wird bei 582.8 die Bildung von HgI_3^- beobachtet. Daher wird davon ausgegangen, dass eine Ionisierung des Organoplatinhalogenids stattgefunden hat.

Bislang konnte das Produkt nicht weiter durch Kristallisation aufgereinigt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Umsetzung des Rohprodukts mit Triphenylphosphan, um einen Liganden mit guten Kristallisationseigenschaften am Platin zu erhalten.

4.2.3 Umsetzung des Organoplatinchlorids **1** mit Natriumtetraphenylborat

Die Umsetzung von $R^{SCSPtCl}$ (**1**) mit Natriumtetraphenylborat in Dichlormethan führt zur Bildung der Verbindung **23** (Schema 7).



Schema 7: Umsetzung der Verbindung **1** mit Natriumtetraphenylborat.

Das Produkt wurde in Form eines gelben Pulvers erhalten, welches sich mäßig in polaren organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, löst. In halogenierten Lösungsmitteln ist die Löslichkeit etwas höher. Die Charakterisierung erfolgte im Wesentlichen über NMR-Spektroskopie und ESI-MS.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 werden Signale bei $\delta = 57.4$ (s, Integral 14%; $R^{SCSPtCl}$, **1**) und 62.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 25$ Hz, Integral 86%, **23**) detektiert (Abbildung 11). Die Lage des Signals ist deutlich weiter Tieffeld-verschoben als die ^{31}P -NMR-Signale von $[\text{R}^{SCSPt}(\text{L})][\text{HgI}_3]$ (**22**; L = H_2O /Aceton; $\delta = 54.0$ und 54.2 ppm), aber noch vor $R^{SCSPtPh}$ (**8**; $\delta = 70.3$ ppm).

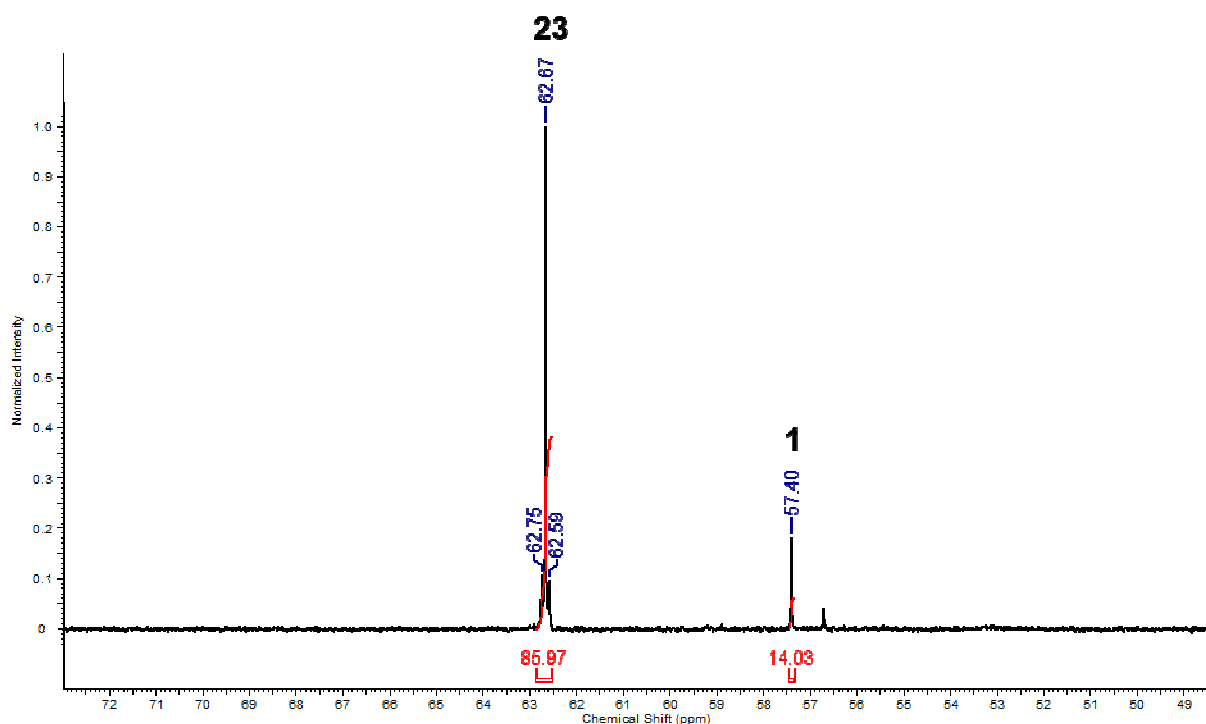


Abbildung 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung des Organoplatinchlorids **1** mit Natriumtetraphenylborat in Aceton- d_6 .

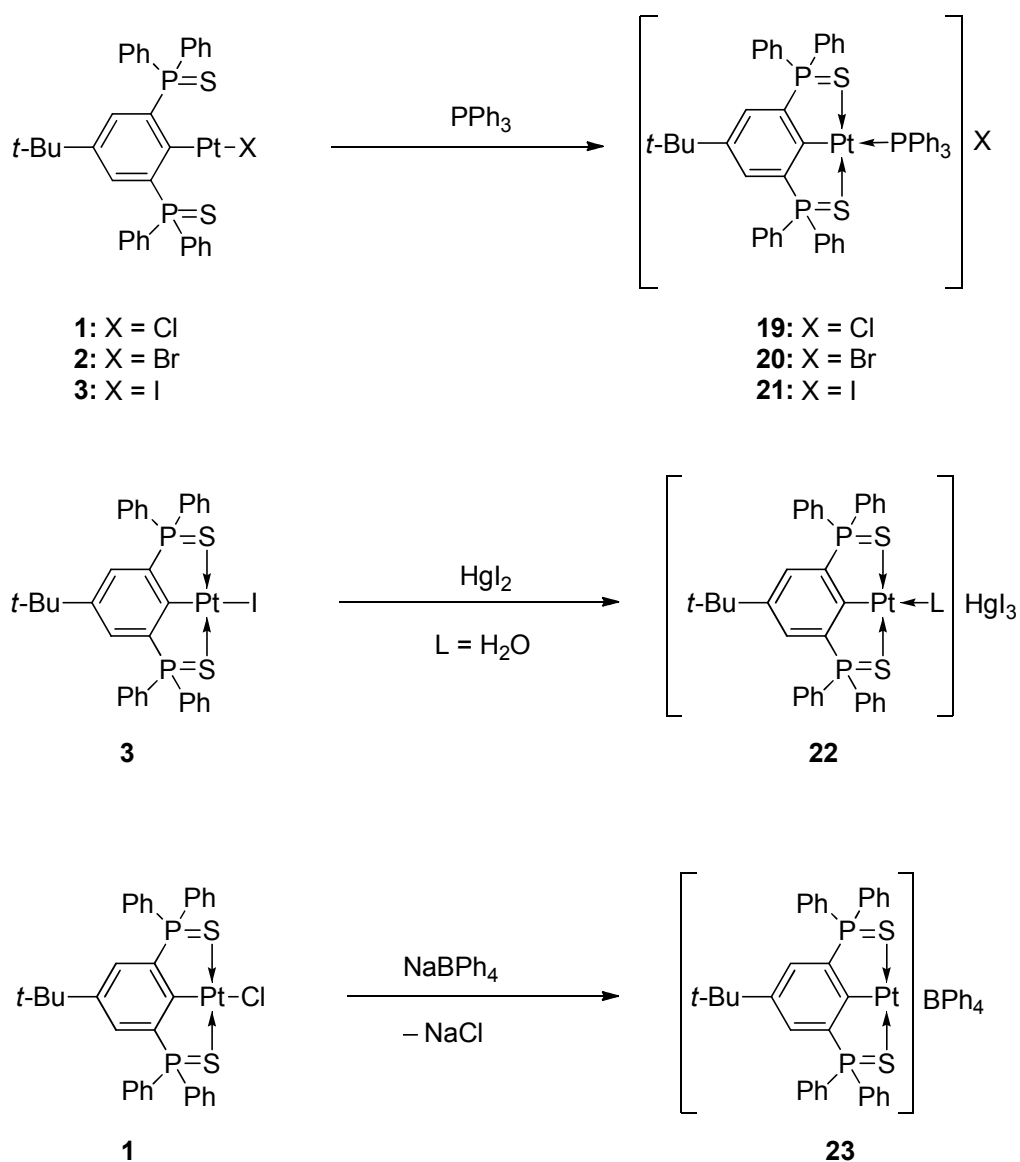
Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein zum Produkt gehörendes Signal $\delta = -4160$ (t, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 27$ Hz) beobachtet. Das Signal ist ein Triplett, da das Platinatom mit den zwei Phosphoratomen des Liganden koppelt.

Im ESI-Massenspektrum (positiver Modus) werden die Massencuster für $[\text{R}^{\text{SCSPt}}]^+$ und $[\text{R}^{\text{SCSPt}}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ beobachtet. Im negativen Modus wird bei m/z 319.1 der Massencuster des Tetraphenylborats $[\text{BPh}_4]^-$ beobachtet. Im IR-Spektrum wird keine OH-Bande beobachtet.

Das Rohprodukt enthält noch kleine Reste an $\text{R}^{\text{SCSPtCl}}$ (**1**) und Natriumtetraphenylborat, welche bislang nicht durch Umkristallisation entfernt wurden.

4.3 Zusammenfassung

Es wurden die Organoplatinkationen **19**, **20**, und **21** synthetisiert und charakterisiert (Schema 8).



Schema 8: Darstellung verschiedener kationischer Organoplatinverbindungen.

Für die Bildung der Verbindungen **22** und **23** wurden deutliche Hinweise gefunden, wobei die vollständige Charakterisierung aufgrund von Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung nicht vollständig gelang.

4.4 Experimenteller Teil

In der Molekülstruktur von **19**·1.5(CH₃)₂CO ist das Chlorid-Anion über zwei Positionen im Verhältnis 75/25 fehlgeordnet. Die Restelektronendichte von den fehlgeordneten Solvat-Molekülen (1.5 Aceton) wurde durch die SQUEEZE-Routine des Programmes Platon entfernt, um die Lösung des Hauptmoleküls zu verbessern.

In der Molekülstruktur der Verbindung **20**·1.33(CH₃)₂CO·H₂O wurde die Restelektronendichte von fehlgeordneten Solvat-Molekülen (1.33(CH₃)₂CO und H₂O) durch die SQUEEZE-Routine des Programmes Platon entfernt, um die Lösung des Hauptmoleküls zu verbessern.

Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **21**·1.5(CH₃)₂CO enthält Restelektronendichte von fehlgeordneten Solvat-Molekülen (1.5 Aceton), welche durch die SQUEEZE-Routine des Programmes Platon entfernt, um die Lösung des Hauptmoleküls zu verbessern.

4.4.1 Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)Cl (**19**)

Triphenylphosphan (0.017 g, 0.064 mmol) wurde in CDCl₃ gelöst und zu 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.050 g, 0.06 mmol) gegeben. Nach kurzem Schwenken wurde eine klare Reaktionslösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde zu {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)Cl (**19**) (0.130 g, 0.12 mmol, 98%) in Form eines braunen Feststoffs erhalten. Durch Kristallisation aus Aceton und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.

¹H NMR (CDCl₃, 600.29 MHz): δ 1.17 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.31 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.39 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H; C_{ortho}H PPh₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 9H; C_{meta/para}H PPh₃), 7.61 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16H; C_{ortho/meta}H), 7.76 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H). **¹³C{¹H} NMR** (CDCl₃, 100.64 MHz): δ 30.9 (s; C(CH₃)₃), 34.9 (s; C(CH₃)₃), 127.4 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 81 Hz; C_{ipso}), 128.5 (d, J(¹³C–³¹P) = 10 Hz; C_{ortho}H PPh₃), 129.7 (d, J(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{ortho}H), 130.2 (s), 131.2 überlagertes Signal; C_{3/5}H und C_{para}H PPh₃), 132.5 (d, J(¹³C–³¹P) = 12 Hz, C_{meta}H), 134.0 (komplexes

Aufspaltungsmuster; $C_{\text{para}H}$), 134.3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz; $C_{\text{meta}H}$ PPh₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 162.02 MHz): δ 16.4 (t, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2078$ Hz, 1P; $[\text{R}^{\text{SCSPtPPh}_3}]^+$), 58.9 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 34$ Hz, 2P; $[\text{R}^{\text{SCSPtPPh}_3}]^+$). $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR: (CDCl₃, 64.52 MHz): δ -4227 (dt, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2077$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 36$ Hz). **ESI-MS**: (Positiver Modus) (m/z) 278.8 (20), 801.1 (10, $[\text{M}-\text{PPh}_3-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$), 1022.2 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 1022.19035 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, berechnet für C₅₂H₄₆P₃PtS₂: 1022.18960). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (C₅₂H₄₆ClP₃PtS₂) (1989.15 g/mol) C 59.00, H 4.83, gefunden C 57.2, H 4.6. Aufgrund geringer Verunreinigungen mit Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid und R^{SCSH} (**6**) weicht die Elementaranalyse ab. **Schmelzpunkt**: 175 °C.

4.4.2 Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)Br (**20**)

Es wurde Triphenylphosphan (0.013 g, 0.05 mmol) in CDCl₃ (0.7 mL) gelöst und zu 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBr (**2**) (0.050 g, 0.05 mmol) gegeben. Nach ca. 30 Sekunden wurde eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)Br (**20**) in Form eines beigen Feststoffs in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt enthält noch geringe Mengen Lösungsmittel. Durch Kristallisation aus Aceton und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.

^1H NMR (CDCl₃, 400.25 MHz): δ 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.31 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.38 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H; C_{ortho}H PPh₃), 7.47 (komplexes Aufspaltungsmuster, 9H; C_{meta/para}H PPh₃), 7.61 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16H; C_{ortho/meta}H), 7.76 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 100.64 MHz): δ 30.9 (s; C(CH₃)₃), 34.8 (s; C(CH₃)₃), 127.3 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 80$ Hz; C_{ipso}), 128.5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10$ Hz; C_{ortho}H PPh₃), 129.7 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz; C_{ortho}H), 130.2 (s), 131.2 überlagertes Signal; C_{3/5}H und C_{para}H PPh₃), 132.5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, C_{meta}H), 133.5 (s), 133.7 (s), 134.0 (komplexes Aufspaltungsmuster; C_{para}H), 134.3 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz; C_{meta}H PPh₃). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 162.02 MHz): δ 16.4 (t, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2078$ Hz, 1P; $[\text{R}^{\text{SCSPtPPh}_3}]^+$), 58.9 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 35$ Hz, 2P; $[\text{R}^{\text{SCSPtPPh}_3}]^+$). **ESI-MS** (Positiver Modus, CH₃CN): (m/z) 801.3 (20,

$[M-PPh_3-Br+CH_3CN]^+$, 1022.5 (100, $[M-Br]^+$). **ESI-MS** (Negativer Modus Modus, CH_3CN): (m/z) 81.5 (100, $[Br]^-$). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN) m/z 1022.19047 ($[M-Br]^+$, berechnet für $C_{52}H_{46}P_3PtS_2$: 1022.18960). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für ($C_{52}H_{46}BrP_3PtS_2$) (1102.96 g/mol) C 56.63, H 4.20, gefunden C 55.5, H 4.6. Aufgrund geringer Verunreinigungen mit Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid und R^{SCSH} (**6**) weicht die Elementaranalyse ab. **Schmelzpunkt**: 237 °C.

4.4.3 Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)I (**21**)

Es wurde Triphenylphosphan (0.015 g, 0.06 mmol) in $CDCl_3$ (0.7 mL) gelöst und zu 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (**3**) (0.050 g, 0.06 mmol) gegeben. Nach 30 Sekunden Behandlung im Ultraschallbad wurde eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde {4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂Pt}(PPh₃)I (**21**) als beiges Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. Durch Kristallisation aus Aceton und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

¹H NMR ($CDCl_3$, 400.25 MHz): δ 1.18 (s, 9H; C(CH₃)₃), 7.32 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H), 7.39 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H; C_{ortho}H PPh₃), 7.48 (komplexes Aufspaltungsmuster, 9H; C_{meta/para}H PPh₃), 7.62 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16H; C_{ortho/meta}H), 7.77 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; C_{para}H). **¹³C{¹H} NMR** ($CDCl_3$, 100.64 MHz): δ 30.9 (s; C(CH₃)₃), 34.9 (s; C(CH₃)₃), 127.3 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 81$ Hz; C_{ipso}), 128.5 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 10$ Hz; C_{ortho}H PPh₃), 129.7 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 13$ Hz; C_{ortho}H), 130.2 (s), 131.2 überlagertes Signal; C_{3/5}H und C_{para}H PPh₃), 132.5 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 11$ Hz, C_{meta}H), 133.5 (s), 133.7 (s), 134.0 (komplexes Aufspaltungsmuster; C_{para}H), 134.3 (d, $J(^{13}C-^{31}P) = 11$ Hz; C_{meta}H PPh₃). **³¹P{¹H} NMR** ($CDCl_3$, 162.02 MHz): δ 16.4 (t, $J(^{31}P-^{31}P) = 51$ Hz, $J(^{31}P-^{195}Pt) = 2077$ Hz, 1P; $[R^{SCSPtPPh_3}]^+$), 58.9 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 51$ Hz, $J(^{31}P-^{195}Pt) = 35$ Hz, 2P; $[R^{SCSPtPPh_3}]^+$). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN): (m/z) 801.3 (10, $[M-PPh_3-I+CH_3CN]^+$), 1022.4 (100, $[M-I]^+$). **ESI-MS**: (Negativer Modus, CH_3CN): (m/z) 127.3 (100, $[I]^-$). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN) m/z 1022.19044 ($[M-I]^+$, berechnet für $C_{52}H_{46}P_3PtS_2$: 1022.18960). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für ($C_{52}H_{46}IP_3PtS_2$) (1149.96 g/mol) C 54.31, H 4.03, gefunden C 53.0, H 4.2.

Aufgrund geringer Verunreinigungen mit Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid und R^{SCSH} (**6**) weicht die Elementaranalyse ab. **Schmelzpunkt:** 267 °C.

4.4.4 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (**3**) mit Hgl₂

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtI (**3**) (0.050 g, 0.06 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Quecksilber(II)iodid (0.279 g, 0.61 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel langsam an der Luft verdampft. Es wurde ein Rohprodukt (0.041 g) in Form eines roten Feststoffs erhalten.

³¹P{¹H} NMR: (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 54.0 (s, 32%), 54.2 (s, 22%), 54.9 (s, 11%), 58.9 (s, 4%; $R^{SCSPtCl}$, **37**), 62.9 (überlagerte Signale, 7%), 65.2 (breites Signal, 23%). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN): m/z (%) 801.3 (10, [M–Hgl₃+CH₃CN]⁺). **ESI-MS:** (Negativer Modus, CH₃CN): m/z (%) 582.8 (100, [Hgl₃]⁻). **Schmelzpunkt:** 114–118 °C.

4.4.4 Umsetzung von 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) mit NaBPh₄

Es wurde 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtCl (**1**) (0.233 g, 0.29 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Natriumtetraphenylborat (0.588 g, 1.36 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-1,3-[P(S)Ph₂]₂C₆H₂PtBPh₄ (**23**) (0.174 g, 0.16 mmol, 55% d. Th.) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.22 (s, 9H; CH₃), 6.75 – 6.78 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; H_{para} BPh₄), 6.89 – 6.93 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H; H_{Ar} BPh₄), 7.32 – 7.36 (komplexes Aufspaltungsmuster, H_{Ar}), 7.64 – 7.68 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; H_{Ar}), 7.72 – 7.77 (komplexes Aufspaltungsmuster, 8H), 7.84 – 7.98 (komplexes Aufspaltungsmuster, 13H; H_{Ar}). **³¹P{¹H} NMR:** (162.02 MHz, CDCl₃): δ 57.4 (s, 14%; $R^{SCSPtCl}$ (**37**)), 62.7 (s, 86%; $J(^{31}P-^{195}Pt) = 25$ Hz). **¹⁹⁵Pt{¹H} NMR:** (86.04 MHz, CDCl₃): δ –4160 (t, $J(^{195}Pt-^{31}P) = 27$ Hz). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 760.2 (30, [M–BPh₄]⁺), 801.2 (100, [M–BPh₄+CH₃CN]⁺). **ESI-MS:** (Negativer Modus, CH₃CN) m/z (%) 319.1 (100, [BPh₄]⁻). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für (C₅₈H₅₁BP₂PtS₂)

4. Untersuchungen zur Synthese von Organoplatinkationen

(1080.00 g/mol) C 64.50, H 4.76, gefunden C 61.9, H 5.0. Aufgrund leichter Verunreinigungen mit Natriumtetraphenylborat weicht die Elementaranalyse ab.

Schmelzpunkt: 160 °C (Zersetzung).

4.5 Literatur

- [1] a) M. Schmülling, D. M. Grove, G. van Koten, R. van Eldik, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, 1384–1391; b) P. L. Aisters, P. J. Baesjou, M. D. Janssen, H. Kooijman, A. Sicherer-Roetman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1992**, 4124–4135; c) E. Poverenov, M. A. Iron, M. Gandelman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1991–1999; d) J. Terheijden, G. van Koten, F. Muller, D. M. Grove, K. Vrieze, E. Nielsen, C. I. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 401–417; e) B. F. Kimmich, W. J. Marshall, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. Bullock, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 52–58; f) M. F. Davidson, D. M. Grove, G. van Koten, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**; g) L. Schwartsburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3659–3662; h) X.-Q. Hao, Y.-X. Xu, M.-J. Yang, L. Wang, J.-L. Niu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2012**, 31, 835–846; i) Kimmich, B. F. M., R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, 21, 1504–1507; j) B. Wieczorek, Snelders, D. J. M., H. P. Dijkstra, K. Versluis, M. Lutz, A. L. Spek, M. R. Egmond, Klein Gebbink, R. J. M., G. van Koten, *Organometallics* **2012**, 31, 2810–2820; k) S. Back, R. A. Gossage, M. Lutz, I. del Río, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, 19, 3296–3304; l) Z. Wang, Z. Sun, X.-Q. Hao, J.-L. Niu, D. Wei, T. Tu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2014**, 33, 1563–1573; m) J. Terheijden, G. van Koten, D. M. Grove, K. Vrieze, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1359–1366; n) D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, *Organometallics* **1982**, 1366–1370; o) U. Frey, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 322–325; p) M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11822–11833; q) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Terron, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 2251–2258; r) J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2009**, 28, 1148–1157; s) G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 893–895; t) G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1992**, 3063–3068; u) G. Van Koten, *Pure & Appl. Chem* **1989**, 1681–1694; v) H. Honda, Y. Ogawa, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 1865–1869.
- [2] D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc* **1982**, 6609–6616.

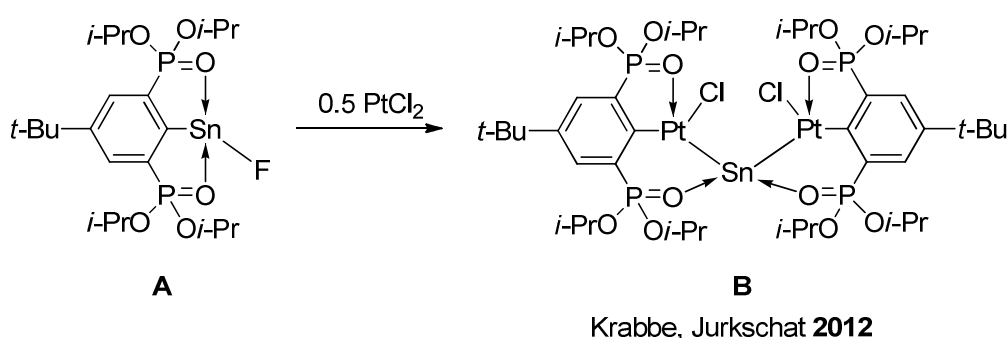
- [3] F. Gorla, L. M. Venanzi, *Organometallics* **1994**, 43–54.
- [4] H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, C6-C7.
- [5] F. Maassarani, M. F. Davidson, I. C. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, van Koten, M. A., W. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 327–338.
- [6] H. Honda, Y. Ogawa, J. Kuwabara, T. Kabara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 1865–1869.
- [7] a) M.-H. Nguyen, C.-Y. Wong, Yip, John H. K., *Organometallics* **2013**, 32, 1620–1629; b) C.-K. Koo, B. Lam, S.-K. Leung, M. H.-W. Lam, W.-Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16434–16435; c) Y.-M. Ho, N.-P. B. Au, K.-L. Wong, C. T.-L. Chan, W.-M. Kwok, G.-L. Law, K.-K. Tang, W.-Y. Wong, C.-H. E. Ma, M. H.-W. Lam, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4161; d) P. W. Blosser, D. G. Schimpff, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* **1993**, 1993–1995; e) J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, Ramírez de Arellano, M. C., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 164–172; f) Thoonen, S. H. L., M. Lutz, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2003**, 22, 1156–1159; g) P. Shao, W. Sun, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8603–8612; h) A. Zucca, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3336–3346; i) T. Fanjul, G. Eastham, N. Fey, A. Hamilton, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. Waugh, *Organometallics* **2010**, 29, 2292–2305.
- [8] P. W. Blosser, M. Calligaris, D. G. Schimpff, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 320, 110–116.
- [9] M. Carreira, M. Charernsuk, M. Eberhard, N. Fey, R. van Ginkel, A. Hamilton, W. P. Mul, A. G. Orpen, H. Phetmung, P. G. Pringle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3078–3092.
- [10] B. K.-W. Chiu, M. H.-W. Lam, D. Y.-K. Lee, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2888–2899.
- [11] J. Ding, K. Feng, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 833–839.
- [12] J. Ding, D. Pan, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5099–5106.
- [13] Y.-M. Ho, C.-K. Koo, K.-L. Wong, H.-K. Kong, C. T.-L. Chan, W.-M. Kwok, C.-F. Chow, M. H.-W. Lam, W.-Y. Wong, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1792–1800.
- [14] C.-K. Koo, Y.-M. Ho, C.-F. Chow, M. H.-W. Lam, T.-C. Lau, W.-Y. Wong, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3603–3612.

- [15] C.-K. Koo, K.-L. Wong, K.-C. Lau, W.-Y. Wong, M. H.-W. Lam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7689–7697.
- [16] Kui, S. C. F., Sham, I. H. T., Cheung, C. C. C., C.-W. Ma, B. Yan, N. Zhu, C.-M. Che, W.-F. Fu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 417–435.
- [17] W. Lu, Chan, M. C. W., N. Zhu, C.-M. Che, C. Li, Z. Hui, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639–7651.
- [18] I. Mathew, Y. Li, Z. Li, W. Sun, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11201.
- [19] Y.-J. You, J.-T. Chen, M.-C. Cheng, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1991**, 3621–3625.
- [20] J.-F. Zhang, G. Xin, W.-F. Fu, H. Xu, L. Li, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 338–345.
- [21] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 61–79.
- [22] a) V. V. Sharutin, A. P. Pakusina, O. K. Sharutina, I. V. Egorova, M. A. Pushilin, *Russ. J. Coord. Chem. (Russian Journal of Coordination Chemistry)* **2007**, *33*, 96–103; b) B. Kašná, R. Jambor, L. Dostál, A. Růžička, I. Císařová, J. Holeček, *Organometallics* **2004**, *23*, 5300–5307.
- [23] a) R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, C. Fortunato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1849–1855; b) J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8247–8255; c) K. Nakajima, T. Kajino, M. N., M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 67–73; d) T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7143–7150; e) C. Yang, Y. K. C., J. Yao, Y. T. W., G. Jia, *Organometallics* **2001**, *20*, 424–429; f) Y. Kukushkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 464-0; g) W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 7–11; h) C. Engelter, J. R. Moss, L. R. Nassimbeni, M. L. Niven, G. Reid, J. C. Spiers, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 255–268; i) P. W. Blosser, M. Calligaris, D. Schimpff, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 110–116; j) D. Masui, T. Kochi, Z. Tang, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 69–79; k) V. K. Jain, V. S. Jakkal, R. Bohra, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 417–426; l) W. Henderson, A. G. Oliver, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *416*, 49–56.
- [24] B. Piorr, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2011**.

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

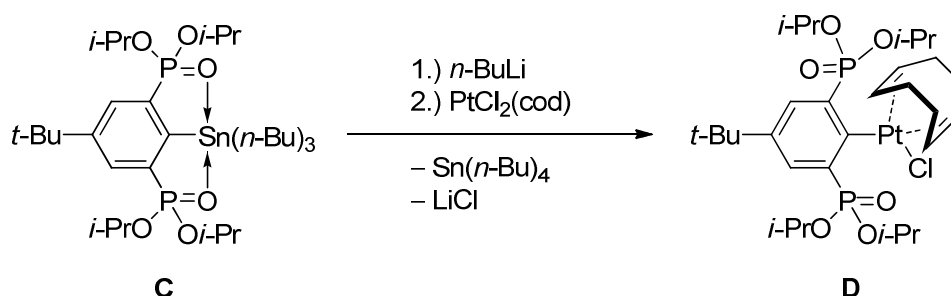
5.1 Einleitung

Seit längerer Zeit war es ein Ziel des Arbeitskreises JURKSCHAT, ein Organoplatinderivat des Zangenliganden $R^{iso}H$ (**15**) zu bekommen. Erste Untersuchungen zur Darstellung eines $R^{iso}PtCl$ wurden von KRABBE durchgeführt (Schema 1).^[1]



Schema 1: Darstellung eines Organoplatinderivats des Zangenliganden $R^{iso}H$ (**15**).^[1]

Er erhielt eine Vielzahl von Verbindungen aus der Reaktion.^[1] WAGNER gelang darauf aufbauend die Darstellung von $R^{iso}Pt(cod)Cl$ (**D**) (Schema 2).^[2]

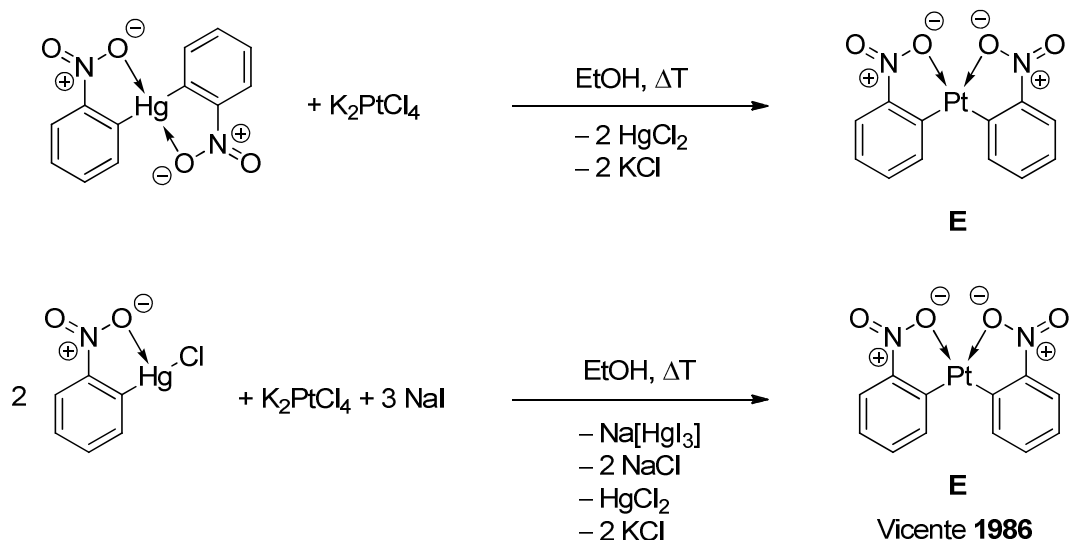


Schema 2: Darstellung von $R^{iso}Pt(cod)Cl$ (**D**).^[2]

Die Verbindung **D** zeigt keine starke Pt-O-Koordination. Dies wird durch IR-Messungen belegt. Die P=O-Bande der Verbindung **D** wird bei 1246 cm^{-1}

beobachtet. Dies ist nahezu identisch mit dem protonierten Liganden $R^{iso}H$ (**15**: 1250 cm^{-1}).^[2,3]

Eine weitere mögliche Variante zur Darstellung von $R^{iso}PtCl$ ist die Transmetallierung von Quecksilberderivaten. VICENTE *et al.* verwendeten für ihre Synthese ein ähnliches System, um Diorganoplatinverbindungen des Typs **E** herzustellen (Schema 3).^[4] Allerdings werden die Donoreigenschaften des verwendeten Liganden als schwächer eingeschätzt als die von $R^{iso}H$ (**15**).



Schema 3: Darstellung einer Diorganoplatinverbindung durch Transmetallierung.^[4]

Die Zugabe von Natriumiodid führt zur Bildung des Diorganoquecksilberderivats, welches *in situ* mit K_2PtCl_4 reagiert. Ohne die Zugabe von Natriumiodid wird keine Reaktion beobachtet.^[4]

Es sind verschiedene Zangenligand-enthaltende Organoquecksilberverbindungen bekannt (Abbildung 1).^[5–13]

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

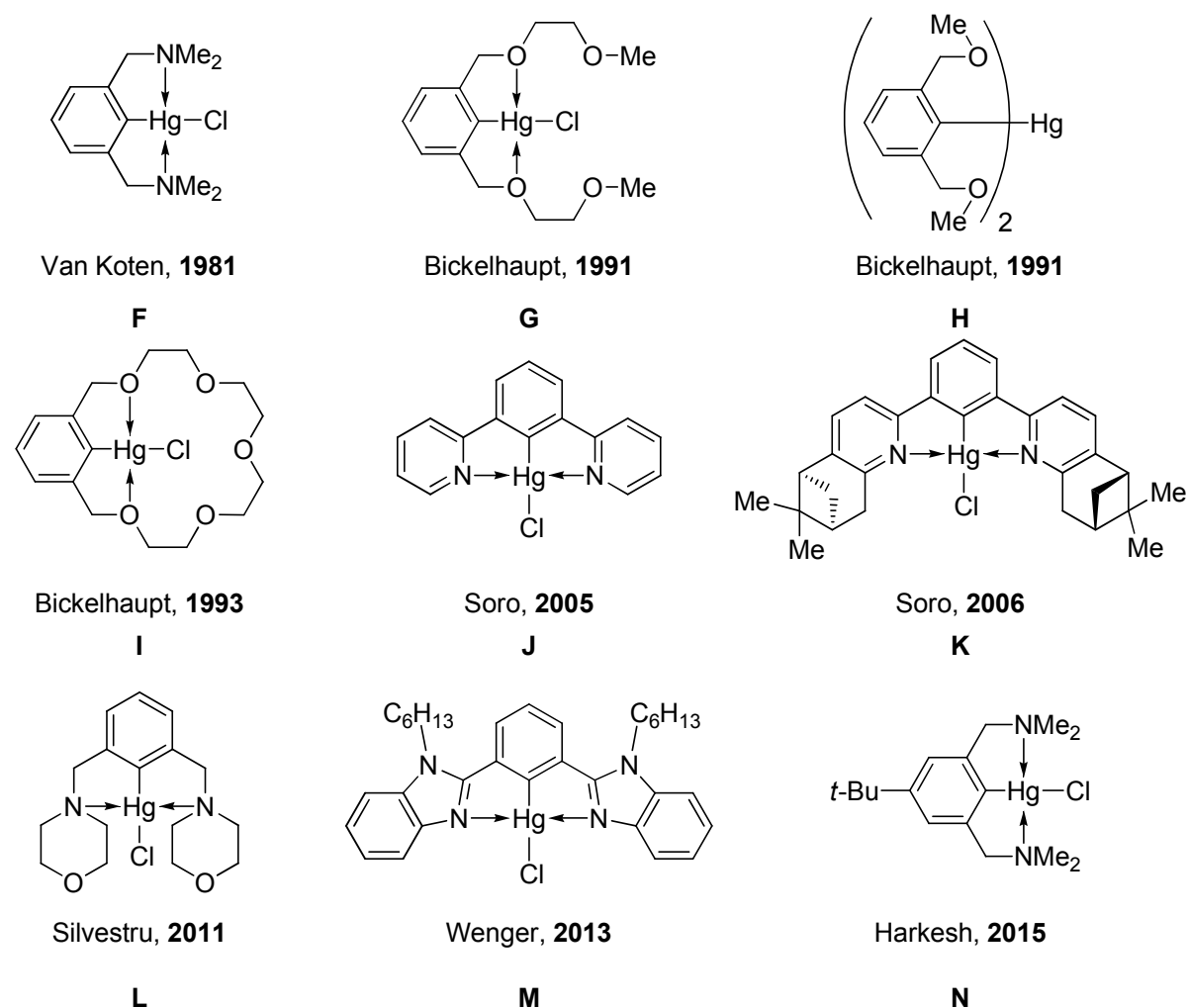
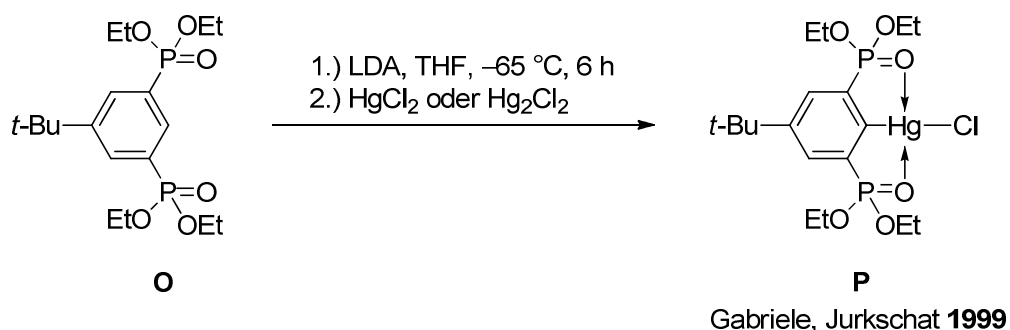


Abbildung 1: Verschiedene Zangenligandkomplexe des Quecksilbers.^[5–13]

Erste Vorarbeiten auf diesem Bereich der Organoquecksilberchemie mit ähnlichem Liganden wurden von GABRIELE im Arbeitskreis JURKSCHAT geleistet (Schema 4).^[14]



Schema 4: Darstellung eines Organoquecksilberhalogenids.^[14]

Der verwendete Zangenligand wurde von MEHRING im Arbeitskreis JURKSCHAT entwickelt.^[15] Die Verbindung **P** ist im Festkörper Dimer.^[14]

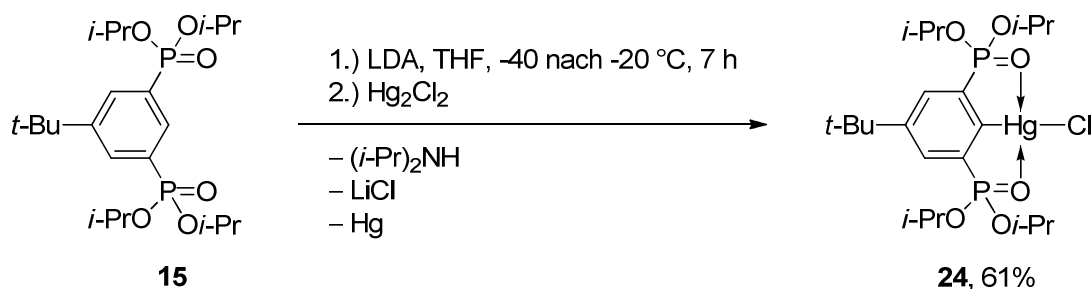
Das Ziel der Arbeit in diesem Kapitel war die Synthese einer Organoquecksilberverbindung ausgehend vom protonierten Liganden $R^{iso}H$ (**15**). Anschließend sollte eine Transmetallierung erfolgen, um ein Derivat des Typs $R^{iso}PtCl$ zu erhalten.

Organoquecksilberverbindungen sind, abhängig von ihrer Löslichkeit, sehr bis extrem giftig und sollten unter Beachtung der Sicherheitsstandards gehandhabt werden.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Darstellung eines Quecksilber-haltigen Zangenligandkomplexes

Es wurde der Zangenligand $R^{iso}H$ (**15**) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und anschließend mit Quecksilber(II)chlorid oder Quecksilber(I)chlorid nach einer adaptierten Vorschrift von GABRIELE umgesetzt (Schema 5).^[14]



Schema 5: Darstellung der Verbindung **24** mittels Quecksilber(I)chlorid.

Ob Quecksilber(II)chlorid oder Quecksilber(I)chlorid als Elektrophil gewählt wird, macht keinen Unterschied beim Umsatz. Bei der Verwendung von Quecksilber(I)chlorid kommt es zur Bildung von größeren Mengen Quecksilber. Die mögliche Verbindung $(R^{iso}Hg)_2$ wird nicht beobachtet. Bei Quecksilber(II)chlorid tritt das Problem nicht auf, dafür ist das Reagenz giftiger.

Die Verbindung **24** wird in Form eines farblosen luftstabilen Feststoffs erhalten, welcher sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF, Dichlormethan, löst. Dementsprechend wird die Toxizität als sehr hoch eingeschätzt.

Durch Kristallisation aus Diethylether wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **24** kristallisiert triklin als zentrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper werden in den Abbildung 2 und 3 gezeigt.

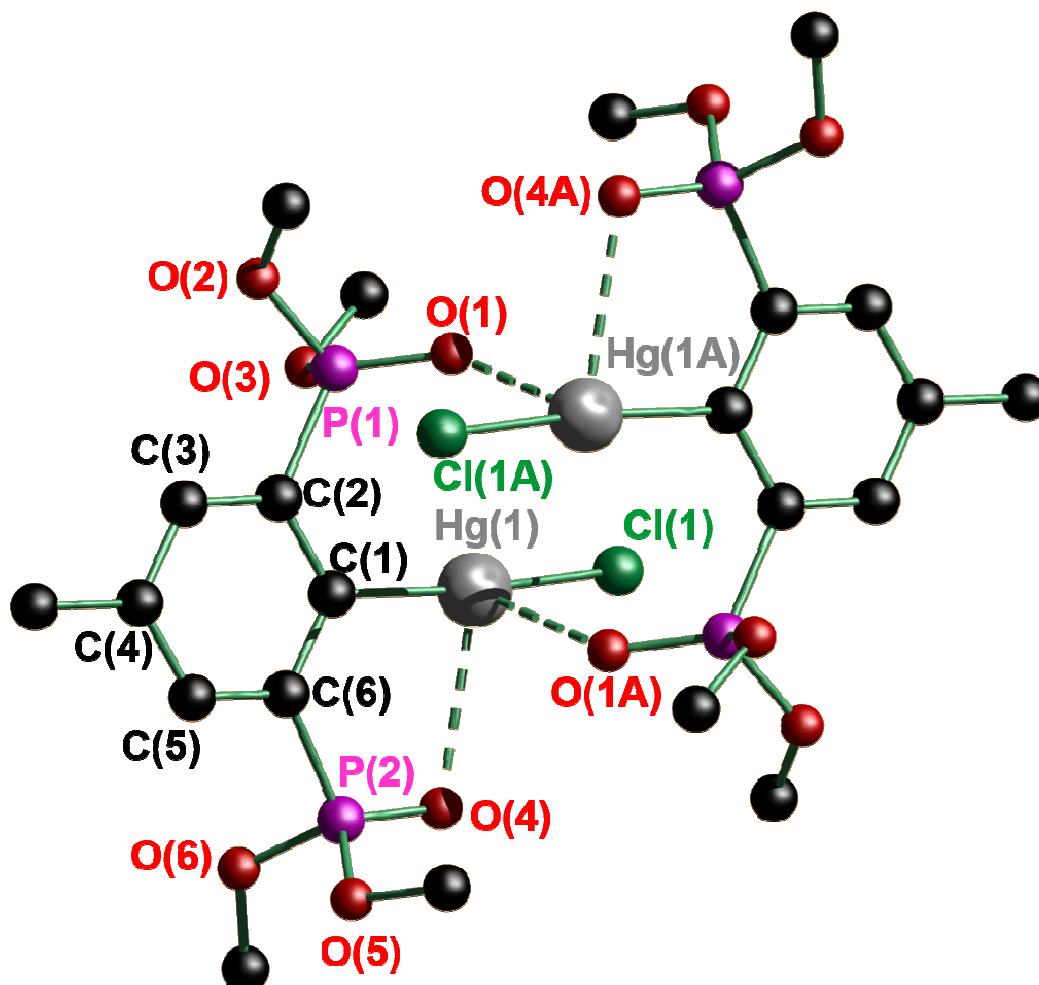
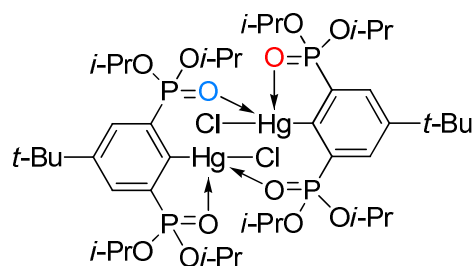


Abbildung 2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **24** im Festkörper. Die Wasserstoffatome, die Methylgruppen und die Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe sind nicht abgebildet. Das zweite Molekül ist symmetrieezeugt.

Das Quecksilberatom in Verbindung **24** ist verzerrt wippenförmig umgeben. Das Kohlenstoffatom C(1) und das Chloratom Cl(1) stehen in *trans*-Position zueinander. Die beiden Sauerstoffatome O(1A) und O(4) koordinieren ebenfalls an das Hg(1)-Atom (Abbildung 3). Der Abstand der beiden Quecksilberatome (4.1529(4) Å) ist kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (5.06 Å).^[16] Aufgrund der

Geometrie der Atome um die Quecksilberatome wird nur von einer sehr schwachen Wechselwirkung ausgegangen.



24

Abbildung 3: Lewis-Formel der Molekülstruktur im Festkörper mit der Markierung für O(1A) und O(4A).

Der intramolekulare Hg(1)–O(1A)-Abstand von 2.6681(17) Å ist vergleichbar mit dem Hg(1)–O(4)-Abstand von 2.6972(18) Å. Die intramolekulare Distanz zwischen den Hg(1)- und O(1)-Atomen beträgt 3.1783(17) Å und ist damit deutlich länger als die intermolekulare Hg(1)–O(1A)-Wechselwirkung. Diese dimere Struktur wird ebenfalls beobachtet, wenn der Zangenligand statt *iso*-Propoxy- nur Ethoxygruppen besitzt.^[14]

In der von GABRIELE beschriebenen dimeren Struktur von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂C₆H₂HgCl (**P**) sind die koordinierenden Quecksilber-Sauerstoff-Abstände etwas größer (Hg(1)–O(1A): 2.760(4), Hg(1)–O(2): 2.753(4) Å). Der Hg(1)–O(1)-Abstand beträgt 3.056(3) Å und ist etwas kürzer als in Verbindung **24** (3.1783(17) Å), der Hg–Hg-Abstand (4.1767(4) Å) ist etwas länger. Von GABRIELE wird die Koordinationsgeometrie des Quecksilberatoms in Verbindung **P** als pentakoordiniert interpretiert, wobei im Vergleich zu dieser Arbeit eine weitere intramolekulare Sauerstoff-Quecksilber-Wechselwirkung dazugezählt wird.^[14]

In der Festkörperstruktur von 4-*t*-Bu-[2,6-CH₂(NMe₂)]C₆H₂HgBr wird ebenfalls eine dimere Struktur beobachtet. Hier werden die Quecksilberatome intramolekular von einem Stickstoffatom und intermolekular von einem Bromatom koordiniert.^[10] In der monomeren Verbindung 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgPh ist das Quecksilberatom vierfach koordiniert.^[14]

Während das Sauerstoffatom O(4) nahezu in der aromatischen Ebene liegt, ist das Sauerstoffatom O(1) deutlich aus dieser Ebene herausgedreht, um die intermolekulare Koordination zu ermöglichen. Dies lässt sich an den entsprechenden

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

Torsionswinkeln belegen. Der O(4)–P(2)–C(6)–C(1)-Torsionswinkel beträgt 5.6(2)°, während der für O(1)–P(1)–C(2)–C(1) –51.2(2)° beträgt.

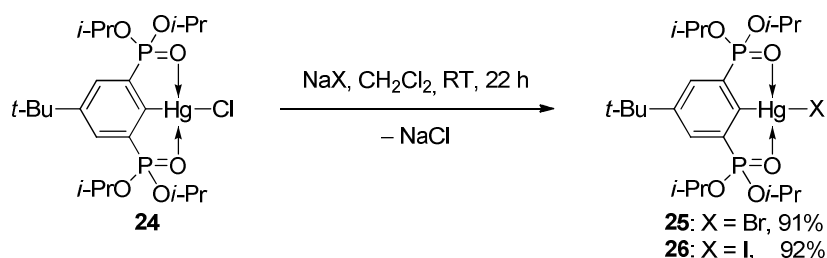
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Verbindung **24**.

| 24 | | | |
|-------------|------------|------------------|------------|
| Hg(1)–C(1) | 2.064(2) | P(2)–O(4) | 1.4628(19) |
| Hg(1)–Cl(1) | 2.3019(6) | Hg(1)–Hg(1) | 4.1529(4) |
| Hg(1)–O(1) | 3.1783(17) | C(1)–Hg(1)–O(4) | 80.21(8) |
| Hg(1)–O(1A) | 2.6681(17) | C(1)–Hg(1)–Cl(1) | 171.50(7) |
| Hg(1)–O(4) | 2.6972(18) | O(1A)–Hg(1)–O(4) | 78.11(5) |
| P(1)–O(1) | 1.4702(17) | | |

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt Verbindung **24** ein Singulett bei $\delta = 18.6$ ppm. Es werden ^{199}Hg -Satelliten mit einer Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 283$ Hz beobachtet. Im ESI-Massenspektrum werden die Massencuster $[\mathbf{24}+\text{H}]^+$ und der $[\mathbf{24}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$ beobachtet. Im HR-ESI-MS-Spektrum wird der $[\mathbf{24}+\text{H}]^+$ -Massencuster detektiert. Das IR-Spektrum zeigt bei 1209 und 1233 cm^{-1} Banden, welche den P=O-Schwingungen zugeordnet werden. Dieser Unterschied der beiden P=O-Banden korrespondiert mit der Molekülstruktur im Festkörper. In Analogie zum IR-Spektrum von 2,6-[P(O)(O*i*-Pr) $_2$]C $_6$ H $_2$ HgCl (**36**) (Kapitel 6) wird die Bande bei 1233 cm^{-1} der intramolekular koordinierenden P=O-Funktion zugeordnet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und damit auf der NMR-Zeitskala kann der Unterschied beider Phosphoratome nicht beobachtet werden, oder die Verbindung liegt in Lösung monomer vor.

5.2.2 Umsetzung des Organoquecksilberchlorids (**24**) mit verschiedenen Salzen

Es wurde Verbindung **24** mit verschiedenen Natriumsalzen in Dichlormethan umgesetzt (Schema 6).



Schema 6: Umsetzung der Verbindung **24** mit verschiedenen Alkalimetallsalzen.

In einer Finkelstein-artigen Reaktion wird dabei das Chloridatom durch ein anderes Halogenatom (Bromid oder Iodid) ersetzt.^[17] Diese Reaktion verläuft quantitativ.

Verbindungen **25** wurde als ein farbloses Öl und **26** als ein farbloser Feststoff erhalten. Beide lösen sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigen die Signale der Verbindungen **25** und **26** jeweils ein Singulett mit ähnlicher chemischer Verschiebung. Über die ³¹P-¹⁹⁹Hg-Kopplungskonstanten können die verschiedenen Derivate gut unterschieden werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen (ppm) und ³¹P-¹⁹⁹Hg-Kopplungskonstanten (Hz) verschiedener Organoquecksilberverbindungen in CDCl₃.

| | R ^{iso} HgCl (24) | R ^{iso} HgBr (25) | R ^{iso} HgI (26) |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| δ | 18.6 | 19.3 | 20.6 |
| J(³¹ P- ¹⁹⁹ Hg) | 283 | 265 | 238 |

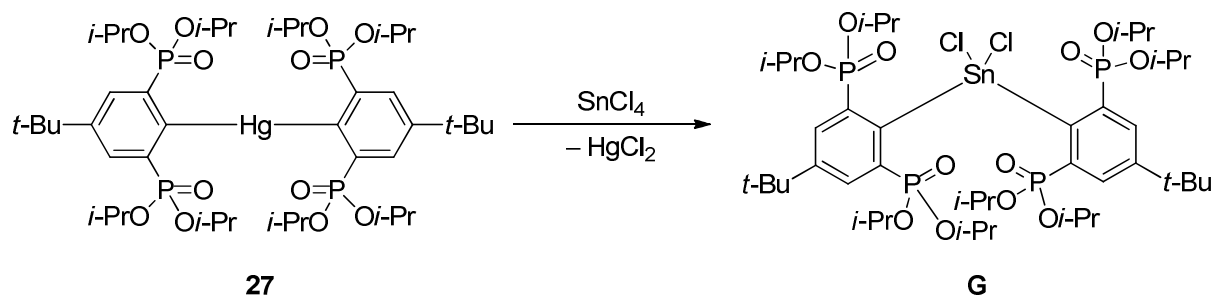
Mit steigender Ordnungszahl des enthaltenden Halogens werden die Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum stärker Tieffeld-verschoben und die ³¹P-¹⁹⁹Hg-Kopplungskonstanten kleiner. Die gleiche Tendenz in Bezug auf die chemische Verschiebung findet sich ebenfalls bei den Zangenligand-stabilisierten Organoplatinverbindungen **1**, **2** und **3** (Kapitel 2).

In den ESI-Massenspektrum der Verbindungen **25** und **26** wird jeweils der Massecluster [**25**+CH₃CN+Na]⁺ bzw. [**26**+CH₃CN+Na]⁺ beobachtet. Bei Verbindung **25** wird zusätzlich das Dimer [(**25**)₂+Na]⁺ mit starker Intensität detektiert. Analog zum Organoquecksilberchlorid **24** zeigen R^{iso}HgBr (**25**) und R^{iso}HgI (**26**) im IR-Spektrum jeweils zwei P=O-Banden (**25**: 1210, 1232; **26**: 1216, 1231 cm⁻¹). Daher kann davon ausgegangen werden, dass beide Verbindungen analog zu Verbindung **24** ebenfalls im Festkörper als Dimer vorliegen. Bislang konnten beide Verbindungen nicht einkristallin erhalten werden.

Zangenligand-stabilisierte Organoquecksilberbromide sind nur wenig untersucht worden,^[5-7,10] während über die entsprechenden Iodide keine Literatur vorliegt.

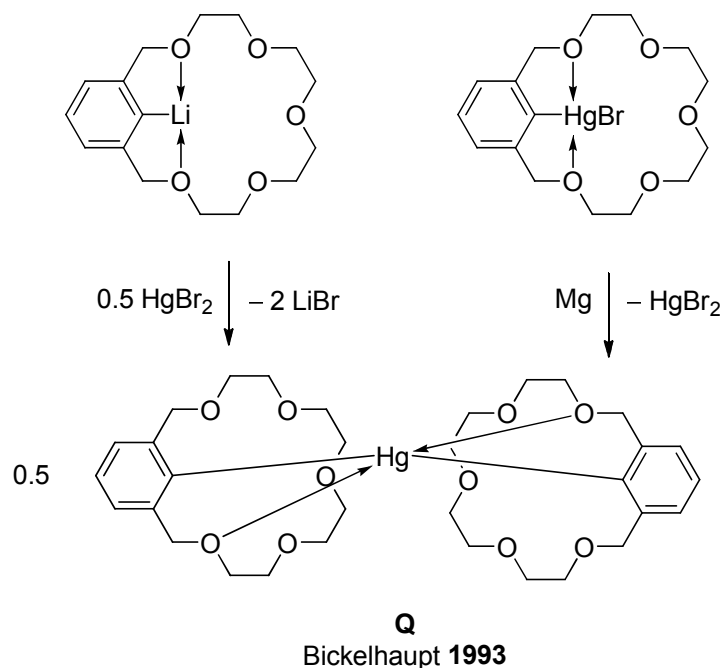
5.2.3 Umsetzungen zur Darstellung einer Diorganoquecksilberverbindung (27)

In Fortsetzung vorheriger Arbeiten von JURKSCHAT wurde die Diorganozinndichloridverbindung **G** angestrebt (Schema 7).^[18]



Schema 7: Möglicher Syntheseweg zur Verbindung **G**.

Für eine Diorganoquecksilberverbindung mit zwei Zangenliganden sind nur wenige Beispiele literaturbekannt.^[5,7] Von BICKELHAUPT wurde RLi mit einem halben Äquivalent HgBr_2 umgesetzt oder RHgBr mit Magnesium (Schema 8).^[5] Die Sauerstoffatome der Kronenether-artigen Liganden wirken dabei im Sinne eines Zangenliganden als intramolekulare Donoratome. Diese Stabilisierung wird ebenfalls in der zentrosymmetrischen Molekülstruktur im Festkörper von **Q** beobachtet. Hierbei sind die Kronenether-artigen Bestandteile des Moleküls stark verdreht, was in Schema 8 aber nicht abgebildet ist.



Schema 8: Darstellung der Diorganoquecksilberverbindung **Q**.

Grundsätzlich sind unter anderem aber noch andere Wege denkbar zur Darstellung einer Diorganoquecksilberverbindung (Schema 9).



Schema 9: Unterschiedliche Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von R_2Hg .

Die zweite Variante läuft über die Verwendung einer intermediär erzeugten Organometallverbindung. Die dritte Variante läuft über die Generierung einer Quecksilber-Quecksilberbindung und anschließender Disproportionierung.^[19] Diese Weiterreaktion wurde in einem adaptierten System von GABRIELE beobachtet. Dort reagierte möglicherweise *in situ* generiertes RHgHgCl zu RHgCl und elementarem Quecksilber ($\text{R} = 4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$).^[14] Als vierte Variante steht die Umsetzung mit Natriumiodid zur Verfügung. Diese wurde erstmals 1923 von WHITMORE beschrieben.^[20] Die Variante c verläuft über eine Reduktion, so wie sie auch von BICKELHAUPT et al beschrieben wurde.^[5,7] Hierbei wären Magnesium^[5] oder Zinn(II)^[7] mögliche Reduktionsmittel.

Die Variante **a**, durchgeführt mit Hg_2Cl_2 , führt zur Bildung $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**) (s, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 123 \text{ Hz}$, Integral 41%). Aufgrund der Überlagerung der ^{199}Hg -Satelliten mit weiteren kleinen Verunreinigungen weicht die gemessene Kopplungskonstante von dem erwarteten Wert ab. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung befanden sich desweiteren kleine Mengen $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) ($\delta = 17.2 \text{ ppm}$, s, Integral 1%) sowie protonierter Ligand R^{iso}H (**15**) ($\delta = 17.2 \text{ ppm}$, s, Integral 58%) (Abbildung 4).

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

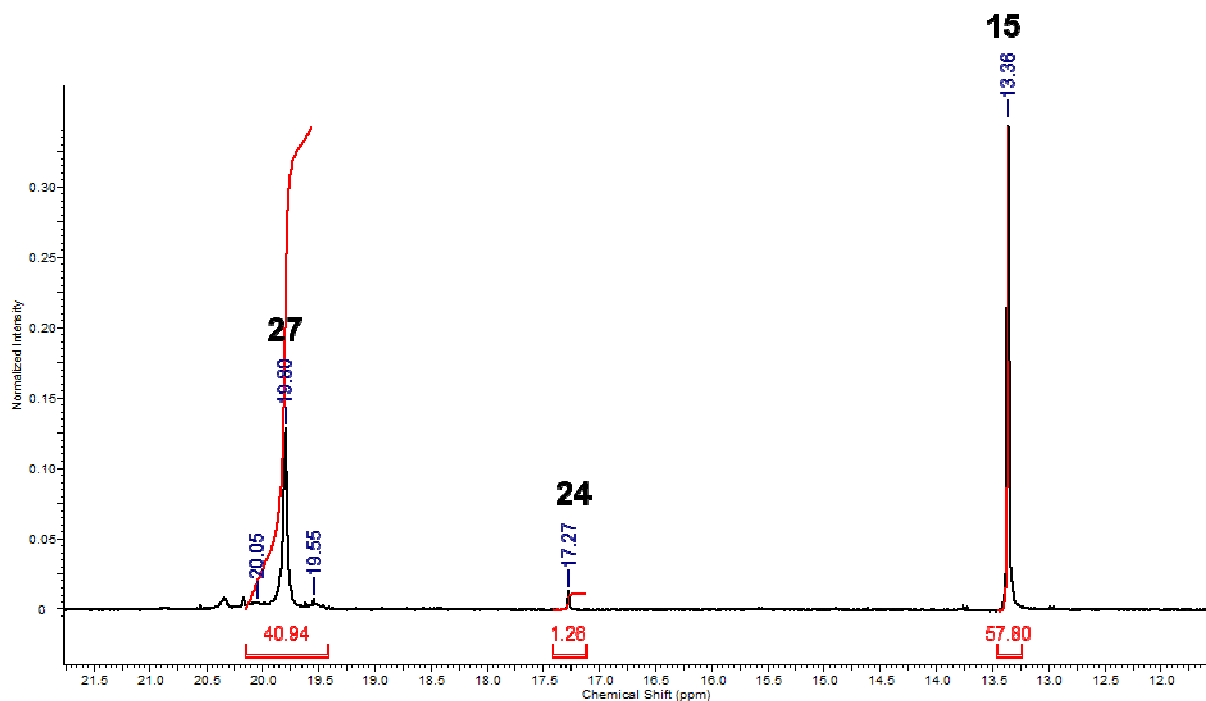


Abbildung 4: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$) der Reaktionslösung nach Variante **a**.

Die Trennung von $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**) und $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Ethylacetat, Cyclohexan) erwies sich aber aufgrund ähnlicher Polarität als problematisch.

Die Variante **b**, durchgeführt mit $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) und R^{iso}Li , führt ebenfalls zur Bildung der Verbindung $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Signale des protonierten Liganden R^{iso}H (**15**) ($\delta = 13.4$ ppm, s, Integral 17%), $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) ($\delta = 17.3$ ppm, s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 281$ Hz, 53%) und von $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**) ($\delta = 19.8$ ppm s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 136$ Hz, Integral 30%) (Abbildung 5).

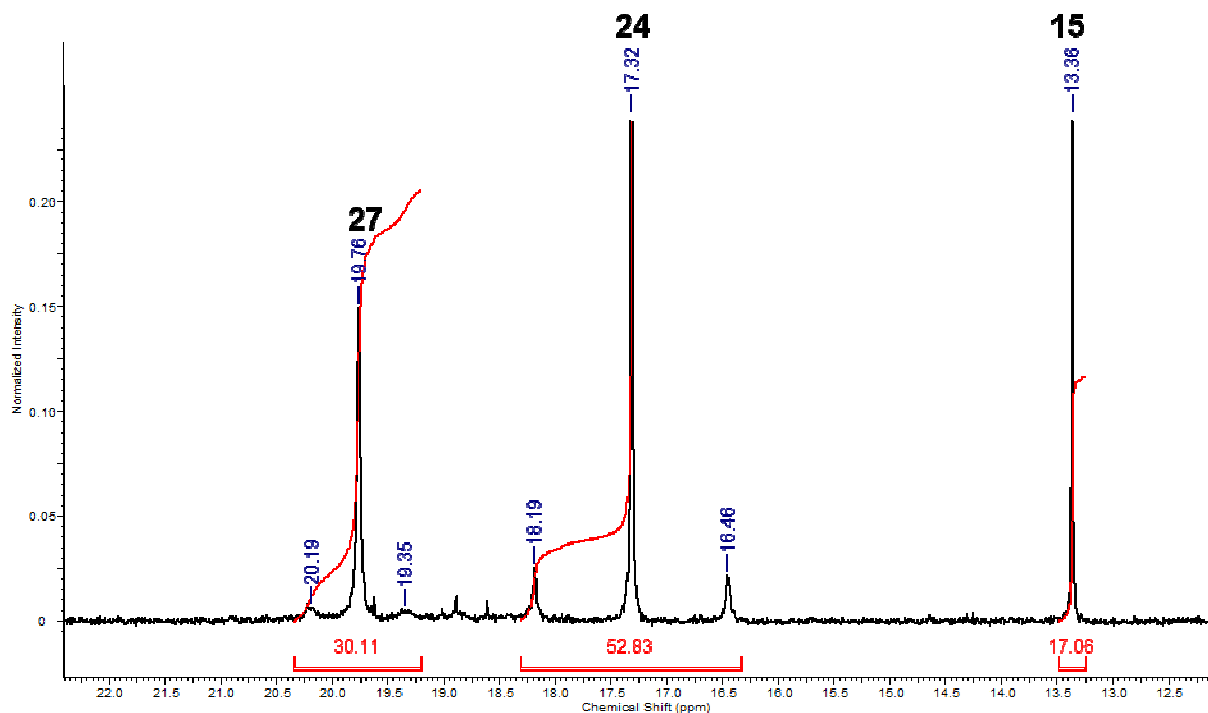
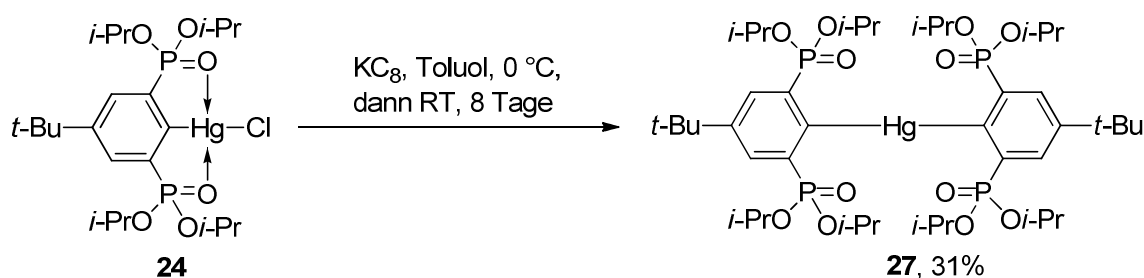


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$) der Reaktionslösung nach Variante **b**.

Die Variante **c** führt ebenfalls zur Produktbildung. Es wurde $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) mit frisch zubereitetem Kaliumgraphit in Toluol umgesetzt (Schema 10).



Schema 10: Umsetzung der Verbindung **24** mit Kaliumgraphit.

Analog zur Reaktion von $\text{R}^{iso}\text{SnCl}$ (**14**) mit dem gleichen Reduktionsmittel zu $[(\text{R}^{iso})\text{Sn}]_2$ wurden sehr kurze Reaktionszeiten erwartet.^[21] Die Vorschriften zur Synthese einer Verbindung des Typs R_2Hg_2 , ausgehend von einem Organoquecksilberiodid RHgI und Kaliumgraphit enthalten stattdessen 36 h Reaktionszeit.^[19]

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **24** mit KC_8 nach zwei Stunden Reaktionszeit zeigt das Signal von Verbindung **24** bei $\delta = 19.3$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 269$ Hz) (Abbildung 6), die durch ein Zumschexperiment identifiziert wurde.

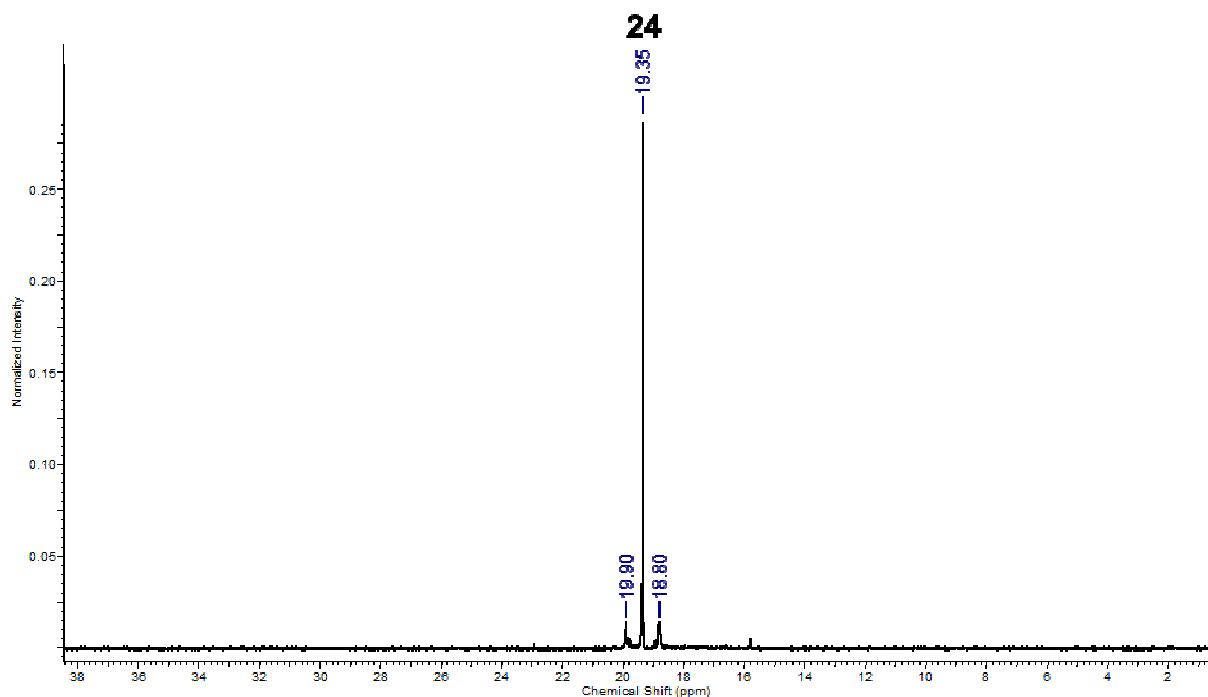


Abbildung 6: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (in Toluol/ C_6D_6) nach 2 h Reaktionszeit.

Nach einem Tag Reaktionszeit wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie langsam die Bildung eines Produkts (Integral 2%) und des protonierten Liganden (Integral 1%, **15**) beobachtet. Nach acht Tagen Reaktionszeit werden nur noch $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**) (Integral 58%) und protonierter Ligand (**15**) (42%) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet (Abbildung 7).

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

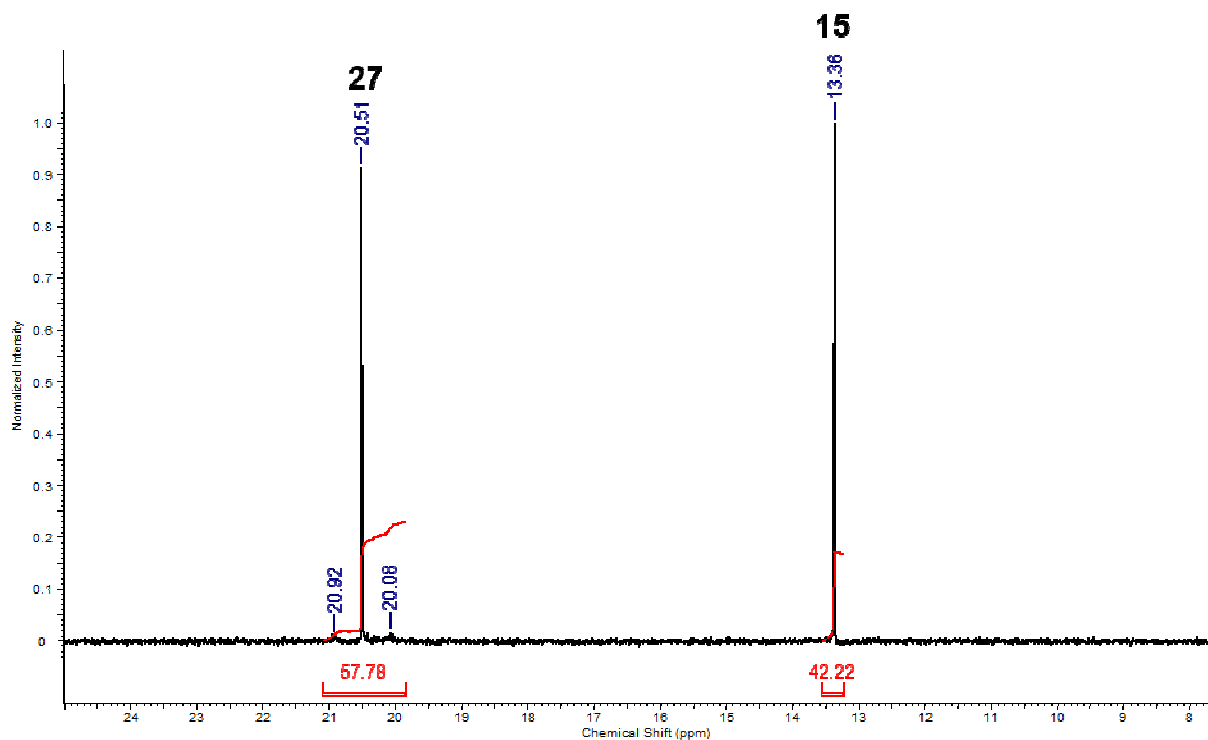


Abbildung 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Toluol/ C_6D_6) nach acht Tagen Reaktionszeit.

Es wurde $(\text{R}^{iso})_2\text{Hg}$ (**27**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Ethylacetat/Cyclohexan) in Form eines farblosen Öls erhalten, welches sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan löst.

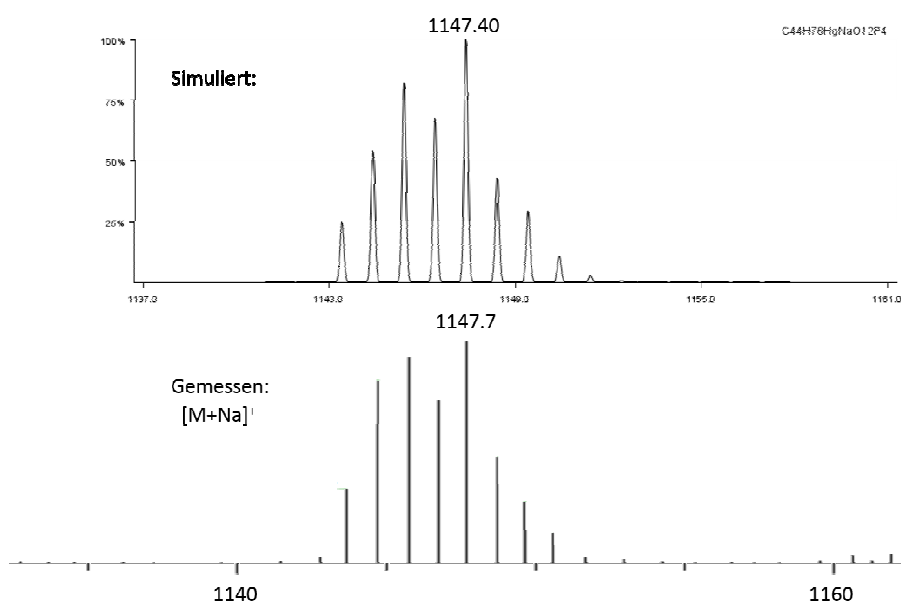


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum der Verbindung **27**.

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

Im ESI-Massenspektrum wurden die Massencluster von $[27+H]^+$, $[27+Na]^+$ und $[27+CH_3CN+Na]^+$ detektiert (Abbildung 8). Die beobachteten Massencluster stimmen mit der Simulation überein. Mittels HR-ESI-MS wurde der $[27+H]^+$ -Massencluster der Verbindung **27** eindeutig bestimmt.

5.2.4 Transmetallierungsreaktionen mit Verbindung 14

Es wurden verschiedene Experimente zur Transmetallierung von $R^{iso}HgCl$ (**24**) unternommen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht verschiedener Transmetallierungsexperimente.

| | Edukt | Reagenz | Reaktionsbedingungen | Umsatz |
|----------|---------------|--------------------|---|---|
| a | $R^{iso}HgCl$ | $PtCl_2(PPh_3)_2$ | 6 h Rückfluss in $CDCl_3$ | – |
| b | $R^{iso}HgCl$ | $PtCl_2(DMSO)_2$ | 6 h Rückfluss in $CDCl_3$ | – |
| c | $R^{iso}HgCl$ | K_2PtCl_4 | 2 h Rückfluss in Ethanol | –* |
| d | $R^{iso}HgCl$ | K_2PtCl_4 | 1 h Rückfluss in MeOH | –* |
| e | $R^{iso}HgCl$ | $K_2PtCl_4 + 3NaI$ | 3 h Rückfluss in $CDCl_3$ | 59% (26), 41% (15) |
| f | $R^{iso}HgCl$ | $K_2PtCl_4 + 3NaI$ | 3 h Rückfluss in EtOH | (24)/(26) (95%), (15) (3%) |
| g | $R^{iso}HgCl$ | H_2PtCl_6 | 3 Tage RT $CDCl_3$ (5 mL) + D_2O (0.1 mL) | – |
| h | $R^{iso}HgCl$ | H_2PtCl_6 | 4.5 h Rückfluss $CDCl_3$ (5 mL) + D_2O (0.1 mL) | 42% A, 45% B, 12% (24) |
| i | $R^{iso}HgCl$ | H_2PtCl_6 | 3 h Rückfluss in IPA | –* |
| k | $R^{iso}HgCl$ | H_2PtCl_6 | 3 h Rückfluss in $CHCl_3$ | Verschiedene Produkte |
| l | $R^{iso}HgCl$ | H_2PtCl_6 | 14 h Rückfluss in $CHCl_3$ (30 mL), H_2O (3 mL) und THF (30 mL) | – |

Der Umsatz wurde mittels $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Kennzeichnung „–“ in der Spalte Umsatz bedeutet, dass mittels NMR nur die Ausgangsverbindung **24** detektiert wurde. Die Reaktionen, bei denen es zur Bildung von elementarem Platin gekommen ist, sind mit „*“ gekennzeichnet.

Verschiedene Transmetallierungsversuche mit Platin(II)verbindungen (Einträge **a** bis **d**) waren nicht erfolgreich. Bei den in Alkoholen durchgeführten Reaktionen kam es

durch Redoxchemie zur Bildung von elementarem Platin, obwohl dieses Lösungsmittel mit identischen Platinsalzen in der Literatur verwendet wurde.^[4]

Die Umsetzung von $R^{iso}HgCl$ (**24**) mit Kaliumtetrachloridoplatin(II) und drei Äquivalenten Natriumiodid führt zur Bildung von $R^{iso}Hgl$ (**26**) und protoniertem Ligand $R^{iso}H$ (**15**) (Einträge **e** und **f**).^[4] Bei Eintrag **f** kann das Verhältnis zwischen dem Edukt $R^{iso}HgCl$ (**24**) und dem gebildeten $R^{iso}Hgl$ (**26**) nicht genau bestimmt werden, da beide Signale überlagern.

Es wurden Umsetzungen von $R^{iso}HgCl$ (**24**) mit Platin(IV)-Verbindungen durchgeführt (Einträge **g** bis **m**). Ein grundsätzliches Problem hierbei ist, dass H_2PtCl_6 sich schlecht in $CHCl_3$ löst. Daher wurde den Reaktionsmischungen Wasser (Einträge **h**, **i** und **m**) zugefügt.

Besonders vielversprechend ist die Umsetzung gemäß Eintrag **h**. Es wurde das Organoquecksilberchlorid (**24**) mit H_2PtCl_6 in $CDCl_3$ für 4.5 h zum Rückfluss erhitzt.

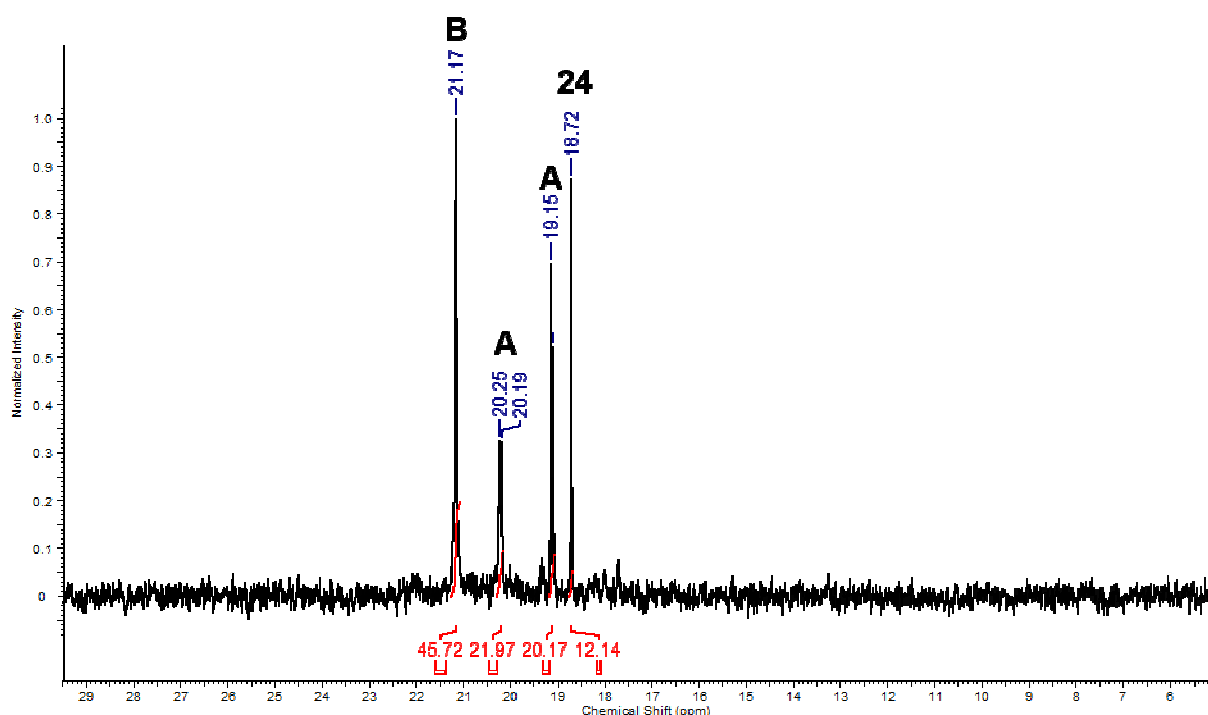


Abbildung 9: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des Ansatzes **h** in $CDCl_3$.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei $\delta = 18.7$ (s, Integral 12%; $R^{iso}HgCl$, **24**), 19.1 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 9$ Hz, Integral 20%; Produkt A),

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

20.2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz}$, Integral 22%; Produkt A), 21.2 ppm (s, Integral 46%, Produkt B) (Abbildung 9).

Die beiden Dubletts gehören aufgrund der vergleichbaren Intensitäten und der identischen Kopplungskonstanten zu einer Verbindung. Aufgrund des Kopplungsmusters wird davon ausgegangen, dass eine funktionelle Gruppe am Phosphoratom reagiert hat und so zu einem unsymmetrischen Molekül führt. Mit Vorsicht können für die Verbindungen **A** und **B** folgende Strukturen postuliert werden (Abbildung 10):

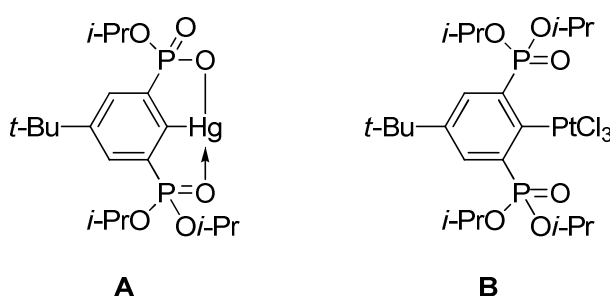


Abbildung 10: Postulierte Molekülstrukturen der Verbindungen **A** und **B**.

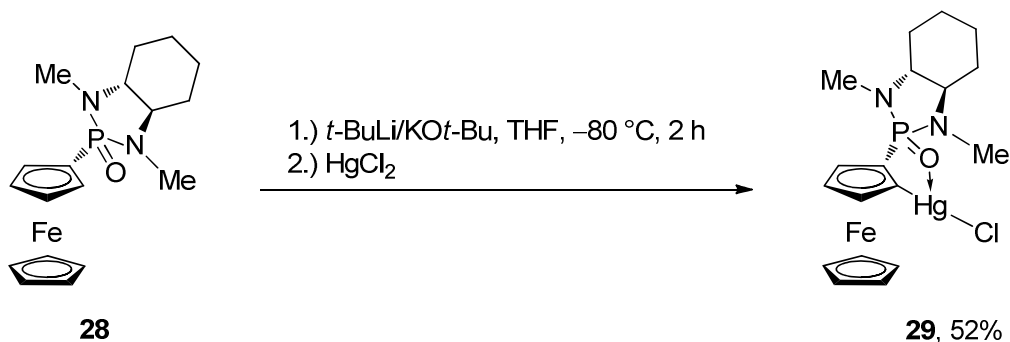
Das Signal bei $\delta = 21.2 \text{ ppm}$ liegt ungefähr in dem Bereich, den man für eine Organoplatinverbindung erwarten würde. Die Verbindung $\text{R}^{iso}\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}$ besitzt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 eine chemische Verschiebung von $\delta = 22.5 \text{ ppm}$.^[2] Wenn der Zangenligand in Verbindung **B** ebenfalls nicht koordiniert, könnte die chemische Verschiebung ähnlich sein. Keine der Verbindungen konnte durch Kristallisation isoliert werden.

Bei Reaktion **k** wurde auf den Wasserzusatz verzichtet. In der Reaktionslösung können mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) ($\delta = 22.1 \text{ ppm}$, s, Integral 22%), Produkt A (breites Signal, Integral 54%) und das neue Produkt C ($\delta = 53.4 \text{ ppm}$, s, Integral 24%) beobachtet werden.

Es wurde eine grundsätzliche Reaktivität von $\text{R}^{iso}\text{HgCl}$ (**24**) gegenüber Platin(IV)-Verbindungen festgestellt. Alkohole erwiesen sich dabei als ungeeignete Lösungsmittel, weil sie die eingesetzten Platinverbindungen reduzieren. Keines der Produkte wurde isoliert.

5.2.5 Darstellung des Ferrocen-basierten Quecksilberhalogenids (29)

In der Vergangenheit wurde im Arbeitskreis JURKSCHAT an einem Phosphonsäureamid-haltigen bidentaten Liganden gearbeitet, welche auf Ferrocen basieren.^[22] In der Fortführung dieser Arbeit wurde der Ligand **28** mit Quecksilber(II)chlorid umgesetzt (Schema 11).



Schema 11: Synthese der Verbindung **29**.

Die Verbindung **29** wurde in Form eines hellbraunen Pulvers erhalten, welches sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, THF oder Dichlormethan löst.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden Signale bei $\delta = 41.3$ (s, Integral 31%; protonierter Ligand, **28**), 42.1 (breites Signal, Integral 13%), 42.5 (breites Signal, Integral 11%), 43.3 (breites Signal, Integral 40%) und 43.7 ppm (überlagertes Signal, Integral 5%) beobachtet (Abbildung 11). Die breiten Signale deuten auf dynamische Prozesse in Lösung hin. Es ist möglich, dass ein Signal die intermediäre Organolithiumverbindung zeigt.

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

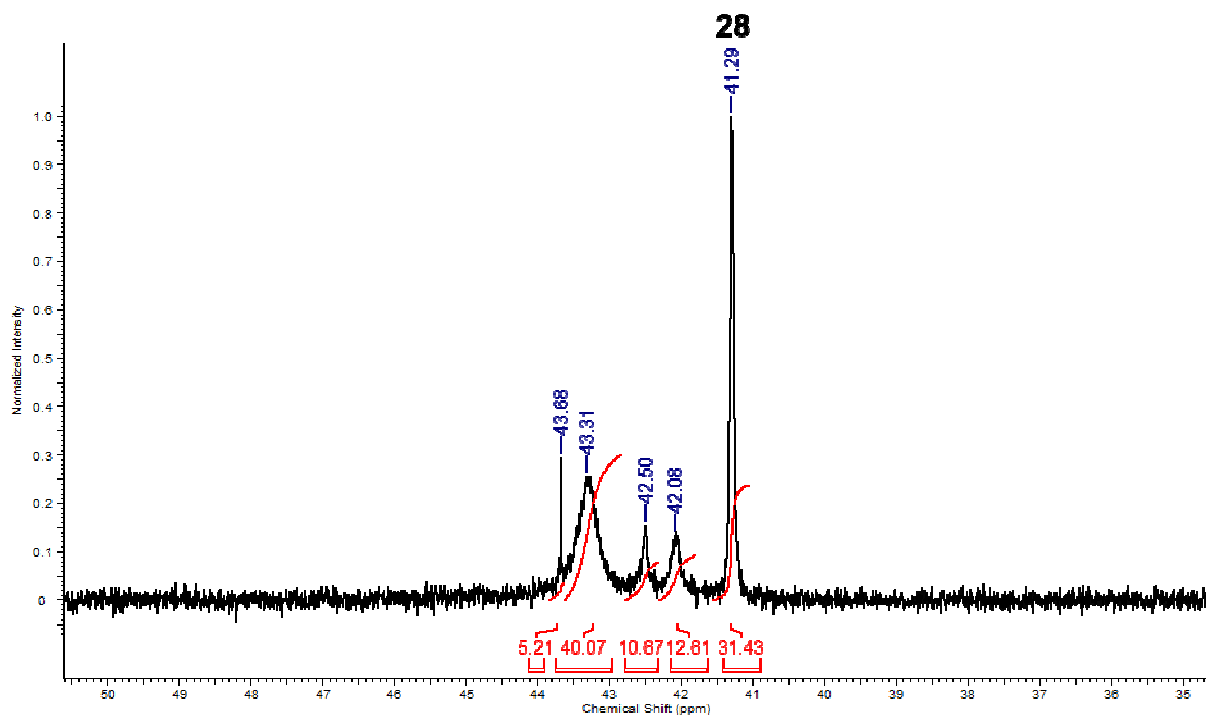


Abbildung 11: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (C₆D₆/THF) zur Darstellung der Verbindung **29**.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CDCl₃ besitzt die Verbindung **29** ein Signal bei $\delta = 43.9$ ppm (s) (Abbildung 12).

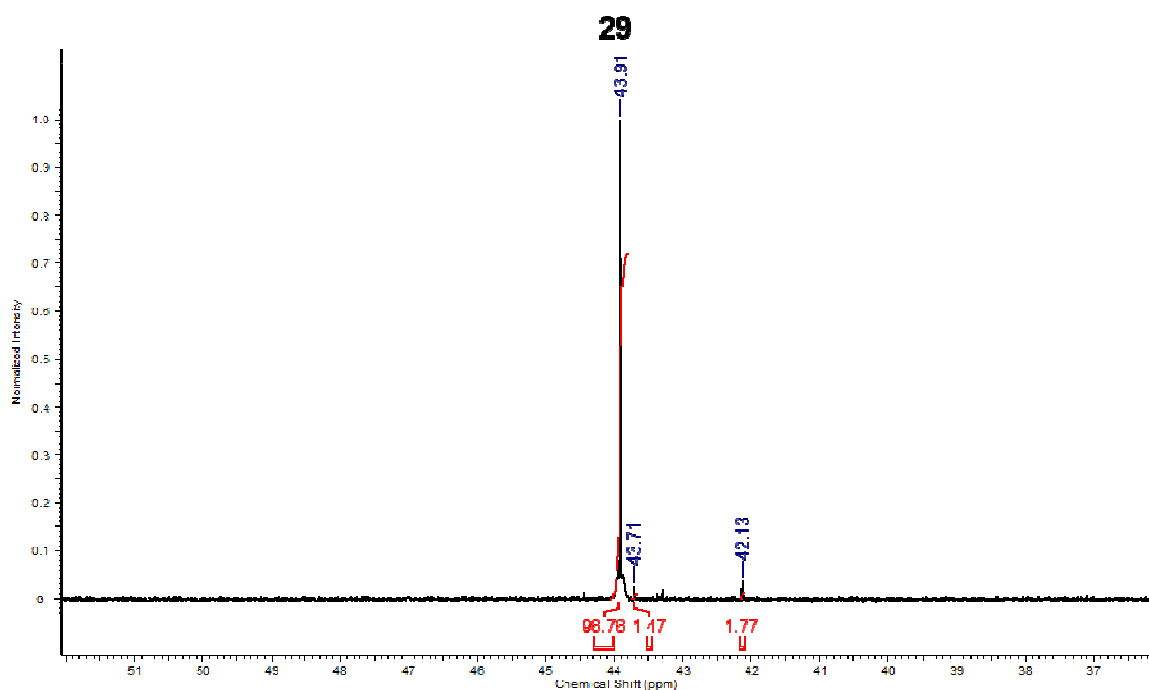


Abbildung 12: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **29** in CDCl₃.

Die Signalbasis des Hauptsignals ist verbreitert, so dass mögliche ^{199}Hg -Satelliten verdeckt werden. Auf Höhe der Basislinie beträgt die Signalbreite des Hauptsignals 34 Hz.

In der Literatur gibt es nur ein weiteres Beispiel für ein Ferrocen-basiertes Organoquecksilberhalogenid, welches zusätzlich einen Phosphonsäureesterdonor besitzt. Dieser ist dort über eine Methylenbrücke an das Ferrocen gebunden.^[23] Von dieser Verbindung sind keine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bekannt.

Im ESI-Massenspektrum werden unter anderem die Massecluster für $[\mathbf{29}+\text{H}]^+$ und $[\mathbf{29}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}]^+$ beobachtet (Abbildung 13).

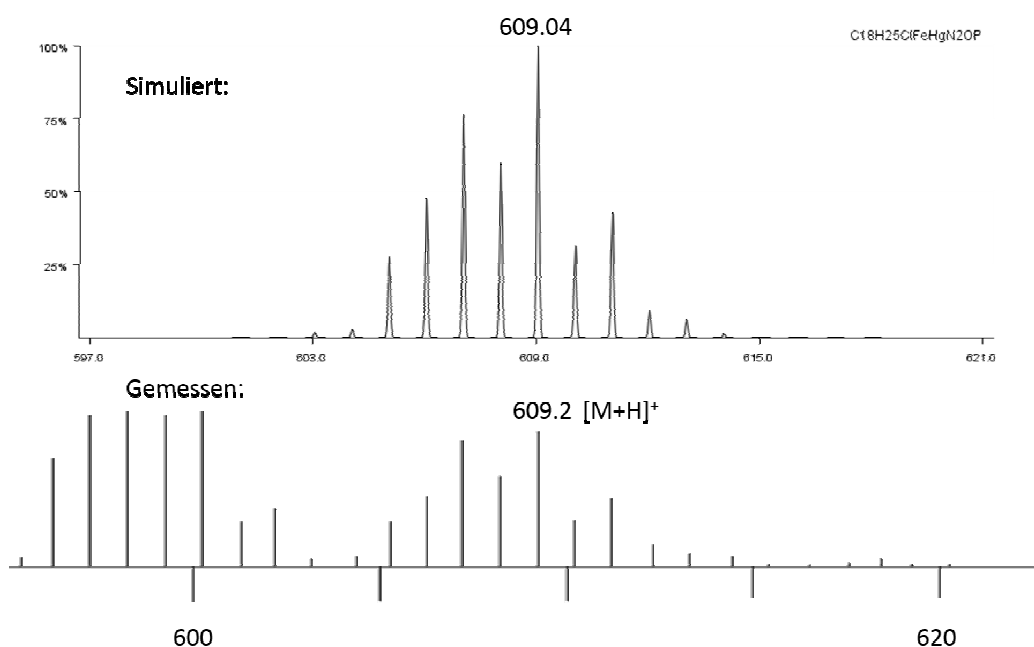


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Verbindung **19**.

Der $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Massencluster wird ebenfalls mittels HR-ESI-MS bestätigt.

5.3 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Organoquecksilberderivate dargestellt (Abbildung 14).

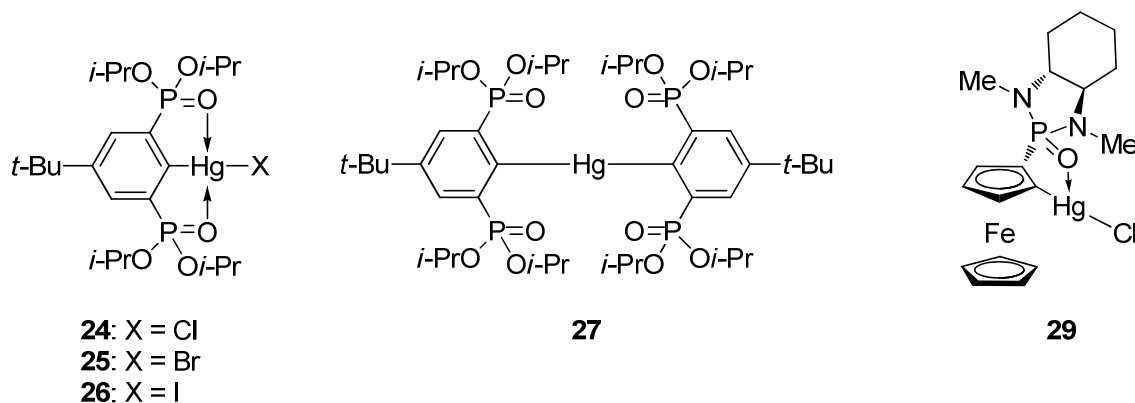


Abbildung 14: In Kapitel 5 Organoquecksilberverbindungen.

Ausgehend vom bekannten Zangenligand $R^{iso}H$ (**15**) wurde das Organoplatinhalogenid **24** hergestellt. Darauf basierend wurde durch Umsetzung mit entsprechenden Salzen das korrespondierende Organoquecksilberbromid (**25**) bzw. -iodid (**26**) hergestellt. Die Verbindungen **25** und **26** sind mögliche Vorstufen für kationische Verbindungen, welche durch die Umsetzung mit entsprechenden Silbersalzen erhalten werden können.

Über verschiedene Methoden wurde die Verbindung **27** hergestellt, welche zusammen mit Verbindung **29** einen interessanten Baustein für Transmetallierungsreaktionen darstellt.

Die Experimente zur Transmetallierung, ausgehend von $R^{iso}HgCl$ (**24**) mit Platin(II)-verbindungen, waren nicht erfolgreich. Die Platin(IV)-verbindung H_2PtCl_6 zeigte sich bezüglich $R^{iso}HgCl$ (**24**) reaktiver, wobei die Bildung von zwei neuen Produkten beobachtet wurde, die aber nicht isoliert werden konnten.

5.4 Experimenteller Teil

Die Molekülstruktur der Verbindung **24** im Festkörper enthält eine Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe mit einem Besetzungsverhältnis von 1:1.

Organoquecksilberverbindungen sind, abhängig von ihrer Löslichkeit, sehr bis extrem giftig und sollten entsprechend der Arbeitsvorschriften gehandhabt werden. Die hier dargestellten, gut löslichen Organoquecksilberverbindungen werden als sehr toxisch eingeschätzt.

5.4.1 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**)

Es wurde 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**15**) (10.000 g, 21.62 mmol) im Membranpumpenvakuum aufgeschmolzen und in THF gelöst. Bei -40 °C wurde Lithiumdiisopropylamid (13.0 mL, 2 M, 26.01 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde innerhalb von 7 h auf -20 °C erwärmt. Bei -60 °C wurde Quecksilber(I)chlorid (12.249 g, 25.95 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan: 1:1) aufgereinigt. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (6.732 g, 9.65 mmol, 45% d. Th.) in Form eines leicht beigen Feststoffs erhalten. Eine zweite, leicht verunreinigte Fraktion beinhaltete 2.402 g (3.44 mmol, 16% d. Th.) von Verbindung **24**. Durch Kristallisation aus Diethylether konnten farblose Kristalle erhalten werden, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.35 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.42 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 4.73 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, CH(CH₃)₂), 8.05 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6}H). **¹³C{¹H} NMR** (100.64 MHz, CDCl₃): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 24.1 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 31.0 (s, C(CH₃)₃), 34.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, C(CH₃)₃), 71.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 133.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5}H), 136.7 (dd, ¹*J*(¹³C-³¹P) = 192 Hz, ³*J*(¹³C-³¹P) = 16 Hz; C_{2/6}H), 151.5 (t, *J*(¹³C-³¹P) = 13 Hz; C₄), 156.0 (t, *J*(¹³C-³¹P) = 16 Hz; C₁). **³¹P{¹H} NMR**: (162.02 MHz, CDCl₃): δ 18.6 (s, *J*(³¹P-¹⁹⁹Hg)

= 283 Hz). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 102.3 (100), 478.3 (60), 699.3 (10, [M+H]⁺), 762.3 (50, [M+CH₃CN+Na]⁺), 1359.8 (20, [2M-Cl]⁺). **HR-ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 699.17037 ([M+H]⁺, berechnet: 699.16894). **Schmelzpunkt:** 106–107 °C. **IR** (cm⁻¹): 1209 (P=O), 1233 (P=O).

5.4.2 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgBr (25)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (0.118 g, 0.17 mmol) in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Natriumbromid (0.588 g, 5.72 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 19 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgBr (**25**) (0.115 g, 0.15 mmol, 91% d. Th.) in Form eines farblosen Öls erhalten.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (d, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.40 (d, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 4.71 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, CH(CH₃)₂), 8.04 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6}H). **¹³C{¹H} NMR** (100.64 MHz, CDCl₃): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 24.1 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 31.0 (s, C(CH₃)₃), 34.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, C(CH₃)₃), 71.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 132.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5}H), 136.7 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 193 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 18 Hz; C_{2/6}H), 151.3 (t, J(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C₄), 159.9 (t, J(¹³C–³¹P) = 16 Hz; C₁). **³¹P{¹H} NMR:** (162.02 MHz, CDCl₃): δ 19.3 (s, J(³¹P–¹⁹⁹Hg) = 265 Hz). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 765.3 (20%, [M+Na]⁺), 806.3 (100, [M+CH₃CN+Na]⁺), 1507 (100, [2M+Na]⁺). **HR-ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 743.11843 ([M+H]⁺, berechnet: 743.11843). **IR** (cm⁻¹): 1210 (P=O), 1232 (P=O).

5.4.3 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgI (26)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**25**) (0.100 g, 0.14 mmol) in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Natriumiodid (0.419 g, 2.80 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgI (**26**) (0.104 g, 0.13 mmol, 92% d. Th.) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (d, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.41 (d, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 4.72 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, CH(CH₃)₂), 8.07 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6}H). **¹³C{¹H} NMR** (100.64 MHz, CDCl₃): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 24.2 (komplexes Aufspaltungsmuster; CH(CH₃)₂), 31.0 (s, C(CH₃)₃), 34.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, C(CH₃)₃), 71.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 132.9 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5}H), 136.6 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 194 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 18 Hz; C_{2/6}H), 151.1 (t, J(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C₄), 166.01 (t, J(¹³C–³¹P) = 16 Hz; C₁). **³¹P{¹H} NMR**: (162.02 MHz, CDCl₃): δ 20.6 (s, J(³¹P–¹⁹⁹Hg) = 238 Hz). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 791.3 (5, [M+H]⁺), 854.3 (100, [M+CH₃CN+Na]⁺). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 791.10707 ([M+H]⁺, berechnet: 791.10456). **Schmelzpunkt**: 86-88. **IR** (cm⁻¹): 1216 (P=O), 1231 (P=O).

5.4.4 Umsetzung des Zangenliganden 15 mit LDA und einem Unterschuss Hg₂Cl₂

Es wurde 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (1.000 g, 2.16 mmol) in THF (20 mL) gelöst und auf –70 °C gekühlt. Die Lösung wurde mit LDA (1.3 mL, 2 M, 2.60 mmol) versetzt und innerhalb von 6 h auf –25 °C erwärmt. Bei einer Temperatur von –50 °C wurde Quecksilber(I)chlorid (0.315 g, 0.67 mmol) hinzugefügt und die Lösung 17 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, EtOAc/Cyclohexan 2:1). Es wurde {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂]₂Hg (**27**) (0.423 mg, 91% mit 9% R^{iso}HgCl, **24**) in Form eines farblosen Öls erhalten.

³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, CDCl₃): δ 18.8 (s, 9%; R^{iso}HgCl, **24**), 22.5 (s, J(³¹P–¹⁹⁹Hg) = 135 Hz, 91%; (R^{iso})₂Hg, **33**).

5.4.5 Umsetzung des Zangenliganden 41 mit LDA und R^{iso}HgCl (**24**)

Es wurde 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**15**) (0.250 g, 0.54 mmol) in THF (5 mL) gelöst und auf –80 °C gekühlt. Es wurde LDA (0.40 mL, 2 M, 0.81 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung innerhalb von 6 h auf –20 °C erwärmt. Bei –60 °C wurde R^{iso}HgCl (**24**) (0.603 g, 0.864 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde

innerhalb von 17 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende grüne Öl wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) aufgereinigt. Es wurde {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂]₂Hg (**27**) (0.963 g aus zwei Fraktionen, 33 % Anteil von (R^{iso})₂Hg, **33**) in Form eines farblosen Wachs erhalten.

³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, CDCl₃): δ 18.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 279$ Hz, 66%; R^{iso}HgCl, **24**), 22.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 135$ Hz, 34%; (R^{iso})₂Hg, **27**).

5.4.6 Darstellung von (R^{iso})₂Hg (**27**) mittels Kaliumgraphit

Ein tariertes Kolben wurde mit einer Büroklammer als Rührfisch versehen und mit Kalium (0.090 g, 2.30 mmol) und Grafit (0.308 g, 25.64 mmol) befüllt. Der Inhalt des Kolbens wurde aufgeschmolzen und mit Toluol (15 mL) versetzt. Bei 0 °C wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (0.100 g, 0.13 mmol) hinzugefügt. Die Suspension wurde für 8 Tage bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) aufgereinigt. Es wurde {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂]₂Hg (**27**) (0.045 g, 0.04 mmol, 31% d. Th.) in Form eines farblosen Öls erhalten.

¹H NMR (600.29 MHz, CDCl₃): δ 1.11 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.31 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.33 (s, 9H; C(CH₃)₃), 4.70 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H, CH(CH₃)₂), 7.98 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6}H). **¹³C{¹H} NMR** (150.94 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (s; CH(CH₃)₂), 24.3 (s; CH(CH₃)₂), 31.1 (s, C(CH₃)₃), 34.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, C(CH₃)₃), 70.0 (s, CH(CH₃)₂), 132.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5}H), 138.1 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 189$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21$ Hz; C_{2/6}H), 148.4 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz; C₄), 172.6 (tt, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 24$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz; C₁). **³¹P{¹H} NMR:** (243.00 MHz, CDCl₃): δ 22.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 134$ Hz). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 1125.6 (20, [M+H]⁺), 1147.7 (100, [M+Na]⁺), 1188.7 (10, [M+CH₃CN+Na]⁺). **HR-ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 1125.42517 ([M+H]⁺, berechnet: 1125.42228).

5.4.7 Umsetzung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) mit Kaliumtetrachloridoplatinat und Natriumiodid

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (0.100 g, 0.14 mmol) mit Kaliumtetrachloridoplatinat(II) (0.061 g, 0.15 mmol) und Natriumiodid (0.064 g, 0.427 mmol) in Ethanol suspendiert und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Die grün-schwarze trübe Suspension wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Nach der Filtration wurden ein gelbes Filtrat und ein schwarzer pulvriger Niederschlag (0.002 g) erhalten.

³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, C₆D₆): δ 15.4 (s, 6%; R^{iso}H (**41**)), 19.8 (zwei überlagernde Singulets, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 235$ Hz, 94%; R^{iso}HgI (**15**)).

5.4.8 Umsetzung von 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) mit H₂PtCl₆

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (0.100 g, 0.14 mmol) mit H₂PtCl₆·6H₂O (0.060 g, 0.11 mmol) in CDCl₃ suspendiert und mit D₂O (0.1 mL) versetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie kein Umsatz beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde für 3.5 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde erneut mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, C₆D₆): δ 18.7 (s, 12%; R^{iso}HgCl, **14**), 19.1 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, 21%; Produkt B), 20.2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, 22%; Produkt B), 21.2 (s, 46%; Produkt A).

5.4.9 Umsetzung von 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) mit H₂PtCl₆ ohne D₂O-Zusatz

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) (0.300 g, 0.43 mmol) mit H₂PtCl₆·6H₂O (0.238 g, 0.45 mmol) versetzt und für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Es wurde eine Suspension mit oranger Lösung und braun-schwarzem Niederschlag erhalten. Die Reaktionslösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, C₆D₆): δ 18.7 (s, 22%; R^{iso}HgCl, **14**), 22.1 (breites Signal, 54%), 53.4 (s, 24%).

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das erhaltene rot-braune Öl erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: (162.02 MHz, CDCl_3): δ 18.7 (breites Signal, 1%), 17.8 – 20.1 (überlagerte Signale, 49%), 22.3 – 23.2 (überlagerte Signale, 3%), 28.3 (breites Signal, 10%), 40.4 – 44.5 (breites Signal, 19%), 47.8 – 48.5 (breites Signal, 14%), 51.1 (breites Signal, 2%), 52.3 (s, 2%).

5.4.10 Darstellung der Ferrocen-basierten Organoquecksilberverbindung (29)

Es wurde 2-(*R,R*)P(O)(DCMDA)-Ferrocen (**28**) (1.000 g, 2.69 mmol) mit Kalium-*tert*-Butanolat (0.060 g, 0.54 mmol) in THF (10 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Bei -80 °C wurde *t*-BuLi (1.7 mL, 1.9 M, 3.22 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 2 h auf -60 °C aufgetaut. Bei -80 °C wurde Quecksilber(II)chlorid (0.948 g, 3.49 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 17 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , CHCl_3/THF : 3:1) aufgereinigt. Es wurde 2-(*R,R*)P(O)(DCMDA)FcHgCl (**29**) (0.861 g, 1.42 mmol, 52% d. Th.) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

^1H NMR (600.29 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; $\text{C}_{10/11}\text{H}$), 1.27 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; $\text{C}_{12/13}\text{H}$), 1.40 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; $\text{C}_{10/11}\text{H}$), 1.85 – 1.93 (überlagerte Signale, 4H; $\text{C}_{10/11}\text{H}$ und $\text{C}_{12/13}\text{H}$), 2.12 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz, 4H; NCH_3), 2.33 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; $\text{C}_{8/9}\text{H}$), 2.82 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz, 4H; NCH_3), 2.88 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; $\text{C}_{8/9}\text{H}$), 4.37 (überlagernde Signale, 6H; C_4H und $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.41 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_5H), 4.64 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_3H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.64 MHz, CDCl_3): δ 24.2 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz; $\text{C}_{12/13}\text{H}_2$), 28.0 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz), 29.2 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10$ Hz), 29.4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz; CNMe), 30.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz; CNMe), 64.0 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz; $\text{C}_{8/9}$), 64.8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz; $\text{C}_{8/9}$), 70.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15$ Hz; C_4H), 74.3 (d, (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz; C_5H), 74.4, (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 174$ Hz; C_2P), 76.9 (überlagertes Signal; C_2H), 89.3 $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz; C_1Hg). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:** (162.02 MHz, CDCl_3): δ 43.9 (s). **ESI-MS:**

5. Untersuchungen der Reaktivität von Zangenligand-stabilisierten Quecksilberderivaten

(Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 373.2 (100, [Ligand+H]⁺), 609.2 (10, [M+H]⁺), 651.2 (80, [M+CH₃CN+H]⁺, simuliert 650.07, übereinstimmendes Isotopenmuster).

HR-ESI-MS: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 609.04437 ([M+H]⁺, berechnet: 609.04432). **Schmelzpunkt:** 90-93 °C.

5.5 Literatur

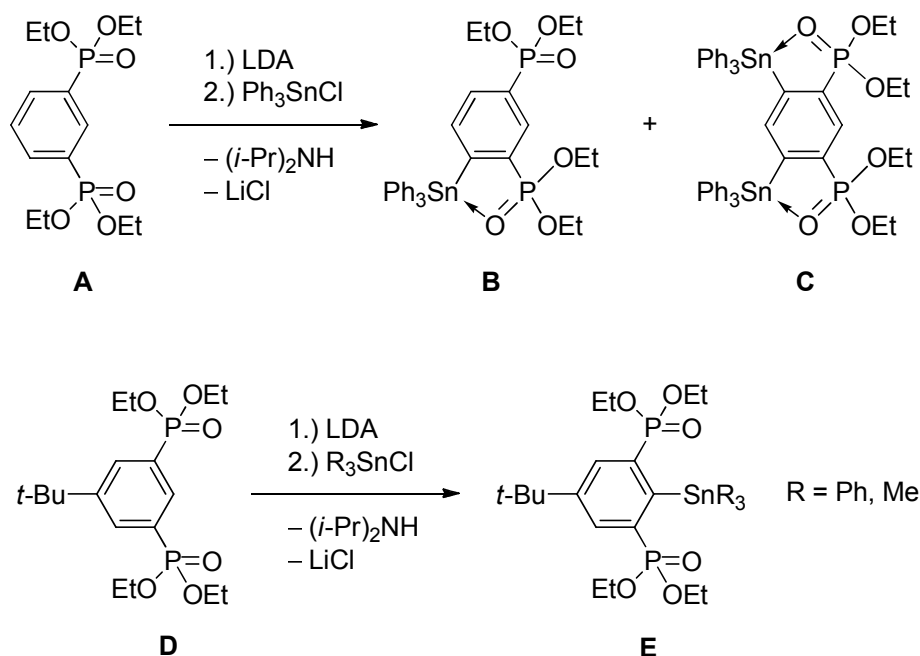
- [1] S. Krabbe, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2012**.
- [2] M. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [3] M. Henn, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2003**.
- [4] J. Vicente, M.-T. Chicote, J. Martin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2215–2220.
- [5] P. R. Markies, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J.J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 7–21.
- [6] P. R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1991**, 1531–1546.
- [7] P. R. Markies, R. M. Altink, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 289–312.
- [8] A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 155–174.
- [9] A. Beleaga, V. R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8830–8838.
- [10] S. Das, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799-800, 184–194.
- [11] A. Herbst, C. Bronner, P. Dechambenoit, O. S. Wenger, *Organometallics* **2013**, 32, 1807–1814.
- [12] B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2005**, 24, 53–61.
- [13] B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, M. Manassero, S. Gladiali, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1879–1888.
- [14] G. Gabriele, *Diplomarbeit*, Università degli Studi di Palermo, Palermo, **1999**.
- [15] M. Mehring, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **1998**.
- [16] Norman L. Allinger, Xuefeng Zhou, John Bergsma, *J. Mol. Structure (Theochem)* **1994**, 69–83.
- [17] A. G. Massey, N. A. A. Al-Jabar, R. E. Humphries, G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 25–39.
- [18] H. P. Abicht, K. Jurkschat, *Z. Chem.* **1988**, 28, 222–223.

- [19] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847–10857.
- [20] F. C. Whitmore, N. Thurman, Frances H. Hamilton, *Org. Synth.* **1923**, *3*, 65–66.
- [21] M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmann, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859.
- [22] a) C. Dietz, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**; b) C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [23] V. I. Boev, A. I. Moskalenko, *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, 291–297.

6. Untersuchungen zur Metallerbarkeit eines neuen Zangenliganden

6.1 Einleitung

Die Forschung an Phosphonsäure-basierten Zangenliganden hat eine lange Tradition im Arbeitskreis JURKSCHAT. Die ersten Studien zur Synthese und Metallerbarkeit wurden von MEHRING durchgeführt (Schema 1).^[1,2]



Schema 1: Metallerung des Zangenliganden **A**.

Dabei konnte er zeigen, dass die Reaktivität bezüglich der Metallerung sehr unterschiedlich ist. Während der Ligand ohne *tert*-Butylgruppe (**A**) an den Kohlenstoffatomen C4 und C6 metalliert wird, reagiert der Zangenligand mit der *tert*-Butylgruppe (**D**) selektiv an dem Kohlenstoffatom C2. MEHRING führte die Metallerung der Moleküle **A** und **D** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch. Die Reaktionszeit variierte abhängig vom Derivat zwischen zwei und sechs Stunden und führte zu ähnlichen Umsätzen.^[2]

Darauf aufbauend wurde sich im Arbeitskreis JURKSCHAT für die Verbindung mit der *tert*-Butylgruppe entschieden und andererseits wurden die Ethoxygruppen durch *iso*-Propoxygruppen ersetzt. Durch die erhöhte Sperrigkeit der Reste werden eine gesteigerte kinetische Stabilisierung sowie bessere Kristallisationseigenschaften beobachtet. Die Metallierungsprozedur hat sich dahingehend geändert, dass höhere Temperaturen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) und längere Reaktionszeiten (6 Stunden) erforderlich sind. Die Umsätze wurden dadurch gesteigert.^[3]

Mit dem aktuellen Wissen über die Reaktivität sollten im Rahmen dieser Arbeit die Eigenschaften des Zangenliganden ohne *tert*-Butylgruppe getestet werden.

Tatsächlich ist die von MEHRING beobachtete Reaktivität sehr ungewöhnlich. Es gibt einige weitere Komplexe, die einen ähnlichen Aufbau besitzen (Abbildung 1).^[4,5] Hierbei verwendete TROFIMENKO 1971 bereits einen potentiellen Zangenliganden, ohne aber einen tridentaten Zangenligandkomplex zu erhalten.^[4,6]

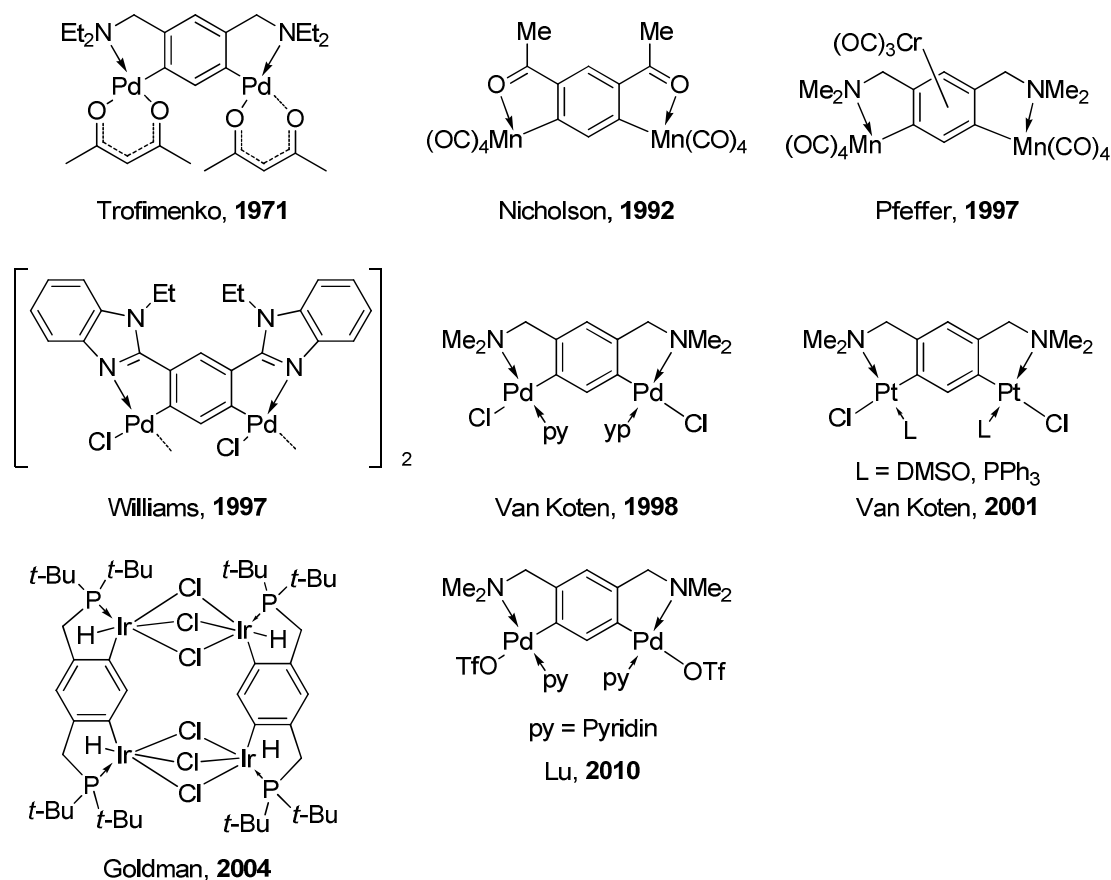


Abbildung 1: Auswahl der Zangenligand-Komplexe mit doppelter Metallierung.^[4]

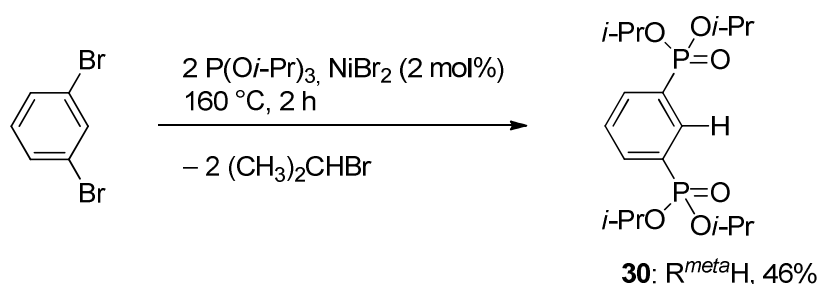
Alle diese Derivate wurden allerdings durch C-H-Aktivierung im Sinne einer Cyclometallierung erhalten. Dementsprechend beschränkt sich die Auswahl der Metalle. So sind in den in Abbildung 1 gezeigten Beispielen die Metalle Mangan, Palladium und Platin vorhanden.

Das Ligandensystem aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT wird stattdessen über eine Lithiierung funktionalisiert und bietet damit einen weitaus größeren Rahmen für die Auswahl der Metalle.^[2] Im Folgenden liegt der Fokus auf leicht zugänglichen Silicium- und Zinnderivaten zur Erkundung der grundlegenden Reaktivität einer neuen Verbindung.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Synthese des neuen Zangenliganden **30**

Zur Synthese der Verbindung **30** wurde die TAVS-Reaktion verwendet.^[7] Diese Reaktion wurde auch zur Synthese der oben genannten Phosphonsäureesterbasierten Zangenliganden genutzt.^[2,3] Es wurde 1,3-Dibrombenzol mit Nickelbromid versetzt und bei 160 °C mit Triisopropylphosphit versetzt (Schema 2).



Schema 2: Darstellung der Verbindung **30**.

Verbindung **30** (R^{meta}H) wurde nach Umkristallisation in Form von farblosen Kristallen erhalten, welche sich gut in polaren sowie in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton oder Hexan, lösen. Geringe Verunreinigungen lassen die Kristalle teilweise schon bei Raumtemperatur schmelzen.

Es wurde im Arbeitskreis JURKSCHAT herausgefunden, dass der hohe Stoffmengenanteil des Katalysators für die Reaktion nicht notwendig ist. Anstelle der

teilweise verwendeten 20 Molprozent reichen auch 3% Nickelbromid.^[8] Durch die Verminderung der Katalysatormenge wird die entsprechende Verunreinigung im Produkt verringert.^[8,9]

Die NMR-Spektren der Verbindung **30** ($R^{meta}H$) sind vergleichbar mit denen des Zangenliganden $R^{iso}H$ (**15**).^[3] Die chemische Verschiebung im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für Verbindung **30** beträgt $\delta = 16.0$ ppm, während sie für $R^{iso}H$ (**15**) mit $\delta = 17.3$ ppm sehr ähnlich ist. Daraus ergibt sich ein Vorteil für die erste Identifizierung von Derivaten der Verbindung **30** aufgrund der Vergleichbarkeit beider Systeme. Im ESI-Massenspektrum der Verbindung **6** werden die Massencluster für $[30+H]^+$, $[30+H_2O+H]^+$ und $[30+CH_3CN+H]^+$ beobachtet. Im HR-ESI-Massenspektrum wird ebenfalls der $[30+H]^+$ -Massencluster beobachtet. Der Ligand ist analog zu $R^{iso}H$ (**15**) leicht hygroskopisch. Vor der Metallierung wird daher der Ligand im Vakuum aufgeschmolzen, um Spuren von Wasser zu entfernen.

6.2.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Zangenliganden **30**

6.2.2.1 Nummerierungsschema der Verbindung **30** und deren Folgederivate

Durch die Derivatisierung kann sich das Nummerierungsschema der Kohlenstoffatome des Zangenliganden aufgrund unterschiedlicher Priorisierung der Substituenten zueinander ändern (Abbildung 2).

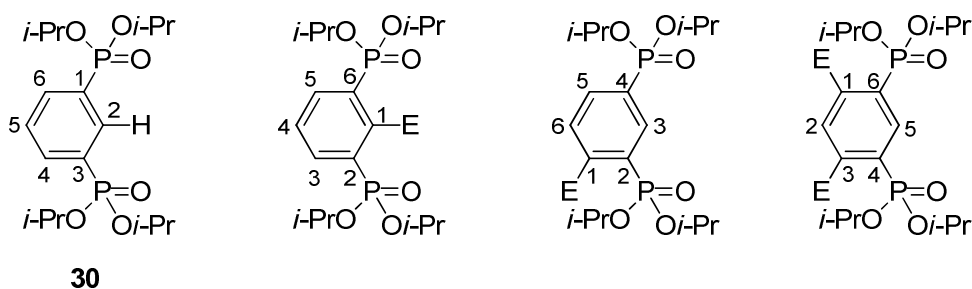
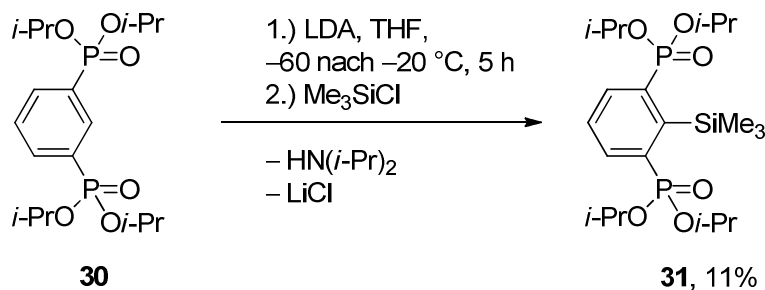


Abbildung 2: Verschiedene Nummerierungsschemata der Kohlenstoffatome des Liganden, abhängig vom Substitutionsmuster.

Das geänderte Nummerierungsschema gilt in der in Abbildung 2 Form, falls „E“ eine höhere Ordnungszahl als Phosphor besitzt.

6.2.2.2 Darstellung des Siliciumderivats **31** und dessen Reaktivität

Das Reaktionsgemisch bestehend aus Verbindung **30** in THF mit LDA wurde für fünf Stunden bei -60 bis -20 °C gerührt (Schema 3).



Schema 3: Darstellung der Verbindung **31**.

Nach Zugabe des Elektrophils Trimethylchlorsilan wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei $\delta = 16.2$ und 18.2 ppm (Abbildung 3).

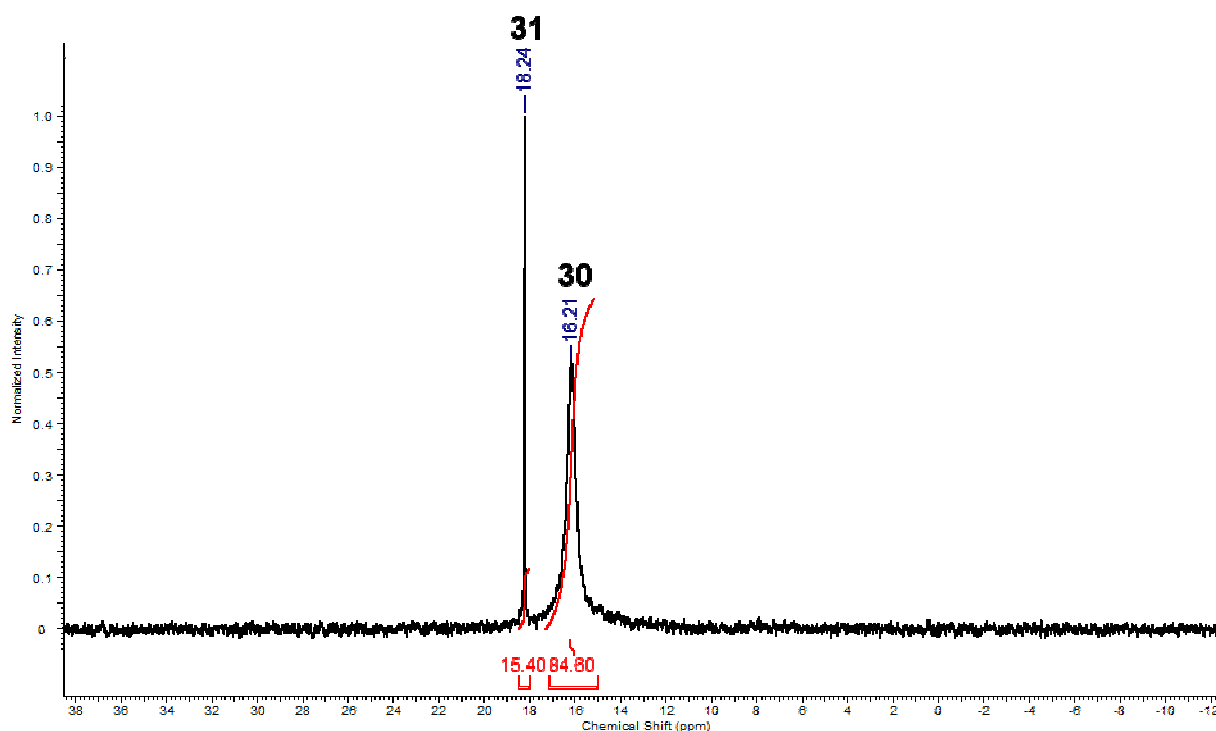


Abbildung 3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/ C_6D_6) zur Darstellung der Verbindung **31**.

Das breite Signal bei $\delta = 16.2$ ppm wird dem protonierten Liganden zugeordnet. Die Breite des Signals lässt vermuten, dass in Lösung noch ein Gleichgewicht vorliegt, an dem das Edukt **30** durch Komplexierung beteiligt ist.

Es wird nur ein neues Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Dementsprechend hat sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur eine Spezies gebildet.

Nach der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Ethylacetat) wurde Verbindung **31** in Form eines farblosen Öls erhalten, welches sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan, löst.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **31** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma*. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 4 gezeigt.

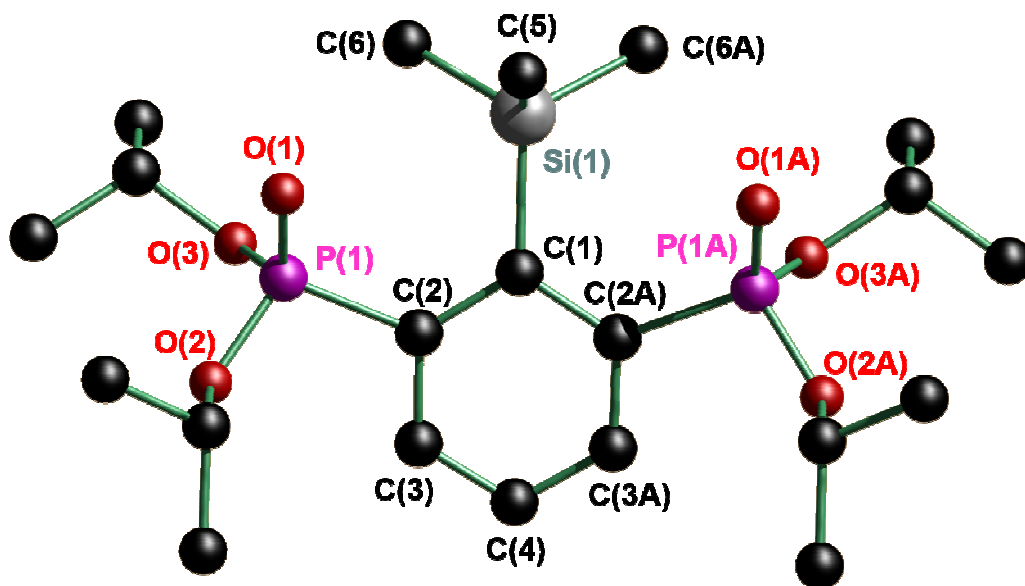


Abbildung 4: Molekülstruktur der Verbindung **31** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Die mit einem A markierten Atome sind symmetrieeerzeugt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Strukturen ist die Nummerierung angepasst, so dass das Si(1)- an das C(1)-Atom gebunden ist.

Das Siliciumatom in Verbindung **31** ist verzerrt tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben. Die Kohlenstoffatome C(1), C(5), C(6) und das symmetrieeerzeugte C(6A)-Atom sind die Bindungspartner. Die Sauerstoffatome O(1) und O(1A) der P=O-Funktion befinden sich in einem Abstand von 3.248(4) Å zum Siliciumatom. Die

Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Elemente beträgt 3.62 Å.^[10] Dementsprechend kann von einer schwachen Sauerstoff-Silicium-Wechselwirkung ausgegangen werden. Daraus würde sich eine [4+2]-Koordination ergeben. Das vergleichbare Derivat mit *tert*-Butylgruppe, 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃, zeigt einen Si–O-Abstand von 3.2849(13) Å.^[11] In 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiPh₃ sind die Si–O-Abstände mit 3.091(2) bzw. 3.113(2) Å deutlich kürzer.^[12] Als Begründung dafür wird eine höhere Lewis-Acidität der SiPh₃-Gruppe vermutet.^[11] Der C(1)–C(2)–P(1)–O(1)-Torsionswinkel beträgt –26.8(7)°. Folglich zeigen beide P=O-Gruppen aus der aromatischen Ebene hinaus und vermeiden so eine stärkere Si–O-Wechselwirkung. Das Siliciumatom ist leicht aus der aromatischen Ebene ausgelenkt (Abbildung 5).

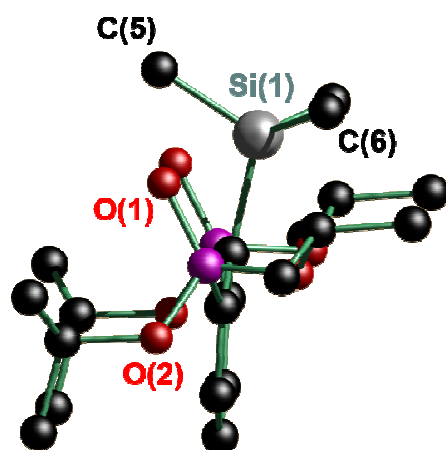


Abbildung 5: Seitliche Ansicht auf Verbindung **31**. Die Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet.

Die Atome O(1) und das durch Symmetrie erzeugte C(6A) stehen in *pseudo-trans*-Position zueinander. Der O(1)–Si(1)–C(6)-Winkel beträgt 167.59°.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für Verbindung **10**.

| 10 | | | |
|------------|-----------|------------------|-----------|
| Si(1)–C(1) | 1.939(9) | C(1)–Si(1)–O(1) | 73.67(14) |
| Si(1)–C(5) | 1.868(10) | C(1)–Si(1)–C(5) | 110.7(4) |
| Si(1)–C(6) | 1.877(7) | C(1)–Si(1)–C(6) | 111.7(3) |
| Si(1)–O(1) | 3.248(4) | C(6)–Si(1)–C(6A) | 99.7(5) |
| P(1)–O(1) | 1.470(4) | | |

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 17.1$ ppm beobachtet. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Satelliten sind hierbei nicht aufgelöst. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit der des protonierten Liganden (**30**). Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = -0.5$ ppm (t, $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz) beobachtet. Diese Beobachtungen sind analog zur Verbindung 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ C $_6$ H $_2$ SiMe $_3$.^[11] Im ESI-Massenspektrum wird der Massecluster für [**30**+Na] $^+$ beobachtet. Im IR-Spektrum wird die P=O-Bande bei 1247 cm $^{-1}$ detektiert. Für den unsubstituierten Liganden **30** liegt diese bei 1244 cm $^{-1}$. Daher wird davon ausgegangen, dass die Sauerstoff-Silicium-Wechselwirkung in diesem Molekül nicht sehr ausgeprägt ist. Diese Beobachtung wurde auch von WAGNER bei 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ C $_6$ H $_2$ SiMe $_3$ gemacht.^[11]

Die Verbindung **31** sollte erneut metalliert werden, um einen Zugang zu heterobimetallischen Verbindungen zu erhalten. Um gegebenenfalls Transmetallierungen erkennen zu können, wurde ein Zinn-haltiges Elektrophil verwendet.

Es wurde Verbindung **31** auf -80 °C gekühlt und mit LDA versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 h auf -30 °C erwärmt. Bei -80 °C wird Trimethylzinnchlorid hinzugefügt (Schema 4).

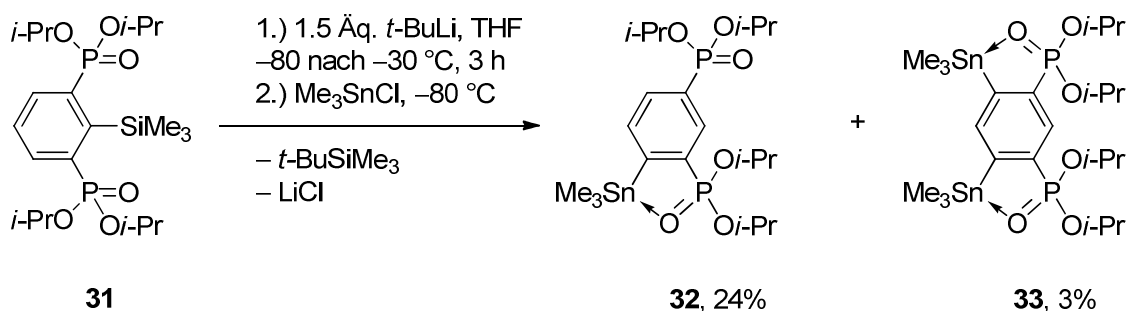


Schema 4: Umsetzung von Verbindung **31** mit LDA und Trimethylzinnchlorid.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde kein Umsatz beobachtet.

Vergleichbar zur obigen Reaktion wurde die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium durchgeführt (Schema 5).

6. Untersuchungen zur Metallierbarkeit eines neuen Zangenliganden



Schema 5: Umsetzung von Verbindung **31** mit *t*-BuLi und Trimethylzinnchlorid.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei δ = 13.4 (überlagertes Dublett, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, Integral 17%; Verbindung **32**), 14.4 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz, Integral 3%), 15.3 (s, Integral 2%), 15.6 (überlagertes Dublett, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 26$ Hz, Integral 28%, unbekannte Spezies) und 16.6 ppm (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 28$ Hz, Integral 17%; Verbindung **32**).

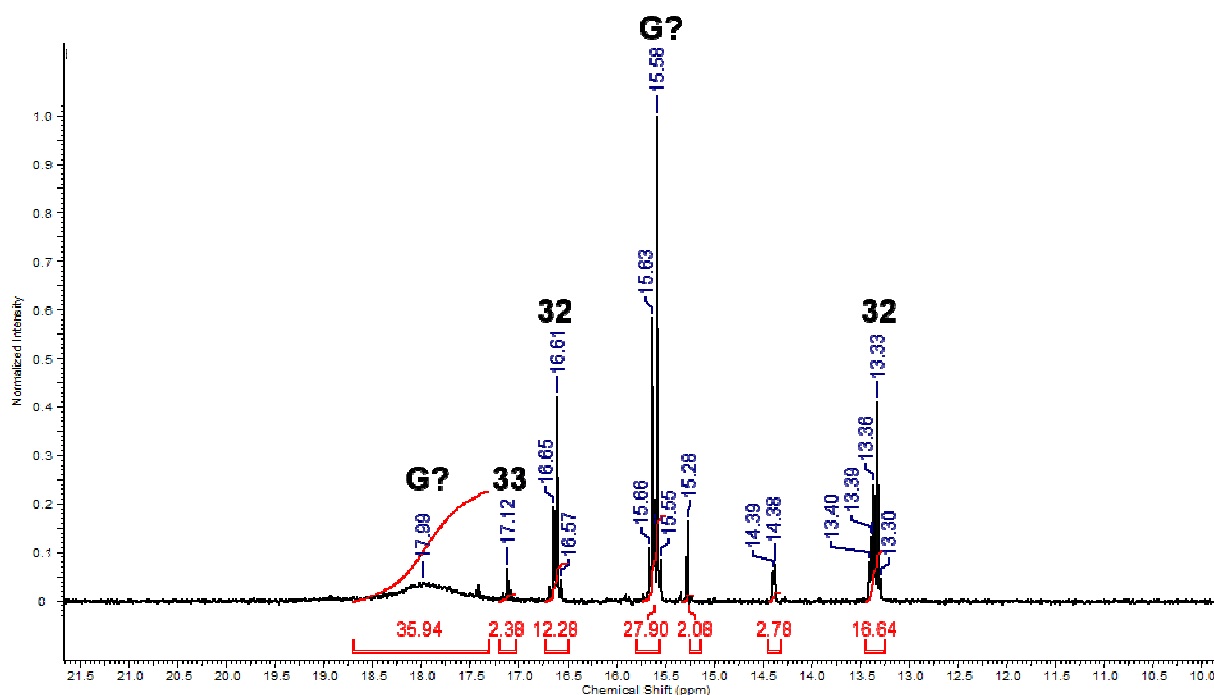
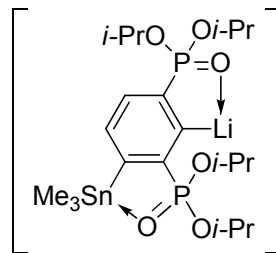


Abbildung 6: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/C₆D₆) aus der Umsetzung von Verbindung **31** mit *t*-BuLi und Trimethylzinnchlorid.

Desweiteren werden Signale bei δ = 17.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 19$ Hz, Integral 3%; Verbindung **33**) und 18.0 ppm (breites Signal, Integral 36%) beobachtet (Abbildung 6).

Es werden die Signale der Verbindungen **32** und **33** beobachtet. Zusätzlich ist bei $\delta = 15.6$ ppm ein großes Dublett vorhanden, welches symmetrische $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten besitzt. Bei dem breiten Signal könnte es sich um eine lithiierte Spezies handeln. Das unbekannte Dublett sowie das breite Signal besitzen ungefähr die gleiche Intensität. Daher gehören diese möglicherweise zur Verbindung **G** (Abbildung 7). Diese wurde aber nicht weiter identifiziert.



G

Abbildung 7: Postulierte Struktur der Verbindung **G**.

Durch die beiden unterschiedlichen Phosphoratome kommt es zu einer ^{31}P - ^{31}P -Kopplung, wobei das breite $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 18.0$ ppm dem Lithium-koordinierenden Phosphorsäureester zugeordnet wird.

Nach einem Tag ist das Dublett bei $\delta = 15.6$ ppm fast verschwunden und die Signale sind leicht verschoben. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Wesentlichen die gleichen Signale der Verbindungen **32** und **33** (Abbildung 8).

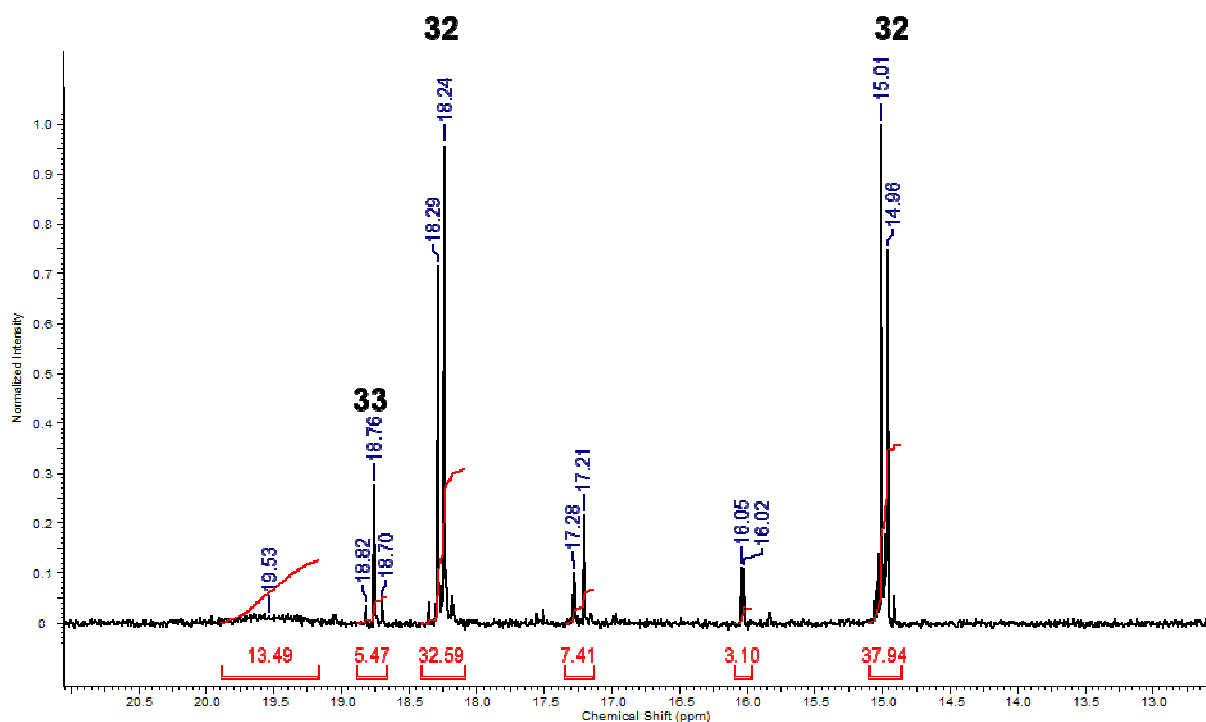


Abbildung 8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/ C_6D_6) bei einer erneuten Messung einen Tag später.

Das Dublett mit $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 12$ Hz sowie das breite Signal haben deutlich an Intensität verloren. Dies würde gut zur postulierten Struktur von Verbindung **G** passen, da die Organolithiumverbindung bei Raumtemperatur in THF vermutlich nicht stabil ist. Dementsprechend würde **G** vermutlich durch Protonierung zu Verbindung **32** reagieren. Dafür ist allerdings der Anteil von Verbindung **33** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu groß, so dass von weiteren unbekanntem Reaktionen im NMR-Röhrchen ausgegangen wird.

Die Verbindungen **32** und **33** wurden nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Ethylacetat/Cyclohexan) in Form von farblosen Ölen erhalten, welche sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan lösen.

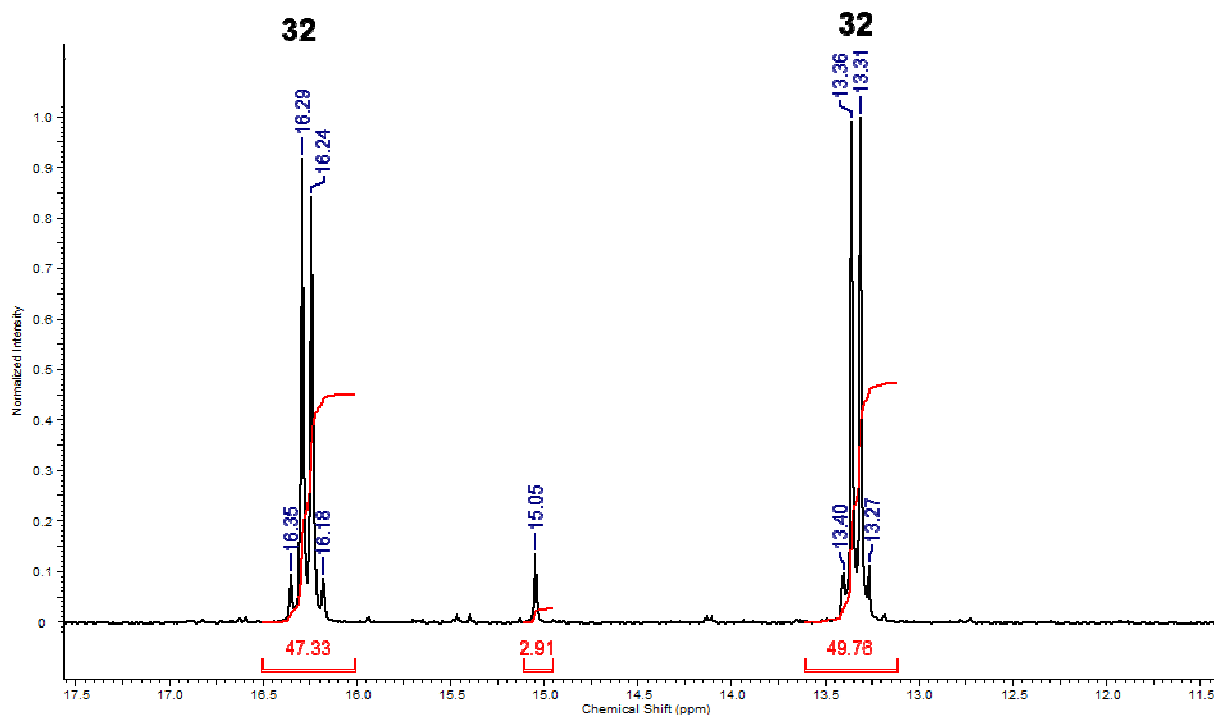


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7** in C_6D_6 .

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 der Verbindung **32** zeigt Dubletts bei $\delta = 13.3$ (d, $4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz; $\text{C}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-Pr})_2$) und 16.3 (d, $4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $^5J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 20$ Hz; $\text{C}_4\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{-Pr})_2$) (Abbildung 9).

Da beide Dubletts $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten besitzen, ist davon auszugehen, dass das Phosphoratom an C(4) über fünf Bindungen mit dem Zinnatom koppelt. Die gleiche Beobachtung wurde von HENN und MEHRING in vergleichbaren Systemen gemacht.^[2,13] Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten sind aufgrund einer Überlagerung mit den Hauptsignalen nicht aufgelöst. Der Wert der $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen wird daher mathematisch bestimmt und nicht direkt aus dem Spektrum abgelesen.

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der Verbindung **32** zeigt ein Dublett von Dublett mit $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz und $^5J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 20$ Hz. Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten sind mit dem Ethoxy-substituierten Derivat, welches Phenylgruppen am Zinn besitzt, vergleichbar. Dort betragen die $(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten 16 bzw. 27 Hz und die $(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beträgt 4 Hz.^[2]

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **33** zeigt ein Signal bei $\delta = 19.1$ ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 21$ Hz) (Abbildung 10).

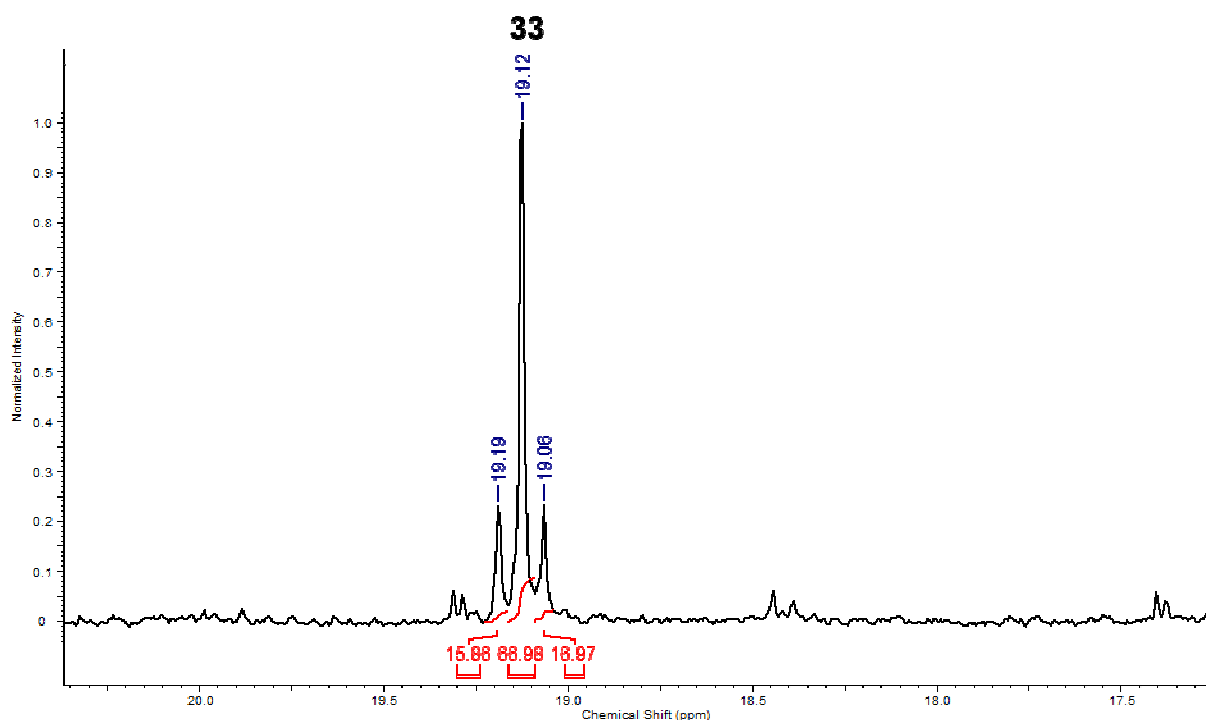


Abbildung 10: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **33** in C_6D_6 .

Der Molekülaufbau ist symmetrisch, da die Signale der Phosphoratome ein Singulett bilden. Es sind zwei Zinnatome vorhanden, weil die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten das doppelte Integral besitzen. Beide Zinnatome sind in Bezug auf die Phosphoratome chemisch unterschiedlich. Daher sollte eine $^{2/3}J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ - wie auch eine $^5J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung analog zu Verbindung **32** zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall ist, wird von sehr ähnlichen Werten der Kopplungskonstanten ausgegangen, so dass die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten einander überlagern.

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum wird neben einer Verunreinigung bei $\delta = -33$ ppm (s, Integral 20%) das Triplett-artige Hauptsignal bei $\delta = -32$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 21$ Hz) beobachtet (Abbildung 11).

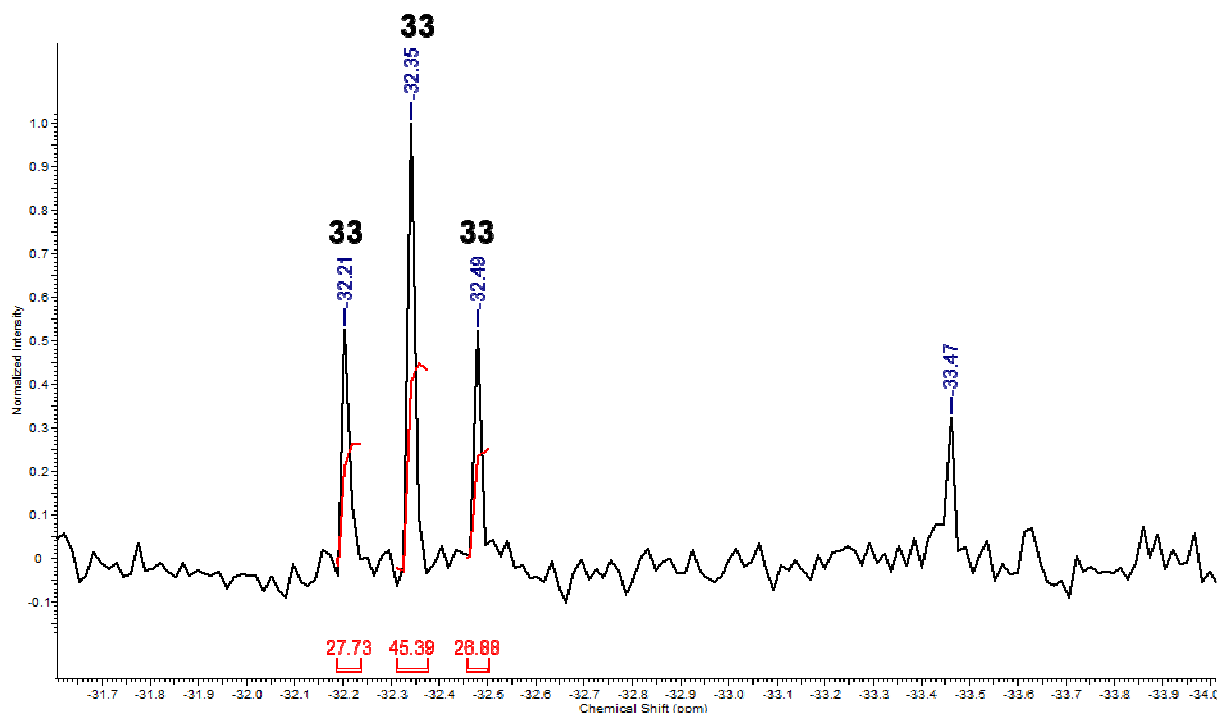


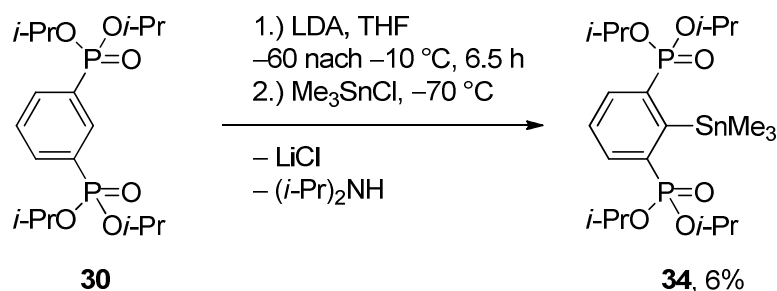
Abbildung 11: Ausschnitt aus dem $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **33** C_6D_6 .

Die Intensität der einzelnen Signale beträgt ungefähr 1:2:1, so wie es für ein Triplett oder überlagernde Signale eines Dubletts von Dubletts erwartet werden würde. Mehring beschreibt das Signal im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der analogen Verbindung 4,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -1,3-(SnPh $_3$) $_2$ C $_6$ H als komplexes Aufspaltungsmuster.^[2] Aufgrund des Molekülaufbaus würde ein Dublett von Dublett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum erwartet, da beide Phosphoratome im Bezug auf ein Zinnatom unterschiedlich sind (s. o.). Daher wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Signal um ein Dublett von Dublett handelt, bei dem die Kopplungskonstanten sehr ähnlich sind.

6.2.2.3 Darstellung weiterer Organozinnerivate der Verbindung **30**

Es wurde Verbindung **30** in THF gelöst und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit LDA versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 6.5 Stunden auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Trimethylzinnchlorid hinzugefügt (Schema 6).

6. Untersuchungen zur Metallierbarkeit eines neuen Zangenliganden



Schema 6: Darstellung der Verbindung **34**.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird die Bildung eines Hauptprodukts beobachtet (Abbildung 12). Neben dem Liganden bei $\delta = 15.9$ ppm (s, Integral 52%) wird das Signal für Verbindung **34** bei $\delta = 18.5$ ppm detektiert (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz).

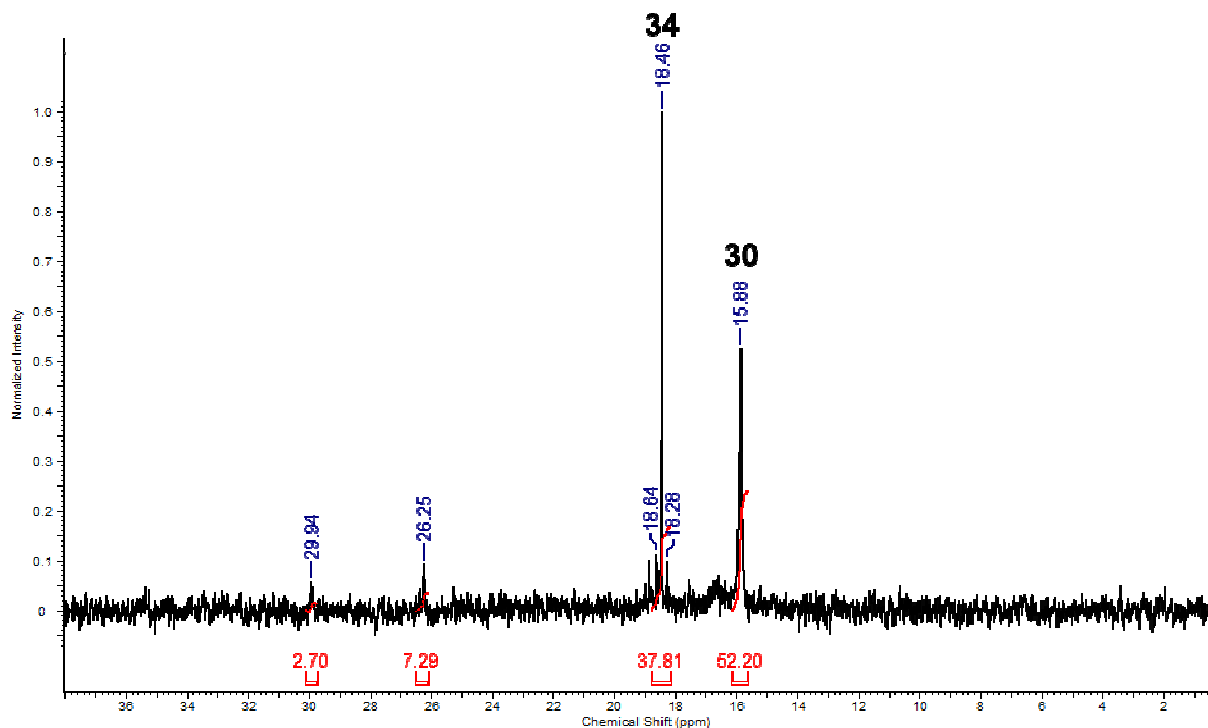


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (THF/C₆D₆) der Reaktionslösung zur Darstellung der Verbindung **34**.

Nach weiterer Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan) wurde Verbindung **34** in Form eines farblosen Öls erhalten, welches sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan löst.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung

34 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 13 gezeigt.

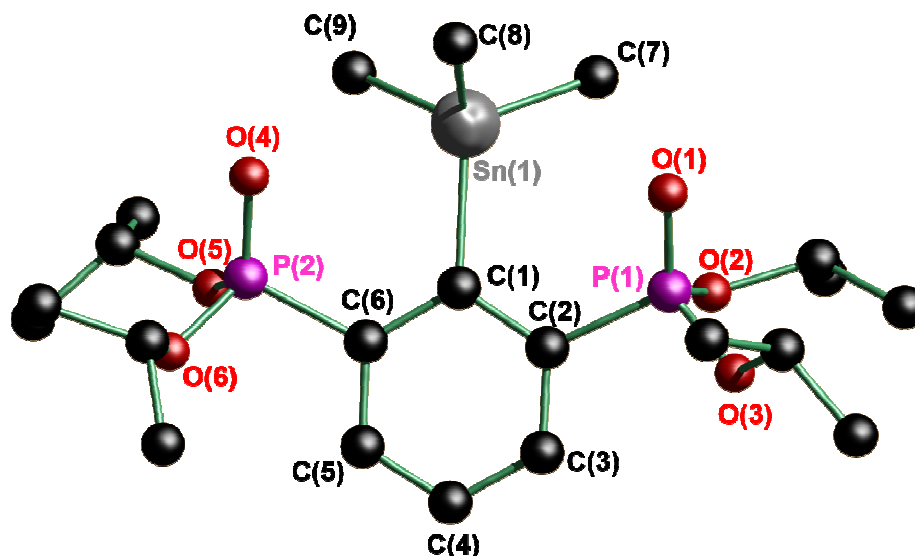


Abbildung 13: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **34**. Die Wasserstoffatome sowie eine Fehlordnung der *iso*-Propoxygruppen sind nicht abgebildet.

Das Zinnatom in Verbindung **34** ist verzerrt tetraedrisch von den Kohlenstoffatomen C(1), C(7), C(8) und C(9) umgeben. Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(4)- Abstände sind mit 3.1666(16) und 3.1012(17) Å deutlich größer als der Kovalenzradius (2.05 Å), aber kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.69 Å).^[10,14] Daher wird, analog zum Siliciumderivat **31**, von einer [4+2]-Koordinat ion ausgegangen.

Die Kohlenstoff-Zinn-Kohlenstoff-Winkel sind überwiegend nahe am Tetraederwinkel von 109.47°. Eine Ausnahme bildet der Winkel C(7)–Sn(1)–C(9), der mit 96.79(10)° deutlich kleiner als der erwartete Winkel ist. Die Sauerstoffatome O(1) und O(4) stehen zu den Kohlenstoffatomen C(9) bzw. C(7) in *pseudo-trans*-Position zueinander. Der O(1)–Sn(1)–C(9)-Winkel beträgt 165.40(8)° und der O(4)–Sn(1)–C(7)-Winkel 165.59(8)°. Eine vergleichbare Anordnung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurde von HENN in {4-*t*-Bu-2-[P(O)(OEt)₂]-6-[P(O)(Ph)(OEt)]C₆H₂}SnMe₃ beobachtet.^[13] Die von ihm beschriebene Auslenkung des Kohlenstoffatoms C(1) aus der aromatischen Ebene wird in der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **34** nicht beobachtet. Die beiden P=O-Funktionen

sowie das Zinnatom sind analog zum Siliciumderivat **31** aus der aromatischen Ebene ausgelenkt (Abbildung 14).

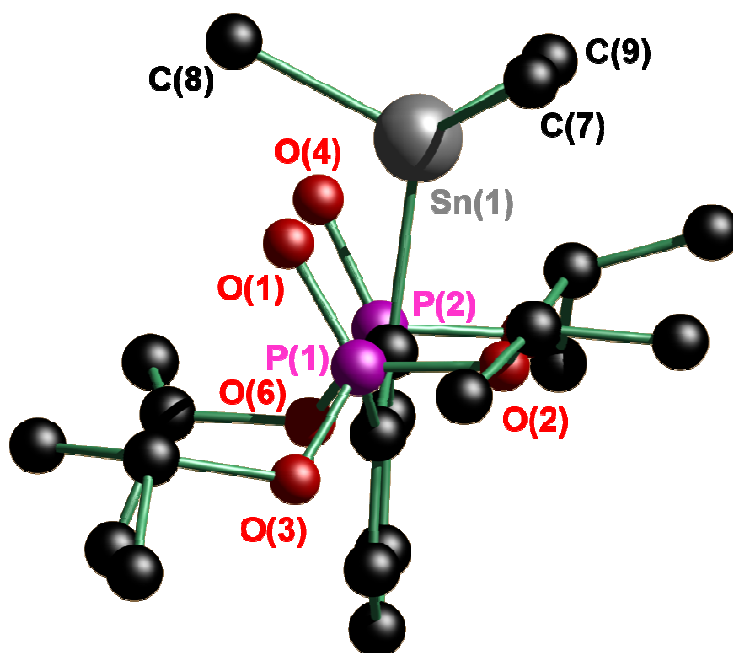


Abbildung 14: Vereinfachte Darstellung der Verbindung **34**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen der *iso*-Propoxygruppen sind nicht dargestellt.

Der C(1)–C(2)–P(1)–O(1)-Winkel besitzt einen Wert von $-31.9(2)^\circ$ und der von C(1)–C(6)–P(2)–O(4)-Winkel beträgt $26.2(2)^\circ$.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$) für Verbindung **34**.

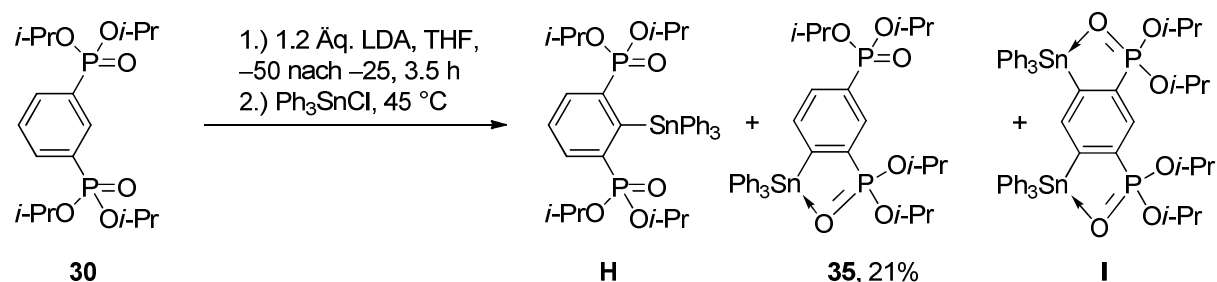
| 34 | | | |
|-----------------|------------|---------------------|------------|
| Sn(1)–C(1) | 2.207(2) | O(1)–Sn(1)–O(4) | 124.68(4) |
| Sn(1)–C(7) | 2.160(3) | O(1)–Sn(1)–C(9) | 165.40(8) |
| Sn(1)–C(8) | 2.131(3) | O(4)–Sn(1)–C(7) | 165.59(8) |
| Sn(1)–C(9) | 2.139(2) | C(1)–Sn(1)–C(7) | 113.55(11) |
| Sn(1)–O(1) | 3.1666(16) | C(1)–Sn(1)–C(8) | 109.93(10) |
| Sn(1)–O(4) | 3.1012(17) | C(1)–Sn(1)–C(9) | 113.10(9) |
| P(1)–O(1) | 1.4594(18) | C(7)–Sn(1)–C(8) | 111.53(14) |
| P(2)–O(4) | 1.4628(18) | C(7)–Sn(1)–C(9) | 96.79(10) |
| C(1)–Sn(1)–O(1) | 70.81(6) | C(8)–Sn(1)–C(9) | 111.42(11) |
| C(1)–Sn(1)–O(4) | 71.87(7) | C(1)–C(2)–P(1)–O(1) | $-31.9(2)$ |
| | | C(1)–C(6)–P(2)–O(4) | $26.2(2)$ |

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 besitzt die Verbindung **34** eine chemische Verschiebung von $\delta = 17.4$ ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR wird

ein Triplett bei $\delta = -38$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 30$ Hz) beobachtet. In $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnMe}_3$ beträgt die entsprechende chemische Verschiebung $\delta = -39$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 31$ Hz).^[1] Im ESI-Massenspektrum beobachtet man für Verbindung **34** den Massencuster für $[\mathbf{34}-\text{Me}]^+$. Im IR-Spektrum wird eine P=O-Bande bei 1242 cm^{-1} beobachtet. Da diese, analog zur Verbindung **31**, recht ähnlich zum unsubstituierten Liganden ist, wird von einer eher schwachen P=O-Sn-Wechselwirkung ausgegangen.

6.2.2.4 Darstellung der unsymmetrischen Organozinnverbindung **35**

Es wurde Verbindung **30** bei -50 °C mit LDA versetzt und für 3.5 h gerührt, wobei die Temperatur zwischen -50 und -25 °C gehalten wurde. Bei -45 °C wurde Triphenylzinnchlorid hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 20 h aufgetaut (Schema 7).



Schema 7: Umsetzung der Verbindung **30** mit LDA und Triphenylzinnchlorid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale bei $\delta = 16.1$ (überlagertes Dublett, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz, Integral 30%; **H**), 17.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz, Integral 33%; Verbindung **35**), 19.7 (überlagertes Singulett, Integral 10%; Verbindung **I**) und 19.8 ppm (überlagertes Dublett, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, 27%; **H**) (Abbildung 15). Das breite Signal bei $\delta = 16.2$ ppm gehört möglicherweise zum protonierten Liganden $\text{R}^{\text{meta}}\text{H}$ (**30**) oder $\text{R}^{\text{meta}}\text{Li}$ (Abbildung 15).

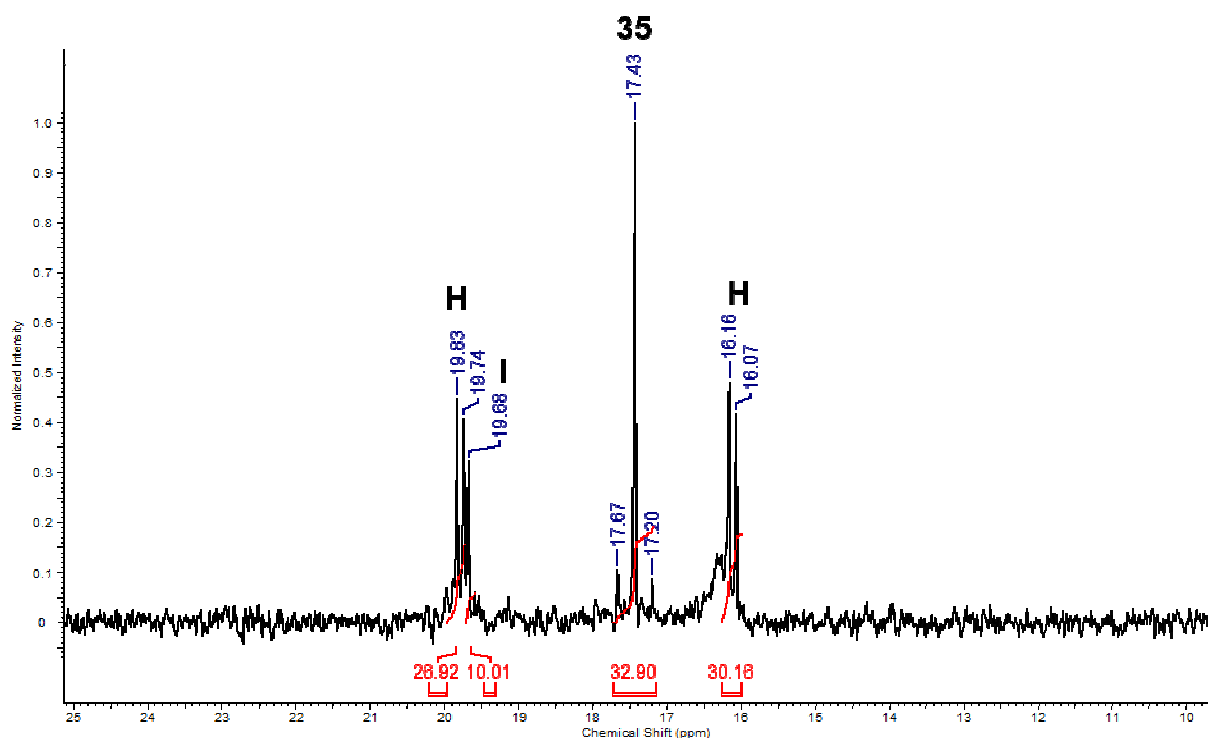


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF/ C_6D_6) der Umsetzung von Verbindung **30** mit LDA und Triphenylzinnchlorid.

Die Signale der Verbindungen **H** und **I** wurden anhand der Ähnlichkeit mit den Verbindungen **32** und **33** zugeordnet (siehe 6.2.2.2).

Durch säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , Ethylacetat/Cyclohexan) wurde die Verbindung **35** in Form eines farblosen Öls erhalten, welches sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan, löst. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **35** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 16 gezeigt.

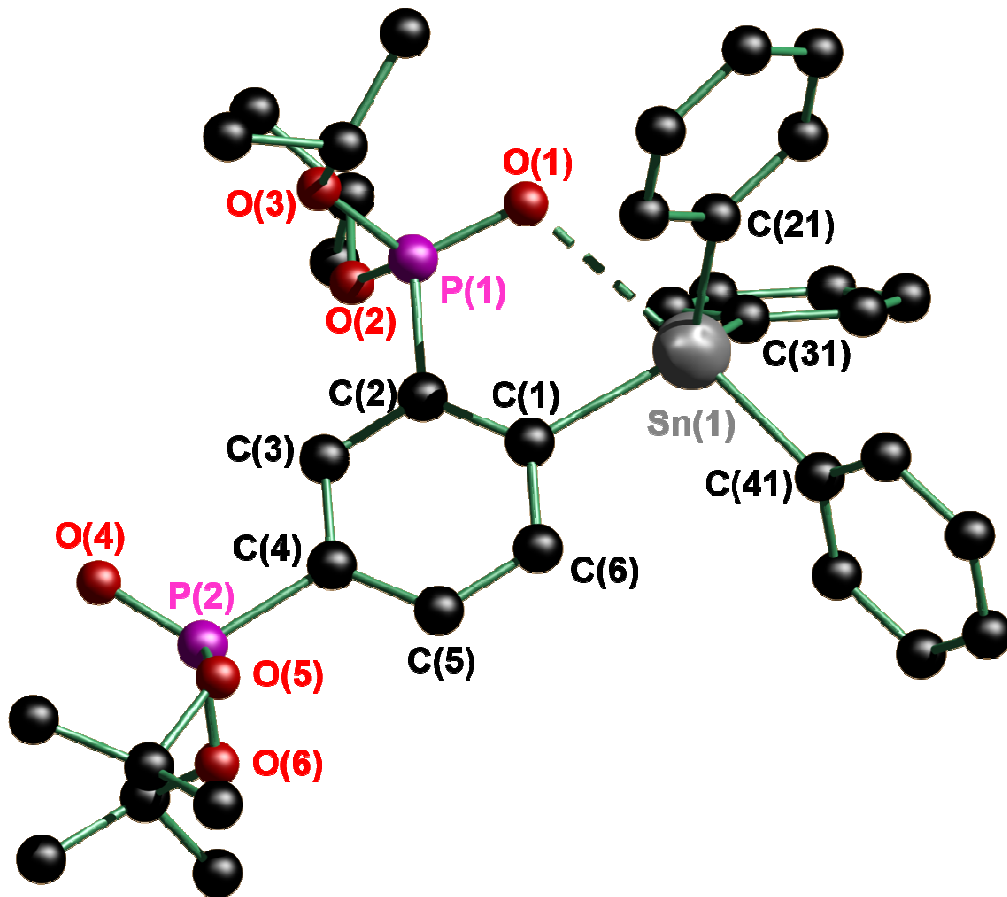


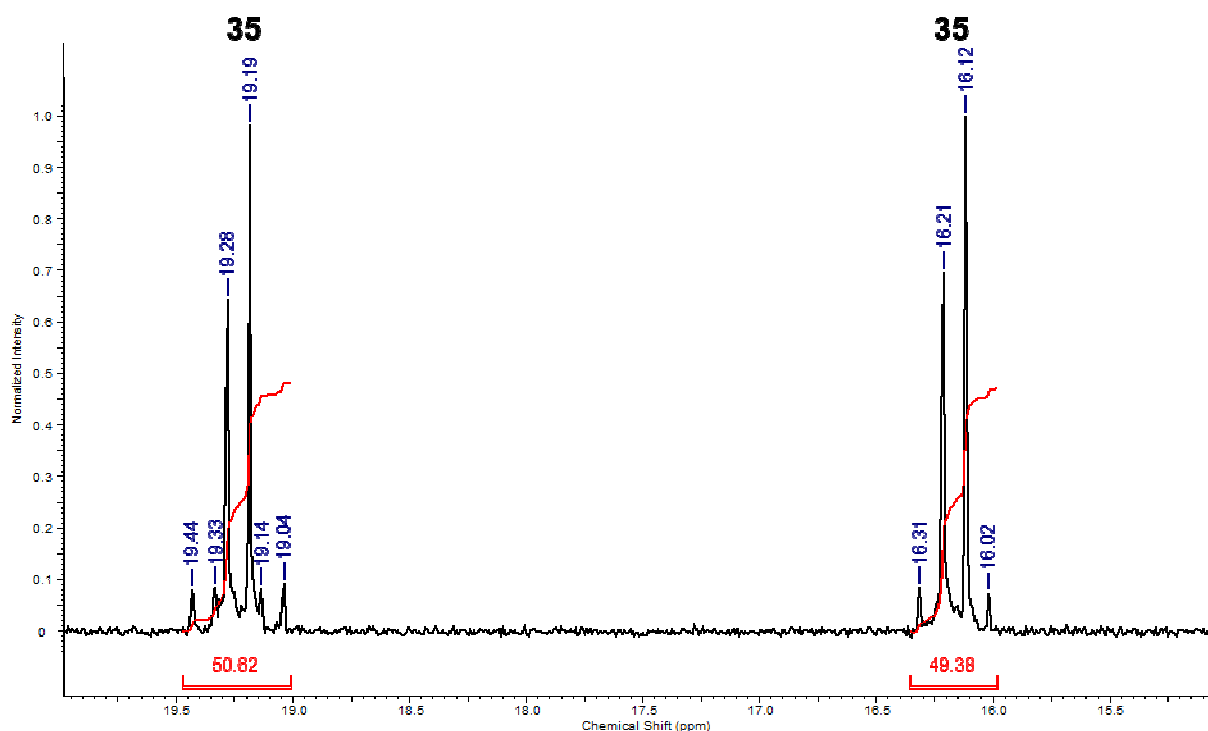
Abbildung 16: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **35** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Das Zinnatom in Verbindung **35** ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei die Atome O(1) und C(41) die axialen Positionen und die Atome C(1), C(21) und C(31) die äquatorialen Positionen besetzen. Es wird von einer stärkeren Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkung ausgegangen, als in Verbindung **34**, in der nur eine schwache Sn-O-Wechselwirkung besteht. Der Sn(1)-O(1)-Abstand (2.7054(17) Å) ist deutlich kürzer als bei Verbindung **34** (3.1666(16) und 3.1012(17) Å) und von 2,4-[P(O)(OEt)₂]-[P(O)OEt]₂[C₆H₂]SnPh₃ (2.803(3) Å).^[2] Der C(11)-C(12)-P(1)-O(14)-Torsionswinkel ist mit 5.22(13)° deutlich kleiner als bei Verbindung **34**. Durch die O(1)→Sn(1)-Koordination ist der P(1)-O(1)-Abstand mit 1.4719(16) Å größer als der von P(2)-O(4) (1.4601(18) Å).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für Verbindung **35**.

| 35 | | | |
|-------------|------------|------------------------|-----------|
| Sn(1)–C(1) | 2.1967 | C(11)–Sn(1)–C(21) | 110.86(6) |
| Sn(1)–C(21) | 2.1509(11) | C(11)–Sn(1)–C(31) | 118.79(6) |
| Sn(1)–C(31) | 2.1550(12) | C(11)–Sn(1)–C(41) | 102.46(5) |
| Sn(1)–C(41) | 2.1897(11) | C(21)–Sn(1)–C(31) | 118.53(6) |
| Sn(1)–O(1) | 2.7054(17) | C(21)–Sn(1)–C(41) | 101.65(6) |
| P(1)–O(1) | 1.4719(16) | C(31)–Sn(1)–C(41) | 100.69(6) |
| P(2)–O(4) | 1.4601(18) | C(11)–C(12)–P(12)–O(1) | 5.22(13) |

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Dubletts bei $\delta = 16.2$ ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, 1P; C₄P) und 19.2 ppm ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 24$ Hz, 1P; C₂P) beobachtet. Dem Dublett bei $\delta = 16.2$ ppm, dessen chemische Verschiebung näher am protonierten Liganden ist, wird der nicht koordinierenden Phosphonsäureester-Funktion zugeordnet. Analog zu Verbindung **32** kommt es zur Überlagerung eines Teils der $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten (Abbildung 17).

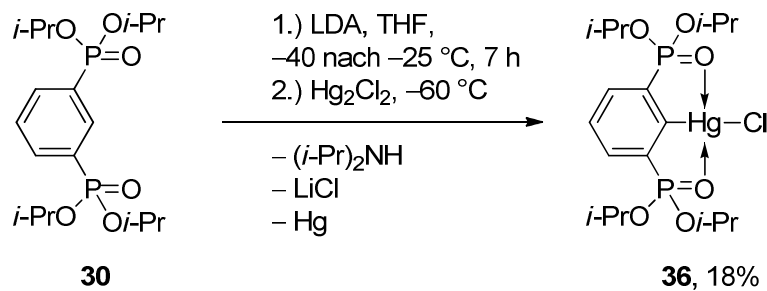
**Abbildung 17:** Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **35**.

Beim Dublett bei $\delta = 19.2$ ppm sind die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten als Dublett zu erkennen. Bei $\delta = 16.2$ ppm überlagert das Hauptsignal jeweils die Hälfte der Satellitendubletts. Daher kann die $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante analog zu Verbindung **32** nur abgeschätzt werden.

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR wird ein Dublett von Dublett bei $\delta = -150$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 25$ Hz, $^5J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz) beobachtet. Im ESI-Massenspektrum werden die Massencluster von $[\mathbf{35}+\text{Na}]^+$ und $[\mathbf{35}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$ beobachtet.

6.2.2.5 Darstellung der Organoquecksilberverbindung **36**

Es wurde Verbindung **30** mit LDA in THF bei -40 °C umgesetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 7 Stunden auf -25 °C aufgetaut. Bei -60 °C wurde Quecksilber(I)chlorid hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 14 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 8).



Schema 8: Darstellung der Verbindung **36**.

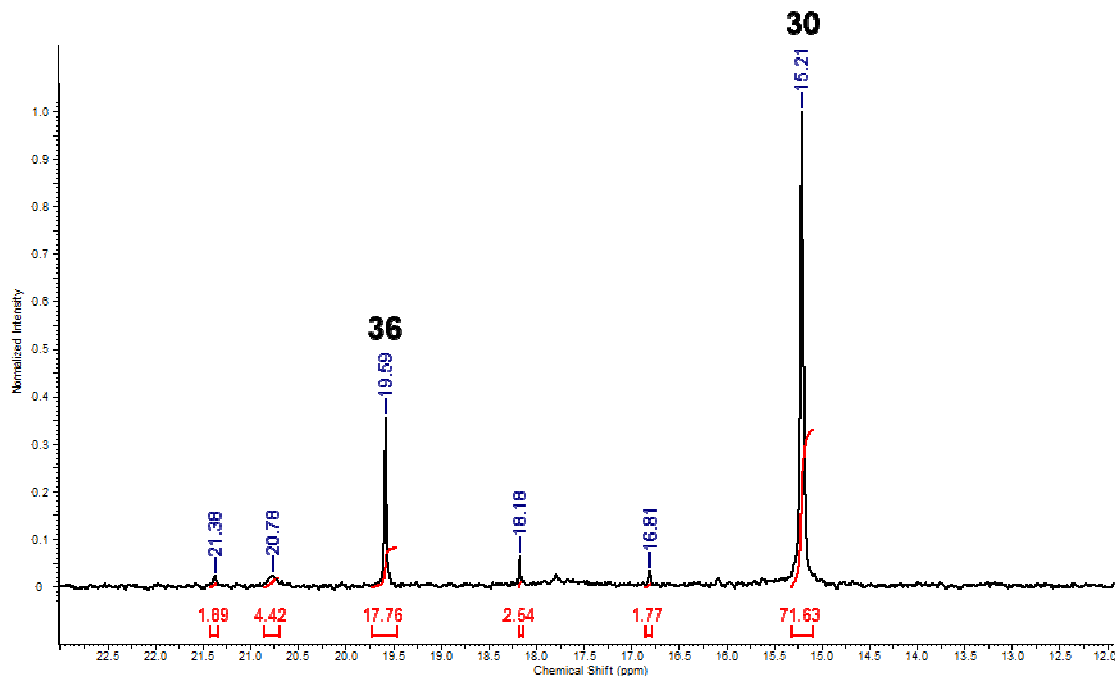


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6) der Reaktionslösung der Darstellung der Verbindung **36**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Edukt ($\delta = 15.2$ ppm, Integral 72%) im Wesentlichen die bevorzugte Bildung der Verbindung **36** ($\delta = 19.6$ ppm, Integral 18%) (Abbildung 18).

Die Verbindung **36** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Ethylacetat) in Form eines beigen Feststoffs erhalten, welcher sich in gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan löst. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Verbindung **36** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 19 gezeigt.

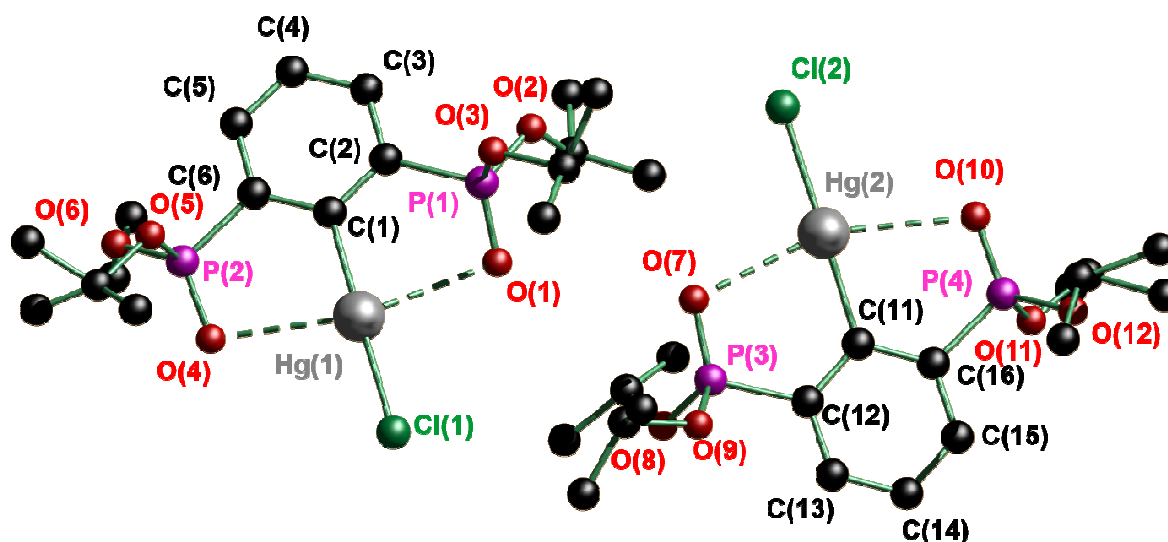


Abbildung 19: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **36**. Die Wasserstoffatome sowie fehlgeordnete *iso*-Propoxygruppen sind nicht abgebildet.

Das Quecksilberatom Hg(1) in Verbindung **36** ist wippenförmig von den Atomen C(1), Cl(1), O(1) und O(4) umgeben. Die Atome C(1) und Cl(1) stehen dabei in *trans*-Position zueinander. Die Sauerstoffatome O(1) und O(4) koordinieren an das Quecksilberatom Hg(1). Die Hg(1)–O(1/4)-Abstände betragen 2.800(5) und 2.778(5) Å und liegen damit über der Summe der Kovalenzradien (1.98 Å).^[14] Der Hg(1)–Cl(1)-Abstand (2.3473(12) Å) ist vergleichbar mit denen der N,C,N-Zangenligand-basierenden Organoquecksilberchloride von SORO (J, Kapitel 5:

2.324(1) Å) und SILVESTRU (L, Kapitel 5: 2.3152(17) Å).^[15,16] Der O(1)–Hg(1)–O(4)-Winkel beträgt 142.98(15)°. Die beiden P=O-Funktionen sind zur gleichen Seite aus der aromatischen Ebene ausgelenkt. Der C(1)–C(2)–P(1)–O(1)-Torsionswinkel beträgt –32.4(6)° und der für C(1)–C(6)–P(2)–O(4) beträgt 24.3(6)°.

Das Quecksilberatom Hg(2) ist verzerrt quadratisch planar umgeben, wobei die Atome C(11) und Cl(2) bzw. O(7) und O(10) jeweils in *trans*-Position zueinander stehen. Die Hg(2)–O(7)- und Hg(2)–O(10)-Abstände betragen 2.712(4) bzw. 2.759(4) Å und ist damit etwas kürzer als bei der Hg(1)-enthaltenden Struktur. Diese Verkürzung resultiert daraus, dass die beiden P=O-Funktionen nicht so weit aus der aromatischen Ebene ausgelenkt sind (Abbildung 20).

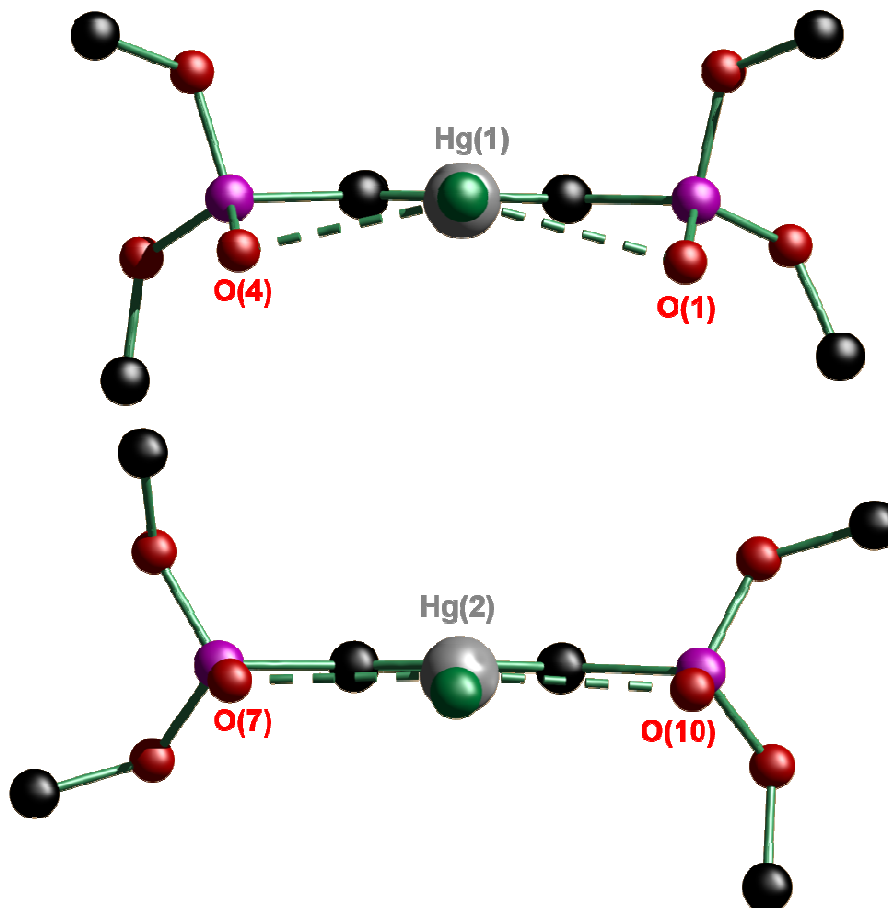


Abbildung 21: Vereinfachte Molekülstruktur der beiden Moleküle aus der Elementarzelle der Verbindung **9**. Zur besseren Vergleichbarkeit sind beide Moleküle direkt nebeneinander abgebildet. Die tatsächliche Anordnung wird in Abbildung 20 gezeigt.

6. Untersuchungen zur Metallierbarkeit eines neuen Zangenliganden

Der C(11)–C(12)–P(3)–O(7)-Torsionswinkel beträgt $8.5(5)^\circ$ und der von C(11)–C(16)–P(4)–O(10) beträgt $-7.9(6)^\circ$. Das Vorliegen beider Konformere im Festkörper erscheint eher ungewöhnlich. Eine mögliche Erklärung ist, dass die unterschiedliche Auslenkung der P=O-Funktionen energetisch nur einen geringen Unterschied bedeuten.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$) für Verbindung **36**.

| 36 | | | |
|---------------------|------------|------------------------|------------|
| Hg(1)–C(1) | 2.067(6) | Hg(2)–C(11) | 2.068(6) |
| Hg(1)–Cl(1) | 2.3473(12) | Hg(2)–Cl(2) | 2.3638(12) |
| Hg(1)–O(1) | 2.800(5) | Hg(2)–O(7) | 2.712(4) |
| Hg(1)–O(4) | 2.778(5) | Hg(2)–O(10) | 2.759(4) |
| P(1)–O(1) | 1.467(5) | P(3)–O(7) | 1.466(4) |
| P(2)–O(4) | 1.474(5) | P(4)–O(10) | 1.467(5) |
| C(1)–Hg(1)–O(1) | 78.01(18) | C(11)–Hg(2)–O(7) | 80.20(17) |
| C(1)–Hg(1)–O(4) | 78.16(19) | C(11)–Hg(2)–O(10) | 79.21(17) |
| C(1)–Hg(1)–Cl(1) | 178.14(16) | C(11)–Hg(2)–Cl(2) | 178.05(14) |
| O(1)–Hg(1)–O(4) | 142.98(15) | O(7)–Hg(2)–O(10) | 158.51(13) |
| C(1)–C(2)–P(1)–O(1) | $-32.4(6)$ | C(11)–C(12)–P(3)–O(7) | $8.5(5)$ |
| C(1)–C(6)–P(2)–O(4) | $24.3(6)$ | C(11)–C(16)–P(4)–O(10) | $-7.9(6)$ |

Verbindung **36** wurde im Festkörper als Monomer erhalten. Da die meisten zangenligandbasierten Organoquecksilberverbindungen Monomere sind,^[15–18] oder über den Quecksilbersubstituenten verbrücken,^[18] erscheint dies nicht ungewöhnlich. Die direkt vergleichbaren Verbindungen 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) und 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OR)₂]₂C₆H₂HgCl (R = Et, *i*-Pr) sind aber Dimere, welche über die P=O-Funktionen intermolekular verbrücken (Abbildung 22).^[19]

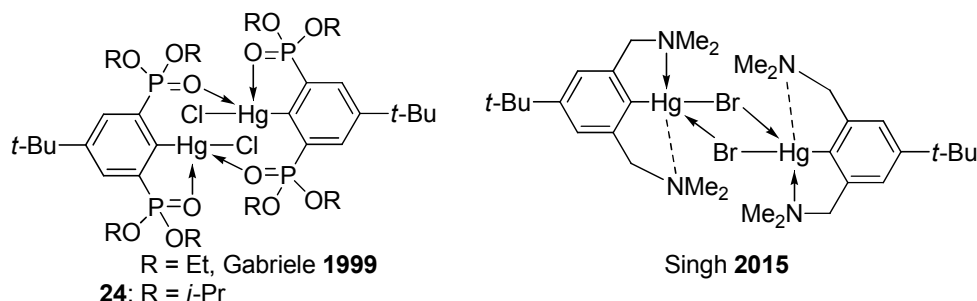


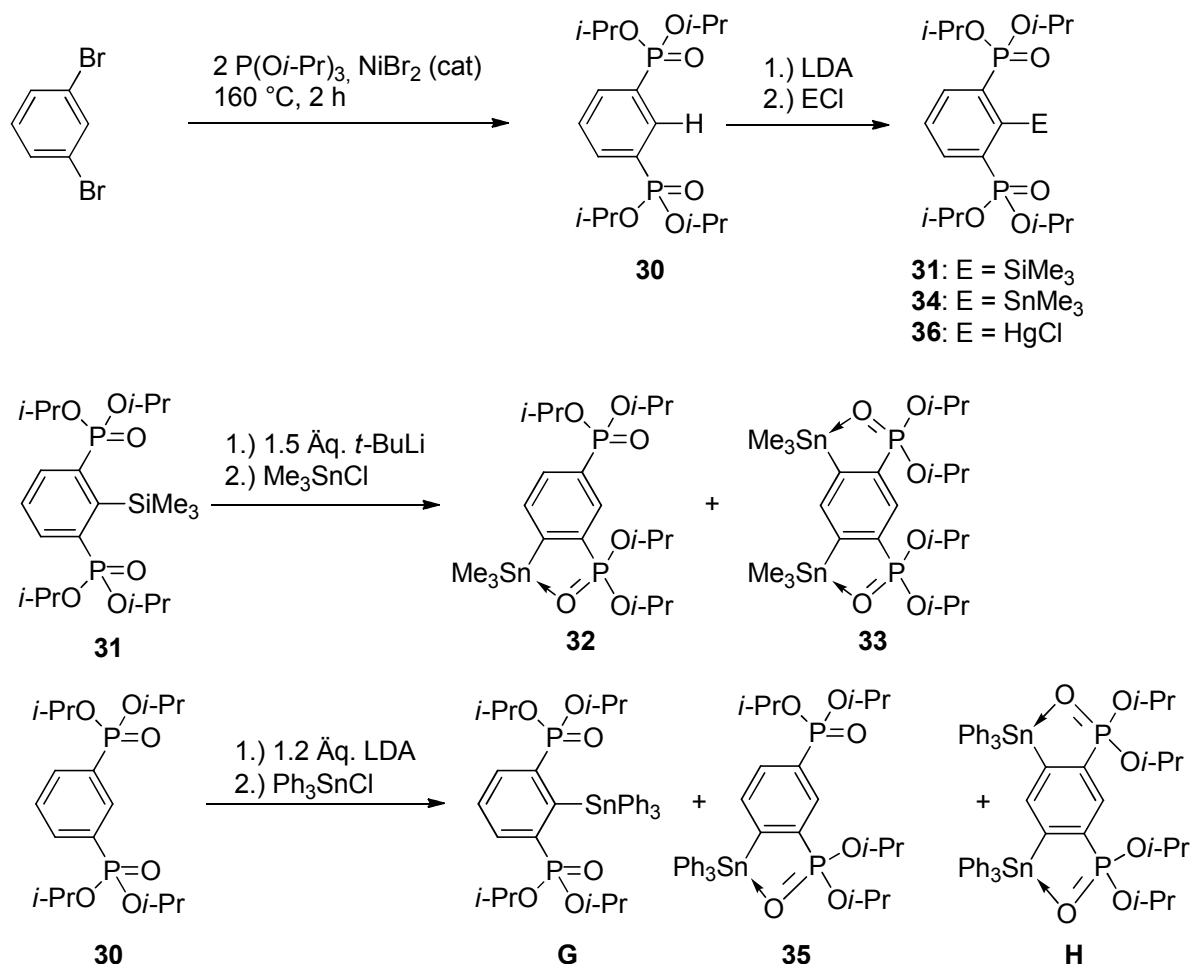
Abbildung 22: Zangenligand-stabilisierte Organoquecksilberverbindungen, die als Dimer im Festkörper vorliegen.^[18,19]

Die Verbindung **36** wurde aus Dichlormethan und *iso*-Hexan, 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂HgCl (**24**) aus Diethylether und 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂C₆H₂HgCl aus *n*-Hexan auskristallisiert.^[19] Der wesentliche Unterschied von Verbindung **36** zu den Verbindungen des Typs 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OR)₂]₂C₆H₂HgCl ist das Fehlen der *tert*-Butylgruppe. Da diese aber weiter vom Quecksilberatom und den Donoratomen entfernt ist, sollte sie die wesentlichen Koordinationseigenschaften des Moleküls nicht beeinflussen.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = 18.1$ ($J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 288$ Hz) beobachtet. Im IR-Spektrum wird die P=O-Bande bei 1230 cm⁻¹ detektiert. Im ESI-Massenspektrum-Spektrum werden die Massencuster für [**36**+CH₃CN+Na]⁺ und [(**36**)₂+Na]⁺ gefunden. Mittels HR-ESI-MS wird der [**36**+H]⁺-Massencuster detektiert.

6.3 Zusammenfassung

Ausgehend von dem neuartigen Zangenliganden **30** wurden verschiedene Derivate dargestellt (Schema 9).



Schema 9: Übersicht über die in diesem Kapitel dargestellten Verbindungen.

Nach der etablierten Vorschrift^[8,9] zur Metallierung des Zangenliganden $R^{iso}H$ (**15**) wurden die Derivate **31**, **34** und **36** hergestellt. Durch Transmetallierung der Verbindung **31** wurden die Verbindungen **32** und **33** erhalten. Wird der Ligand **30** stattdessen bei tieferen Temperaturen umgesetzt, wird die Metallierung nicht mehr so selektiv. Es wurde die Verbindung **35** isoliert sowie die Bildung der Verbindungen **H** und **I** mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Verbindung **35** ist ein möglicher Ausgangsstoff für die Darstellung von Organozinnkationen. Wird als Gegenion ein schwach koordinierendes Anion gewählt, so könnte das Zinnkation intermolekular an die zweiten Posphonsäureester-Funktion koordinieren. Dadurch entsteht der Zugang zu polymeren Strukturen.

Für Verbindung **36** wurde überraschenderweise eine monomere Molekülstruktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse festgestellt. Diese steht im Kontrast zur dimeren Struktur der sehr ähnlichen Verbindung **24** (Kapitel 5). Eine genauere Analyse der elektronischen Eigenschaften des aromatischen Rings sowie der Donoratome wäre potentiell mittels DFT-Berechnungen wäre interessant, um die ausschlaggebenden Unterschiede zwischen den Verbindungen **24** und **36** in Bezug auf eine Dimerbildung zu untersuchen.

6.4 Experimenteller Teil

Im Rahmen eines Praktikums hat Frau B. Sc. Lisa Schulz an den Untersuchungen zu Optimierung der Reaktionsbedingungen für eine Metallierung der Verbindung **30** teilgenommen.

In der Molekülstruktur der Verbindung **34** sind die *iso*-Propoxygruppen mit einer Besetzungen im Verhältnis 55:45 fehlgeordnet.

In der Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **9** ist pro Molekül jeweils eine der *iso*-Propoxygruppen fehlgeordnet.

6.4.1 Darstellung von 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**30**)

Es wurde 1,3-Dibrombenzol (32.720 g, 0.139 mol) mit Nickel(II)bromid (0.670 g, 3.051 mmol) versetzt und auf 175 °C erhitzt. Triisopropylphosphit (66.1 mL, 0.317 mol) wurde langsam innerhalb einer Stunde hinzugetropft. Dabei wurde alle 15 Minuten ein leichter Argonstrom über die Lösung geleitet. Die Lösung wurde bei 180 °C für zwei Stunden gerührt. Es wurde eine gelbe klare Lösung erhalten. Flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck (Membranpumpenvakuum) abdestilliert. Das Öl wurde in Hexan gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**30**) (26.105 g, 0.64 mol, 46% d. Th.) in Form eines leicht beigen Feststoffs erhalten. Die Mutterlauge wurde bei -30 °C gelagert, um eine weitere Fraktion zu erhalten.

¹H NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ 1.01 (d, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 12H; C₃H), 1.19 (d, ⁴J(¹H-³¹P) = 6 Hz, 12H; CH₃), 4.68 (m, 4H; CHMe₂), 7.04 (m, 1H; C₂H), 8.07 (m, 2H; C_{4/6}H), 8.73 (m, 1H; C₂H). **¹³C{¹H} NMR**: (125.77, C₆D₆): δ 24.3 (m; CH₃), 24.4 (m, CH₃), 71.1 (m; C(CH₃)₂), 128.9 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 14 Hz; C₅), 132.5 (dd, J(¹³C-³¹P) = 12 Hz, J(¹³C-³¹P) = 188 Hz; C_{1/3}), 135.6 (m; C₂), 135.7 (m; C_{4/6}). **³¹P{¹H} NMR**: (81.02 MHz, C₆D₆): δ 16.0 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 407.1 (25, [M+H]⁺), 424.2 (100, [M+H₂O+H]⁺), 448.2 (25, [M+CH₃CN+H]⁺). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 407.17483 ([M+H]⁺, berechnet: 407.17469). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (C₁₈H₃₂O₆P₂) (406.39 g/mol) C 53.2, H 7.9, gefunden C 51.9, H 7.8. Der Ligand ist leicht hygroskopisch, vergleichbar mit 4-*t*-Bu-

1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**15**).^[3] Daher weicht die Elementaranalyse geringfügig ab. **Schmelzpunkt:** 44-46 °C. **IR** (cm⁻¹): 1244 (P=O).

6.4.2 Darstellung von 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**)

Es wurde 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**30**) (1.000 g, 2.46 mmol) in THF (5 mL) gelöst und bei -60 °C mit Lithiumdiisopropylamid (1.5 mL, 2 M, 3.00 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 5 h auf -20 °C aufgetaut. Es wurde auf -45 °C gekühlt und Trimethylchlorsilan (0.70 mL, 6.45 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Das resultierende Öl wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat) aufgereinigt. Es wurde 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**) (0.126 g, 0.26 mmol, 11% d. Th.) in Form eines farblosen Öls erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 0.57 (s, 9H; Si(CH₃)₃), 1.15 (d, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 4.67 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; CH(CH₃)₂), 7.39 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₅H), 7.91 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6}H). **¹³C{¹H} NMR** (100.64 MHz, CDCl₃): δ 3.8 (s, J(¹³C-²⁹Si) = 55 Hz; Si(CH₃)₃), 23.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 24.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 70.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 126.3 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 14 Hz; C₅H), 136.2 (komplexes Aufspaltungsmuster; C_{4/6}H), 138.1 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 20 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 193 Hz; C_{1/3}P(O)(OR)₂), 153.6 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 23 Hz; C₂SiMe₃). **²⁹Si{¹H} NMR** (79.52 MHz, CDCl₃): δ -0.5 (t, J(²⁹Si-³¹P) = 5 Hz). **³¹P{¹H} NMR:** (162.02 MHz, CDCl₃): δ 17.1 (s). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 501.2 (100, [M+Na]⁺). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für (C₂₁H₄₀O₆P₂Si) (478.52 g/mol) C 52.70, H 8.42, gefunden C 52.9, H 8.5. **Schmelzpunkt:** 79-84 °C. **IR** (cm⁻¹): 1247 (P=O).

6.4.3 Umsetzung von 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**) mit LDA und Trimethylzinnchlorid

Es wurde 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**) (0.100 g, 0.21 mmol) in THF (5 mL) gelöst und bei –80 °C mit LDA (0.16 mL, 2 M, 0.32 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 3 h auf –30 °C erwärmt. Bei –78 °C wurde Me₃SnCl (0.070 g, 0.35 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 17 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H} NMR: (243.00 MHz, C₆D₆): δ 13.4 (s, 24%; protonierter Ligand), 15.4 (s, 73; Verbindung **31**), 20.0 (s, 3%).

6.4.4 Transmetallierung von 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**) mit *t*-BuLi und Trimethylzinnchlorid

Es wurde 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SiMe₃ (**31**) (0.100 g, 0.21 mmol) in THF (5 mL) gelöst und bei –80 °C mit *t*-BuLi (0.16 mL, 1.9 M, 0.31 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 3 h auf –30 °C erwärmt. Bei –78 °C wurde Me₃SnCl (0.070 g, 0.35 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 17 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan 2:1) aufgereinigt. Es wurden 4,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-1,3-(SnMe₃)₂C₆H (**33**) (0.005 g, 0.01 mmol, 3% d. Th.) und 2,4-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SnMe₃ (**32**) (0.029 g, 0.05 mmol, 24% d. Th.) in Form von farblosen Ölen mit geringen Verunreinigungen erhalten.

4,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-1,3-(SnMe₃)₂C₆H (**33**):

¹H NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.64 (s, ²*J*(¹H–¹¹⁷Sn) = 54 Hz, ²*J*(¹H–¹¹⁷Sn) = 56 Hz, 18H; Sn(CH₃)₃), 1.02 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 12 H; CH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 12 H; C(CH₃)₂), 4.76 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; CH(CH₃)₂), 8.36 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₂H), 8.49 (t, ⁴*J*(¹H–³¹P) = 4 Hz, ³*J*(¹H–^{117/119}Sn) = 43 Hz, 1H; C₅H). ³¹P{¹H} NMR: (162.02 MHz, C₆D₆): δ 19.1 (s, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 21 Hz). ¹¹⁹Sn{¹H} NMR: (149.26 MHz, C₆D₆): δ –32 (dd, ^{2/3}*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 21 Hz, ⁵*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 21 Hz; oder t, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 21 Hz).

ESI-MS: (Positiver Modus, CH₃CN) *m/z* (%) 717.2 (60, [M–Me]⁺). **HR-ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) *m/z* 717.07323 ([M–CH₃]⁺, berechnet für

$C_{23}H_{45}O_6P_2^{118}SnSn$: 717.07239), 750.13065 ($[M+NH_4]^+$, berechnet für $C_{24}H_{52}O_6NP_2^{118}SnSn$: 750.13079), 755.08584 ($[M+Na]^+$, berechnet für $C_{24}H_{48}O_6NaP_2^{118}SnSn$: 755.08618).

2,4-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂C₆H₂SnMe₃ (32):

¹H NMR (400.25 MHz, C₆D₆): δ 0.56 (s, ²*J*(¹H–¹¹⁷Sn) = 54 Hz, ²*J*(¹H–¹¹⁷Sn) = 56 Hz, 18H; Sn(CH₃)₃), 1.00 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1.15 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1.22 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 4.52 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; CH(CH₃)₂), 4.72 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; CH(CH₃)₂), 7.81 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₆H), 8.03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₅H), 8.58 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₃H). **¹³C{¹H} NMR** (100.64 MHz, C₆D₆): δ –5.01 (s, ¹*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 372 Hz; Sn(CH₃)₃), 24.1 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 5 Hz; C(CH₃)₃), 24.2 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 5 Hz; C(CH₃)₃), 24.3 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 4 Hz; C(CH₃)₃), 24.5 (d, ³*J*(¹³C–³¹P) = 4 Hz; C(CH₃)₃), 71.0 (d, ²*J*(¹³C–³¹P) = 5 Hz; C(CH₃)₃), 71.2 (d, ²*J*(¹³C–³¹P) = 5 Hz; C(CH₃)₃), 131.9 (dd, ¹*J*(¹³C–³¹P) = 187 Hz, ³*J*(¹³C–³¹P) = 13 Hz; C_{2/4}), 134.3 (komplexes Aufspaltungsmuster; C₅), 135.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, C₃) 137.2 (komplexes Aufspaltungsmuster; C₆), 138.4 (komplexes Aufspaltungsmuster), 156.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, C₁). **³¹P{¹H} NMR**: (162.02 MHz, C₆D₆): δ 13.3 (d, ⁴*J*(³¹P–³¹P) = 8 Hz, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 14 Hz; C₂P(O)(O-*i*-Pr)₂), 16.3 (d, ⁴*J*(³¹P–³¹P) = 8 Hz, ⁵*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 20 Hz; C₄P(O)(O-*i*-Pr)₂). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR**: (149.26 MHz, C₆D₆): δ –36 (dd, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 14 Hz, ⁵*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 20 Hz). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) *m/z* (%) 552.2 (100, [M–Me]⁺), 593.3 (30), 634.2 (10), 715.2 (10). Das Signal bei 552.2 wird im HR-ESI-MS nicht detektiert. Stattdessen ist das Hauptsignal bei *m/z* = 373.30365.

6.4.5 Darstellung von 2,6-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂C₆H₂SnMe₃ (34)

Es wurde 1,3-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂C₆H₃ (30) (1.000 g, 2.46 mmol) in THF (10 mL) gelöst und bei –70 °C mit Lithiumdiisopropylamid (1.5 mL, 2 M, 3.00 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 6.5 h auf –10 °C aufgetaut. Es wurde auf –60 °C gekühlt und Trimethylzinnchlorid (0.656 g, 3.337 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 17 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Das resultierende Öl wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Cyclohexan: 1:1, Gradient)

aufgereinigt. Es wurde 2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂SnMe₃ (**34**) (0.0.087 g, 0.15 mmol, 6% d. Th.) in Form eines farblosen Öls erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

¹H NMR (400.25 MHz, CDCl₃): δ 0.45 (s, ²*J*(¹H–¹¹⁹Sn) = 57 Hz, ²*J*(¹H–¹¹⁷Sn) = 55 Hz, 9H; Sn(CH₃)₃), 1.16 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6 Hz, 12H; CH(CH₃)₂), 4.66 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; CH(CH₃)₂), 7.42 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C₄H), 7.91 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{3/5}H). **³¹P{¹H} NMR** (162.02 MHz, CDCl₃): δ 17.4 (s, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 30 Hz). **¹¹⁹Sn{¹H} NMR** (149.26 MHz, CDCl₃): δ –38 (t, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 30 Hz). **ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) *m/z* (%) 387.0 (60, [M–4*Oi*-P+2H₂O+OH]⁺), 429.1 (60, [M–3*Oi*-P+2H₂O]⁺), 471.1 (100, [M–2*O-i*-Pr+H₂O+H]⁺), 513.1 (60, [M–*i*-PrO+2H]⁺), 555.2 (40, [M–Me]⁺). **HR-ESI-MS:** (Positiver Modus, CH₃CN) *m/z* 571.13937 ([M+H]⁺, berechnet: 570.13221). **Schmelzpunkt:** 84-86 °C. **IR** (cm⁻¹): 1242 (P=O).

6.4.6 Darstellung von 2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂SnPh₃ (**35**)

Es wurde 1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**30**) (1.000 g, 2.46 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lithiumdiisopropylamidlösung (1.5 mL, 2 M, 3.00 mmol) bei –50 °C versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3.5 h gerührt, wobei die Temperatur zwischen –50 und –25 °C gehalten wurde. Die Lösung wurde auf –45 °C gekühlt und mit Triphenylzinnchlorid (1.1140 g, 2.93 mmol) versetzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das verbleibende Öl mit Dichlormethan und Wasser versetzt. Es wurde Kaliumfluorid (0.160 g, 2.754 mmol) hinzugefügt und die Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das verbleibende Öl mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/*cyclo*-Hexan 1:1, dann Gradient) gereinigt. Es wurde 2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂SnPh₃ (**35**) (0.397 g, 0.53 mmol, 21% d. Th.) in Form eines farblosen Öls erhalten. Durch Kristallisation aus Dichlormethan und Hexan konnten farblose Kristalle erhalten werden, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

^1H NMR (CDCl_3 , 599.84 MHz): δ 0.99 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 6H; CH_3), 1.17 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 6H; CH_3), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 6H; CH_3), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 6H; CH_3), 4.26 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.73 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.32 – 7.47 (komplexes Aufspaltungsmuster, 9H; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.61 – 7.71 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.80 – 7.86 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_5H , C_6H), 8.21 – 8.25 (komplexes Aufspaltungsmuster). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CDCl_3 , 150.84 MHz): δ 23.5 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 71.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 128.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53$ Hz; C_{ortho} oder C_{meta}), 128.2 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 10$ Hz), 129.1 (s), 131.0 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 189$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz; C_2 oder C_4), 133.8 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3/10$ Hz), 134.9 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz; C_3), 136.1 (komplexes Aufspaltungsmuster), 137.1 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 321/13$ Hz; C_2 oder C_4), 137.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz, C_{ortho} oder C_{meta}), 138.3 (komplexes Aufspaltungsmuster; C_5 oder C_6), 141.9 (s, C_{ipso}), 152.4 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz; C_1). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR**: (CDCl_3 , 149.26 MHz): δ 16.2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, 1P; C_4P), 19.2 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 24$ Hz, 1P; C_2P). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR**: (CDCl_3 , 149.26 MHz): δ -150 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 25$ Hz, $^5J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz). **ESI-MS**: (Positiver Modus, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 8:2): m/z (%) 779.3 (5, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 820.3 (5, $[\text{M}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für $(\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn})$ (755.40 g/mol) C 57.24, H 6.14, gefunden C 57.6, H 6.3. **Schmelzpunkt**: 200–202 °C. **IR** (cm^{-1}): 1224 ($\text{P}_4=\text{O}$), 1248 ($\text{P}_2=\text{O}$).

6.4.7 Darstellung von 2,6-[P(O)(O*i*-Pr) $_2$] $_2\text{C}_6\text{H}_2\text{HgCl}$ (**36**)

Es wurde 1,3-[P(O)(O*i*-Pr) $_2$] $_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**30**) (2.320 g, 5.71 mmol) im Vakuum aufgeschmolzen und anschließend in THF (15 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -40 °C gekühlt und mit Lithiumdiisopropylamid (3.5 mL, 2 M, 7.00 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 7 h auf -25 °C aufgetaut. Bei -60 °C wurde Hg_2Cl_2 (3.234 g, 6.85 mmol) hinzugefügt und die Lösung innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Ethylacetat) aufgereinigt. Es wurde 2,6-[P(O)(O*i*-Pr) $_2$] $_2\text{C}_6\text{H}_2\text{HgCl}$ (**36**) (0.660 g, 1.03 mmol, 18% d. Th.) in Form eines beigen Feststoffs erhalten. Durch

6. Untersuchungen zur Metallisierbarkeit eines neuen Zangenliganden

Kristallisation aus Dichlormethan und *iso*-Hexan wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

^1H NMR (400.25 MHz, CDCl_3): δ 1.23 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.74 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.49 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_4H), 8.04 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; $\text{C}_{3/5}\text{H}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (100.64 MHz, CDCl_3): δ 23.9 (komplexes Aufspaltungsmuster; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (komplexes Aufspaltungsmuster; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 72.0 (komplexes Aufspaltungsmuster; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 128.1 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz; C_4), 135.6 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{3/5}$), 137.1 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 194$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz; $\text{C}_{2/6}$), 159.4 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16$ Hz). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR**: (162.02 MHz, CDCl_3): δ 18.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 288$ Hz). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN) m/z (%) 706.3 (95, $[\text{M}+\text{CH}_3\text{CN}+\text{Na}]^+$), 1305.7 (100, $[2\text{M}+\text{Na}]^+$). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH_3CN) m/z 643.10788 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, berechnet: 643.10634). **Schmelzpunkt**: 96-98 °C. **IR** (cm^{-1}): 1230 (P=O).

6.5 Literatur

- [1] M. Mehring, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **1998**.
- [2] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 1227–1236.
- [3] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, 211–223.
- [4] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 1808–1809.
- [5] a) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 763–768; b) M. D. Meijer, A. W. Kleij, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 166–169; c) X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3014–3018; d) N. P. Robinson, L. Main, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 79–86; e) J.-P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, A. de Cian, J. Fischer, *Organometallics* **1997**, 657–667; f) R. F. Carina, A. F. Williams, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 45–48.
- [6] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 1215–1221.
- [7] P. Tavs, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2428–2436.
- [8] M. Gock, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2013**.
- [9] M. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [10] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [11] M. Wagner, M. Lutter, C. Dietz, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2152–2158.
- [12] K. Peveling, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2001**, 251–252.
- [13] M. Henn, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2003**.
- [14] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [15] B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2005**, 24, 53–61.
- [16] A. Beleaga, V. R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8830–8838.
- [17] P. R. Markies, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J.J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 7–21.

6. Untersuchungen zur Metallierbarkeit eines neuen Zangenliganden

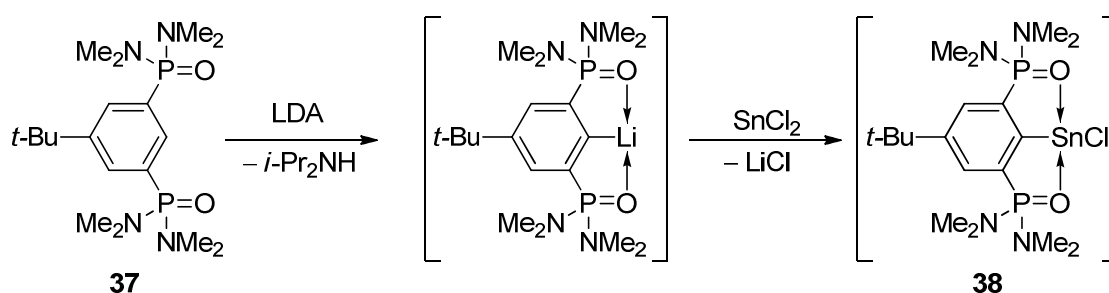
[18] S. Das, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799-800, 184–194.

[19] G. Gabriele, *Diplomarbeit*, Università degli Studi di Palermo, Palermo, **1999**.

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

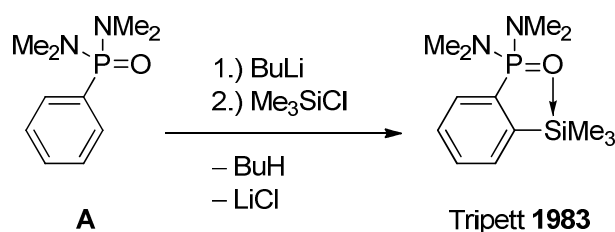
7.1 Einleitung

Im Rahmen einer Masterarbeit im Arbeitskreis JURKSCHAT wurde der Phosphonsäureamid-haltiger Ligand **37** dargestellt und eine grundsätzliche Metallierbarkeit ermittelt (Schema 1).^[1] Allerdings wurde das Derivat **38** nicht isoliert.



Schema 1: Darstellung des Stannylens **38**.

Weitere Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen sind nicht literaturbekannt. Für derartige Organometallkomplexe mit einem einarmigen Zangenliganden gibt es nur ein Beispiel (Schema 2).^[2] Aus der Beschreibung geht nicht hervor, ob es sich beim Metallierungsreagenz um *n*- oder *tert*-Butyllithium handelt.



Schema 2: Umsetzung von Phenylbis-N,N-dimethylaminophosphinoxid mit Butyllithium und Trimethylchlorsilan.

Als monodentat koordinierende Liganden werden Phosphonsäureamide im Bereich der Nuklearchemie erforscht eingesetzt, um Lanthanoide und Actinoide aus

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

radioaktivem Abfall zu isolieren^[3] oder Uransalze zu komplexieren.^[4] Allgemein eignet sich Phenylbis-N,N-dimethylaminophosphinoxid (**A**) zur Komplexbildung von Erdalkali- (Ca, Mg) und Nebengruppenmetallsalzen (Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Cd).

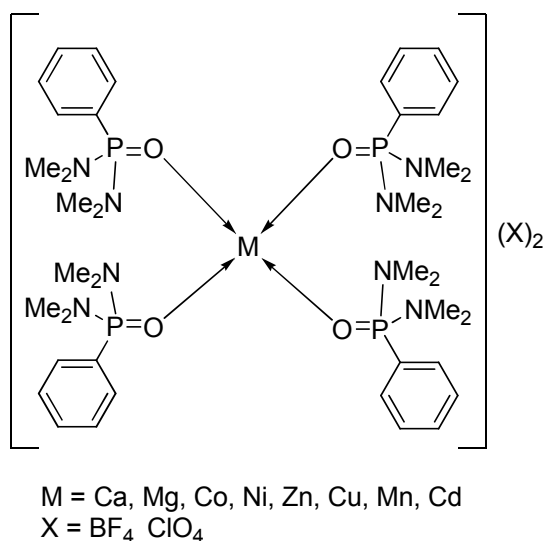


Abbildung 1: Metallkomplexe mit Verbindung **A**.^[5]

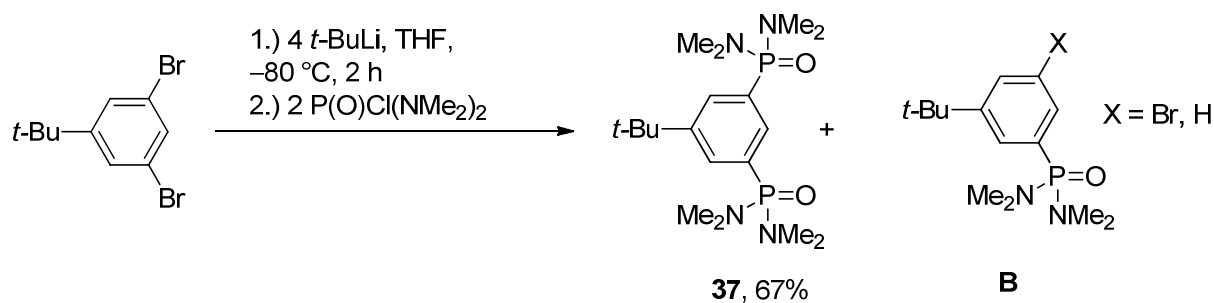
Die Komplexe haben eine Zusammensetzung des Typs MX₂L₄, wobei X für ein schwach koordinierendes Anion (z. B. Perchlorat oder Tetrafluoroborat) und L für Phenylbis-N,N-dimethylaminophosphinoxid stehen (Abbildung 1).^[5]

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Optimierung der Synthese von Verbindung 37

Ein grundlegendes Problem des Zangenliganden ist die hohe Polarität, welche die Trennung aufgrund ähnlicher Retention bei der Säulenchromatographie erschwert. Bei der Synthese des Zangenliganden **37** entsteht ebenfalls die Produkte **B** (Schema 3).

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen



Schema 3: Darstellung der Verbindung **37** und Nebenprodukte.

Die Abtrennung der Nebenprodukte wurde mittels Extraktion erreicht. Nach Abdestillation des Lösungsmittels der Reaktionslösung wird der verbleibende Rückstand mit Wasser und Diethylether extrahiert. In der Diethyletherphase sammeln sich die Produkte **B** und ein kleiner Anteil von Verbindung **37**. Anschließend wird die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Auf diese Weise erhält man Verbindung **37** mit nur einer minimalen Verunreinigung.

7.2.2 Metallierung der Verbindung **37**

Zur Metallierbarkeit der Verbindung **37** wurden Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Umsätze wurden anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums der Reaktionslösung bestimmt.

Tabelle 1: Auswahl der Metallierungsexperimente in THF.

| Reaktion | Äquivalente Base | Temperatur | Zeit | Abfangreagenz | Umsatz |
|----------|-----------------------|-------------|-------|---|--------|
| <i>a</i> | 1.2 Äq LDA | -45 bis -10 | 5 h | 1.4 Äq. SnCl ₂ | 20% |
| <i>b</i> | 1.2 Äq LDA | -40 bis -10 | 7 h | 2.5 Äq. SnCl ₂ | 21% |
| <i>c</i> | 2.2 Äq LDA | -45 bis -10 | 5 h | 2.9 Äq. SnCl ₂ | 28% |
| <i>d</i> | 1.2 Äq <i>t</i> -BuLi | -40 bis +5 | 4 h | 3.1 Äq. SnCl ₂ | 9% |
| <i>e</i> | 9 Äq <i>t</i> -BuLi | -15 bis -5 | 1.5 h | 11 Äq. SnCl ₂ | 16% |
| <i>f</i> | 1.2 Äq <i>n</i> -BuLi | -45 bis -10 | 5 h | 1.5 Äq. SnCl ₂ | 19% |
| <i>g</i> | 2.4 Äq LDA | -30 bis -25 | 5 h | 4.8 Äq. Ph ₃ SnCl | - |
| <i>h</i> | 1.2 Äq LDA | -40 bis -15 | 5 h | 0.8 Äq. Ph ₃ SnCH ₂ I | - |
| <i>i</i> | 1.2 Äq LDA | -45 bis -15 | 5 h | 1.2 Äq. Ph ₂ PCl | - |

Es wurden reproduzierbar moderate Umsätze mit Zinn(II)chlorid erzielt. Durch Verwendung von mehreren Äquivalenten LDA wurde der Umsatz gesteigert (Reaktion *c*). Die Basen *n*- und *t*-BuLi führten zu weniger Umsatz als LDA (Reaktionen *d*, *e* und *f*). Die Aufarbeitung war nicht erfolgreich, da der protonierte

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

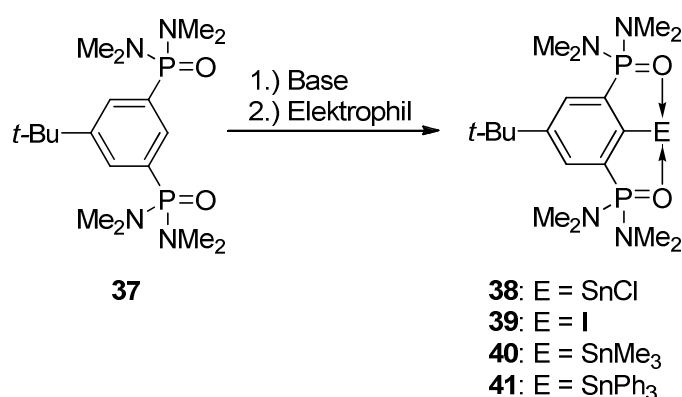
Ligand **37** im Rahmen der vorhandenen experimentellen Bedingungen nicht abgetrennt werden konnte. Größere Elektrophile, wie z. B. Triphenylzinnchlorid oder Diphenylphosphanchlorid führten erstaunlicherweise zu keinem Umsatz (Reaktionen *g*, *h* und *i*).

Werden die Reaktionen in *iso*-Hexan durchgeführt, wird eine gesteigerte Reaktivität beobachtet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Auszug aus den Metallierungsexperimenten bei 0 °C in *iso*-Hexan.

| Reaktion | Lösungs-mittel | Base | Zeit | Äquivalente Abfangreagenz | Umsatz (%) |
|----------|----------------------|-----------------------|--------|------------------------------|---------------|
| <i>a</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,7 Äq <i>n</i> -BuLi | 4 h | 2,9 SnCl ₂ | 28 |
| <i>b</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,2 Äq <i>n</i> -BuLi | 2 h | 2,5 SnCl ₂ | 30 |
| <i>c</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,2 Äq <i>n</i> -BuLi | 2 h | 1,9 I ₂ | 30 |
| <i>d</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,2 Äq <i>t</i> -BuLi | 3,5 h | 1,3 Ph ₃ SnCl | 37 |
| <i>e</i> | <i>i</i> -Hexan (ΔT) | 1,2 Äq <i>t</i> -BuLi | 23 h | 1,2 Ph ₃ SnCl | 16 |
| <i>f</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,2 Äq <i>t</i> -BuLi | 23 h | 1,2 Ph ₃ SnF | 0 |
| <i>g</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,2 Äq <i>t</i> -BuLi | 20 h | 1,2 Ph ₃ SnCl | 0 |
| <i>h</i> | <i>i</i> -Hexan | 1,3 Äq LDA | 19,5 h | 0,8 Me ₃ SnCl | 14 |
| <i>i</i> | Diethylether | 1,3 Äq <i>t</i> -BuLi | 5 h | 1,3 Me ₃ SnCl | 39 |

Als Lösungsmittel wurde *iso*-Hexan verwendet (Reaktionen *a-h*). In diesem Lösungsmittel löst sich der Ligand **37** sehr schlecht. Die hier aufgeführten Reaktionen wurden bei 0 °C durchgeführt (Schema 4).



Schema 4: Zugängliche Derivate des Zangenliganden **37**.

Im direkten Vergleich zu vorherigen Arbeiten steigert die Verwendung von Hexan die Umsätze (Reaktionen *a*, *b* und *c*).^[2] Wird die Reaktionsmischung vor der Zugabe des Elektrophils noch leicht erwärmt, kann der Umsatz gesteigert werden (Reaktion *d*).

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

Durch Erhitzen zum Rückfluss wird die Reaktion unterbrochen (Reaktion *g*). Die Erhöhung der Reaktionszeit auf 23 h (Reaktion *e*) bringt keine weitere Umsatzverbesserung. Das in Hexan unlösliche Triphenylzinnfluorid ist zu reaktionsträge (Reaktion *f*).

Die Verwendung von Trimethylzinnchlorid als Elektrophil in Hexan führt zu niedrigeren Umsätzen als mit Triphenylzinnchlorid (Reaktion *h*). Durch die Verwendung von Diethylether wird der Umsatz für diese Reaktion weiter gesteigert (Reaktion *i*).

Der Umsatz der Reaktion wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Anhand von Reaktion *d* (Tabelle 2) wird das Vorgehen beschrieben:

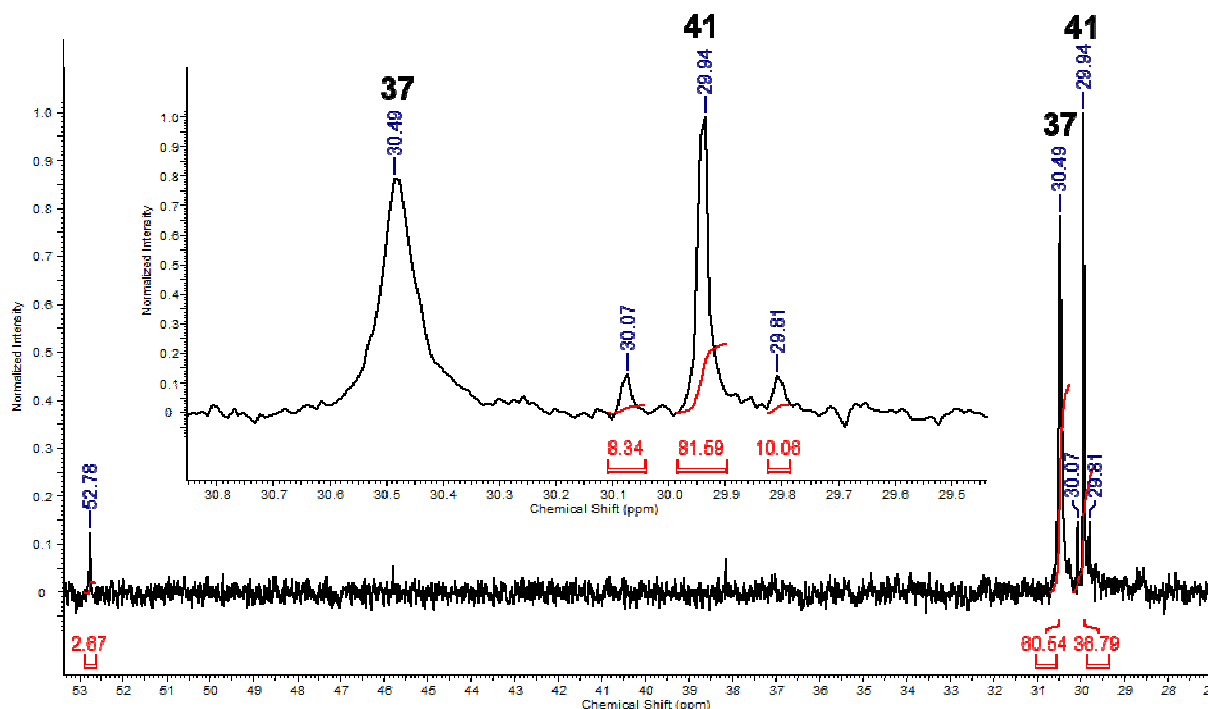


Abbildung 2: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 des Rohprodukts aus der Reaktion *d* (Tabelle 2).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta = 30.5$ (Integral 61%; Verbindung **37**), 29.9 (Integral 37%; Organozinnverbindung **41**) und 52.8 ppm (s, Integral 3%) (Abbildung 2). Das Produktsignal wird anhand der charakteristischen Zinn-Satelliten identifiziert ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 32$ Hz) (Abbildung 2).

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

Die geringe Differenz der chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwischen Edukt und Produkt sowie die Größe der Kopplungskonstanten sind ungefähr vergleichbar mit vorhergehenden Arbeiten aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT mit vergleichbaren Liganden.^[6] Der Zangenligandkomplex 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂C₆H₂SnPh₃] besitzt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von $J = 35$ Hz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 17.4$ ppm.^[7]

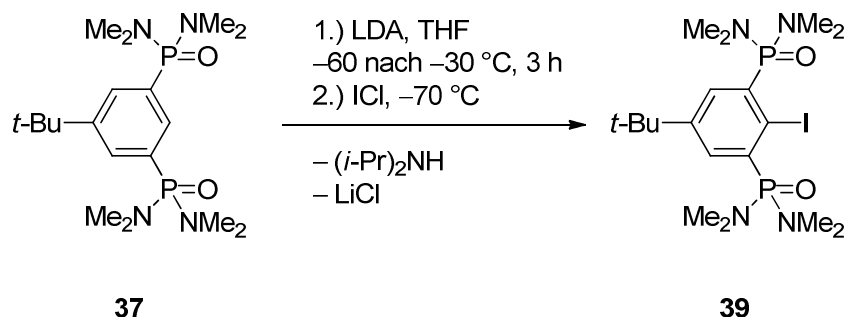
Es wurden für die Reaktionsprodukte folgende chemische Verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten (Tabelle 3).

Tabelle 3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen ausgewählter Verbindungen.

| Verbindung | δ (ppm) | $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ (Hz) |
|------------|----------------|---|
| 38 | 48.7 | 111 |
| 39 | 32.5 | – |
| 40 | 39.0 | 18 |
| 41 | 29.4 | 32 |

Die Verbindungen **38**, **40** und **41** konnten im Rahmen dieser Arbeit durch Säulenchromatographie nicht isoliert werden.

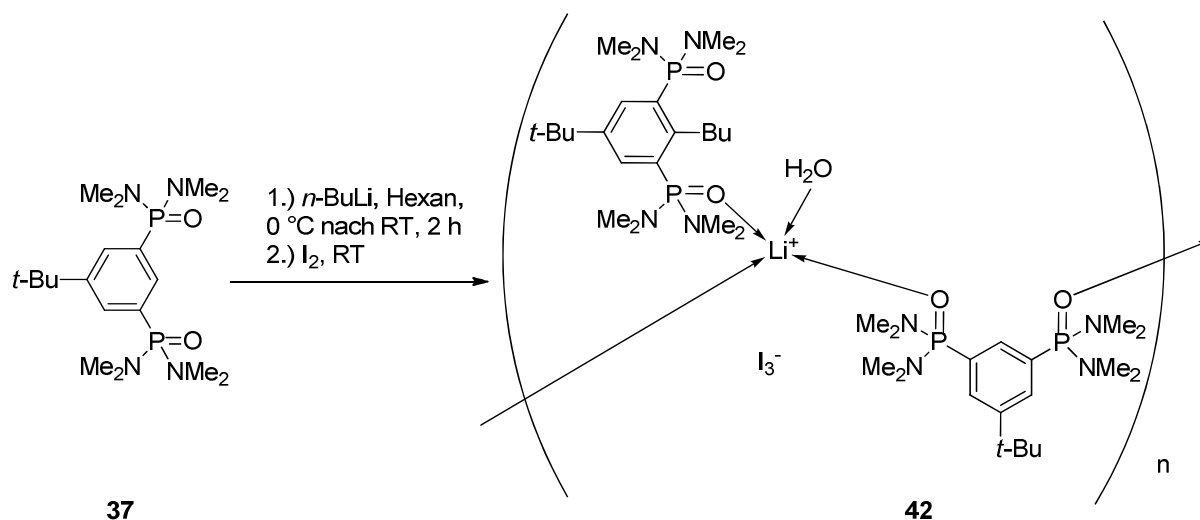
Durch die Umsetzung der Verbindung **37** mit LDA und Iodchlorid wurde die Verbindung **39** erhalten (Schema 5).



Schema 5: Darstellung der Verbindung **39**.

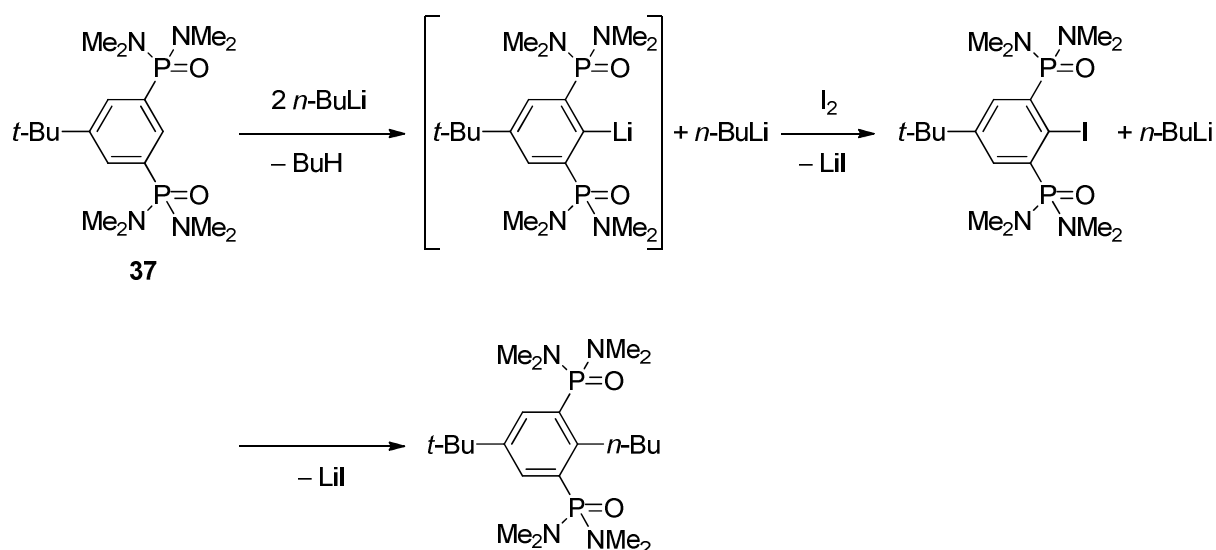
Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2 , Dichlormethan/Methanol) wurde ein rotes Öl erhalten, welches das Produkt **39** sowie das Edukt **37** im Verhältnis 2:1 enthält. Aus diesem Öl bildeten sich einige wenige Kristalle, welche

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen



Schema 6: Darstellung der Verbindung **42**.

Es wird vermutet, dass bei der Reaktion zuerst das Iodderivat **39** gebildet wird, welches mit *n*-BuLi reagiert (Schema 7).



Schema 7: Überlegungen zur Bildung der Verbindung **42**.

Grundsätzlich erscheint diese C–C-Bindungsknüpfung eher ungewöhnlich. Ähnliche Umsetzungen mit Zangenliganden sind nicht literaturbekannt.

Durch Kristallisation der Reaktionsmischung aus THF wurde Verbindung **42** in Form von roten Kristallen erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Diese Kristalle lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, THF oder Dichlormethan. Die Verbindung **42** kristallisiert triklin in der

Raumgruppe $P\bar{1}$. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abbildung 4 gezeigt.

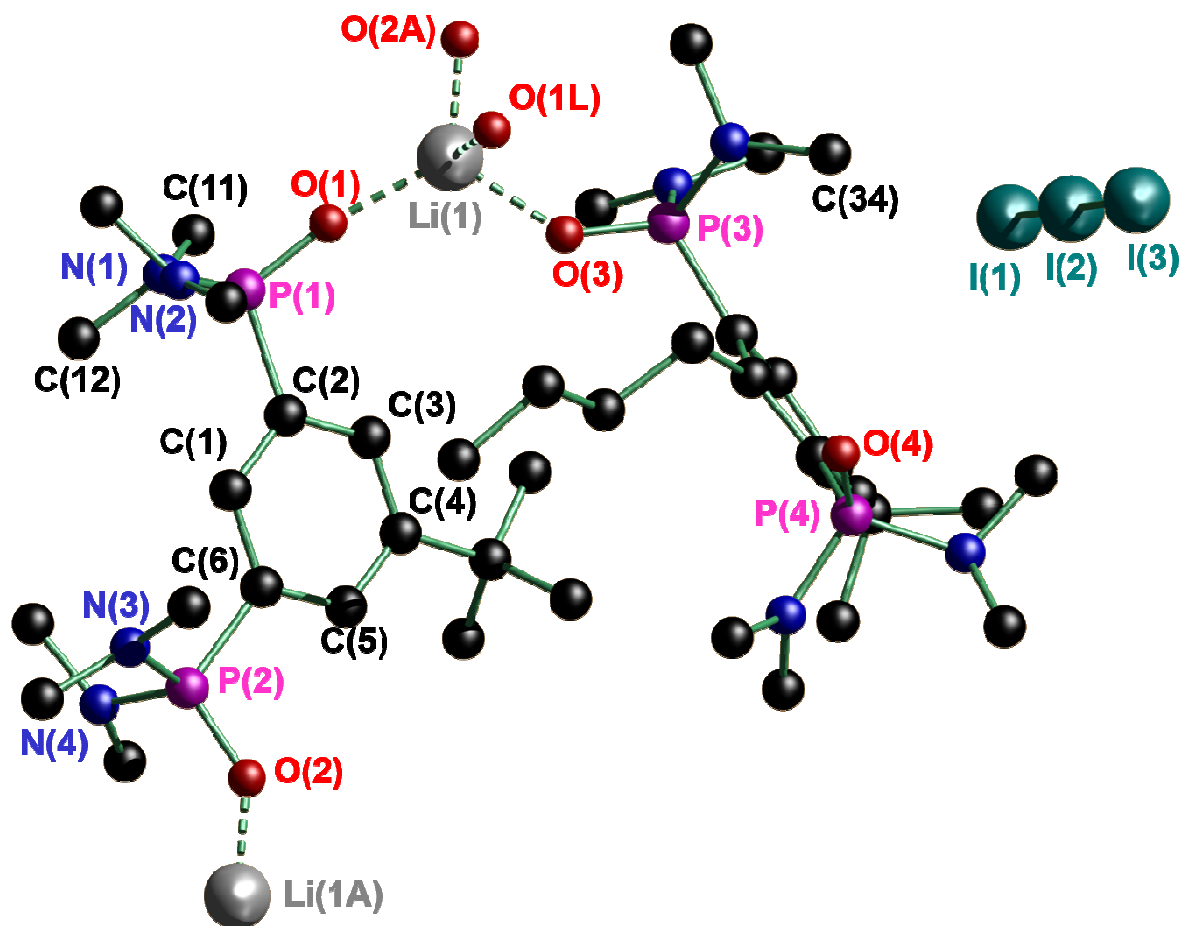


Abbildung 4: Molekülstruktur im Festkörper und Nummerierungsschema der Verbindung **42** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie eine Fehlordnung des Sauerstoffatoms O(1L) sind nicht abgebildet. Die Atome Li(1A) und O(2A) wurden der Abbildung hinzugefügt, um die Konnektivität zu verdeutlichen.

Die Molekülstruktur des Koordinationspolymers **42** besteht formal aus einer Einheit Verbindung **37**, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₂(*n*-Bu) (**C**), Lithiumtriiodid und einem Wassermolekül. Das Lithiumatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben von den Sauerstoffen O(1), O(2), O(3) und O(1L) des protonierten Liganden **37**, der alkylierten Spezies (**C**) und des Wassermoleküls. Das Vorhandensein von Wasser wurde mittels IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen. Bei Verbindung **42** handelt es sich um ein alternierendes Copolymer, dessen Kette durch Lithiumkationen und den protonierten Liganden **37** gebildet werden (Abbildung 5).

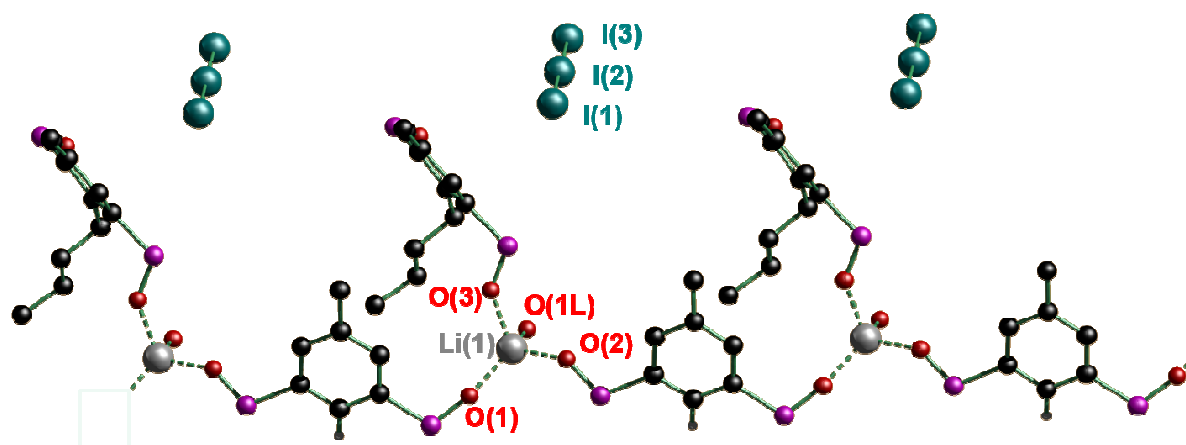


Abbildung 5: Ausschnitt aus der vereinfachten polymeren Struktur der Verbindung **42**. Die Methylgruppen, die Stickstoffatome und die Fehlordnung der Sauerstoffatome O(1L) und O(1L') sind nicht abgebildet.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für Verbindung **42**.

| 42 | | | |
|-------------|-----------|-------------------|-------------|
| Li(1)–O(1) | 1.900(6) | I(1)–I(2) | 2.9337(4) |
| Li(1A)–O(2) | 1.939(6) | I(2)–I(3) | 2.9221(4) |
| Li(1)–O(3) | 1.919(7) | O(1)–Li(1)–O(1L) | 113.0(4) |
| Li(1)–O(1L) | 2.004(10) | O(1)–Li(1)–O(2A) | 115.1(3) |
| P(1)–O(1) | 1.482(3) | O(1)–Li(1)–O(3) | 116.7(3) |
| P(1)–N(1) | 1.645(3) | O(2A)–Li(1)–O(1L) | 109.7(4) |
| P(1)–N(2) | 1.641(3) | O(3)–Li(1)–O(1L) | 92.8(3) |
| P(2)–O(2) | 1.484(2) | O(3)–Li(1)–O(2A) | 107.3(3) |
| P(2)–N(3) | 1.638(3) | O(1)–P(1)–N(1) | 110.24(16) |
| P(2)–N(4) | 1.656(3) | O(1)–P(1)–N(2) | 118.69(17) |
| P(3)–O(3) | 1.480(2) | O(1)–P(1)–C(2) | 110.16(15) |
| P(3)–N(5) | 1.642(3) | N(1)–P(1)–N(2) | 103.31(17) |
| P(3)–N(6) | 1.652(3) | C(11)–N(1)–C(12) | 112.9(3) |
| P(4)–O(4) | 1.473(3) | C(11)–N(1)–P(1) | 119.6(3) |
| P(4)–N(7) | 1.652(3) | C(12)–N(1)–P(1) | 120.7(3) |
| P(4)–N(8) | 1.663(3) | I(1)–I(2)–I(3) | 178.897(13) |

Das Triiodid ist in dieser Molekülstruktur ein schwach koordinierendes Anion. Das Wasserstoffatom H(34B) des Kohlenstoffatoms C(34) ist 3.84 Å vom Atom I(3) entfernt und damit weiter als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.08 Å).^[8] Die Sauerstoffatome der Phosphonsäureamidgruppen O(1), O(2) und O(3) sind mit 1.900(6) bis 1.939(6) Å näher am Lithiumkation als die des Wassermoleküls mit

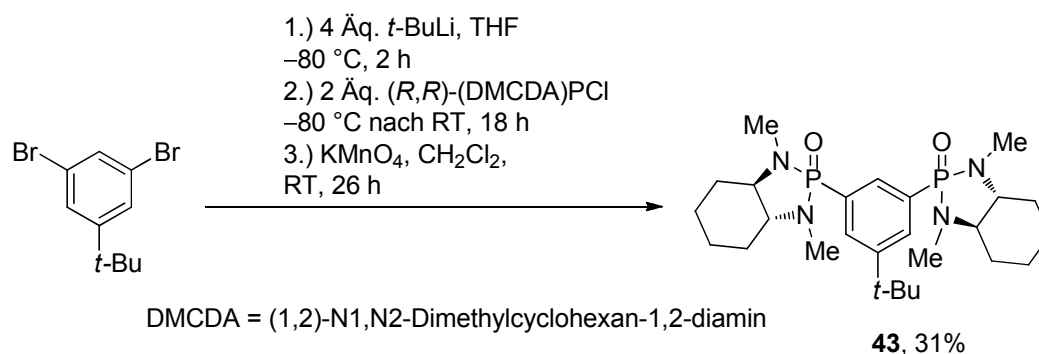
(Li(1)–O(1L): 2.004(10) Å). In [Li(O=PPh₃)₄][I₃] beträgt der Lithium-Sauerstoffabstand 1.879 Å und ist damit etwas kürzer als in Verbindung **42**.^[9]

Die Phosphor-Sauerstoffabstände in Verbindung **42** variieren zwischen 1.473(3) und 1.484(2) Å, wobei die entsprechenden Bindungslängen des protonierten Liganden tendenziell länger sind. Die Phosphor-Stickstoff-Abstände variieren von 1.638(3) bis 1.663(3) Å und sind damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Phosphor und Stickstoff (1.78 Å).^[10] Es sind nur wenige Kristallstrukturen von phenylsubstituierten Phosphonsäureamiden publiziert.^[12,13] In Ph₂P(O)NMe₂ ist der P–N-Abstand etwas kürzer (1.681(6) Å).^[13]

Im ⁷Li{¹H}-NMR-Spektrum der Kristalle in Lösung wird ein Singulett bei δ = 0.88 ppm beobachtet. Die fehlende ⁷Li-³¹P-Kopplung deutet auf ein dynamisches Gleichgewicht oder auf keine bzw. schwache Koordination der Lithiumionen durch den Liganden in Lösung hin. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind zwei Singuletts bei δ = 29.8 (Integral 51%; **37**) und 31.5 ppm (Integral 49%; 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₂(*n*-Bu), **C**) gemäß der Zusammensetzung im Kristall vorhanden. Im ESI-Massenspektrum werden die Massecluster von [**C** + H]⁺, [**37**+**C**+Li+4H₂O]⁺ und [**37**+**C**+CH₂Cl₂+Li]⁺ beobachtet. Im negativen Modus wird das Iodid und das Triiodid nachgewiesen.

7.2.3 Synthese des potentiellen Zangenliganden **43**

Als eine Variante des Zangenliganden wurde die chirale Verbindung **43** synthetisiert (Schema 8).



Schema 8: Darstellung der Verbindung **43**.

Die Verbindung **43** wurde in Form eines beigen Feststoffs erhalten, welcher sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton oder Dichlormethan löst. Im

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für Verbindung **43** ein Singulett bei $\delta = 34.3$ ppm. Im ESI- sowie im HR-ESI-Massenspektrum wird der Massencluster für $[\mathbf{43}+\text{H}]^+$ detektiert.

Bei der Synthese wurde als Elektrophil die entsprechende Phosphor(III)-Verbindung gewählt.^[11] Die analoge Phosphor(V)-Verbindung wurde im Arbeitskreis JURKSCHAT zur Substitution am Ferrocen verwendet.^[14] Für die zweifache Reaktion mit dem doppelt lithiierten Edukt war die Phosphor(V)-Spezies aber nicht reaktiv genug. Analog zu den Vorarbeiten von JURKSCHAT *et al.* wurde hier der Syntheseweg über die Phosphor(III)-Verbindung gewählt.^[15] Phenylderivate mit einer P(O)-(R,R)-(DMCDA)-Funktion sind bekannt,^[16] allerdings gibt es keine Funktionalisierung des Phenylrings mit einem Metall und auch keine doppelte Funktionalisierung mit einer P(O)-(R,R)-(DMCDA)-Funktion.

Erste Metallierungsversuche mit *t*-BuLi führten zu keiner Produktbildung.

7.3 Zusammenfassung

Ausgehend vom Zangenliganden **37** wurden die Derivate **39**, **40** und **41** dargestellt und mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 6).

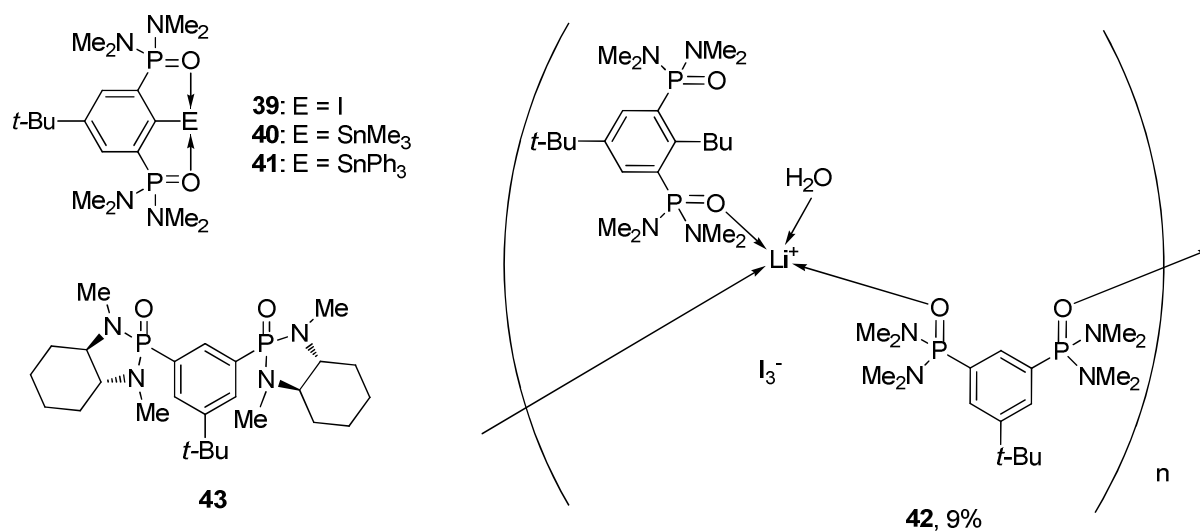


Abbildung 6: Darstellung verschiedener Derivate.

Der Iod-substituierte Ligand **39** wurde zusätzlich mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Koordinationsverbindung **42** wurde in Form von wenigen roten Kristallen erhalten. Die Aufarbeitung analog zu den luftempfindlichen Derivaten des Zangenliganden **15** funktionierte nicht, da Verbindung **37** eine viel stärkere Polarität besitzt. Der neue chirale potentielle Zangenligand **43** wurde erstmalig synthetisiert. Erste Metallierungsversuche der Verbindung **43** schlugen fehl. Hier besteht möglicherweise aber noch Potential. Desweiteren wäre noch die Synthese von Koordinationsverbindungen denkbar.

7.4 Experimenteller Teil

In der Molekülstruktur der Verbindung **42** im Festkörper ist das Sauerstoffatom O(1L) über zwei Positionen im Verhältnis 60/40 fehlgeordnet. Es wird angenommen, dass O(1L) das Sauerstoff-Atom eines Wassermoleküls ist. Die dazugehörigen Wasserstoff-Atome konnten nicht gefunden werden. Die Stickstoff-Atome N2 und N5 liegen zu weit entfernt, um eine Wasserstoffbrückenbindung zu bilden.

7.4.1 Beispielhafte Umsetzung zur Untersuchung der Metallierbarkeit von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)NMe₂]₂C₆H₃ (**37**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃ (**37**) (0.100 g, 0.25 mmol) in Hexan suspendiert und bei 0 °C mit *tert*-Butyllithiumlösung (0.16 mL, 1.9 M, 0.30 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 4 h gerührt bevor Triphenylzinnchlorid (0.126 g, 0.32 mmol) hinzugefügt wurde. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 15 h aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ 1.40 (s, 9H; CH₃), 2.28 (d, ³J(¹H–³¹P) = 10 Hz, 24H; NCH₃), 7.12 – 7.96 (nicht aufgelöst, C_{Ar}H).

³¹P{¹H} NMR: (121.49 MHz, CDCl₃): δ 29.9 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 32 Hz, 37%; **41**), 30.5 (61%; Verbindung **37**), 52.8 (s, 3%).

7.4.2 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)NMe₂]₂C₆H₂I (**39**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃ (**37**) (1.000 g, 2.49 mmol) in THF (20 mL) gelöst und zu einer Lithiumdiisopropylamidlösung (3.58 mmol) in THF (20 mL) bei –60 °C gegeben. Die Lösung wurde über 3 h gerührt und währenddessen auf –20 °C aufgetaut. Vor der Zugabe von Iodchlorid (0.3 mL, 5.28 mmol) wurde die Lösung auf –70 °C gekühlt. Die Lösung wurde innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende braune Öl wurde mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Diethylether versetzt. Dabei wurde ein Teil des Öls nicht gelöst. Die Etherphase

wurde dreimal mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, wobei sich der vorher unlösliche Rückstand löste. Die Dichlormethanphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH: 8:1) weiter aufgearbeitet. Die produktenthaltende Fraktion wurde als rotbraunes viskoses Öl erhalten, welches Produkt und Edukt im Verhältnis 2:1 enthielt. Aus der Mischung kristallisierte 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₂l (**39**) in Form von wenigen rotbraunen Kristallen.

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ 1.33 (s, 9H; CH₃), 2.73 (d, ³J(¹H-³¹P) = 9 Hz, 24H; NCH₃), 7.52 (m, 2H; C_{3/5}H). **³¹P{¹H} NMR**: (121.49 MHz, CDCl₃): δ 33.0 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus): m/z (%) 529.2 (100, [M+H]⁺), 551.2 (50, [M+Na]⁺). **Elementaranalyse**: Berechnet (%) für (2C₁₈H₃₅IN₄O₂P₂·C₁₈H₃₆N₄O₂P₂) (1459.15 g/mol) C 44.45, H 7.32, N 11.52, gefunden C 44.1, H 7.4, N 11.2.

7.4.3 Darstellung von {2-*n*-Bu-5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃-5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃·LiI₃·H₂O}_n (**42**)

Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃ (**37**) (0.100 g, 0.29 mmol) in Hexan (10 mL) suspendiert und bei 0 °C mit *n*-Butyllithium (0.12 mL, 2.5 M, 0.30 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Es wurde Iod (0.077 g, 0.31 mmol) hinzugefügt und die Lösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde in THF gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Kristalle wurden mit *iso*-Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. {2-*n*-Bu-5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃(**a**)-5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(NMe₂)₂]₂C₆H₃(**b**)·LiI₃·H₂O}_n (**42**) (0.014 g, 0.01 mmol, 9% d. Th) wurde in Form von dunkelroten Kristallen erhalten.

¹H NMR (500.13 MHz, Aceton-d₆): δ 0.87 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 3H; C_{Bu}H₃), 1.36 (s, 9H; C(CH₃)₃ **b**), 1.37 (s, 9H; C(CH₃)₃ **a**), 1.60 (m, 2H; CH₂), 2.63 (d, ³J(¹H-³¹P) = 10 Hz, 25H; NCH₃ **b**), 2.67 (d, ³J(¹H-³¹P) = 9 Hz, 20H; NCH₃ **a**), 2.72 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H, CH₂), 3.47 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; CH₂), 3.09

(br. s., 10H), 7.70 (komplettes Aufspaltungsmuster, 2H; $C_{4/6}H$ **a**), 7.94 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; $C_{4/6}H$ **b**), 8.05 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_2H **b**). $^7Li\{^1H\}$ NMR (116.64, Aceton- d_6): δ 0.88 (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (127.77 MHz, Aceton- d_6): δ 14.5 (s; $C_{10}H_3$), 24.5 (s; C_9H_2), 31.5 (s; $C(CH_3)_3$), 31.6 (s; $C(CH_3)_3$), 32.3 (t, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4$ Hz; C_7H_2), 34.7 (s, $C(CH_3)_3$ **a**), 35.2 (s, $C(CH_3)_3$ **b**), 35.7 (s; C_8H_2), 36.6 (komplexes Aufspaltungsmuster; $N(CH_3)_2$ **b**), 36.8 (komplexes Aufspaltungsmuster; $N(CH_3)_2$ **a**), 131.5 (dd, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 154$ Hz, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 12$ Hz; $C_{1/3}P$ **b**), 132.2 (dd, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 150$ Hz, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 13$ Hz; $C_{1/3}P$ **a**), 132.5 (komplexes Aufspaltungsmuster; $C_{4/6}H$ **b**), 134.1 (komplexes Aufspaltungsmuster; $C_{4/6}H$ **a**), 134.5 (t, $^2J(^1H-^{31}P) = 10$ Hz; C_2H **b**), 148.1 (t, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 13$ Hz; C_4 **b**), 152.0 (überlagertes Signal; C_2 und C_4 **a**). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: (121.49 MHz, Aceton- d_6): δ 29.8 (s, 51%; **a**), 31.5 (s, 49%; **b**). **ESI-MS:** (Positiver Modus) (m/z) 459.2 ($[R-Bu + H]^+$), 481.2, 917.6, 939.6 ($[a+b+Li+4H_2O]^+$), 952.6 ($[a+b+CH_2Cl_2+Li]^+$). **ESI-MS:** (Negativer Modus) (m/z) 127.0 ($[I]^-$), 168.0, 276.7, 316.8, 380.7 ($[I_3]^-$). **Elementaranalyse:** Berechnet (%) für $(C_{40}H_{82}I_3LiN_8O_5P_4)$ (1266,68 g/mol) C 37.93, H 6.53, N 8.85 gefunden C 36.5, H 6.8, N 8.1. Die Elementaranalyse weicht geringfügig ab. Grund dafür wäre eine mögliche Verunreinigungen mit Iod.

7.4.4 Darstellung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)-(R,R)-(DMCDA)]₂C₆H₃ (**43**)

Zu einer Lösung von 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (1.00 g, 3.43 mmol) in THF (10 ml) wurde *tert*-Butyllithium (1.9 M, 7.2 ml, 13.68 mmol) bei -78 °C getropft. Nach 2 h Rühren wurde die Lösung mit $PCl[(R,R)-(DMCDA)]$ (1.07 ml, 7.02 mmol) bei -78 °C versetzt. Anschließend wurde die Lösung über einen Zeitraum von 18 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit $KMnO_4$ (1.070 g, 6.77 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 26 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Es wurde die organische Phase viermal mit Wasser extrahiert und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , Dichlormethan/Methanol, 10:1). Es wurde 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)-(R,R)-(DMCDA)]₂C₆H₃ (**43**) (0.540 g, 1.07 mmol, 31%) in Form eines leicht beigen Feststoffs erhalten.

7. Untersuchungen zur Metallierung eines Zangenliganden mit Phosphonsäureamid-Funktionen

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ 1.17 – 1.34 (überlagerte Signale, 10H; C_{DMCDAH}), 1.38 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.83 – 2.05 (breite Signale, 6H; C_{DMCDAH}), 2.16 (breite Signale, 2H; C_{9/10H}), 2.25 (d, ³J(¹H–³¹P) = 11 Hz, 6H; NCH₃), 2.57 (d, ³J(¹H–³¹P) = 12 Hz, 6H; NCH₃), 2.96 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{9/10H}), 7.75 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H; C_{2H}), 7.99 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2H; C_{4/6H}). **³¹P{¹H} NMR**: (121.49 MHz, CDCl₃): δ 34.3 (s). **ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z (%) 507.4 (100, [M+H]⁺). **HR-ESI-MS**: (Positiver Modus, CH₃CN) m/z 407.17483 ([M+H]⁺, berechnet: 407.17469). **Schmelzpunkt**: 134 – 136 °C.

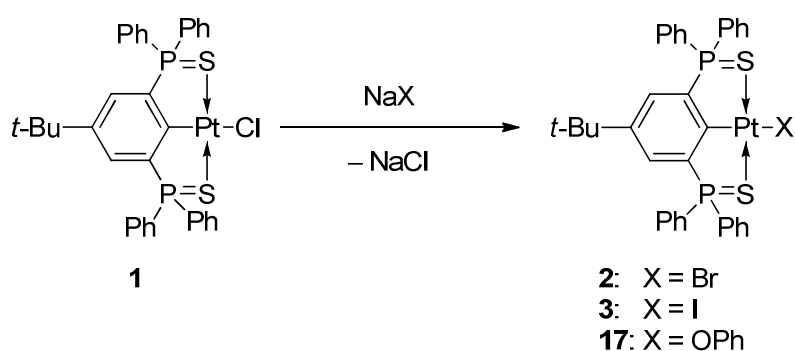
7.5 Literatur

- [1] B. Piorr, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2011**.
- [2] L. Dashan, S. Trippett, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 2039–2040.
- [3] B. B. Pavankumar, E. V. Goud, R. Selvakumar, Kumar, S. K. Ashok, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, Rao, C. V. S. Brahmananda, K. N. Sabharwal, P. C. Jha, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 4727–4736.
- [4] a) J. G. H. du Preez, C. P. J. van Vuuren, *J. Inorg. nucl. Chem.* **1974**, 81–85; b) J. G. H. du Preez, J. Koorts, *Inorg. nucl. Chem. Lett.* **1973**, 99–107.
- [5] M. W. G. de Bolster, W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.* **1971**, 1153–1165.
- [6] a) M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 1227–1236; b) M. Henn, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2003**.
- [7] K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2004**, *23*, 1501–1508.
- [8] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [9] E. Hashem, T. McCabe, C. Schulzke, R. J. Baker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1125–1131.
- [10] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [11] A. Longeau, S. Durand, A. Spiegel, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 987–990.
- [12] R. Murugavel, R. Pothiraja, *New J. Chem.* **2003**, 968–974.
- [13] M. ul-Haque, C. N. Caughlan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1101–1104.
- [14] a) C. Dietz, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**; b) C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [15] M. Gock, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2013**.
- [16] a) Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1996**, 13837–13866; b) H. Tye, D. Smyth, C. Eldred, M. Wills, *Chem. Commun.* **1997**.

8. Zusammenfassung

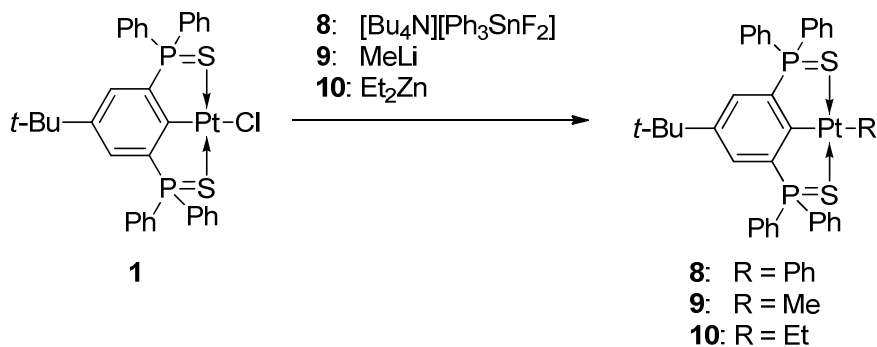
8.1 Untersuchungen zu Organoplatinverbindungen

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität von Organoplatinverbindungen mit einem Zangenligand mit Phosphorsulfid-Donoren. Über Finkelstein-artige Reaktionen wurden verschiedene Derivate hergestellt (Schema 1).



Schema 1: Verschiedene Derivate, die durch Finkelstein-artige Reaktionen erhalten wurden.

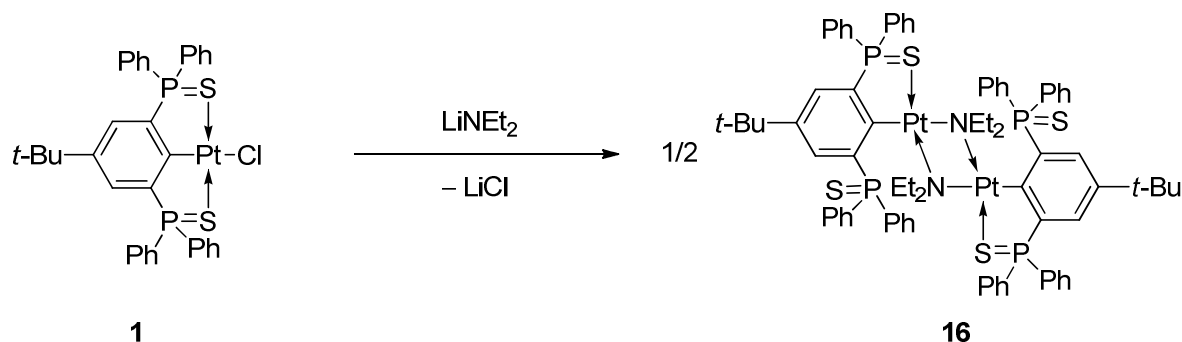
Diese Reaktionen ergeben nahezu quantitativ die jeweiligen Produkte, wenn ein Überschuss des Salzes verwendet wird. Durch die Umsetzung der Verbindung **1** mit verschiedenen Organometallverbindungen konnten die Diorganoplatinverbindungen **8**, **9** und **10** erhalten werden (Schema 2).



Schema 2: Darstellung verschiedener Diorganoplatinverbindungen.

8. Zusammenfassung

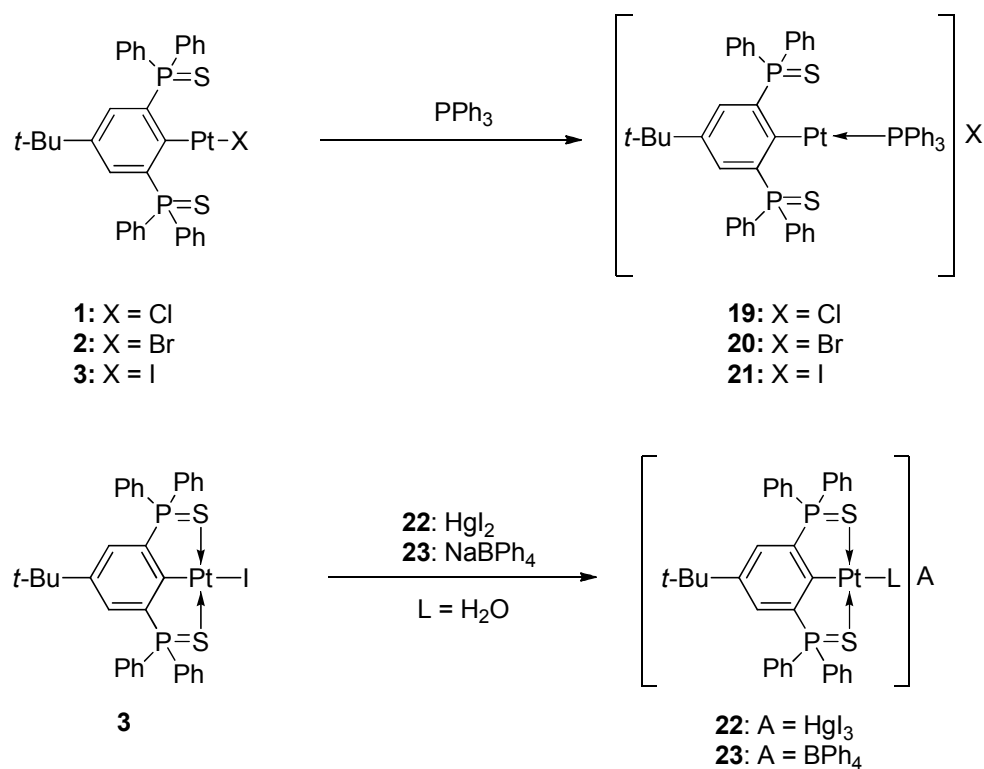
Durch die Umsetzung der Verbindung **1** mit Lithiumdiethylamid wurde die Verbindung **16** erhalten (Schema 3).



Schema 3: Darstellung der Verbindung **16**.

Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Verbindung als Dimer vorliegt und vermutlich ein P=S-Donor durch ein Amid-Liganden verdrängt wurde.

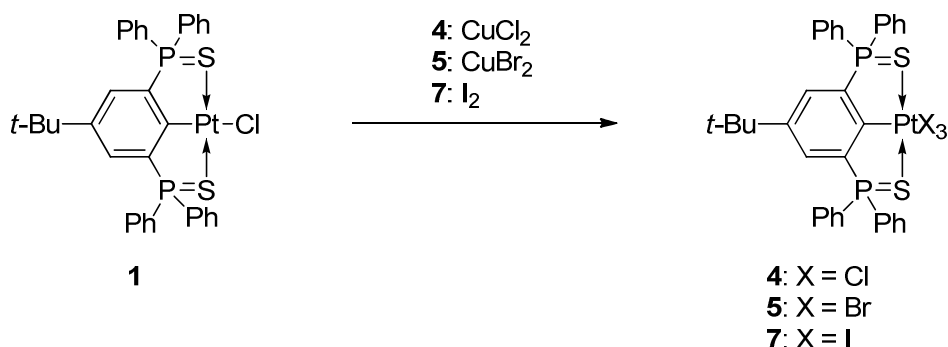
Salzartige Derivate wurden durch die Umsetzung von Organoplatinhalogeniden mit Triphenylphosphan oder Quecksilber(II)iodid erhalten (Schema 4).



Schema 4: Darstellung verschiedener ionischer Spezies.

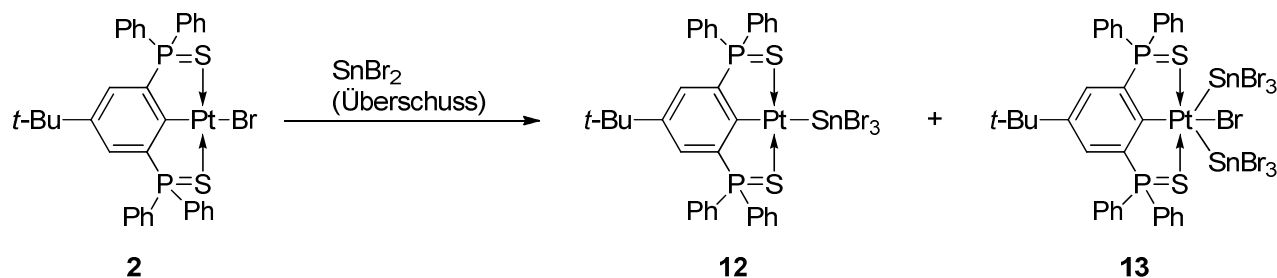
Die Verbindungen **19**, **20** und **21** besitzen eine deutlich höhere Löslichkeit als ihre Ausgangsverbindungen. Die Verbindung **22** wurde nur in einem Reaktionsgemisch beobachtet.

Verschiedene Platin(IV)verbindungen können durch die Oxidation der entsprechenden Platin(II)spezies erhalten werden (Schema 5).



Schema 5: Darstellung verschiedener Organoplatin(IV)spezies.

Durch die Umsetzung der Verbindung **2** wurden die Verbindungen **12** und **13** erhalten (Schema 6).

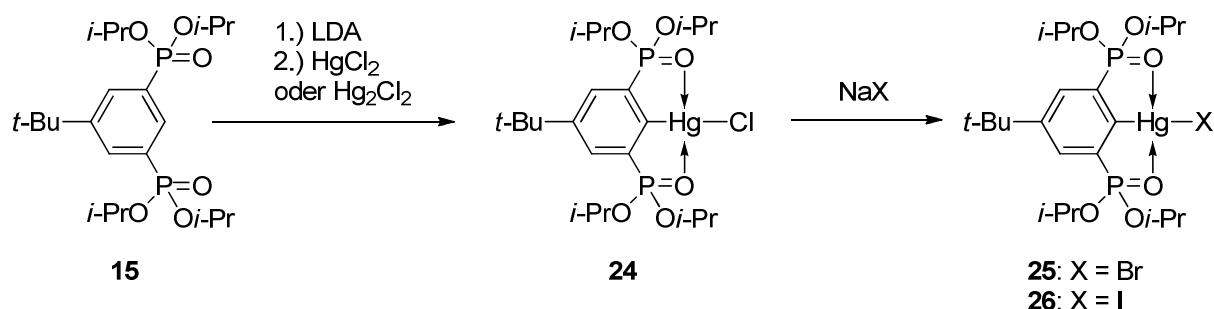


Schema 6: Darstellung der Verbindungen **12** und **13**.

Das Strukturmotiv der Verbindung **13** ist sehr ungewöhnlich und bisher unbekannt. Die Verbindungen **12** und **13** liegen nebeneinander im Rohprodukt vor und konnten durch Kristallisation nicht getrennt werden.

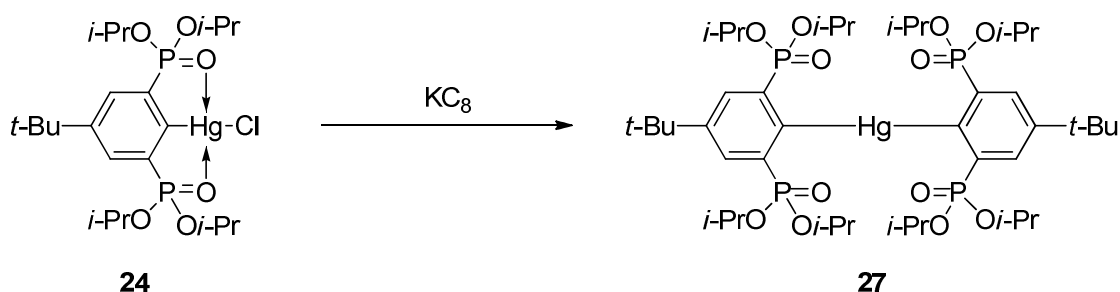
8.2 Untersuchungen zu Organoquecksilberverbindungen

Ausgehend vom bekannten Zangenliganden 4-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₃ (**15**) wurden verschiedene Organoquecksilberverbindungen synthetisiert (Schema 7). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde eine dimere Struktur des Organoquecksilberchlorids **24** nachgewiesen.



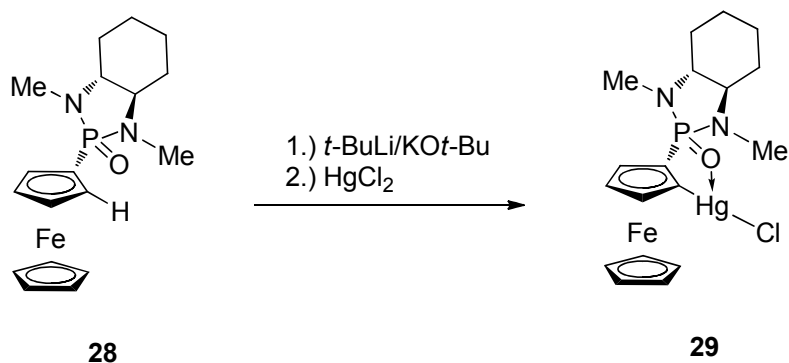
Schema 7: Darstellung verschiedener Organoquecksilberhalogenide.

Die Diorganoquecksilberverbindung **27** wurde durch die Umsetzung von Verbindung **24** mit Kaliumgraphit erhalten (Schema 8).



Schema 8: Darstellung der Verbindung **27**.

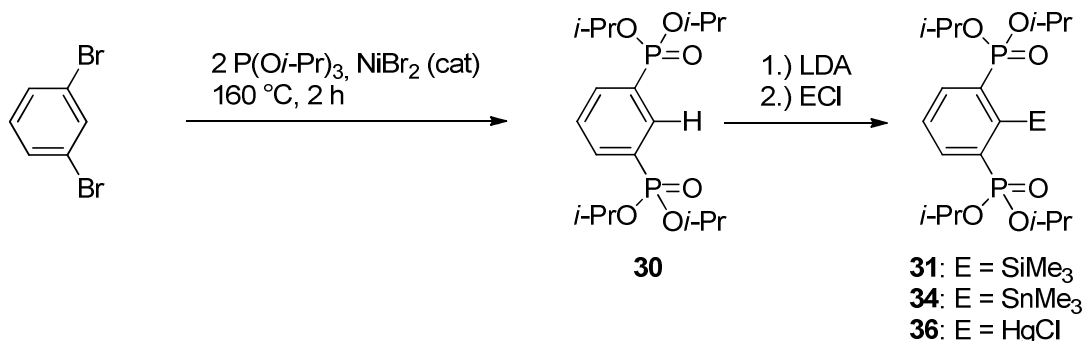
Durch die Umsetzung des Ferrocen-basierten Liganden **28** mit der Schlosser-Base und Quecksilber(II)chlorid wurde das Organoquecksilberchlorid **29** erhalten (Schema 9).



Schema 9: Darstellung der Verbindung **29**.

8.3 Darstellung neuartiger Zangenligand-stabilisierter Organoelementverbindungen

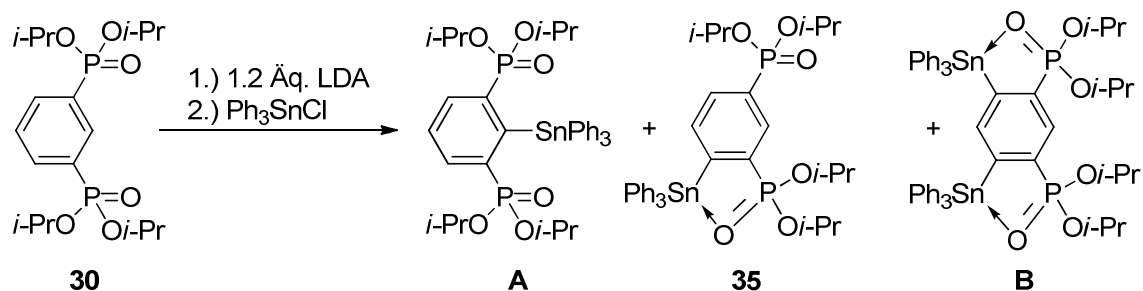
Durch die Umsetzung des 1,3-Dibrombenzols in einer TAVS-Reaktion wurde der Zangenligand **30** erhalten (Schema 10).



Schema 10: Darstellung des Zangenliganden und verschiedener Organometallkomplexe.

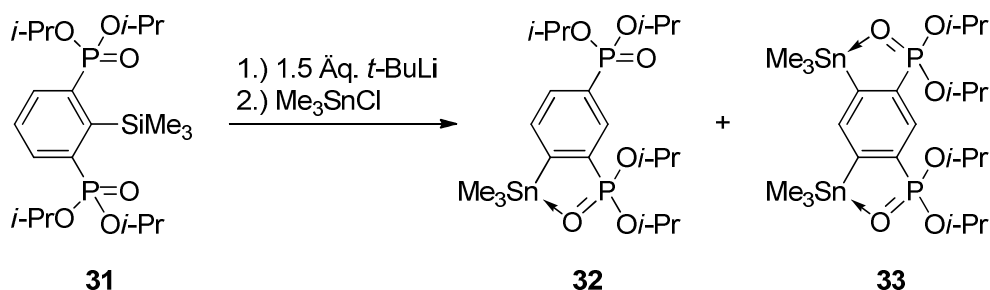
Die oben vorgestellte Metallierung läuft abhängig von den Bedingungen nicht selektiv ab. Die Verbindung **35** konnte isoliert werden, während die Verbindungen **A** und **B** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet wurden (Schema 11).

8. Zusammenfassung



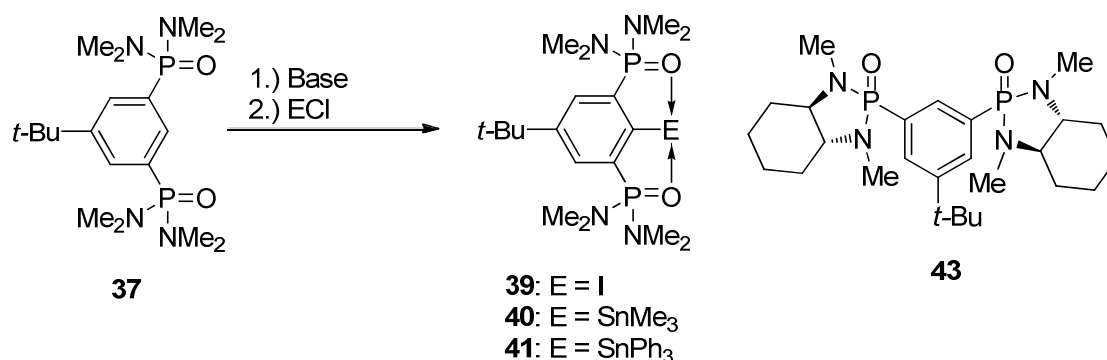
Schema 11: Darstellung der Verbindung **35**.

Durch die weitere Umsetzung der Verbindung **31** mit *tert*-Butyllithium wurden die Verbindungen **32** und **33** erhalten (Schema 12).



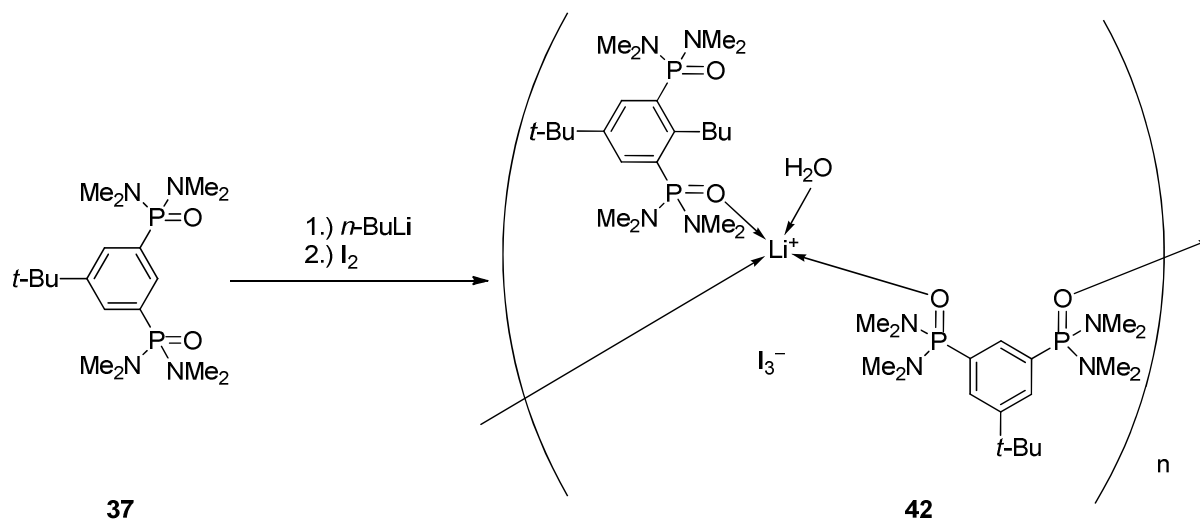
Schema 12: Darstellung der Verbindungen **32** und **33**.

Ausgehend vom Zangenligand **37** konnten verschiedene Derivate mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Schema 13). Es wurde der chirale, potentielle Zangenligand **43** dargestellt.



Schema 13: Verschiedene Phosphonsäureamid-haltige Derivate.

Die Verbindungen **39**, **40** und **41** wurden nicht isoliert. Im Zuge von Metallierungsexperimenten wurde das Koordinationspolymer **42** erhalten (Schema 14).



Schema 14: Darstellung des Koordinationspolymers **42**.

Die Verbindungen **39** und **42** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

9. Anhang

9.1 Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen

| Strukturbezeichnung | $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ |
|---|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{BrCl}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ | $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Br}_3\text{P}_2\text{PtS}_2$ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 925.57 | 1014.49 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.26 x 0.06 x 0.05 | 0.26 x 0.06 x 0.02 |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a [Å] | 10.5108(4) | 10.5256(10) |
| b [Å] | 20.9027(9) | 21.0125(15) |
| c [Å] | 15.8726(7) | 15.9921(13) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 97.911(4) | 97.747(8) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 3454.1(3) | 3504.7(5) |
| Z | 4 | 4 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.780 | 1.923 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.612 | 7.659 |
| $F(000)$ | 1808 | 1952 |
| θ -Bereich [°] | 2.19–25.50 | 2.18–25.50 |
| h, k, l -Messbereich | $-12 \leq h \leq 12$ $-25 \leq k \leq 25$ $-19 \leq l \leq 19$ | $-12 \leq h \leq 12$ $-25 \leq k \leq 25$ $-19 \leq l \leq 19$ |
| Gemessene Reflexe | 33876 | 32950 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 100 | 100 |
| Unabhängige Reflexe | 6431 | 6528 |
| R_{int} | 0.0581 | 0.0968 |
| Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] | 5272 | 4875 |
| Verfeinerungsparameter | 391 | 343 |
| GoF (F^2) | 1.002 | 1.018 |
| $R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0268 | 0.0483 |
| $wR_2(F^2)$ (Alle Daten) | 0.1035 | 0.1035 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 0.571 und -0.600 | 1.147 und -1.526 |

| Strukturbezeichnung | 3 ·CH ₂ Cl ₂ | (0.7 3 · 0.3 1)·CH ₂ Cl ₂ |
|--|--|--|
| Summenformel | C ₃₅ H ₃₃ Cl ₂ IP ₂ PtS ₂ | C ₃₅ H ₃₃ Cl _{2.30} I _{0.70} P ₂ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 972.56 | 945.13 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.28 x 0.26 x 0.16 | 0.40 x 0.16 x 0.14 |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.5345(2) | 10.4986(3) |
| <i>b</i> [Å] | 20.8630(6) | 20.8836(7) |
| <i>c</i> [Å] | 15.8302(4) | 15.8222(5) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 96.901(2) | 97.367(3) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3453.98(15) | 3440.36(19) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.870 | 1.825 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.350 | 5.125 |
| <i>F</i> (000) | 1880 | 1837 |
| θ -Bereich [°] | 2.34–25.50 | 2.19–25.50 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Gemessene Reflexe | 21170 | 27266 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 100 |
| Unabhängige Reflexe | 6423 | 6405 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0370 | 0.0423 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 5066 | 5030 |
| Verfeinerungsparameter | 388 | 395 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 0.960 | 0.892 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0269 | 0.0224 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0538 | 0.0396 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 0.713 und -1.065 | 0.737 und -0.639 |

9. Anhang

| Strukturbezeichnung | 4·CH₂Cl₂ | 5·0.25CH₂Cl₂ |
|--|--|--|
| Summenformel | C ₃₅ H ₃₃ Cl ₅ P ₂ Pt S ₂ | C _{34.25} H _{31.50} Br ₃ Cl _{0.50} P ₂ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 952.01 | 1021.70 |
| Kristallsystem | orthorombisch | orthorombisch |
| Kristallgröße [mm] | 0.27 x 0.13 x 0.09 | 0.35 x 0.29 x 0.06 |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> | <i>Pbca</i> |
| <i>a</i> [Å] | 15.5808(6) | 15.8314(5) |
| <i>b</i> [Å] | 16.8483(7) | 17.3057(7) |
| <i>c</i> [Å] | 27.5749(14) | 27.4598(12) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 90 | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 7238.7(6) | 7523.3(5) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.747 | 1.804 |
| μ [mm ⁻¹] | 4.476 | 7.171 |
| <i>F</i> (000) | 3744 | 3924 |
| θ -Bereich [°] | 2.31–25.50 | 2.289–29.132 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –33 ≤ <i>l</i> ≤ 33 | –20 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –36 ≤ <i>l</i> ≤ 25 |
| Gemessene Reflexe | 36615 | 52565 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 100 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 6735 | 9288 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0596 | 0.0659 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 3766 | 6632 |
| Verfeinerungsparameter | 334 | 341 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 0.807 | 1.057 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0276 | 0.0409 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0519 | 0.1068 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 1.311 und –0.645 | 1.021 und –1.482 |

| Strukturbezeichnung | 7 ·CHCl ₃ | 8 |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₃₅ H ₃₂ Cl ₃ P ₂ PtS ₂ | C ₄₀ H ₃₆ P ₂ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 1260.81 | 837.84 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.26 x 0.13 x 0.10 | 0.22 x 0.12 x 0.03 |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.6064(4) | 10.5120(6) |
| <i>b</i> [Å] | 18.7200(6) | 21.4115(13) |
| <i>c</i> [Å] | 20.1276(5) | 15.5145(11) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 91.746(3) | 94.830(6) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3994.5(2) | 3479.6(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 2.096 | 1.599 |
| μ [mm ⁻¹] | 6.242 | 4.273 |
| <i>F</i> (000) | 2368 | 1664 |
| θ -Bereich [°] | 2.18–25.50 | 2.16–25.50 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 |
| Gemessene Reflexe | 23786 | 40479 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 100 | 100 |
| Unabhängige Reflexe | 7428 | 6471 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0459 | 0.1017 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 5263 | 3612 |
| Verfeinerungsparameter | 442 | 349 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 0.664 | 0.647 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0272 | 0.0353 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0537 | 0.0763 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 1.138 und -0.735 | 2.093 und -0.641 |

9. Anhang

| Strukturbezeichnung | 10 ·CH ₂ Cl ₂ | 12 ·C ₆ H ₁₄ |
|--|---|--|
| Summenformel | C _{36.60} H ₃₇ Cl _{2.20} P ₂ PtS ₂ | C ₄₀ H ₄₁ Br ₃ P ₂ PtS ₂ Sn |
| Molekulargewicht [g/mol] | 876.00 | 1119.16 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.28 x 0.16 x 0.08 | 0.210 x 0.146 x 0.042 |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>Pc</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.5635(5) | 11.9100(4) |
| <i>b</i> [Å] | 21.3760(9) | 10.7149(4) |
| <i>c</i> [Å] | 15.6418(6) | 17.3583(7) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 95.163(4) | 99.541(3) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 3517.7(3) | 2184.53(14) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.654 | 1.701 |
| μ [mm ⁻¹] | 4.391 | 6.702 |
| <i>F</i> (000) | 1736 | 1060 |
| θ -Bereich [°] | 2.24–25.50 | 2.242–25.498 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23 |
| Gemessene Reflexe | 24831 | 8143 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 6525 | 8143 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0549 | 0.0918 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 5567 | 7329 |
| Verfeinerungsparameter | 411 | 328 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.141 | 1.017 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0597 | 0.0330 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.1538 | 0.0753 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 9.238 und -1.182 | 1.104 und -0.616 |

| Strukturbezeichnung | 13 | 17·C₆H₆O |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₇₀ H ₆₆ Br ₁₄ Cl ₄ P ₄ Pt ₂ S ₄ Sn ₄ | C ₄₃ H ₃₉ O _{1.50} P ₂ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 3284.82 | 900.89 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.313 x 0.073 x 0.022 | 0.250 x 0.190 x 0.140 |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ /n |
| <i>a</i> [Å] | 10.4388(8) | 13.6793(6) |
| <i>b</i> [Å] | 12.3971(10) | 20.4214(10) |
| <i>c</i> [Å] | 18.2131(14) | 15.6170(7) |
| α [°] | 96.145(7) | 90 |
| β [°] | 93.994(7) | 105.207(5) |
| γ [°] | 91.072(6) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 2336.9(3) | 4209.9(3) |
| <i>Z</i> | 1 | 4 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 2.334 | 1.421 |
| μ [mm ⁻¹] | 10.328 | 3.539 |
| <i>F</i> (000) | 1524 | 1796 |
| θ -Bereich [°] | 2.255–30.916 | 2.302–29.092 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24 | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 23274 | 65417 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 13030 | 10426 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0668 | 0.0835 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 8804 | 6549 |
| Verfeinerungsparameter | 403 | 430 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.125 | 1.110 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.1066 | 0.0620 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.2699 | 0.1942 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 5.721 and –3.505 | 2.355 und –1.597 |

9. Anhang

| Strukturbezeichnung | 18 | 19·1.5(C₃H₆O) |
|--|---|--|
| Summenformel | C ₂₂ H ₂₅ NSn | C _{56.50} H ₅₅ ClO _{1.50} P ₃ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 422.12 | 1145.57 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.50 x 0.30 x 0.12 | 0.299 x 0.146 x 0.146 |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 9.8434(5) | 12.2494(3) |
| <i>b</i> [Å] | 9.9645(7) | 13.9412(3) |
| <i>c</i> [Å] | 10.7025(7) | 16.5130(3) |
| α [°] | 109.329(6) | 106.459(2) |
| β [°] | 94.928(5) | 104.387(2) |
| γ [°] | 100.381(5) | 94.788(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 962.31(11) | 2583.40(10) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.457 | 1.473 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.330 | 2.981 |
| <i>F</i> (000) | 428 | 1156 |
| θ -Bereich [°] | 2.130–25.496 | 2.339–25.497 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | –11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12 | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Gemessene Reflexe | 10961 | 35644 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 3573 | 9607 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0440 | 0.0358 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 3365 | 8974 |
| Verfeinerungsparameter | 219 | 460 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.010 | 1.391 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0243 | 0.0261 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0600 | 0.0813 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 0.707 und –0.354 | 1.400 und –0.487 |

| Strukturbezeichnung | 20 ·1.3(C ₃ H ₆ O)·H ₂ O | 21 ·1.5(C ₃ H ₆ O) |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₅₆ H ₅₆ BrP ₃ PtS ₂ | C _{56.5} H ₅₅ OIP ₃ PtS ₂ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 1102.92 | 1149.91 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.18 x 0.11 x 0.11 | 0.150 x 0.060 x 0.040 |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 12.2626(3) | 12.5797(4) |
| <i>b</i> [Å] | 13.9895(3) | 13.6684(4) |
| <i>c</i> [Å] | 16.5552(4) | 16.5032(4) |
| α [°] | 106.742(2) | 105.881(2) |
| β [°] | 104.450(2) | 105.149(2) |
| γ [°] | 94.695(2) | 96.739(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2597.14(11) | 2579.40(13) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.410 | 1.481 |
| μ [mm ⁻¹] | 3.675 | 3.524 |
| <i>F</i> (000) | 1096 | 1132 |
| θ -Bereich [°] | 2.124–25.499 | 2.363–25.499 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Gemessene Reflexe | 42639 | 29183 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 9654 | 9594 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0387 | 0.0440 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 8831 | 8237 |
| Verfeinerungsparameter | 451 | 535 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.051 | 1.132 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0298 | 0.0343 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0707 | 0.0856 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 3.410 und -1.514 | 2.123 und -1.458 |

| Strukturbezeichnung | 24 | 31 |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₄₄ H ₇₈ Cl ₂ Hg ₂ O ₁₂ P ₄ | C ₂₁ H ₄₀ O ₆ P ₂ Si |
| Molekulargewicht [g/mol] | 1395.02 | 478.56 |
| Kristallsystem | triklin | orthorombisch |
| Kristallgröße [mm] | 0.350 x 0.230 x 0.060 | - |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>Pnma</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.2745(4) | 9.537(3) |
| <i>b</i> [Å] | 11.7310(4) | 26.527(6) |
| <i>c</i> [Å] | 13.2767(5) | 10.242(3) |
| α [°] | 66.188(4) | 90 |
| β [°] | 77.933(3) | 90 |
| γ [°] | 78.766(3) | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1420.73(10) | 2591.1(13) |
| <i>Z</i> | 1 | 4 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.630 | 1.227 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.655 | 0.246 |
| <i>F</i> (000) | 692 | 1032 |
| θ -Bereich [°] | 2.457–25.499 | 2.132–25.497 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12 |
| Gemessene Reflexe | 34378 | 32774 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 99.9 | 100 |
| Unabhängige Reflexe | 5278 | 2469 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0330 | 0.3655 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 5108 | 1129 |
| Verfeinerungsparameter | 306 | 146 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.047 | 1.021 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0159 | 0.0981 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0407 | 0.2561 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 0.671 und -0.630 | 0.493 und -0.431 |

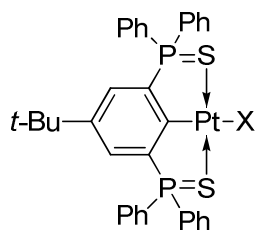
| Strukturbezeichnung | 34 | 35 |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₂₁ H ₄₀ O ₆ P ₂ Sn | C ₃₆ H ₄₆ O ₆ P ₂ Sn |
| Molekulargewicht [g/mol] | 569.16 | 755.36 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.210 x 0.130 x 0.050 | 0.29 x 0.20 x 0.10 |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 8.2680(3) | 11.5065(3) |
| <i>b</i> [Å] | 9.4274(3) | 12.7241(5) |
| <i>c</i> [Å] | 17.6726(6) | 14.3391(5) |
| α [°] | 86.402(3) | 64.789(4) |
| β [°] | 85.498(3) | 82.346(3) |
| γ [°] | 70.881(3) | 71.651(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1296.50(8) | 1802.84(12) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.458 | 1.391 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.140 | 0.840 |
| <i>F</i> (000) | 588 | 780 |
| θ -Bereich [°] | 2.288–25.499 | 2.215–25.500 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Gemessene Reflexe | 26504 | 14212 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 100 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 4837 | 6708 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0292 | 0.0224 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 4604 | 6230 |
| Verfeinerungsparameter | 316 | 358 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.616 | 1.133 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0242 | 0.0270 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.0787 | 0.0810 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 0.423 und -0.478 | 0.487 und -0.676 |

| Strukturbezeichnung | 36 | 42 |
|--|---|---|
| Summenformel | C ₁₈ H ₃₁ ClHgO ₆ P ₂ | C ₄₀ H ₈₂ I ₃ LiN ₈ O ₅ P ₄ |
| Molekulargewicht [g/mol] | 641.41 | 1266.65 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Kristallgröße [mm] | 0.400 x 0.290 x 0.220 | 0.270 x 0.240 x 0.140 |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 7.9733(3) | 10.7682(5) |
| <i>b</i> [Å] | 17.3874(6) | 15.2614(7) |
| <i>c</i> [Å] | 18.7943(7) | 17.7562(8) |
| α [°] | 110.030(3) | 81.267(4) |
| β [°] | 99.195(3) | 89.402(4) |
| γ [°] | 91.200(3) | 80.129(4) |
| <i>V</i> (Å ³) | 2408.43(16) | 2841.1(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| ρ_{calc} [g/mm ³] | 1.769 | 1.481 |
| μ [mm ⁻¹] | 6.663 | 1.807 |
| <i>F</i> (000) | 1256 | 1280 |
| θ -Bereich [°] | 2.237–30.994 | 2.228–25.498 |
| <i>h, k, l</i> -Messbereich | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 28497 | 21178 |
| Vollständigkeit θ_{max} [%] | 100 | 99.9 |
| Unabhängige Reflexe | 13527 | 10564 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0297 | 0.0243 |
| Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 10875 | 8446 |
| Verfeinerungsparameter | 532 | 582 |
| GoF (<i>F</i> ²) | 1.038 | 0.911 |
| <i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0437 | 0.0389 |
| w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten) | 0.1220 | 0.1328 |
| Restelektronendichte (eÅ ⁻³) | 5.090 und -0.846 | 1.191 und -1.072 |

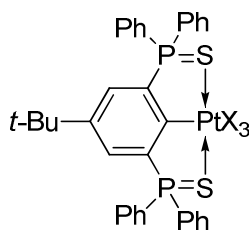
9.2 Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen

Die mit einem „*“ gekennzeichneten Verbindungen wurden nicht isoliert/vollständig charakterisiert.

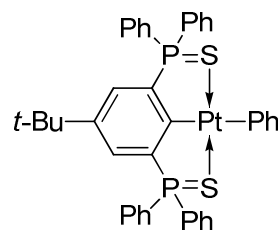
9.2.1 Verbindungen aus Kapitel 2



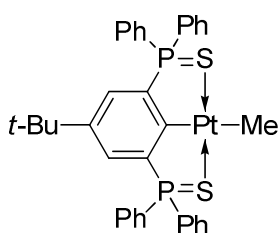
2: X = Br
3: X = I



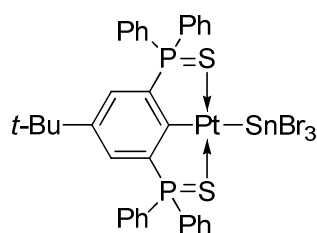
4: X = Cl
5: X = Br
7: X = I



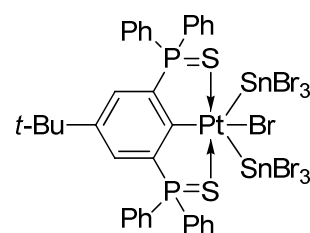
8*



9*

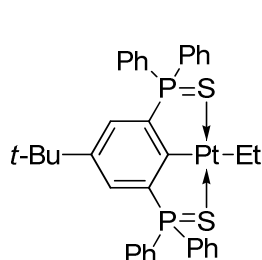


12*

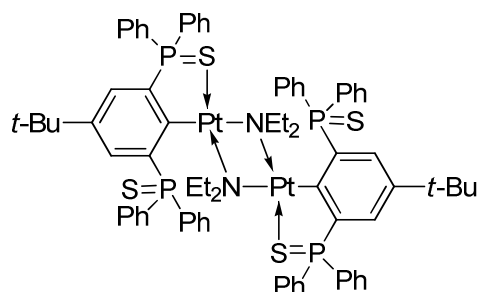


13*

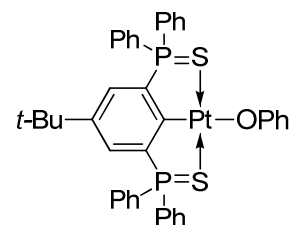
9.2.2 Verbindungen aus Kapitel 3



10

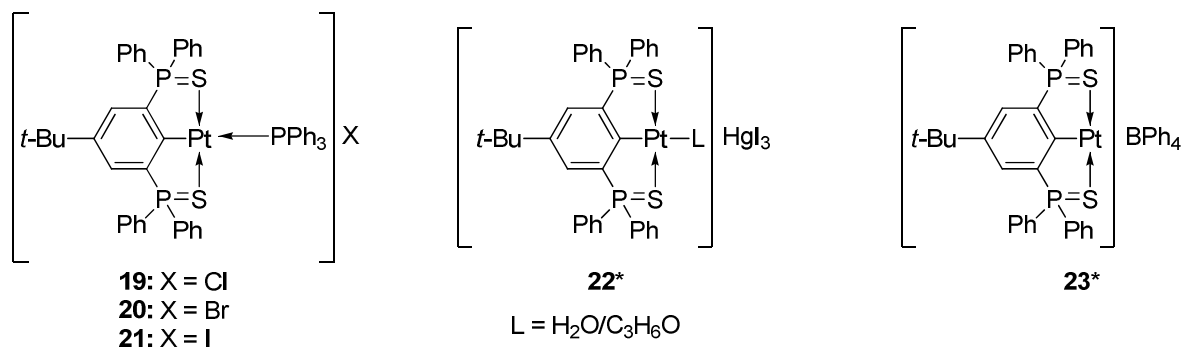


16

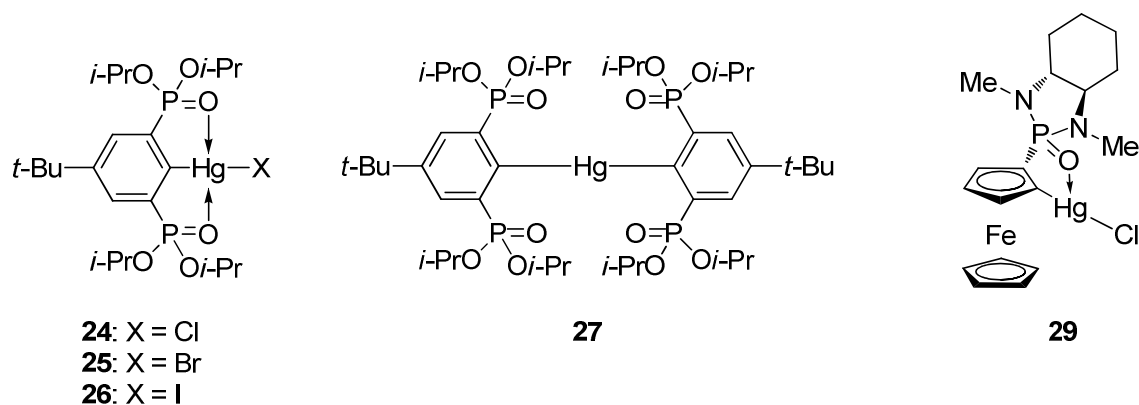


17

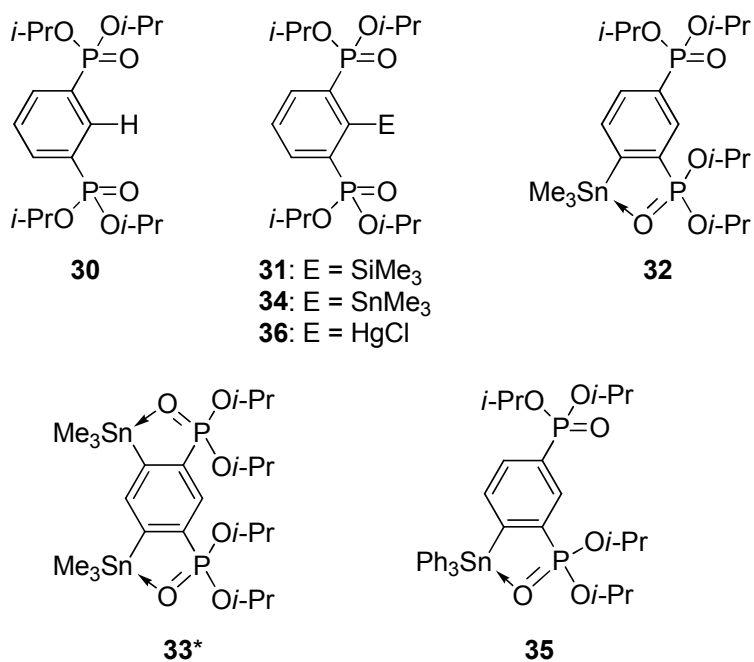
9.2.3 Verbindungen aus Kapitel 4



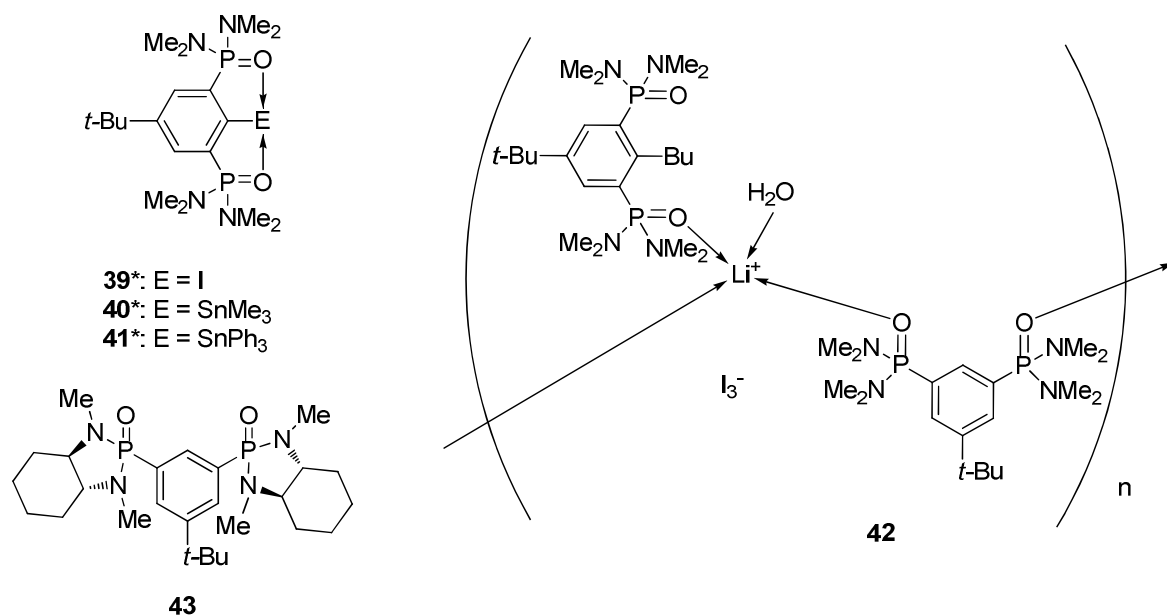
9.2.4 Verbindungen aus Kapitel 5



9.2.5 Verbindungen aus Kapitel 6



9.2.6 Verbindungen aus Kapitel 7



Lebenslauf

Benedikt Piorr

Universitäre Ausbildung

- | | |
|---------------------------------|--|
| 10/2011 – heute | Promotionsstudiengang Chemie Technische Universität Dortmund |
| 10/2009 – 09/2011 30.09.2011 | Masterstudiengang Chemie, TU Dortmund Master of Science, Gesamtnote 1,4 |
| 10/2006 – 09/2009 30.09.2009 | Bachelorstudiengang Chemie, TU Dortmund Bachelor of Science, Gesamtnote 2,3 |

Schulische Ausbildung

- | | |
|-------------------|---|
| 08/1997 – 06/2006 | Städtisches Gymnasium Luisenschule, Mülheim |
| 08/1993 – 07/1997 | Städtische Gemeinschaftsgrundschule am Muhrenkamp, Mülheim |

Stipendien und Auszeichnungen

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 10/2012 – 09/2015 | Stipendiat der Evonik Stiftung |
| 03.02.2012 | Fakultätspreis der Chemie |

Wissenschaftliche Präsentationen (Auswahl)

- | | |
|----------------|--|
| 13.02.2015 | Dortmund, 8. Tag der Chemie, Posterpräsentation |
| 22.–23.03.2012 | Rennes, 9 th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Posterpräsentation |

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)