

O,C,O-kordinierende Zangenliganden zur Stabilisierung niedervalenter Zinnverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Angefertigt von: Dipl. Chem. Michael Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2014

Gutachter: Prof. Dr. K. Jurkschat, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, TU Dortmund

Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Schulz, Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen

Drittgutachter: Prof. Dr. L. Wesemann, Institut für Anorganische Chemie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Vorwort

Die Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2010 bis Dezember 2013 unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat an der TU Dortmund durchgeführt. Teile dieser Arbeit wurden im Voraus publiziert. Die Rechte zur Reproduktion/Wiedergabe der Inhalte wurde bei den Verlagen eingeholt.

1. **„{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂C₆H₂Sn}₂: An Intramolecularly Coordinated Organotin(I) Compound with a Sn–Sn Single Bond, Its Disproportionation toward a Diorganostannylene and Elemental Tin, and Its Oxidation with PhI(OAc)₂”**

Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmann, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851-6859.

2. **„Chromium Pentacarbonyl-Substituted Organotin(II) Cation Stabilized by *p*-Dimethylaminopyridine or Triphenylphosphane Oxide”**

Wagner, M.; Henn, M.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2406-2415.

3. **„[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂]₂C₆H₂SnL]⁺: An NHC-Stabilized Organotin(II) Cation and Related Derivatives”**

Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463-9467.

Lizenznummer: 3174731323026

4. **„NHC to aNHC rearrangement by an organotin sulphide cation”**

Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925-8927.

5. **„On the Reactivity of Organotin(I) Dimers RSnSnR (R = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃, 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂C₆H₂) with Diaryldichalcogenides, ArEEAr (E = S, Se, Te; Ar = Ph, 2-C₅H₄N): Control of Secondary Sn···Sn Interactions by Intramolecular Coordination and Identity of the Arylchalcogenate”**

Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R., Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973-4984.

Danksagung

Der TU Dortmund bin ich sehr dankbar für ein großzügiges Bestenstipendium (Oktober 2010-September 2013).

Ich danke Herrn Professor Dr. Jurkschat für die Betreuung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. Schulz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke dem Arbeitskreis Jurkschat für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Ich danke insbesondere M. Sc. Christina Dietz, M. Sc. Michael Lutter, M. Sc. Thomas Zöllner und Dr. Ljuba Iovkova-Berends für das Messen und Lösen der zahlreichen Kristallstrukturen. Der Dank gilt auch Dr. Wolf Hiller für einige spezielle NMR-Messungen, Dr. Gerrit Bradtmöller für eine Festkörper-NMR-Messung, sowie Prof. Dr. Marc H. Prosenc und Stephan G. Koller (Kapitel 1, Verbindung **1**) für die DFT-Rechnungen. Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen (Benjamin Kissel, Sylvia Marzian, Markus Hüffner), sowie M. Sc. Michael Gock, Dr. Gerrit Bradtmöller und M. Sc. Benedikt Pierr für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Kapitel 1: Lewisbase-stabilisierte Organozinn(II)-Kationen: Reaktivität und Übergangsmetallderivate	11
1.1.1 Einleitung	11
1.1.2 Ergebnisse und Diskussion	12
1.1.3 Berechnung der Bindungssituation für 1.1-1.3	20
1.2 NHC zu <i>a</i> NHC-Umlagerung durch ein Organozinn-sulfid-Kation	23
1.2.1 Einleitung	23
1.2.2 Ergebnisse und Diskussion	24
1.2.3 Reaktivität von Verbindung 1.4	31
1.3 Übergangsmetallderivate Lewisbase-stabilisierter Organozinnkationen	33
1.3.1 Einleitung	33
1.3.2 Ergebnisse und Diskussion	34
1.3.3 Berechnung der Bindungssituation für 1.6-1.8	41
1.4 Experimentelles	43
1.4.1 Allgemeines	43
1.4.2 Details zu den Berechnungen	44
1.4.3 Synthese der Edukte	45
1.4.4 Durchgeführte Synthesen	46
1.5 Literatur	63

Kapitel 2: Das Zinn(I)-Dimer [4-<i>t</i>Bu-2,6-{P(O)(<i>O</i>iPr)₂}₂C₆H₂Sn]₂:	70
Synthese und Reaktivität	
2.1 Einleitung	70
2.2 Ergebnisse und Diskussion	72
2.2.1 Reaktivität von Verbindung 2.1	76
2.3 Experimentelles	98
2.3.1 Allgemeines	98
2.3.2 Details zu den Berechnungen	98
2.3.3 Synthese der Edukte	98
2.3.4 Durchgeführte Synthesen	99
2.4 Literatur	112
Kapitel 3: Platinverbindungen des Zangenliganden	117
3.1 Einleitung	117
3.2 Ergebnisse und Diskussion	118
3.3 Experimentelles	128
3.3.1 Allgemeines	128
3.3.2 Synthese der Edukte	128
3.3.3 Durchgeführte Synthesen	128
3.4 Literatur	138
Kapitel 4: Borverbindungen des Zangenliganden	140
4.1 Einleitung	140
4.2 Ergebnisse und Diskussion	141

4.3 Experimentelles	146
4.3.1 Allgemeines	146
4.3.2 Synthese der Edukte	146
4.3.3 Durchgeführte Synthesen	146
4.4 Literatur	150
Kapitel 5: Reaktivität der Zinn(II)-Verbindung	151
4-tBu-2,6-{P(O)(O<i>i</i>Pr)₂}₂C₆H₂SnCl	
5.1 RSnF: Synthese und Reaktivität	151
5.2 Weitere Reaktionen des Organochlorostannylens	154
5.3 Schwefel- und Selen-verbrückte Bisstannylene	156
5.4 Reaktivität von RSnCl gegenüber Diethylzink	161
5.5 Oxidation des Chlorostannylens mit Diethyldisulfid	164
5.6 Bildung eines Rhodium-Stannylenskomplexes	166
5.7 Reaktivität von RSnCl gegenüber Bortrifluoretherat im Vergleich zu RSiMe ₃	168
5.8 Experimentelles	177
5.8.1 Allgemeines	177
5.8.2 Details zu den Berechnungen	177
5.8.3 Synthese der Edukte	177
5.8.4. Durchgeführte Synthesen	177
5.9. Literatur	187
Kapitel 6: Viergliedrige Ringe mit Übergangsmetallen	190
6.1 Einleitung	190

6.2 Ergebnisse und Diskussion	191
6.3 Das Koordinationsverhalten von RH gegenüber Ph_2SnCl_2 im Vergleich zu $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2$	200
6.4 Experimentelles	204
6.4.1 Allgemeines	204
6.4.2 Details zu den Berechnungen	204
6.4.3 Synthese der Edukte	204
6.4.4 Durchgeführte Synthesen	205
6.5 Literatur	209
Zusammenfassung	211
Anhang	214
Angaben zur Strukturbestimmung	214
Liste neuer, isolierter Verbindungen	231

Abkürzungsliste

a,b,c	Zellparameter	gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation
Ad	Adamantyl		
aNHC	abnormales NHC		
α, β, γ	Zellparameter (Winkel)	HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
Äq.	Äquivalente	h	Stunde
ATR	abgeschwächte Totalreflektion	HR	hochauflösend
B3LYP	Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr	Hz	Hertz
bs	breites Singulett	IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
BAr ^F ₄	Tetrakis(bis-3,5-trifluoromethyl)phenylborat		
CCD	Charge-coupled device		
CP	Kreuzpolarisation	ltBu	1,3-Bis(<i>tert</i> butyl)imidazol-2-yliden
CIF	Crystallographic Information File		
COD	1,5-Cyclooctadien		
CSD	Cambridge Strukturdatenbank	<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position im Aromaten
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	IR	Infrarotspektroskopie
COSY	Correlated Spectroscopy	INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
C ₆ D ₆	Benzol-d ₆		
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	Im	Imidazol
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	ⁿ J	Kopplungskonstante in Hz über <i>n</i> -Bindungen
dqd	digital quadrature detection		
DFT	Dichtefunktionaltheorie	L	Ligand
DOSY	Diffusionsgeordnete Spektroskopie	LDA	Lithiumdiisopropylamid
d	Dublett	MS	Massenspektrometrie
dd	Dublett von Dublett	Me	Methyl
dt	Dublett von Triplett	MTBE	Methyl- <i>tert</i> butylether
ESI	Elektrospray	<i>m</i>	<i>meta</i> -Position im Aromaten
Et	Ethyl		
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence		

Mes	Mesityl	Vis	sichtbar
m	Multipllett	z.B.	zum Beispiel
MAS	magic angle spinning	$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite in Hz
NPA	natural population analysis	δ	chemische
NHC	N-Heterozyklisches Carben		Verschiebung in ppm
NMR	Kernresonanzspektroskopie	λ	Wellenlänge in nm
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
NBO	natural bond orbital	δ_{iso}	isotrope Verschiebung
OAc	Acetat	2D	zweidimensional
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position im Aromaten	m/z	Masse/Ladung
ppm	parts per million	\AA	Ångström
Ph	Phenyl	σ	Standardabweichung
<i>p</i>	<i>para</i> -Postiton im Aromaten	$^{\circ}$	Grad
q	Quartett	V	Volumen der Elementarzelle
RT	Raumtemperatur	ρ	Dichte
R	4- <i>t</i> Bu-2,6-{P(O)(<i>Oi</i> Pr) ₂ } ₂ C ₆ H ₂ -	Z	Anzahl der
RH	5- <i>t</i> Bu-1,3-{P(O)(<i>Oi</i> Pr) ₂ } ₂ C ₆ H ₃		Formeleinheiten pro
R _f	Retentionsfaktor		Elementarzelle
ROESY	Rotating-frame NOE Spectroscopy		
s	Singulett		
SPy	2-Thiopyridyl		
sept	Septett		
Smp.	Schmelzpunkt		
T	Temperatur		
TASF	[Me ₃ SiF ₂][S(NMe ₂) ₃]		
THF	Tetrahydrofuran		
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl		
t	Triplett		
u. A.	Unter Anderem		
UV	Ultraviolett		

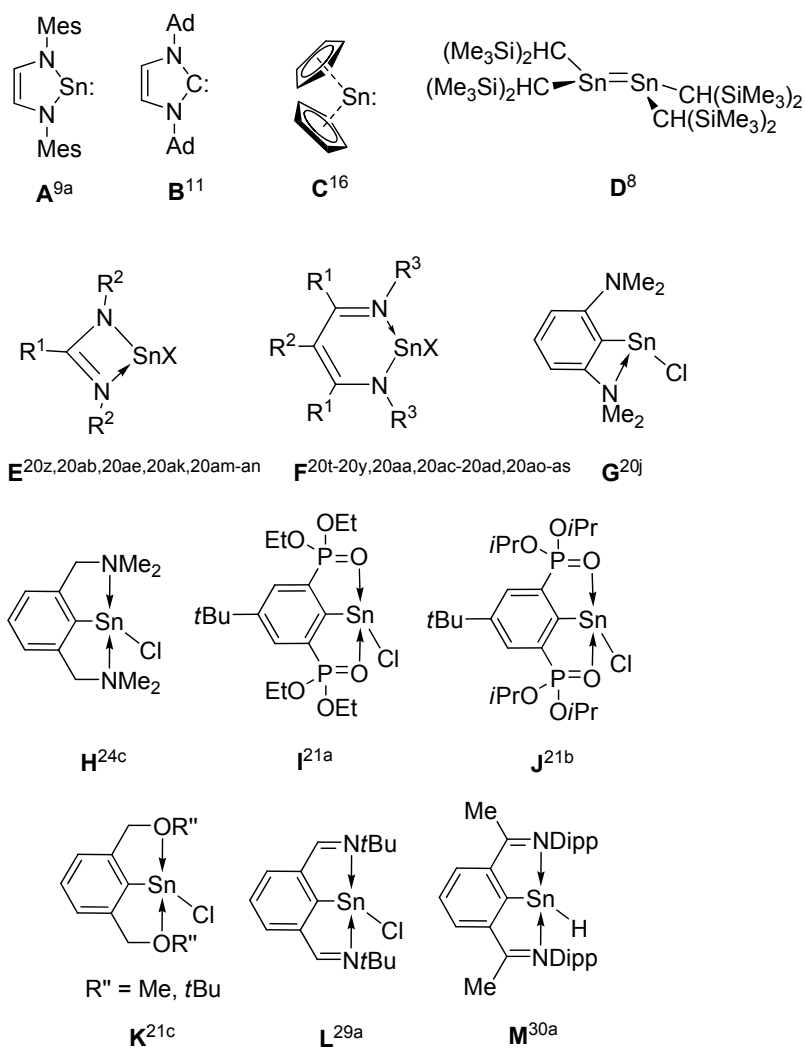
Einleitung

Gemäß dem „Inertpaar Effekt“^{1,2j} steigt in der Gruppe 14 die Stabilität der Oxidationsstufe +II von oben nach unten an und macht die Isolation von Carben-analogen Zinnverbindungen (Stannylen oder Stannyliden) möglich.² Theoretische Arbeiten belegen die fehlende Hybridisierung und einen stabilen Singulettgrundzustand.³ Stannylene besitzen sowohl ein freies Elektronenpaar, was zur Bildung von Übergangsmetallkomplexen herangezogen werden kann,⁴ als auch ein freies p-Orbital.^{2,3} Dies führt zu einem Lewis-amphoterem Charakter.^{2,3}

Die thermodynamische Stabilisierung von Zinn(II)-Verbindung gelingt durch direkt gebundene elektronegative Substituenten mit freien Elektronenpaaren, also -I/+M Effekt,^{2,3} wie z.B. Halogenen,⁵ OR',⁶ SR',⁷ SeR',^{7b} NR'₂^{8,9} und PR'₂.¹⁰ Erst 2002 wurde das erste Arduengo-analoge Stannylene **A** (Schema 1) isoliert.^{9a} ARDUENGO konnte aus der Deprotonierung von Imidazoliumsalzen N-heterozyklische Carbene (NHC) isolieren.¹¹ Das NHC **B** wurde 1991 erhalten und weist einen stabilen Singulettgrundzustand durch „push-pull“ Stabilisierung auf.¹² Seitdem wurden die NHCs als starke σ -Donoren erfolgreich sowohl als Liganden für Übergangsmetalle¹³ als auch in der Organokatalyse¹⁴ eingesetzt.

Einfache Alkylstannylene sind hingegen nicht stabil und polymerisieren.^{2c,15} FISCHER isolierte bereits 1956 das erste Diorganostannylene SnCp₂, **C**.^{16a} In dieser Verbindung sind die Cp-Reste η^5 -gebunden und die Struktur ist gewinkelt.^{16b} Das erste Diorganostannylene [Sn{CH(SiMe₃)₂]₂, **D**, mit σ -gebundenen Organosubstituenten wurde 1973 von LAPPERT isoliert.⁸ Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt das analoge Zinnamid [Sn{N(SiMe₃)₂]₂.⁸ Mithilfe von Säure-/Base-Reaktionen können aus dieser Verbindung weitere Derivate dargestellt werden.¹⁷

[Sn{CH(SiMe₃)₂]₂, **D**, ist monomer in Lösung und dimer im Festkörper.⁸ Im Festkörper zeigt **D** eine gewinkelte *trans*-abgefaltete Struktur,⁸ wie es für Verbindung mit „nicht-klassischer Doppelbindung“ erwartet wird.^{2j} Verbindung **D** besitzt sterisch anspruchsvolle Substituenten, was zu einer kinetischen Stabilisierung führt.^{8,18} Einen ähnlichen Ansatz verfolgt POWER mit sterisch sehr anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten.¹⁹



Schema 1: Erste Stannylene und Beispiele intramolekular stabilisierter, heteroleptischer Zinn(II)-Verbindungen, sowie heteroleptische Organozinn(II)-verbindungen mit einem Zangenliganden (**H-M**).

Eine Kombination der kinetischen Stabilisierung, d.h. sterischer Abschirmung, und thermodynamischer Stabilisierung durch Donoratome stellt die Bildung von intramolekular koordinierten Zinn(II)-Verbindungen dar. Einige Beispiele sind in Schema 1 (**E-G**) aufgeführt.²⁰ Einen Spezialfall der intramolekular koordinierten Zinn(II)-Verbindungen²¹ stellen Systeme mit Zangenliganden dar.²² Ein Zangenligand ist nach strenger Definition ein E,C,E-koordinierendes (E = Donoratom) monoanionisches Ligandensystem, welches eine meridionale Koordination erzwingt.²³ Das erste Organozinn(II)-Derivat **H** wurde 1989 von VAN KOTEN dargestellt und isoliert.²⁴ Zangenliganden wurden seitdem sehr erfolgreich in der Hauptgruppenchemie eingesetzt.²⁵ Die Anwendungsmöglichkeiten in der Hauptgruppenchemie sind die Bindungsaktivierung von axial gebundenen

Substituenten.²⁶ Außerdem werden Zangenliganden zur Isolierung von ionogenen Verbindungen,^{26a,27} von Derivaten mit terminalen polaren „Mehrfachbindungen“,²⁸ von subvalenten Verbindungen²⁹ und zur Stabilisierung von niedervalenten Metallhydriden³⁰ eingesetzt.

Intramolekular koordinierte Stannylene werden u. A. zur Aktivierung von CO₂,^{20e,al} als Coliganden in Übergangsmetall-katalysierten Umsetzungen⁴ⁿ und zur Polymerisation von Lactid^{20aj} eingesetzt.

Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurde der O,C,O-koordinierende Zangenligand 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂- (^{Et}R) von MEHRING entwickelt und erfolgreich zur Synthese von heteroleptischen Stannylenen des Typs ^{Et}RSnX, **I**, (X = Halogen) eingesetzt.^{21a,31}

Durch HENN im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden die Ethylgruppen durch *iso*-Propylgruppen ausgetauscht, um die Kristallinität der Verbindungen zu optimieren.^{21b,32} Die Arbeiten im Gebiet der Zinn(II)-Derivate des Zangenliganden ^{Et}R [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂-] sowie R [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂-] im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden von LÖW, HENN, DEÁKY und KRABBE fortgeführt und umfassen nukleophile Substitutionen an RSnCl, **J**, Bildung von Übergangsmetallkomplexen, oxidative Additionen sowie Zyklisierungsreaktionen.^{21a,b,31-33}

Der Bisphosphonsäureester 5-*t*Bu-1,3-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₃, RH, lässt sich mithilfe von Lithium-*diisopropyl*amid, LiN(*i*Pr)₂ (LDA), in einer „dirigierten *ortho*-Metallierung“³⁴ selektiv am Aromaten in der Position zwischen den beiden Phosphonsäureestern nach einer Standardvorschrift von HENN deprotonieren.³²

Literatur

- (1) Drago, R. S. *J. Chem. Phys.* **1958**, *62*, 353-357.
- (2) (a) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511; (b) Asay, M.; Jones, C.; Driess, M. *Chem. Rev.* **2011**, *11*, 354-396; (c) Neumann, W. P. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311-334; (d) Zabula, A. V.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165-5179; (e) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016-6041; (f) Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251-277; (g) Weidenbruch, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39-52; (h) Lee, V. Y.; Sekiguchi, A. *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*; Wiley: Chichester, 2010, Kapitel 4; (i) de Lima, G. M.; Filgueiras, C. A. L. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 2219-2225; (j) Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503; (k) Elschenbroich, C. *Organometallic Chemie*; Teubner: Wiesbaden, 2008; S.183-190; (l) Tzschach, A.; Jurkschat, K.; Scheer, M. *Nova Acta Leopold.* **1985**, *264*, 305-320.
- (3) (a) Su, M.-D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6073-6084; (b) Bundhun, A.; Ramasami, Gaspar, P. P.; Schaefer III., H. F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 851-863;
- (4) (a) Agustin, D.; Ehses, M. *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 1189-1227; (b) Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019-1047; (c) Arp, H.; Marschner, C.; Zark, P.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7949-7959; (d) Mansell, S. M.; Herber, R. H.; Nowik, I.; Ross, D. H.; Russell, C. A.; Wass, D. F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252-2263; (e) Holt, M. S.; Wilson, W. L.; Nelson, J. H. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11-49; (f) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267-292; (g) Sharma, H. K.; Haiduc, I.; Pannell, K. H. *Transition Metal Complexes of Germanium, Tin and Lead*. In *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*; Rappoport, Z., Ed.; Wiley: Chichester, 2003; Vol. 2; (h) Zschunke, A.; Scheer, M.; Völtzke, M.; Jurkschat, K.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 325-334; (i) Martincová, J.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Honzíček, J.; Paz, F. A. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4778-4782; (j) Martincová, J.; Dostál, L.; Růžička, A.; Taraba, J.; Jambor, R. *Organometallics* **2007**, *26*, 4102-4104; (k) Jana, A.; Samuel, P. P.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1096-1099; (l) Jana, A.; Azhakar, R.; Roesky, H. W.; Objartel, I.; Stalke, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1795-1799; (m) Bareš, J.; Richard, P.; Meunier, P.; Pirio, N.; Padelková, Z.; Černošek, Z.; Císařová, I.; Růžička, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 3105-3108; (n) Day, B. M.; Dyer, P. W.; Coles, M. P. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7457-7460; (o) Wesemann, L. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1349-1356.
- (5) z. B. (a) Abrahams, I.; Demetriou, D. Z. *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 28-32; (b) van den Berg, J. M. *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1002-1003.
- (6) z. B. (a) Amberger, E.; Kula, M.-R. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2562-2565; (b) Zöller, T.; Iovkova-Berends, L.; Dietz, C.; Berends, T.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361-2364; (c) Fjeldberg, T.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Smith, S. J.; Thorne, A. *J. J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1985**, 939-941; (d) Berends, T.; Iovkova, L.; Bradtmöller, G.; Opiel, I.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 369-374; (e) Iovkova-Berends, L.; Berends, T.; Dietz, C.; Bradtmöller, G.; Schollmeyer, D.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3632-3643; (f) Zöller, T.; Iovkova-Berends, L.; Berends, T.; Dietz, C.; Bradtmöller, G.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8645-8653; (g) Iovkova-Berends, L.; Berends, T.; Zöller, T.; Bradtmöller, G.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3191-3199; (h) Zöller, T.; Lutter, M.; Berends, T.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 77-82; (i) Nembenna, S.; Singh, S.; Jana, A.; Roesky, H. W.; Yang, Y.; Ye, H.; Ott, H.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273-2276.

- (7) z. B. (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Samways, B. J.; Weinberg, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492-1494; (b) Rekken, B. D.; Brown, T. M.; Fettinger, J. C.; Lips, F.; Tuononen, H. M.; Herber, R. H.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10134-10148; (c) Tzschach, A.; Scheer, M.; Jurkschat, K.; Zschunke, A.; Mügge, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 158-164; (d) Tzschach, A.; Jurkschat, K.; Scheer, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 196-198; (e) Jurkschat, K.; Scheer, M.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J.; van Meerssche, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 173-180; (f) Baumeister, U.; Hartung, H.; Jurkschat, K.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 107-114.
- (8) (a) Goldberg, D. E.; Harris, D. H.; Lappert, M. F.; Thomas, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262; (b) Davidson, P. J.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317; (c) Fjeldberg, T.; Haaland, A.; Schilling, B. E. R.; Lappert, M. F.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551-1556; (d) Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896; (e) Davidson, P. J.; Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- (9) z. B. (a) Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966-1969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888-1891; (b) Mansell, S. M.; Russel, C. A.; Wass, D. F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367-11375; (c) Yang, D.; Guo, J.; Wu, H.; Ding, Y.; Zheng, W. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2187-2195; (d) Veith, M. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 287-288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 263-264; (e) Tang, Y.; Felix, A. N.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7239-7242; (f) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Le Van, D.; Zabula, A. V. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7662-7667; (g) Braunschweig, H.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922-1928; (h) Babcock, J. R.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L.; Sita, L. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 4437-4441; (i) Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P.; Power, P. P.; Olmstead, M. M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 203-209; (j) Al-Rafia, S. M. I.; Lummis, P. A.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Rivard, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9709-9717; (k) Tzschach, A.; Scheer, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 147-150; (l) Jiménez-Pérez, V. M.; Muñoz-Flores, B. M.; Roesky, H. W.; Schulz, T.; Pal, A.; Beck, T.; Yang, Z.; Stalke, D.; Santillan, R.; Witt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2238-2243; (m) Krupski, S.; Pöttgen, R.; Schellenberg, I.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 173-181.
- (10) z. B. (a) Izod, K. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 924-945; (b) Du Mont, W. W.; Kroth, H. J. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 832-833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 792-793; (c) Řezníček, T.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jambor, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2983-2987; (d) Matchett, M. A.; Chiang, M. Y.; Buhro, W. E. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109-1114; (e) Eisler, D. J.; Less, R. J.; Naseri, V.; Rawson, J. M.; Wright, D. S. *Dalton Trans.* **2008**, 2382-2384; (f) Driess, M.; Pritzkow, H.; Rell, S.; Winkler, U.; Janoschek, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746-1749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1614-1616; (g) Rivard, E.; Sutton, A. D.; Fettinger, J. C.; Power, P. P. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1278-1286; (h) Izod, K.; Stewart, J.; Clegg, W.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 108-116; (i) Izod, K.; Stewart, J.; Clark, E. R.; McFarlane, W.; Allen, B.; Clegg, W.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2009**, *28*, 3327-3337; (j) Westerhausen, M.; Digeser, M. H.; Nöth, H.; Ponikvar, H.; Seifert, T.; Polborn, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207-3214; (k) Westerhausen, M.; Oßberger, M. W.; Keilbach, A.; Gückel, C.; Piotrowski, H.; Suter, M.; Nöth, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2398-2407.
- (11) Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

- (12) z. B. N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools; Díez-González, S.; Ed.; RSC: Cambridge, 2011.
- (13) z. B. (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; (b) Edwards, P. G.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278-10288; (c) Kumar, A.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3955-3969; (d) Velazquez, H. D.; Verpoort, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060; (e) Donnelly, K. F.; Petronilho, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145-1159; (f) N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis; Glorius, F., Ed. Springer: Berlin, 2007; Topics in Organometallic Chemistry 21; (g) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91-100; (h) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703; (i) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273; (j) Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- (14) z. B. (a) Cohen, D. T.; Scheidt, K. A. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 53-57; (b) Bugaut, X.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522; (c) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046-3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- (15) Becerra, R.; Walsh, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2817-2835.
- (16) (a) Fischer, E. O.; Grubert, H. Z. *Naturforsch.* **1956**, *11b*, 423-424; (b) Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Stewart, C. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925-927.
- (17) z.B. (a) Broeckhaert, L.; Turek, J.; Olejník, R.; Růžička, A.; Biesemans, M.; Geerlings, P.; Willem, R.; de Proft, F. *Organometallics* **2013**, *32*, 2121-2134; (b) Iovokova-Berends, L.; Seiger, M.; Westfeld, T.; Hoffmann, A.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5836-5842; (c) Piel, I.; Dickschat, J. V.; Pape, T.; Hahn, F. E.; Glorius, F. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13788-13790; (d) Álvarez-Rodríguez, L.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Polo, D. *Organometallics* **2013**, *32*, 3557-3561; (e) Melen, R. L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16449-16465.
- (18) (a) Izod, K.; Wills, C.; Clegg, W.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2009**, *28*, 5661-5668; (b) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D.; Sözerli, S. E. *Organometallics* **1997**, *16*, 5653-5658; (c) Johnson, B. P.; Almstätter, S.; Dielmann, F.; Bodensteiner, M.; Scheer, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1275-1285; (d) Setaka, W.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Sakamoto, K.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696-2697; (e) Weidenbruch, M.; Schlaefke, J.; Schäfer, A.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Marsmann, H. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1938-1939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846-1848; (f) Tajima, T.; Takeda, N.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 3552-3553.
- (19) (a) Eichler, B. E.; Pu, L.; Stender, M.; Power, P. P. *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556; (b) Eichler, B. E.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444-5449; (c) Peng, Y.; Fischer, R. C.; Merrill, W. A.; Fischer, J.; Pu, L.; Ellis, B. D.; Fettingner, J. C.; Herber, R. H.; Power, P. P. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461-468; (d) Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Schiemenz, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606; (e) Phillips, A. D.; Hino, S.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7520-7521; (f) Spikes, G. H.; Peng, Y.; Fettingner, J. C.; Power, P. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1005-1010; (g) Simons, R. S.; Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
- (20) (a) Jurkschat, K.; Abicht, H.-P.; Tzschach, A.; Mahieu, B. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, C47-C50; (b) Abicht, H.-P.; Jurkschat, K.; Tzschach, A.; Peters, K.; Peters, E.-M.; von Schnering, H. G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 357-368; (c) Abicht, H.-P.; Jurkschat, K. *Z. Chem.* **1988**, *28*, 222-223; (d) Jurkschat, K.; Klaus, C.; Dargatz, M.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J.; Mahieu, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**,

577, 122-134; (e) Dickie, D. A.; Coker, E. N.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11288-11290; (f) Freitag, S.; Krebs, K. M.; Henning, J.; Hirdler, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791; (g) Freitag, S.; Henning, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750-5754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640-5643; (h) Drost, C.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1185-1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1113-1116; (i) Kilimann, U.; Noltemeyer, M.; Edelman, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 35-42; (j) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Protchenko, A. V.; Uiterweerd, P. G. H. *Dalton Trans.* **2009**, 353-361; (k) Drost, C.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J.-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1141-1142; (l) Drost, C.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Chem. Commun.* **1997**, 1845-1846; (m) Veith, M.; Rammo, A.; Faber, S.; Schillo, B. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 401-413; (n) Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Kuznetsova, M. G.; Khrustalev, V. N.; Ustynyuk, Y. A.; Nechaev, M. S.; Lunin, V. N.; Barrau, J.; Rima, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 1675-1681; (o) Karsch, H. H.; Appelt, A.; Reisacher, H.-U.; Müller, G. *Phosphors Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 417-420; (p) Karsch, H. H.; Appelt, A.; Müller, G. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404-406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402-404; (q) Karsch, H. H.; Appelt, A.; Müller, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 1664-1670; (r) Balch, A. L.; Oram, D. E. *Organometallics* **1986**, *5*, 2159-2161; (s) Maaß, C.; Andrada, D. M.; Mata, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9539-9548; (t) Pineda, L. W.; Jancik, V.; Starke, K.; Oswald, R. B.; Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664-2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602-2605; (u) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Döring, A. *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 1126-1129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 1106-1109; (v) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Döring, A.; Beck, T.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 193-197; (w) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543-9548; (x) Jana, A.; Sarish, S. P.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Samuel, P. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 707-709; (y) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Samuel, P. P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3461-3464; (z) Sen, S. S.; Kritzler-Kosch, M. P.; Nagendran, S.; Roesky, H. W.; Beck, T.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304-5311; (aa) Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Samuel, P. P. *Organometallics* **2010**, *29*, 4837-4841; (ab) Samuel, P. P.; Singh, A. P.; Sarish, S. P.; Matussek, J.; Objartel, I.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1544-1549; (ac) Woodul, W. D.; Richards, A. F.; Stasch, A.; Driess, M.; Jones, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 3655-3660; (ad) Inoue, S.; Driess, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5032-5035; (ae) Chlupatý, T.; Padelková, Z.; Lyčka, A.; Brus, J.; Růžička, A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5010-5019; (af) Padelková, Z.; Švec, P.; Pejchal, V.; Růžička, A. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7660-7671; (ag) Novotný, M.; Padelková, Z.; Holeček, J.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *733*, 71-78; (ah) Padelková, Z.; Švec, P.; Kampová, H.; Sýkora, J.; Semler, M.; Štěpnička, P.; Bakardjieva, S.; Willem, R.; Růžička, A. *Organometallics* **2013**, *32*, 2398-2405; (ai) Padelková, Z.; Nechaev, M. S.; Lyčka, A.; Holubová, J.; Zevaco, T. A.; Růžička, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2058-2061; (aj) Padelková, Z.; Havlík, A.; Švec, P.; Nechaev, M. S.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2651-2657; (ak) Chlupatý, T.; Padelková, Z.; de Proft, F.; Willem, R.; Růžička, A. *Organometallics* **2012**, *31*, 2203-221; (al) Olejník, R.; Padelková, Z.; Horáček, M.; Růžička, A. *Main Group Met. Chem.* **2012**, *35*, 13-27; (am) Brym, M.; Francis, M. D.; Jin, G.; Jones, C.; Mills, D. P.; Stasch, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 4799-4807; (an) Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. *J. Dalton Trans.* **2007**, 4464-4471; (ao) Doyle, D. J.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Li, G. J. *Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2611-2617; (ap) Ferro, L.; Hitchcock, P. B.; Coles, M. P.; Cox, H.; Fulton, J. R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1879-1888; (aq) Ayers, A. E.;

Klapötke, T. M.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1000-1005; (ar) Akkari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190-198; (as) Ding, Y.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Power, P. P. *Organometallics* **2001**, *20*, 1190-1194; (at) Vaňkátová, H.; Broeckhaert, L.; de Proft, F.; Olejník, R.; Padelková, Z.; Růžička, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9454-9464; (au) Chia, S.-P.; Li, Y.; Ganguly, R.; So, C.-W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ejic.201300830.

(21) (a) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613-4623; (b) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223; (c) Kašna, B.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446-3450.

(22) (a) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024; (b) van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.

(23) (a) Pincers and other hemilabile Ligands. In *Dalton. Trans.* **2011**, *40*(35); Gebbink, B. K.; van Koten, G., Ed.; (b) The Chemistry of Pincer Compounds; Morales-Morales, D.; Jensen, G. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; (c) Leis, W.; Mayer, H. M.; Kaska, W. C. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787-1797; (d) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048-2076; (e) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779; (f) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792; (g) van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 156-164; (h) Organometallic Pincer Chemistry; van Koten, G.; Milstein, D., Ed. Springer: Berlin, 2013; Topics in Organometallic Chemistry *40*; (i) Selander, N.; Szabó, K. J. *Dalton Trans.* **2009**, 6267-6279; (j) Gelman, D.; Musa, S. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2456-2466; (k) Wang, Z.-X.; Liu, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 901-911; (l) Schneider, S.; Meiners, J.; Askevold, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 412-429; (m) Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quim. Méx.* **2004**, *48*, 338-346.

(23) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866-3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.

(24) (a) Jastrzebski, J. T. B. H.; van Koten, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *35*, 241-294; (b) Jastrzebski, J. T. B. H.; Grove, D. M.; Boersma, J.; van Koten, G.; Ernsting, J.-M. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S25-S30; (c) Jastrzebski, J. T. B. H.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G.; Zoutberg, M. C.; Heijdenrijk, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1373-1375; (d) Bigwood, M. P.; Corvan, P. J.; Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7643-7646.

(25) (a) Jambor, R.; Dostál, L. *The Chemistry of Pincer Complexes of 13–15 Main Group Elements*. In Organometallic Pincer Chemistry; van Koten, G.; Milstein, D., Ed. Springer: Berlin, 2013; Topics in Organometallic Chemistry *40*, Seiten 175-203; (b) Jambor, R.; Dostál, L. *Hypervalent Organotin, Aluminium, Antimony and Bismuth Y,C,Y-chelate Complexes*. In The Chemistry of Pincer Compounds; Morales, D.; Jensen, G. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; Seiten 357-378.

(26) Steenwinkel, P.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Deelman, B.-J.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Veldmann, N.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5486-5498.

(27) (a) Fujihara, H.; Mima, H.; Furukawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *117*, 10153-10154; (b) Bockholt, A.; Jutzi, P.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H.-G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1326-1334; (c) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2435-2442; (d) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501-1508; (e) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella,

B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031-1034; (f) Fischer, J.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Zachwieja, U.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2886-2893; (g) Dannappel, K.; Nienhaus, R.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126-2134; (h) Jambor, R.; Kašná, B.; Koller, S. G.; Strohmman, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 902-908; (i) Růžička, A.; Jambor, R.; Císařová, I.; Holeček, J. *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 813-814; (j) Kašná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Císařová, I.; Holeček, J.; Štíbr, B. *Organometallics* **2006**, *25*, 5139-5144; (k) Kašná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Císařová, I.; Holeček, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 5300-5307; (l) Jambor, R.; Císařová, I.; Růžička, A.; Holeček, J. *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 373-374; (m) Thoonen, S. H. L.; van Hoek, H.; de Wolf, E.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Deelman, B.-J.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1544-1553; (n) Dostál, L.; Růžička, A.; Holeček, J.; Jambor, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1470-1472; (o) Novák, P.; Císařová, I.; Kolářová, L.; Růžička, A.; Holeček, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4287-4296; (p) van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Noltes, J. G.; Spek, A. L.; Schoone, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233-245; (q) Kašná, B.; Dostál, L.; Jirásko, R.; Císařová, I.; Jambor, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 3743-3747; (r) Růžička, A.; Jambor, R.; Císařová, I.; Holeček, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2411-2418; (s) Růžička, A.; Dostál, L.; Jambor, R.; Buchta, V.; Brus, J.; Císařová, I.; Holčapek, M.; Holeček, J. *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, *16*, 315-322; (t) Růžička, A.; Padelková, Z. *Main Group Met. Chem.* **2011**, *33*, 137-140; (u) Kašná, B.; Jambor, R.; Dostál, L.; Kolářová, L.; Císařová, I.; Holeček, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 148-153; (v) Chauhan, M.; Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 4326-4333; (w) Beleaga, A.; Bojan, V. R.; Pöllnitz, A.; Rat, C. I.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8830-8838; (x) Breunig, H. J.; Nema, M. G.; Silvestru, C.; Soran, A. P.; Varga, R. A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11277-11284; (y) Fridichová, A.; Svoboda, T.; Jambor, R.; Padelková, Z.; Růžička, A.; Erben, M.; Jirásko, R.; Dostál, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5522-5528; (z) Dostál, L.; Novák, P.; Jambor, R.; Růžička, A.; Císařová, I.; Jirásko, R.; Holeček, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 2911-2917; (aa) Dostál, L.; Jambor, R.; Císařová, I.; Beneš, L.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Holeček, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2350-2353; (ab) Martinová, J.; Dostál, L.; Taraba, J.; Růžička, A.; Jambor, R. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3415-3423; (ac) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Taraba, J.; Holeček, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3750-3757; (ad) Silvestru, C.; Pop, A.; Juárez-Pérez, E. J.; Arca, M.; Lippolis, V. *Dalton Trans.* **2014**, DOI: 10.1039/C3DT52886C.

(28) (a) Vrána, A.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; de Proft, F.; Dostál, L. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 10-14; (b) Šimon, P.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; de Proft, F.; Dostál, L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5140-5143; (c) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Lyčka, A.; Brus, J.; de Proft, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 6059-6062; (d) Bouška, M.; Dostál, L.; Padelková, Z.; Lyčka, A.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K.; Jambor, R. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3535-3540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478-3482; (e) Bouška, M.; Dostál, L.; de Proft, F.; Růžička, A.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 455-459; (f) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Šimon, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2380-2386; (g) Mairychová, B.; Dostál, L.; Růžička, A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2011**, *30*, 5904-5910.

(29) (a) Chia, S.-P.; Ganguly, R.; Li, Y.; So, C. W. *Organometallics* **2013**, *31*, 6415-6419; (b) Khan, S.; Michel, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Roesky, H. W.; Demers, J.-A.; Lange, A.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17889-17894; (c) Jambor, R.; Kašná, B.; Kirschner, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1674-1677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650-1653; (d) Dostál, L.; Jambor, R.;

Růžička, A.; Holecěk, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 2169-2171; (e) Chia, S.-P.; Xi, H.-W.; Li, Y.; Lim, K. H. L.; So, C. W. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6418-6421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6298-6301; (f) Chia, S.-P.; Yeong, H.-X.; So, C.-W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1002-1010.

(30) (a) Khan, S.; Samuel, P. P.; Michel, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Demers, J.-P.; Lange, A.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4890-4892; (b) Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 344-348; (c) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 298-307.

(31) (a) Mehring, M. Dissertation **1998**, Universität Dortmund; (b) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227-1236.

(32) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.

(33) (a) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560-1572; (b) Deáky, V.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1380-1383; (c) Deáky, V. Dissertation **2011**, TU Dortmund; (d) Löw, C. Dissertation **2003**, Universität Dortmund; (e) Krabbe, S. Dissertation **2012**, TU Dortmund; (f) Krabbe, S. Diplomarbeit **2008**, TU Dortmund; (g) Wagner, M. Diplomarbeit **2009**, TU Dortmund; (h) Deáky, V. Diplomarbeit **2005** Universität Dortmund; (i) Löw, C. Diplomarbeit **1998**, Universität Dortmund; (j) Henn, M. Diplomarbeit **1999**, Universität Dortmund.

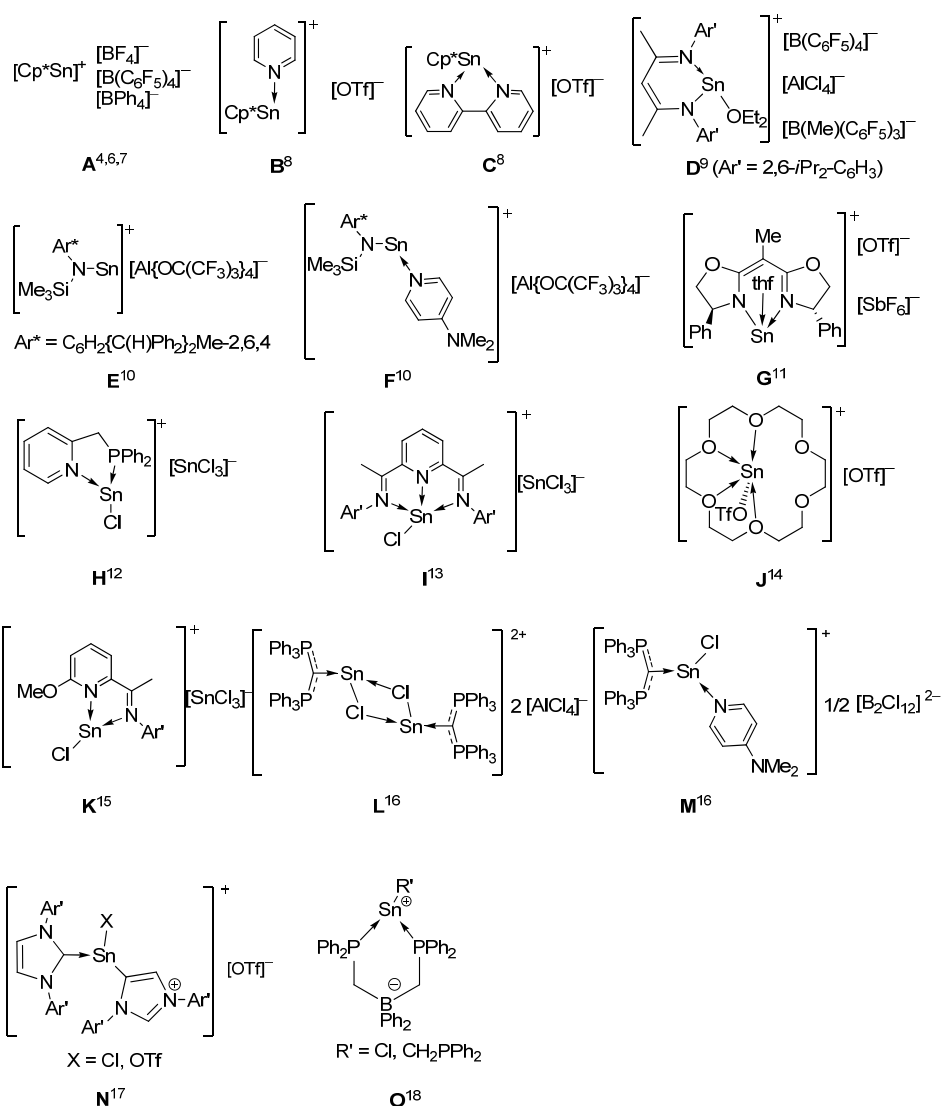
(34) (a) Snieckus, V. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2047-2056; (b) Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933; (c) Fernández, I.; Oña-Burgos, P.; Oliva, J. M.; Ortiz, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5193-5204; (d) Fernández, I.; Oña-Burgos, P.; Gómez, G. R.; Bled, C.; Garcíá-Granda, S.; Ortiz, F. L. *Synlett* **2007**, *4*, 611-614; (e) Fernández, I.; González, López-Ortiz, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12551-12564; (f) Schaub, B.; Jenny, T.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097-4100.

Kapitel 1: Lewisbase-stabilisierte Organozinn(II)-Kationen: Reaktivität und Übergangsmetallderivate

Große Teile dieses Kapitels wurden im Voraus publiziert. Der Inhalt wird wiedergegeben bzw. adaptiert mit freundlicher Genehmigung. Urheberrecht 2013 American Chemical Society / Wiley-VCH / Royal Chemical Society.¹⁻³

1.1.1 Einleitung: Zinn(II)-Kationen

Das erste Organozinn(II)kation Cp^*Sn^+ **A** ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) wurde von JUTZI 1979 isoliert und strukturell charakterisiert.⁴ Seitdem sind Sn(II)-Kationen in den Fokus der Forschung gelangt und erfahren ein stetig steigendes Interesse.⁵ Ausgewählte Beispiele sind in Schema 1 gezeigt.



Schema 1: Beispiele für Sn(II)-Monokationen und deren Lewisbase-Addukte.

Der Einsatz von Sn(II)-Monokationen als Lewis-acide Katalysatoren zur Polymerisation von Lactid, THF, Ethen und Styrol wurde beschrieben,^{5d,6,10} ebenso werden in situ erzeugte Sn(II)-Kationen mit chiralen BOX-Liganden (Bis-Oxazolin) für die enantioselektive Aldoladdition eingesetzt.¹⁹ Sn(II)-Kationen können elektronisch entweder durch π -Liganden wie Arene und Alkene,^{5c,9} anionische bidentate Liganden wie z.B. β -Diketiminat in **D** und **G**,^{9,11} oder neutrale Chelatliganden wie in **C**,⁸ **H-K**¹²⁻¹⁵ stabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung besteht in der Nutzung von sterisch anspruchsvollen Amidliganden durch JONES (**E-F**)¹⁰ sowie im Einsatz von sehr starken σ -Donoren wie Carbodiphosphoranen **L-M**¹⁶ und N-heterozyklischen Carbenen (NHCs) **N**.¹⁷

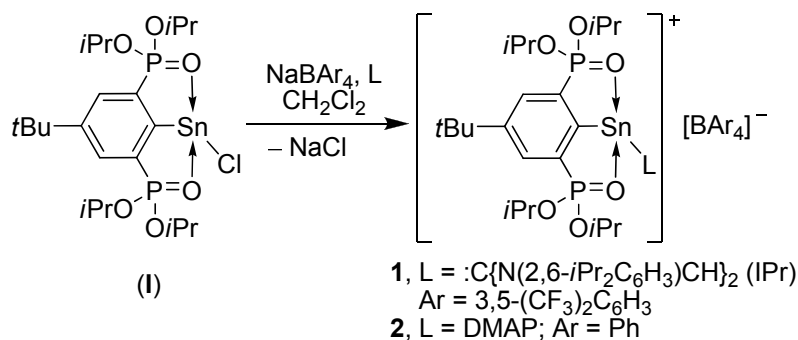
Die hohe σ -Donorstärke von N-heterozyklischen Carbenen wird ausgenutzt um Addukte mit labilen Verbindungen zu isolieren, z.B. SiCl_2 ,²⁰ Verbindungen mit terminalen Si^+-O^- Bindungen,²¹ $\text{Ga}(\text{I})^+$,²² Hauptgruppen-Radikale²³ und molekulares Si_2 ²⁴ und Sn_2 .²⁵

Die Zugabe von nukleophilen Carbenen zu elektrophilen Sn(II)-Verbindungen führt zur Adduktbildung.²⁶ Insbesondere wurden die Verbindungen des Typs $(\text{NHC})\text{SnCl}_2$ als Katalysatoren für die Polyurethansynthese getestet.²⁷ Ein NHC-stabilisiertes Sn(II)kation **N** wurde kürzlich publiziert,¹⁷ wobei erste Ergebnisse auf diesem Gebiet aus der Gruppe TOKITOH auf einer Konferenz in Kyoto 2012 präsentiert wurden.²⁸ NHC-stabilisierte Germanium(II)- und Silicium(II)kationen wie $[(\text{NHC})_3\text{Ge}]^{2+}$, $[(\text{NHC}')_2\text{GeCl}]^+$ ($\text{NHC}' = \text{:C}(i\text{PrNCMe})_2$) sowie $[(\text{NHC}'')_3\text{Si}]^{2+}$ ($\text{NHC}'' = \text{:C}(\text{MeNCMe})_2$) sind bekannt.²⁹

1.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Verwendung des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden R sowie eines NHCs erlauben die Isolierung eines Zinn(II)kations, welches durch intramolekulare und eine externe Lewisbase stabilisiert ist.

Die Reaktion des Chlorostannylens RSnCl , (**I**), mit Natriumtetrakis(3,5-bis-trifluoromethyl)phenylborat ($\text{NaB}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$, NaBArF) und in Gegenwart des Carbens 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr) oder mit Natriumtetraphenylborat und DMAP führt zur Bildung der Lewisbase-Addukte **1** und **2** (Schema 2).



Schema 2: Synthese von Lewisbase-stabilisierten Organozinn(II)kationen.

Analog zur Synthese von Verbindung **1** kann ein IPr-Addukt auch mit Natriumtetraphenylborat erhalten werden, was durch ³¹P-/¹¹⁹Sn-NMR-Spektren, die identische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Vergleich zu **1** aufweisen, gezeigt wird. Dies deutet auf sehr geringe Kationen-Anionen-Wechselwirkungen in **1** hin. Wird die Reaktion von (I) mit Tetraphenylborat ohne Lewisbase durchgeführt, kommt es zur Zersetzung des Anions unter Bildung von BPh₃ (¹¹B NMR δ 67.4)³⁰ und weiterer nicht identifizierter Produkte. Aus einer THF-Lösung dieser Reaktion wurden Kristalle erhalten und durch Vergleich der Zellparameter als Ph₃B·thf identifiziert.³¹ Führt man die Reaktion hingegen mit dem stabileren Anion BAR₄^F ohne die Anwesenheit von Lewisbasen durch, so kann keine Zersetzung des Anions nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur handelt es sich um eine ionische Flüssigkeit, die in gängigen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder C₆D₆ unlöslich ist.

Verbindung **1** ist ein seltenes Beispiel NHC-stabilsierter Zinn(II)-Kationen, wobei **2** vergleichbar mit **F** oder **M** (Schema 1) ist.¹⁰ Die salzartigen Verbindungen **1** und **2** werden in guter Ausbeute als farblose kristalline Feststoffe erhalten. Diese sind sehr gut in CH₂Cl₂, mäßig in Et₂O löslich und praktisch unlöslich in Benzol, Toluol und Hexan. Die Verbindungen sind hydrolyseempfindlich. Insbesondere Verbindung **1** zeigt in den NMR-Spektren in CD₂Cl₂ nach geringstem Wasserkontakt Signale für das Imidazoliumsalz (¹H) und den protonierten Liganden (³¹P δ 15.5)³⁰. Aus einer Dichlormethan-Lösung von Verbindung **2** wird das Hydrolyseprodukt Dimethylaminopyridinium Tetraphenylborat als Dichlormethan-Solvat isoliert (Abbildung 1).

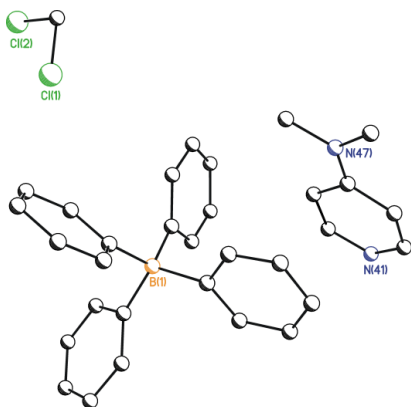


Abbildung 1: Darstellung der Struktur von [DMAP-H][BPh₄]·CH₂Cl₂ (nicht anisotrop verfeinert).

$$Pbca, \quad a = 18.406(2) \text{ \AA}, \quad b = 16.3800(17) \text{ \AA}, \quad c = 18.587(3) \text{ \AA}, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad V = 5603.8(12) \text{ \AA}^3, \quad Z = 8$$

Die Molekülstruktur von Verbindung **1**, als das Dichlormethan-Solvat $1 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Kation von **1** ist in Abbildung 3 dargestellt. Eine Darstellung der Molekülstruktur des Kations in **2** findet sich in Abbildung 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $1 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und **2** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

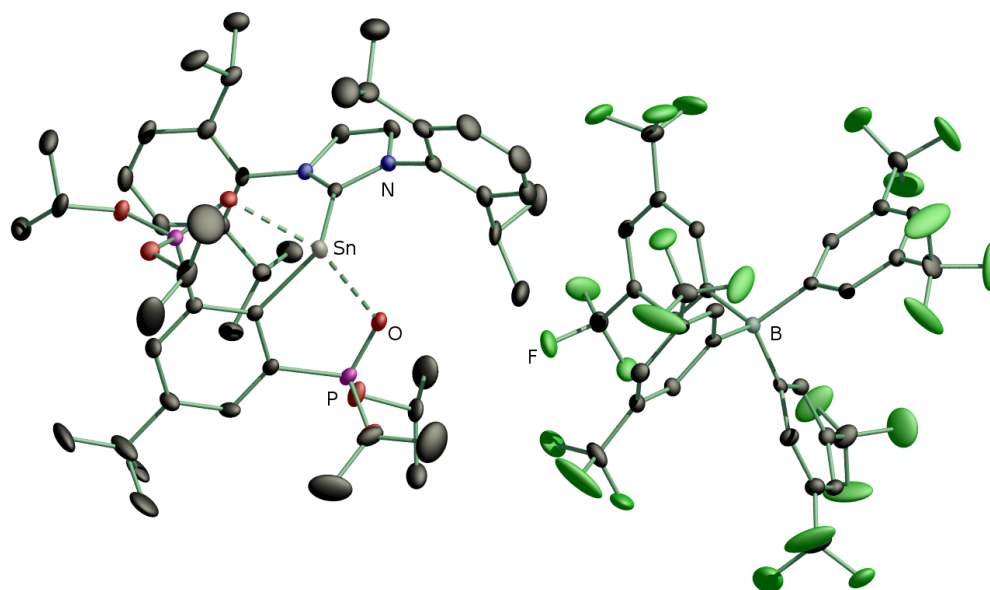


Abbildung 2: Molekülstruktur (Diamond)³³ von $1 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Das fehlgeordnete Solvat-Molekül sowie Fehlordnungen der CF₃- und *t*Bu-Gruppen sowie die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

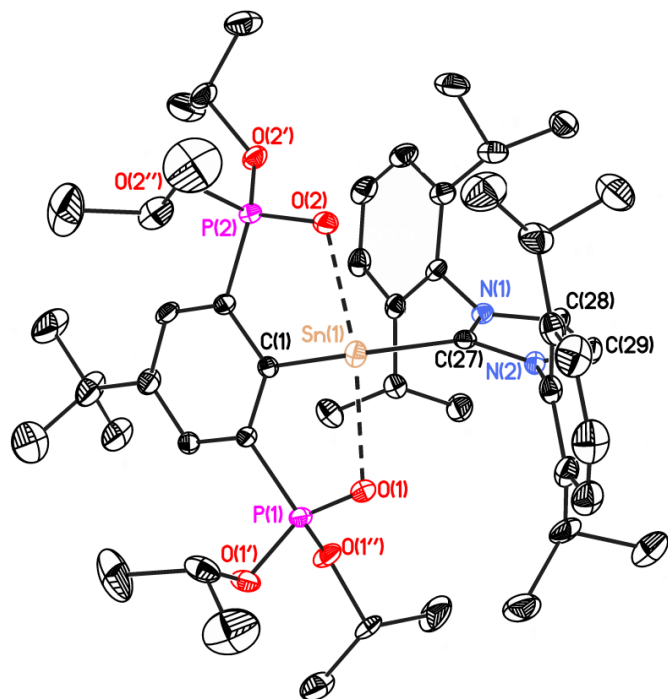


Abbildung 3: Molekülstruktur (SHELXTL) des Kations in $1 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Das fehlgeordnete Solvat-Molekül, die Fehlordnung der *t*Bu-Gruppe sowie die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

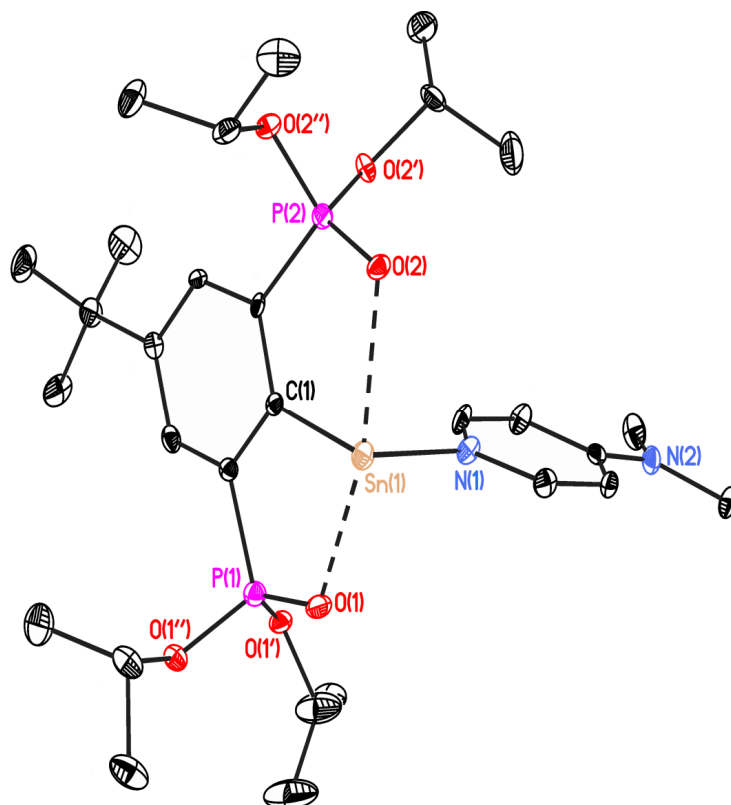


Abbildung 4: Molekülstruktur (SHELXTL) des Kations in **2** (BPh₄-Anion nicht abgebildet). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Die Zinnatome in **1**·0.5CH₂Cl₂ und **2** sind tetrakoordiniert und weisen eine wippenförmige Geometrie auf. Die O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel betragen 149.27(10) (**1**) bzw. 150.33(5)° (**2**). Diese Werte sind kleiner als die, welche für RSnCl, (**I**), (152.01(6)°)³⁰ und [RSnPh₂]⁺ (159.01(9)°)³⁴ beobachtet wurden. Der C(1)–Sn(1)–C(27)-Winkel von 101.15(13)° zeigt die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares. Die Zinn-Carben-Bindung ist somit nicht vom Stannen-Typ,³⁵ was wiederum konsistent mit der Tatsache ist, dass das Imidazolylden IPr ein starker σ-Donor aber schlechter π-Akzeptor ist. Aufgrund sterischer Abschirmung durch die Diisopropylphenyl-Gruppen ist der C(1)–Sn(1)–C(27)-Winkel in **1**·0.5CH₂Cl₂ allerdings größer als der C(1)–Sn(1)–N(1)-Winkel von 91.73(8)° in **2**. Der C(1)–Sn(1)–Cl(1)-Winkel im Ausgangsmaterial RSnCl, (**I**), beträgt 94.23(6)°.³⁰ Die Winkel nahe 90° zeigen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares an, was auch durch DFT-Rechnungen belegt wird (siehe unten). Die Sn(1)–C(27)-Bindungslänge von 2.287(4) Å ist identisch zur entsprechenden Bindungslänge in (IPr)Sn=Sn(IPr) mit 2.280(3) Å.²⁵ Der N(1)-C(27)-N(2)-Winkel (110.6(3)°) ist größer als im freien Carben IPr (101.4°).³⁶ Die Sn-O-Abstände befinden sich im Bereich zwischen 2.360(2) (Sn(1)–O(2) in **1**) und 2.482(2) Å (Sn(1)–O(2) in **2**), und sind damit vergleichbar mit denen in RSnCl, (**I**), (2.430(2) und 2.427(2) Å)³⁰ aber länger als im Sn(IV)-Kation [RSnPh₂]⁺ (2.241(3)/2.249(2) Å).³⁴ Der Sn(1)–N(1)-Abstand (2.234(2) Å) ist kürzer als in den verwandten Verbindungen **F** (2.286(6) Å)¹⁰ und **M** (2.2975(11) Å).¹⁶ Ein Phenylring (C61-C66) des Tetraphenylborat-Anions in **2** zeigt schwache π-Kation-Wechselwirkungen mit einem mittleren Abstand zum Zinnatom von 3.6955(2) Å. Eine deutliche stärkere Sn⋯Ph-Wechselwirkung wurde in Cp*SnBPh₄ mit einem Abstand von 3.110(2) Å beobachtet.⁷

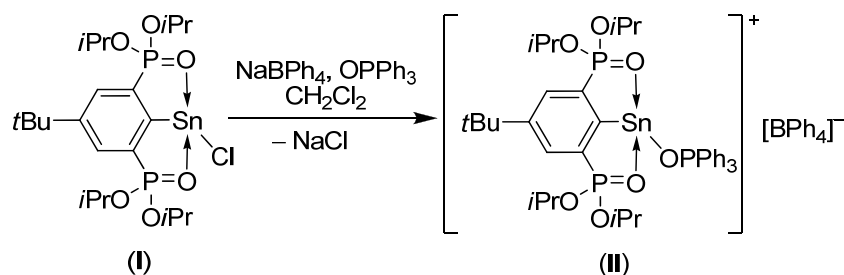
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von Verbindungen **1**·0.5CH₂Cl₂ und **2**.

	1 ·0.5CH ₂ Cl ₂ , X = C(27)	2 , X = N(1)
Sn(1)–C(1)	2.202(4)	2.234(2)
Sn(1)–O(1)	2.423(3)	2.4071(16)
Sn(1)–O(2)	2.360(2)	2.4817(16)
Sn(1)–X(1)	2.287(4)	2.243(2)
O(1)–Sn(1)–O(2)	149.27(10)	150.33(5)
C(1)–Sn(1)–X(1)	101.15(13)	91.73(8)

Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ der Verbindungen **1** und **2** zeigen scharfe Triplets bei δ –169 bzw. –170, was für sehr ähnliche elektronische und chemische Umgebungen spricht. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen Singulets bei niedriger Frequenz mit höheren ¹¹⁹Sn–³¹P-Kopplungskonstanten (**1**, δ 30.0, [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 137/141 Hz]; **2**, δ 35.6, [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 129/135 Hz]) als das Startmaterial RSnCl, (**1**), (δ 37.8, [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 113/118 Hz]).³⁰ Verbindung **1** ist stabil in CD₂Cl₂-Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen und zeigt laut ¹⁹F-NMR-Spektren auch nach Monaten keine Zersetzung des Anions im Sinne einer C-F-Bindungsaktivierung. Die Reaktion von Si(IV)-Kationen mit C(sp³)-F-Bindungen ist Gegenstand aktueller Forschung im Hinblick auf die Anwendung in der organischen Synthese sowie zum Abbau von perfluorierten Umweltschadstoffen.³⁷ Verbindung **2** reagiert jedoch langsam in CD₂Cl₂-Lösung mit dem Lösungsmittel unter Bildung von [(*p*-Me₂NC₅H₄N)₂CD₂]Cl₂. Die Alkylierung von DMAP in Dichlormethan-Lösungen ist bereits literaturbekannt.³⁸ Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1** zeigen zwei Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen. In den Spektren von **2** wird jedoch nur ein Signalsatz bei Raumtemperatur als auch bei –84°C beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der Anwesenheit von Chloridionen chemischer Austausch und damit Sn-N-Dissoziation/-Assoziation durch den nukleophilen Angriff von Chloridionen an das Zinnatom stattfindet. In Verbindung **1** kommt es auf der ¹³C-NMR-Zeitskala zu keiner Sn-C-Dissoziation, was durch das Auftreten der [*J*(¹³C–^{117/119}Sn)-Kopplung der Imidazol-C-H-Kohlenstoffatome (δ 126.6, ³*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 23 Hz) und der Triplett-Aufspaltung des Carben-Kohlenstoffatoms (δ 183.2 [*J*(¹³C–³¹P) = 1.5 Hz]) gezeigt wird. Die ¹³C-NMR-Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms ist vergleichbar mit der in (IPr)SnCl₂ (δ 184.2).³⁹ Das ¹⁵N-NMR-

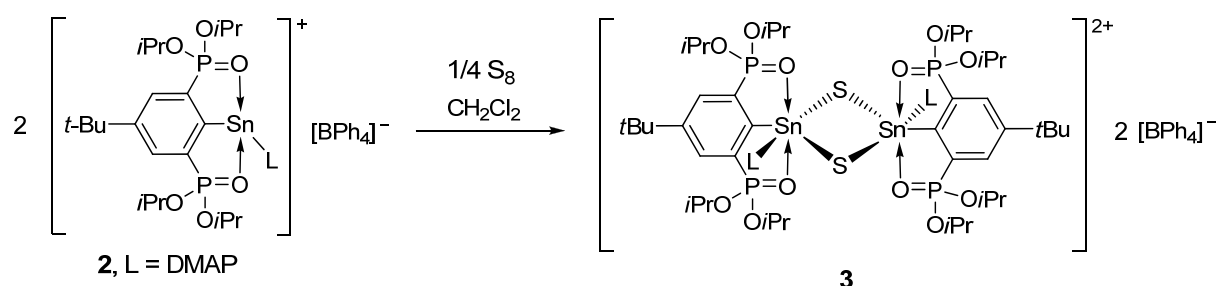
Spektrum von Verbindung **1** zeigt eine Resonanz bei $\delta -186$. Dies ist vergleichbar zu den bekannten Werten des freien Carbens IPr ($\delta -181.2$).³⁶ Das ¹⁵N-NMR-Spektrum von Verbindung **2** zeigt zwei Resonanzen bei $\delta -166$ (Pyridin-*N*) und -307 (*NMe*₂), welche deutlich gegenüber freiem DMAP verschoben sind ($\delta -107/-327$).

Wird in analoger Reaktionsführung zur Synthese von **1** und **2** die Lewisbase Triphenylphosphanoxid eingesetzt (Schema 3), so wird im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung das breite Signal bei $\delta 41.7$ dem koordinierenden Phosphanoxid-Phosphoratom und das Signal bei $\delta 36.3$ [$J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 140/132$ Hz] den Phosphonyl-Phosphoratomen zugeordnet. Demnach ist die Verbindung (**II**), welche nicht isoliert wurde, ähnlich wie das Übergangsmetallsubstituierte Analogon [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(OPPh₃)Cr(CO)₅][ClO₄] **7** (s. unten) kinetisch labil.



Schema 3: Bildung eines durch Phosphanoxid-stabilisierten Sn(II)-Kations.

Verbindung **2** wird mit Schwefel zum Zinn-Schwefel-Vierring [RSn(dmap)(S)]₂[BPh₄]₂, **3**, oxidiert (Schema 4). Die farblose Verbindung **3** enthält ein dinukleares Dikation, ist stabil gegenüber Luft und Wasser und löslich in THF, Acetonitril und Dichlormethan. Die molekulare Struktur, bestimmt am Acetonitril-Solvat **3**·3CH₃CN, ist in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in der Bildunterschrift angegeben und sind in Tabelle 2 Verbindung **4** gegenübergestellt (siehe unten).



Schema 4: Oxidation von Verbindung **2** mit Schwefel.

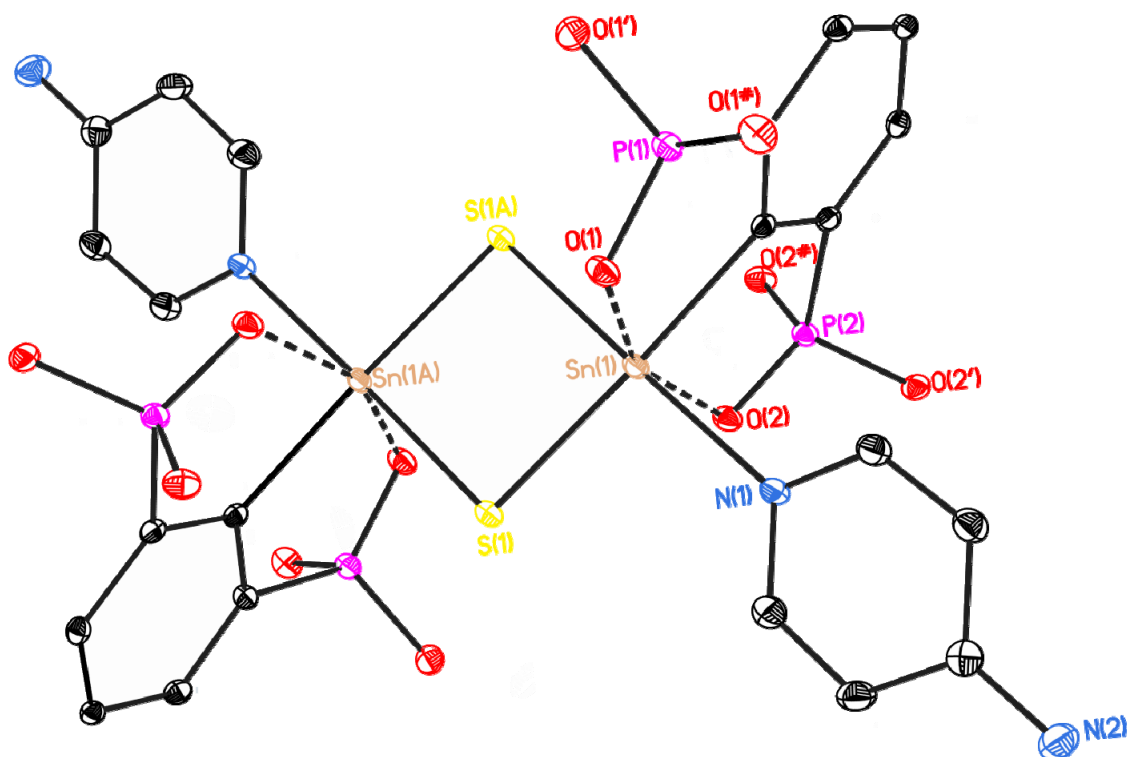


Abbildung 5: Molekülstruktur (SHELXTL) des Dikations in $3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (die BPh_4^- -Anionen sind nicht abgebildet). Die Solvatmoleküle, *t*Bu-, *i*Pr- und NMe_2 -Gruppen sowie die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.1429(19), Sn(1)–N(1) 2.2972(17), Sn(1)–S(1) 2.3472(5), Sn(1)–S(1A) 2.5515(5), Sn(1)–O(1) 2.2500(13), Sn(1)–O(2) 2.2267(13), O(1)–Sn(1)–O(2) 158.36(5), C(1)–Sn(1)–S(1) 177.42(5), N(1)–Sn(1)–S(1) 90.66(4), S(1)–Sn(1)–S(1A) 90.867(17).

Die Verbindung $3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Zinnatome sind in Verbindung $3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ oktaedrisch umgeben. Die Struktur des Dikations ist sehr ähnlich zu den Chlorid-substituierten Verbindungen $[\text{R}'\text{Sn}(\text{Cl})\text{S}]_2$ ($\text{R}' = 4\text{-}t\text{Bu-2,6-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2$)⁴⁰ und $[\text{RSn}(\text{Cl})\text{S}]_2$.⁴¹ Die Sn(1)–S(1)/S(1A)-Bindungslängen in Verbindung $3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ betragen 2.3472(5) bzw. 2.5515(5) Å. Der Sn(1)–N(1)-Abstand ist mit 2.2972(17) Å gegenüber Verbindung **2** verlängert, wobei die Sn-O-Abstände auf 2.2500(13) und 2.2267(13) Å verkürzt sind.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zeigen ein Singulett bei δ 22.9 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 105/110$ Hz] bzw. ein gegenüber Verbindung **2** verbreitertes

Triplett bei $\delta -423$ [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 341$ Hz]. Diese Daten sind vergleichbar mit $[\text{RSn}(\text{Cl})\text{S}]_2$ (^{119}Sn $\delta -442$ [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 86$ Hz], ^{31}P $\delta 24.8$ [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 82/86$ Hz]).⁴¹ Die $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung, welche größer ist als in $[\text{Sn}\{2,6-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2(\mu\text{-S})]_2$ (277 Hz)⁴² oder $[\{2,6-(t\text{BuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{Ph})\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ (226 Hz),⁴³ zeigt, dass der Vierring in Lösung erhalten bleibt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei breite, nicht aufgelöste Signale für die C-H *iso*-Propyl-Protonen ($\nu_{1/2}$ 250 Hz) und ein breites, nicht aufgelöstes Signal für die CH_3 *iso*-Propyl-Protonen. Ein ^1H -NMR-Spektrum bei -84°C zeigt zwei scharfe Signale für C-H *iso*-Propyl-Protonen sowie vier Dubletts für die CH_3 *iso*-Propyl-Protonen. Das deutet daraufhin, dass die Sn-N-Dissoziation auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Das ^{15}N -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta -152$ und -309 , die gegenüber **2** ($\delta -166/-307$) verschoben sind. Ein ESI-MS (+) von Verbindung **3** in CH_3CN zeigt einen Massencluster bei m/z 612.2, welcher $[\text{M}-2\text{BPh}_4^- - 2\text{DMAP}]^{2+}$ zugeordnet wird. Das LR-ESI-MS zeigt auch Massencluster bei m/z 591.0, 570.0, 548.9, 528.0 und 506.2, deren Auftreten dem sukzessiven Verlust von fünf *iso*-Propylgruppen zugeordnet werden. Ein HR-ESI-MS bekräftigt die Zuordnung bei m/z 612.2, da für den Massencluster bei m/z 612.0964 die typische Aufspaltung für zwei Zinnatome mit einem Linienabstand von m/z 0.5 gefunden werden.

Die Verbindungen **2** und **3** zeigen katalytische Aktivität in der Polyurethansynthese.⁴⁴ Eine Latenzzeit wird allerdings nicht beobachtet. Das zu Verbindung **1** analoge Tetraphenylboratsalz reagiert nicht mit Benzophenon bei Raumtemperatur.

1.1.3 Berechnung der Bindungssituation für **1-3**

Die Ergebnisse der NBO-Berechnungen (B3LYP/def2-TZVP) sind in Abbildung 6 abgebildet.

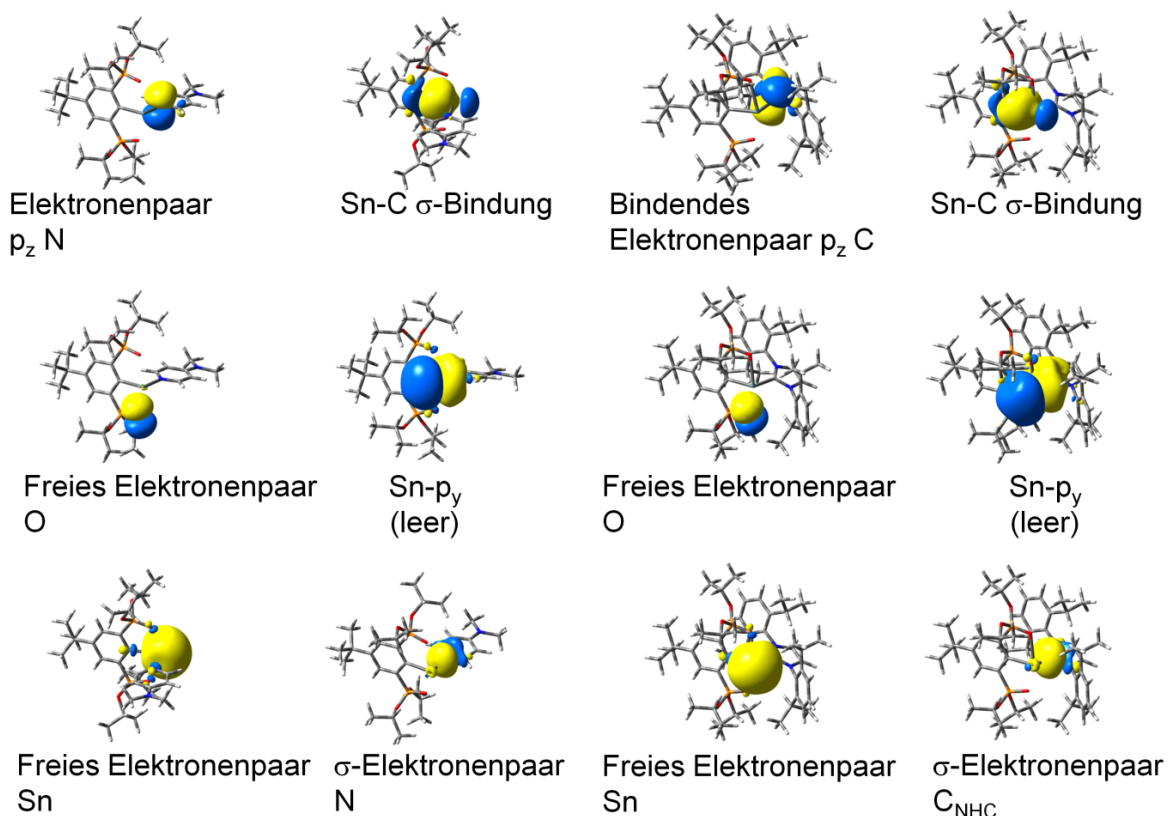
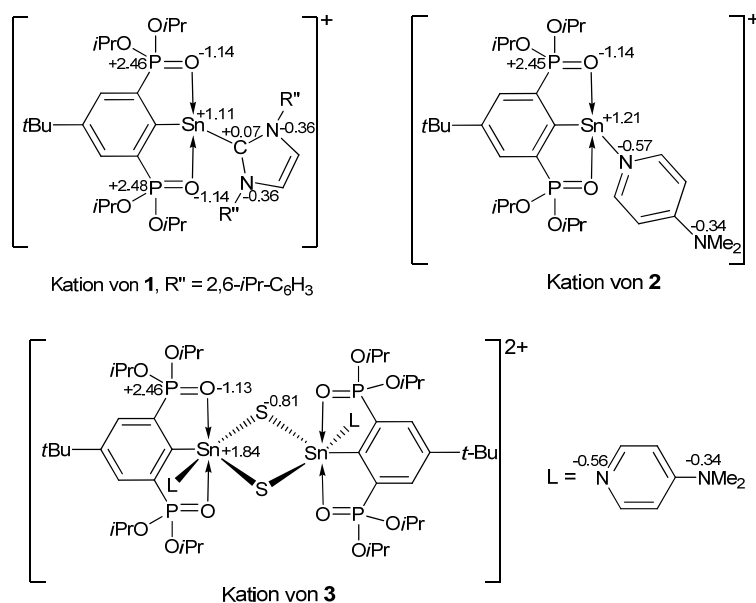


Abbildung 6: Natürliche Bindungorbitale für Verbindungen **1** und **2**, adaptiert nach ², ©Wiley VCH 2013.

In Verbindung **1** und **2** sind die Sn(1)–C(1)-Bindungen die einzig kovalenten Bindungen um das Zinnatom. Alle anderen Interaktionen des Zinnzentrums sind ionogen vom Donor-/Akzeptor-Typ. Eine Störungsanalyse 2. Ordnung ergibt, dass die Carbenkohlenstoff-Zinn-Interaktion in **1** 137 kcal/mol und die Stickstoff-Zinn-Interaktion in **2** 78 kcal/mol betragen. Die größere Donorstärke des NHC-Liganden in Verbindung **1** gegenüber dem DMAP-Liganden in **2** zeigt sich in den NPA- (natural population analysis) Ladungen von +1.11 (**1**) gegenüber +1.21 (**2**) (Schema 5).



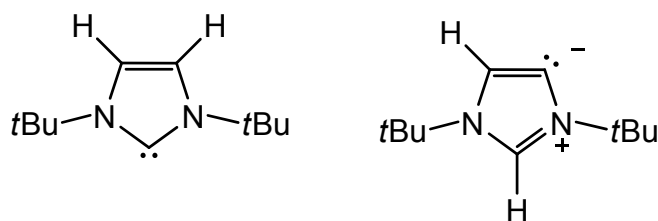
Schema 5: NPA-Ladungen von **1-3**, adaptiert nach ², ©Wiley VCH 2013.

Die freien Elektronenpaare an den Zinnatomen in den Verbindungen **1** und **2** besitzen vorwiegend 5s-Charakter mit 14% bzw. 17% p-Anteil. Sie sind leicht vom Zangenliganden wegpolarisiert. Ein freies p_y -Orbital am Zinnatom, von den Lewisbasen wegpolarisiert, steht angreifenden Nukleophilen (z. B. Chloridionen) zur Verfügung. Die positive Ladung ist ungleichmäßig zwischen dem Zinnatom und der Lewisbase aufgeteilt (**1**: RSn +0.7, NHC +0.3; **2**: RSn +0.8, DMAP +0.2). Die Kristallpackung von **2** deutet auf π -Zinn-Wechselwirkungen hin, welche jedoch nach Optimierung von **2** im Vergleich zum Kation von **2** als gering einzuschätzen sind, da die Strukturen geometrisch sehr ähnlich sind. In Verbindung **3** tragen die Zinnatome den größten Anteil der positiven Ladung (+1.8). Die Zinn-Schwefel- und Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind kovalent und enthalten 1.90, 1.85 bzw. 1.81 e⁻. Die kurze Sn(1)–S(1)-Bindung hat 40% s- und 60% p-Charakter am Zinn bzw. 16% s- und 82% p-Charakter am Schwefelatom. Die lange Sn(1)–S(1A)-Bindung hat 20% s-, 72% p- und 5% d-Charakter am Zinn bzw. 17% s- und 82% p-Charakter am Schwefelatom. Die Sn-C-Bindung hat 34% s-, 56% p- und 5% d-Anteil am Zinn. Die kurze Sn-S-Bindung hat einen zusätzlichen π -Anteil von 1.6 e⁻, deren Ladungsverteilung zu 99% am Schwefelatom lokalisiert ist. Dies zeigt, dass die Sichtweise eines Stannanthions [RSn⁺(-S)⁻(dmap)]²⁺ gerechtfertigt ist.

1.2 NHC zu aNHC-Umlagerung durch ein Organzinnsulfid-Kation

1.2.1 Einleitung

Zur Chemie der abnormalen Carbene (aNHC) gibt es Übersichtsartikel und theoretische Arbeiten.^{45,46} Abnormale Carbene können in ihrer freien Form in der Lewis-Schreibweise nicht ohne Ladungstrennung und nur mit Oktett formuliert werden und werden deshalb auch mesoionische Verbindungen genannt (Schema 6).⁴⁵



Schema 6: Lewisformeln für ItBu (links) und die abnormale Form.

Imidazol-4-ylidene liegen energetisch höher als Imidazol-2-ylidene, entsprechend ist auch die Azidität der 2-Position in Imidazoliumsalzen größer als in der 4-Position.⁴⁶ Aufgrund des mesoionischen Charakters sind sie aber stärkere σ -Donoren und bilden kovalente Bindungen zu Metallzentren aus.⁴⁶ Der Mechanismus der Isomerisierung von Imidazol-2-ylidenen unter Protonenwanderung zu Imidazol-4-ylidenen ist nicht aufgeklärt, involviert jedoch meistens Lewisäuren wie z.B. Übergangsmetallsalze.^{45a} Addukte von Imidazol-4-ylidenen können wiederum an der 2-Position deprotoniert werden, um ein Dicarben zu generieren.⁴⁷ Im Falle von Hauptgruppenelementen wurde diese Umlagerung von ItBu für Addukte mit AlMe_3 ⁴⁸ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^{47d,49} in der Chemie der frustrierten Lewis-Paaren (FLP)⁵⁰ beobachtet. Auch für die Reaktion von ItBu mit Me_3SiOTf ,⁵¹ ein Phosphiniden-Addukt⁵² und eine Reaktion mit einem Silylen⁵³ wurden die umgelagerten Produkte der C-H-Aktivierung erhalten. Ebenso wurde die Reaktion von Sn(II)triflat mit dem Carben IPr zu $[\text{Sn}(\text{IPr})(\text{aIPr})(\text{OTf})]\text{OTf}$ **N**¹⁷ (Schema 1) beschrieben.

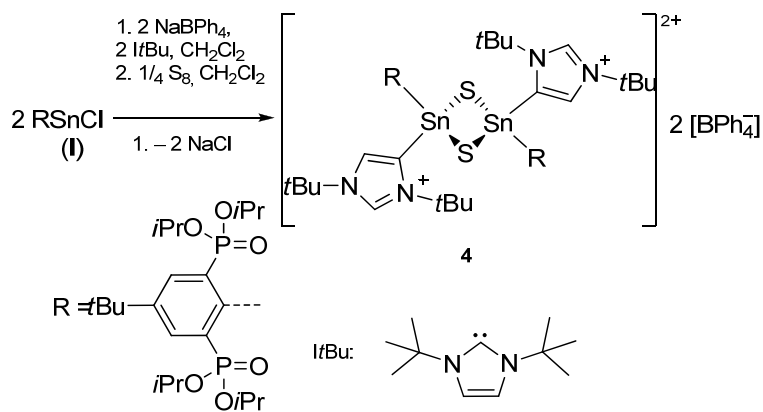
aNHC-Übergangsmetallkomplexe, welche aus „normalen“ Carbenen entstanden sind, wurden zuerst in der Gruppe von CRABTREE beobachtet.⁵⁴ BERTRAND konnte das erste freie abnormale Carben isolieren.⁵⁵ Dieses wurde durch ROESKY zur Synthese von aNHC-Addukten von GeCl_2 und SnCl_2 herangezogen.⁵⁶ MANDAL nutze

dieses Carben zur Synthese von Organoaluminium und –zink Verbindungen, welche Aktivität in der Polymerisation von cyclischen Estern zeigen.⁵⁷

1.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Wird das zu Verbindung **1** analoge Tetraphenylboratsalz mit einem Äquivalent Schwefel umgesetzt, so verbleibt nach ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle noch ca. 32% Startmaterial, was durch weitere Zugabe von Schwefel umgesetzt wird. Aus dieser Reaktionsmischung wird der Thioharnstoff 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-thion als farbloser kristalliner Feststoff isoliert und durch den Vergleich der ¹H-/¹³C-NMR-Daten identifiziert.⁵⁸ Das zeigt, dass die Oxidation des NHC-Liganden eine ablaufende Konkurrenzreaktion zur Oxidation des Stannylens ist.

Wird hingegen das sterisch anspruchsvollere Carben *ItBu* (*ItBu*: 1,3-Bis(*tert*butyl)imidazol-2-yliden) eingesetzt, so wird die Bildung eines Thioharnstoffes nicht beobachtet und Verbindung **4** wird isoliert (Schema 7). In Verbindung **4** ist es zu einer Isomerisierung des Imidazol-2-ylidens unter Protonenwanderung zu einem Imidazol-4-yliden gekommen.



Schema 7: Bildung eines α NHC-substituierten, dikationischen Zinn-Schwefel-Vierringes **4**.

Die Reaktion des Organozinn(II)chlorids R-SnCl , (**I**), mit Natriumtetraphenylborat und *ItBu* und anschließender Oxidation mit Schwefel liefert Verbindung **4** (Schema 7) als farblosen kristallinen Feststoff, der gut löslich in CH_2Cl_2 , THF und CH_3CN ist. Verbindung **4** ist unlöslich in Hexan, Benzol, Toluol und Wasser. Das Diorganozinn(IV)sulfid **4** ist nicht empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff. Die isolierten Zwischenprodukte vor der Oxidation mit Schwefel sind jedoch stark hydrolyseempfindlich und reagieren mit Feuchtigkeit ähnlich wie Verbindung **1** zum

protonierten Liganden RH sowie zum Imidazoliumsalz [ItBu-H]BPh₄. Aus einer Acetonitril-Lösung des Rohproduktes von Verbindung **4** wird 1,3-Bis(*tert*butyl)imidazolium Tetrphenylborat als Acetonitril-Solvat isoliert (Abbildung 7).

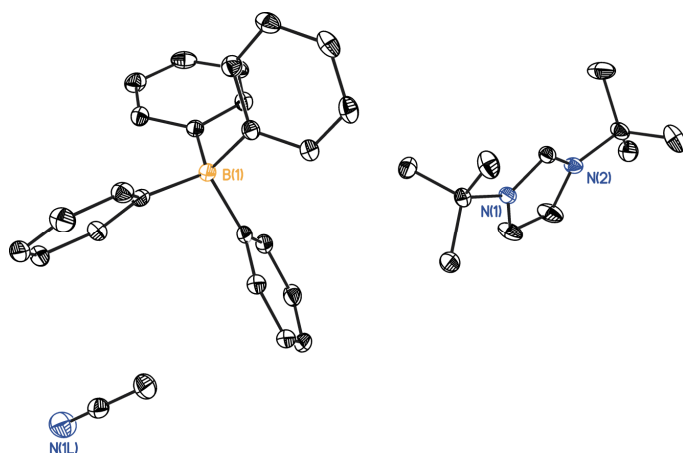


Abbildung 7: Molekülstruktur von [ItBu-H]BPh₄·CH₃CN. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30% und H-Atome sind nicht dargestellt.

$$a = 12.5320(11) \text{ \AA}, b = 15.1080(12) \text{ \AA}, c = 17.6208(14) \text{ \AA}, \\ \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 104.890(9)^\circ \\ V = 3224.2(5) \text{ \AA}^3$$

Der Kontakt von Verbindung **4** zu wässriger Salzsäure führt allerdings zur Bildung von 1,3-Bis(*tert*butyl)imidazolium-chlorid, was durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wird. Die umgekehrte Reaktionsfolge, d.h. Reaktion von RSnCl, (**I**), mit Schwefel und anschließende Chloridabstraktion mit Natriumtetrphenylborat unter Anwesenheit von ItBu liefert ebenfalls Verbindung **4**, wobei hier die Isomerisierung zum *a*NHC durch eine Zinn(IV)verbindung verursacht werden muss. In den NMR-Spektren der Reaktionslösungen beider Reaktionsfolgen, die direkt aufgenommen wurden, wurde keine normale Koordination des NHCs beobachtet.

Kristalle von Verbindung **4** werden aus heißem Acetonitril als Solvat **4**·2CH₃CN (Abbildung 8) sowie aus heißem THF als Solvat **4**·4C₄H₈O erhalten. Die Überlagerung der beiden Strukturen ist in Abbildung 9 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammen mit denen von Verbindung **3** sind in Tabelle 2 aufgeführt.

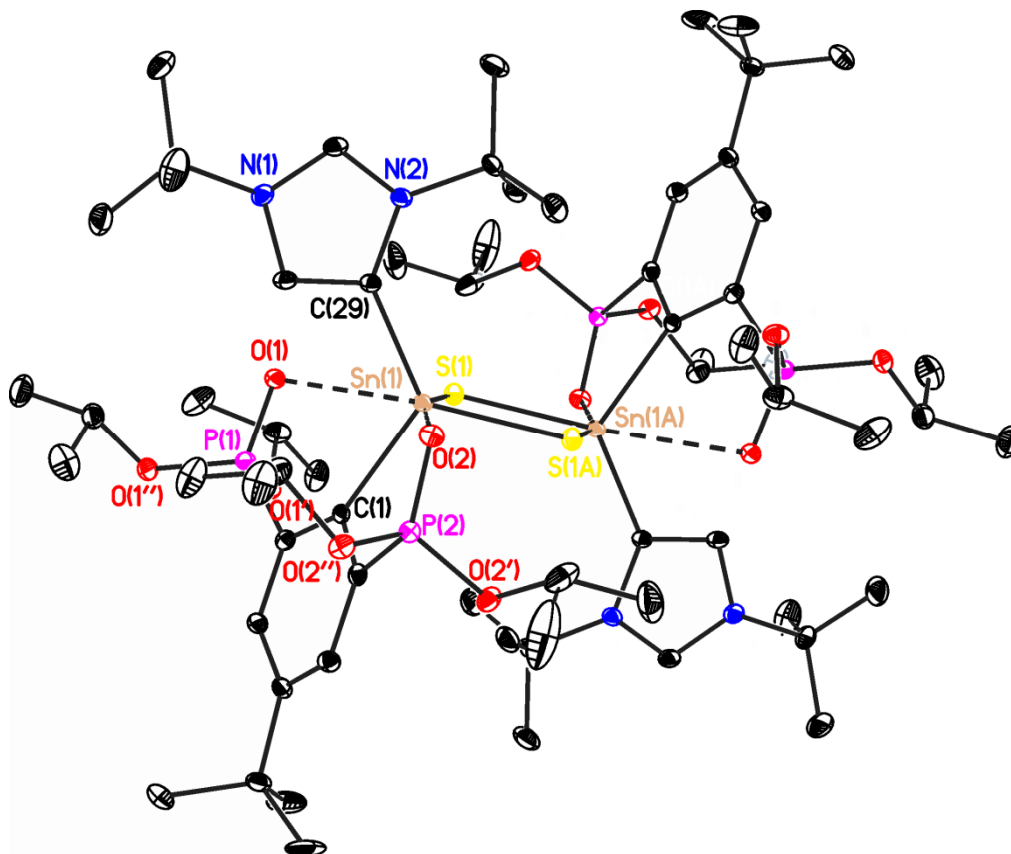


Abbildung 8: Molekülstruktur (SHELXTL) des Dikations in $4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (die BPh_4^- Anionen sind nicht abgebildet). Die Solvatmoleküle sowie die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

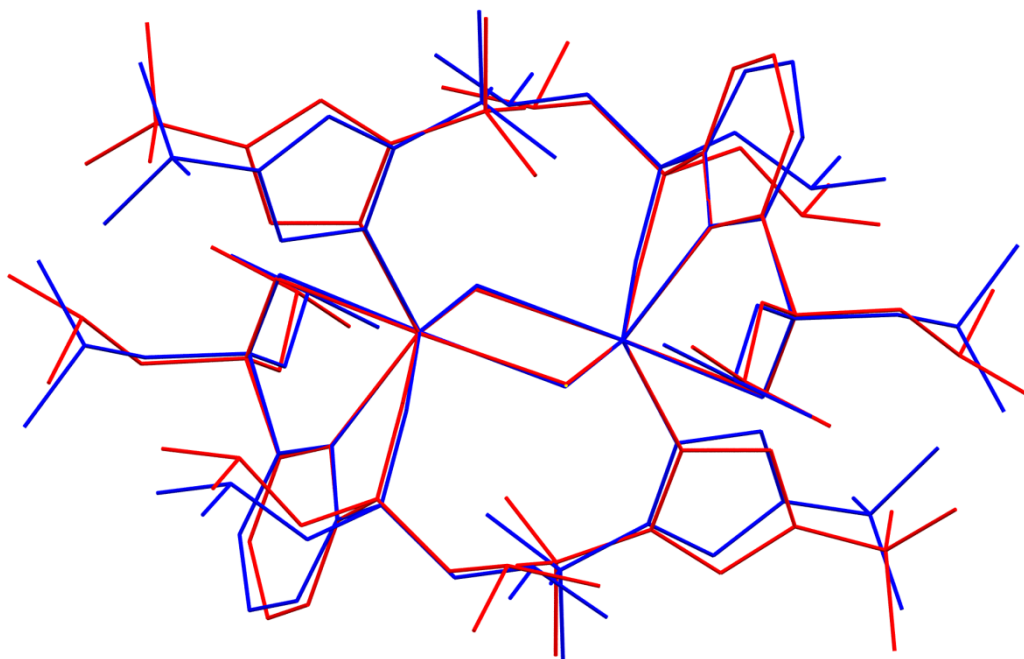


Abbildung 9: Überlagerung der Strukturen von $4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (rot) und $4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (blau), Anionen und *t*Bu-Gruppe des Liganden sind nicht dargestellt. Erstellt mit *Mercury*,⁵⁹ © RSC 2013.³

Beide Solvate kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als zentrosymmetrische Dimere. Die Strukturen sind vergleichbar mit bereits bekannten intramolekular koordinierten Diorganozinnsulfiden.^{40,42,43,60} Die Zinnatome in **4** sind [4+2] koordiniert und somit verzerrt tetraedrisch umgeben mit Winkeln zwischen 89.247(18) (S(1)–Sn(1)–S(1A) in **4**·2CH₃CN) und 119.62(5)° (C(29)–Sn(1)–S(1A) in **4**·2CH₃CN). Der Tetraeder ist überkappt von O(1) und O(2). Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Bindungsabstände in **4**·2CH₃CN sind mit Werten von 2.7977(13) bzw. 2.5554(13) Å unterschiedlich, wohingegen in **4**·4C₄H₈O diese Werte mit 2.7176(14)/2.7389(14) Å sehr ähnlich sind. Die unterschiedliche Sn-O-Koordination wird auch durch die IR-Spektren von **4**·2CH₃CN und **4**·4C₄H₈O, welche zwei P=O-Banden bei 1200 und 1215 cm⁻¹ bzw. eine bei 1214 cm⁻¹ zeigen, bestätigt. Die Sn(1)–C(29)-Bindungen sind mit 2.1555(19) (**4**·2CH₃CN) bzw. 2.136(2) Å (**4**·4C₄H₈O) kürzer als die Sn(1)–C(1)-Bindungen von 2.1698(19) (**4**·2CH₃CN) bzw. 2.1706(19) Å (**4**·4C₄H₈O). Die Sn–S(1)/S(1A)-Abstände liegen im engen Bereich zwischen 2.4143(5) (**4**·4C₄H₈O) und 2.4357(5) Å (**4**·2CH₃CN). Der größte Unterschied zwischen den beiden Solvaten ist die Drehung um die Sn(1)–C(29)-Bindung (siehe Abbildung 8) mit einem C(28)–C(29)–Sn(1)–C(1)-Diederwinkel von 10.8(2) (**4**·2CH₃CN) bzw. -2.1(2)° (**4**·4C₄H₈O). Durch die Wechselwirkungen der *tert*-Butyl- mit den *iso*-Propylgruppen kommt es zu den unterschiedlichen Sn-O-Abständen in beiden Solvaten.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) / Winkel (°) von **3** und **4**.

	3 ·3CH ₃ CN X = N(1)	4 ·2CH ₃ CN X = C(29)	4 ·4C ₄ H ₈ O X = C(29)
Sn(1)–C(1)	2.1429(19)	2.1698(19)	2.1706(19)
Sn(1)–X	2.2972(17)	2.1555(19)	2.136(2)
Sn(1)–S(1)	2.3472(5)	2.4357(5)	2.4143(5)
Sn(1)–S(1A)	2.5515(5)	2.4181(5)	2.4193(6)
Sn(1)–O(1)	2.2500(13)	2.7977(13)	2.7176(14)
Sn(1)–O(2)	2.2267(13)	2.5554(13)	2.7389(14)
O(1)–Sn(1)–O(2)	158.36(5)	124.84(4)	125.84(5)
C(1)–Sn(1)–S(1)	177.42(5)	107.24(5)	108.19(5)
X–Sn(1)–S(1)	90.66(4)	112.50(5)	116.36(6)
S(1)–Sn(1)–S(1A)	90.867(17)	89.247(18)	90.036(18)

Der O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel ist mit Werten von 124.84(4) (**4**·2CH₃CN) bzw. 125.84(5)° (**4**·4C₄H₈O) klein im Vergleich zu **3**·3CH₃CN (158.36(5)°). Solche geringen Winkel wurden auch schon in Derivaten des Liganden mit Zentralatomen vernachlässigbarer Lewisacidität, d. h. geringer Sauerstoff-Zentralatom-Interaktion, beobachtet, wie z.B. 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂SbPh₂ (119.67(8)°),⁶¹ 4-*t*Bu-2-{P(O)(OEt)₂}₂-6-{P(O)(Ph)(OEt)}C₆H₂SnMe₃ (117.45(6)°),⁶¹ 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂PbPh₃ (119.36(5)°)^{62a} und 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂SiPh₃ (116.1(1)°).^{62b} In Abbildung 10 werden die Strukturen von **4**·2CH₃CN und **3**·3CH₃CN verglichen.

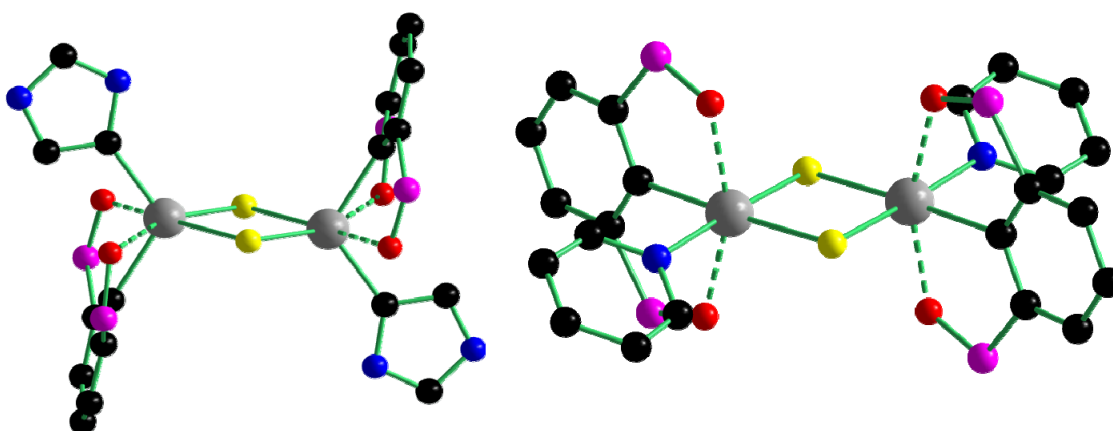


Abbildung 10: Vereinfachte Diamond-Abbildungen³³ von **4**·2CH₃CN (links, tetraedrisches Zinnatom) und **3**·3CH₃CN (rechts, oktaedrisches Zinnatom), (Sn: grau, N: blau, O: rot, P: violett, S: gelb).

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von Verbindung **4** zeigen zwei Signalsätze, deren integrales Verhältnis vom Lösungsmittel ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$) abhängt und die sich auf ein Monomer-/Dimer-Gleichgewicht zwischen dem Dikation von **4** und dem Monokation **4'** zurückführen lassen (Abbildung 11). Dieses Monomer-Dimer-Gleichgewicht wird durch ein 2D-DOSY-NMR-Spektrum⁶³ einer Lösung von **4** in CD_3CN bestätigt wird. Die Messung zeigt drei unabhängig diffundierende Ionen (Dikation von **4**, **4'** und BPh_4^-). Über einen Stokes-Einstein-Ansatz^{63b} ergibt sich näherungsweise aus dem umgekehrten Verhältnis der 3. Potenz der Diffusionskoeffizienten (Gleichung 4) von **4** und **4'** ein Verhältnis $M(\text{Monomer})/M(\text{Dimer})$ von 0.48, was sehr gut zum theoretischen Wert für Monomer-Dimer-Gleichgewicht von 0.5 passt.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_{Dyn}} \quad (1)$$

D = Diffusionskonstante, T = Temperatur, η = Viskosität, r_{Dyn} = Hydrodynamischer Radius

$$M = \frac{4\pi r_m^3 \rho N}{3} \quad (2)$$

r_m = molarer Radius, ρ = Substanzdichte, N = Avogadro-Konstante, M = molare Masse

$$T_1 = T_2, \eta_1 = \eta_2$$

Für sehr ähnliche, niedermolekulare Verbindungen gilt näherungsweise:

$$\frac{r_{m,1}}{r_{Dyn,1}} \approx \frac{r_{m,2}}{r_{Dyn,2}} \text{ und } \frac{r_m}{r_{Dyn}} \approx 1 \text{ sowie } \rho_1 \approx \rho_2$$

$$(3)$$

$$M^{1/3} \sim D^{-1}$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{D_2^3}{D_1^3} \quad (4)$$

Durch Einsetzen des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 4), der für Tetraphenylborat ($M = 319 \text{ g/mol}$) erhalten wird, ergibt sich für das Stannanthion **4'** ein Wert von ca. 700 g/mol und für das Dikation von **4** ein Wert von ca. 1500 g/mol , was im Rahmen der Messgenauigkeit^{63d} und den Annahmen der Theorie ein gutes Ergebnis ist. Stannanthione (Verbindungen mit terminaler $\text{Sn}^+\text{-S}^-$ -Bindung) wurden bereits isoliert.⁶⁴

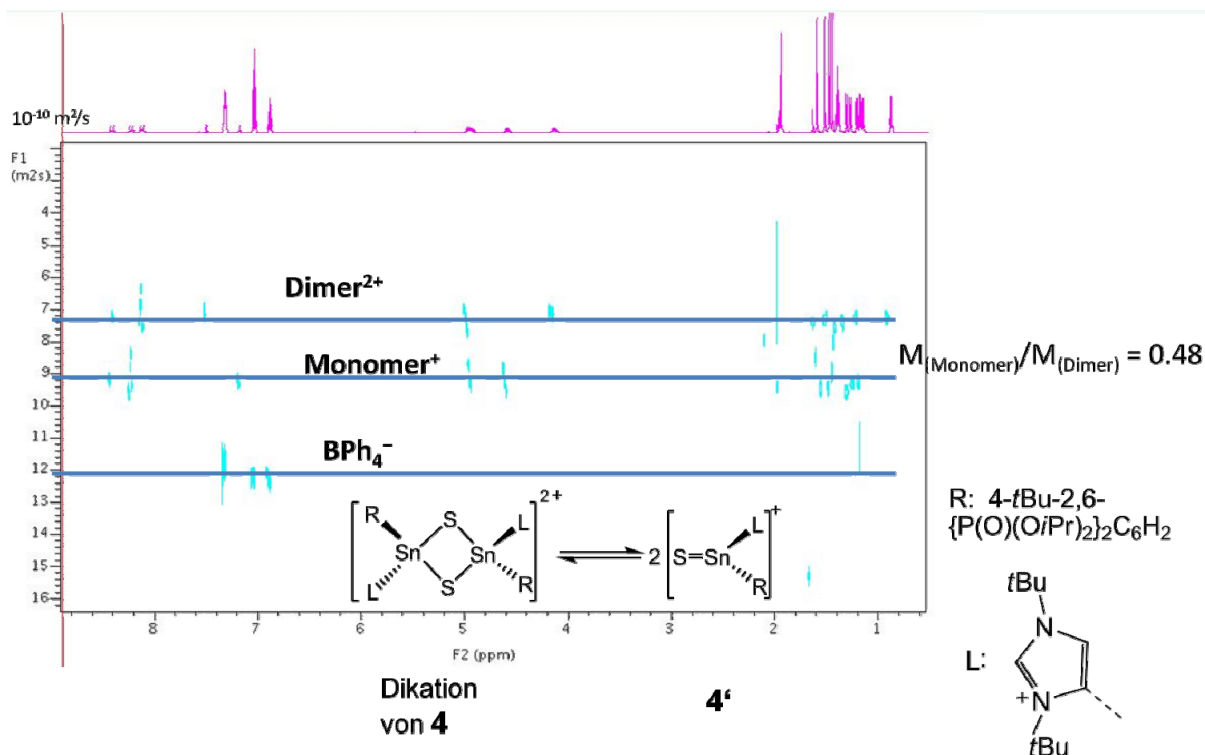


Abbildung 11: ^1H -2D-DOSY-NMR-Spektrum, das das Gleichgewicht zwischen dem Dikation von **4** und der monomeren, monokationischen Verbindung **4'** zeigt, abgewandelt nach ³, © RSC 2013.

Ähnlich zeigt das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (genauso für CD_3CN) zwei Triplets bei -151 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 8$ Hz, Monomer) und -228 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 62$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 288$ Hz, Dimer). Ähnliche Werte der $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante werden für verwandte viergliedrige Diorganozinnsulfid-Ringe gefunden, wie z.B. $[\text{Sn}\{2,6-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2(\mu\text{-S})]_2$ ⁴² mit 277 Hz und $[\{2,6-(\text{tBuOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{Ph})\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ ⁴³ mit 226 Hz. JAMBOR beschreibt ein solches Gleichgewicht in Lösung zwischen einem monomeren Stannanthion $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{Ph})\text{Sn}=\text{S}]$ und einem dimeren, viergliedrigem Zinn-Schwefelring in C_6D_6 - und CDCl_3 -Lösung. ⁶⁵ Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei δ 18.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 59/62$ Hz, Dimer) und 24.1 (Monomer) mit einer nicht aufgelösten $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 7 Hz. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt jeweils zwei Imidazol-Resonanzen ($\text{C}_{3,\text{ImH}} + \text{C}_{5,\text{ImH}}$), sowohl für das Monomer, als auch für das Dimer, was zeigt, dass das abnormale Isomer in Lösung erhalten bleibt. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung ist kinetisch inert, was durch das Auftreten von Zinnsatelliten für die H -5- und H -3-Resonanzen des Imidazolsubstituenten mit Werten von 11 bzw. 15 Hz deutlich wird. Zusätzlich zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN ähnlich wie Verbindung **1** Triplets für die Kohlenstoffatome C(1)-Imidazol,

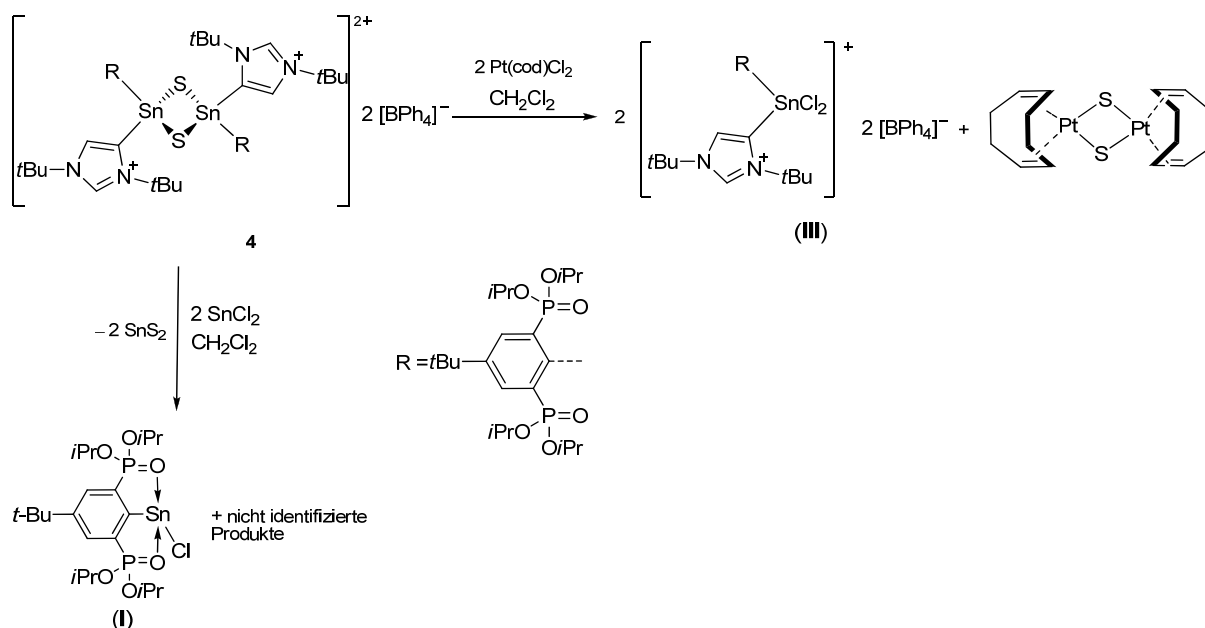
die den Zinnatomen benachbart sind, bei δ 142.5 ($^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.8$ Hz) für das Monomer und δ 141.3 ($^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.9$ Hz) für das Dimer. Ein 2D- $^1\text{H}-^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum zeigt Kreuzsignale zwischen Monomer und Dimer, was auf chemischen Austausch (siehe Abbildung 11) hinweist. Dieser Austausch ist allerdings langsam auf der ^1H -NMR-Zeitskala. Ein HR-ESI-MS (+) in CH_3CN zeigt bei m/z 793.257 einen Massencluster, der aufgrund des Isotopenmusters und des Linienabstandes von m/z 1, **4'**, $[\text{1/2M-BPh}_4^-]^+$, zugeordnet wird. Dem Massencluster bei m/z 397.1325 wird die protonierte Verbindung **4'**, $[\text{1/2M-BPh}_4^- + \text{H}^+]^{2+}$, zugeordnet, wobei der Linienabstandes m/z 0.5 beträgt.

Die Geometrieoptimierung (B3LYP/def2-TZVP) von Verbindung **4** mit einem Imidazol-2-yliden, d.h. normal gebundenem Carben, ergibt für den Komplex keine Bindung zwischen Zinn und Kohlenstoff. Der Abstand beträgt 4.6 Å. Dies entspricht einem frustrierten Lewis-Paar.⁵⁰ Aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen des NHCs kommt keine Bindung zustande.

Eine NBO-Analyse von Verbindung **4** zeigt, dass das Zinnatom vier σ -Bindungen trägt, wobei die Sn-O-Wechselwirkung rein elektrostatisch ist. Eine Orbitalanalyse legt am Zinnatom eine sp^3 - und am Carbenkohlenstoffatom eine sp^2 -Hybridisierung nahe. Neben den beiden Sn-S- σ -Bindungen wird eine schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem S- p^z Orbital und einem symmetrieäquivalenten Sn- p^* -Orbital mit 98% p- und 2% d-Orbital Charakter gefunden. Zudem wird eine schwacher Ladungstransfer aus der Zinn-Schwefel-Bindung in die π^* -Orbitale des abnormalen Carbens (ca. 3 kcal/mol) gefunden.

1.2.3 Reaktivität von Verbindung **4**

Wird Verbindung **4** mit SnCl_2 in Dichlormethan umgesetzt (Schema 8), so kommt es zur Bildung eines voluminösen braunen Niederschlags von SnS_2 . Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von RSnCl , (**I**), (Integral 55) und einigen nicht identifizierten Produkten an. Es handelt sich also um eine Redoxreaktion.

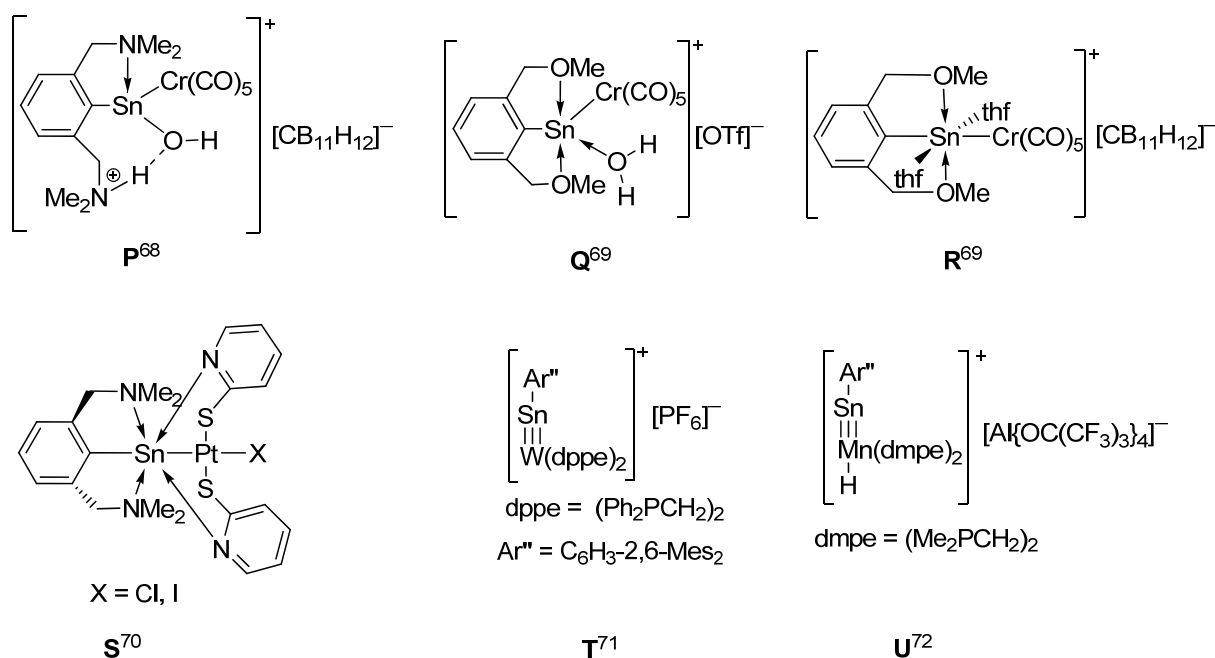


Schema 8: Reaktion von Verbindung **4** mit $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ und SnCl_2 .

Bei der Reaktion von Verbindung **4** mit zwei Äquivalenten $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ in Dichlormethan (Schema 8) bildet sich eine klare, rote Reaktionslösung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt ein Singulett bei δ 22.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 233/244$ Hz). Die Verschiebung und Größe der Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante sind ähnlich wie bei RSnCl_3 (δ 22.1, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 275/288$ Hz).⁶¹ Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal für die C-H *iso*-Propylgruppen und zwei Dubletts für die CH_3 *iso*-Propylgruppen ähnlich wie RSnCl_3 . Der Imidazoliumsubstituent zeigt zwei Signale für die Imidazolprotonen mit Zinn-Satelliten von 20 bzw. 33 Hz, was zeigt, dass keine Sn-C-Bindungsspaltung stattgefunden hat. Die Zugabe von Wasser in das NMR-Röhrchen führt zu keiner Veränderung des ^{31}P -NMR-Signals. Ein ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung zeigt einen Massencluster (Basispeak) bei m/z 831.3, welcher aufgrund der Masse und des Isotopenmusters $[\text{RSn}(\text{aNHC})\text{Cl}_2]^+$ ($\text{aNHC} = \text{C}\{\text{C}_2\text{H}_2(\text{N}t\text{Bu})_2\}$) zugeordnet wird. Die Verbindung (**III**) wurde nicht isoliert. Nach einiger Zeit werden farblose Kristalle erhalten, die durch Vergleich der Zellparameter als $\text{Pt}(\text{cod})\text{Ph}_2$ identifiziert werden,⁶⁶ welches aufgrund der Reaktion einer enthaltenen $\text{Pt}(\text{II})$ -Verbindung mit Tetraphenylborat gebildet wird.⁶⁷

1.3.1 Einleitung

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung von Sn(II)-Monokationen ist die Bildung von Übergangsmetallkomplexen, welche in Schema 9 aufgeführt sind. Die aufgeführten Beispiele von JAMBOR⁶⁸⁻⁷⁰ zeigen Basenstabilisierung durch einen Zangenliganden wie auch durch externe Lewisbasen. FILIPPOU^{71,72} hingegen nutzt sterisch anspruchsvolle Arylliganden und kann für die Verbindung **U**⁷² einen Mn-Sn-C-Winkel von 176.85(9)° erreichen, der dem idealen Winkel für ein freies Kation von 180° nahe kommt.

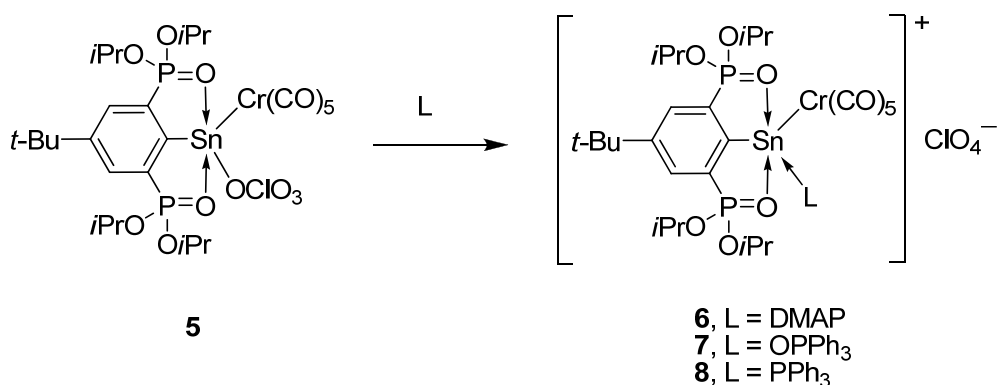


Schema 9: Literaturbekannte Übergangsmetallkomplexe von Organozinn(II)kationen.

Von HENN im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden die Verbindungen [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(X)Cr(CO)₅] (X = H, Cl, F, ClO₄ (**5**), OTf, P(O)₂F₂) beschrieben.⁶¹ Diese Verbindungen liegen im Festkörper als Kontaktionenpaare vor. Im Falle der Perchloratverbindung **5**, als das Toluol-Solvat **5**·C₇H₈, koordiniert das Perchlorat-Anion das Zinnatom mit einem Sn-O-Abstand von 2.170(3) Å, wobei der Cr-Sn-C-Winkel 146.31(10)° beträgt.^{1,61}

1.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Zugabe von Lewisbasen zu Toluol- bzw. Acetonitril- (**8**) Lösungen von Verbindung **5** führt zu, den in Schema 10 dargestellten, neuen, salzartigen, Übergangsmetall-substituierten Organozinn(II)verbindungen.



Schema 10: Darstellung der Übergangsmetall-substituierten, Lewisbase-stabilisierten, salzartigen Zinnverbindungen **6-8**.

Die Verbindungen **6-8** werden als farblose kristalline Feststoffe isoliert, welche schlecht in Benzol aber gut in Dichlormethan und Acetonitril löslich sind. Die Molekülstrukturen von **6-8** sind in Abbildungen 12-14 aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

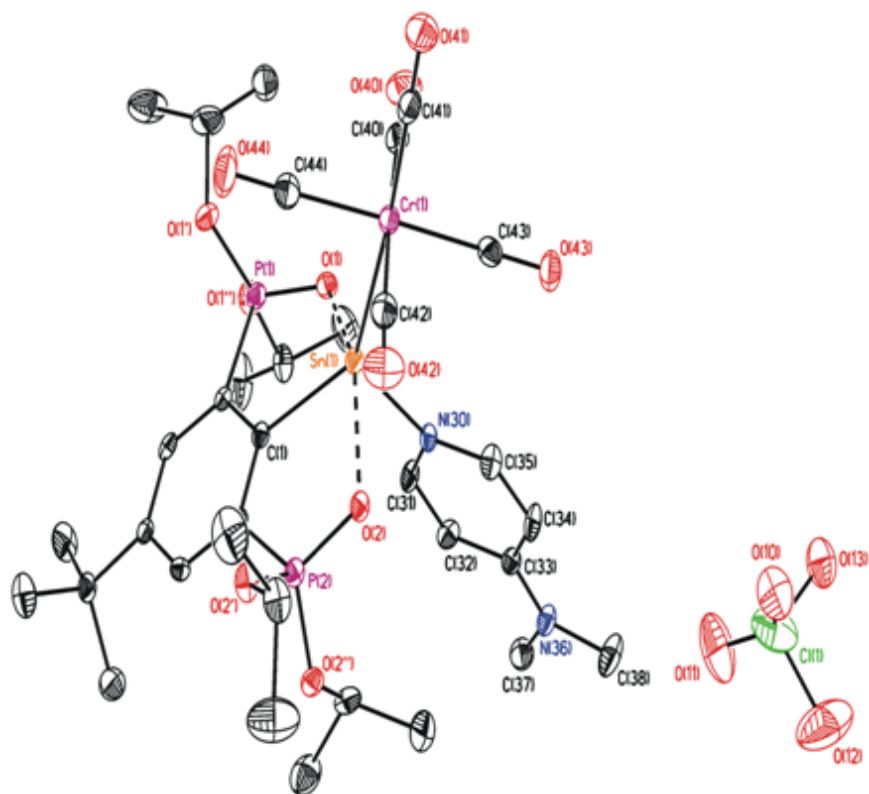


Abbildung 12: Molekülstruktur (SHELXTL) von **6**. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die Fehlordnungen des Anions und einer *i*Pr-Gruppe sind nicht dargestellt. Übernommen aus ¹. ©ACS 2013.

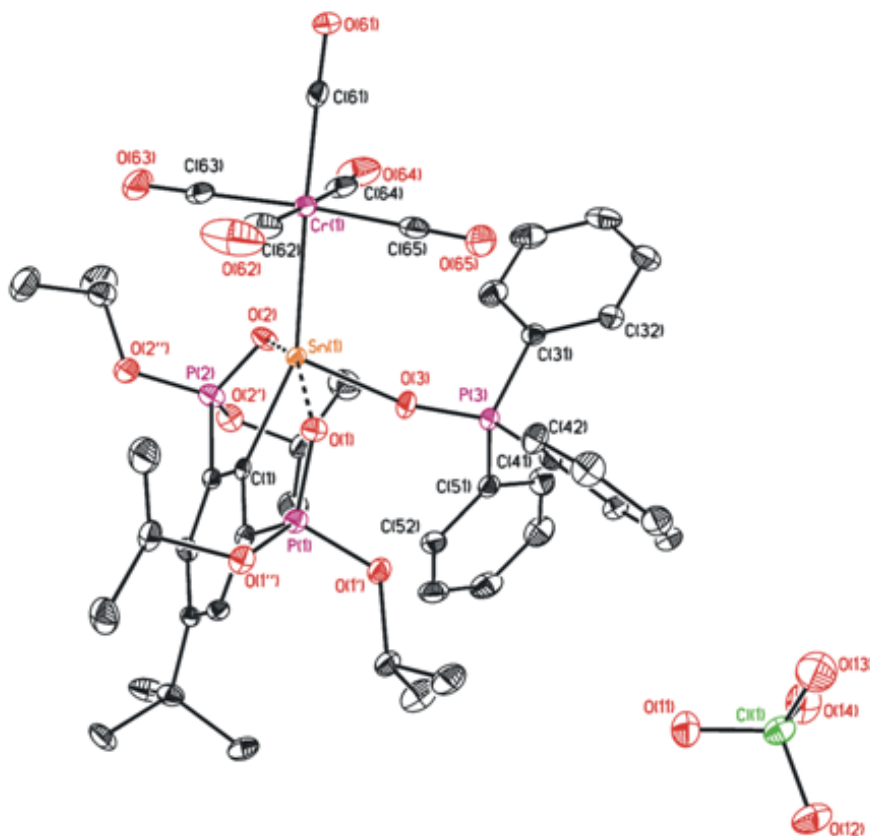


Abbildung 13: Molekülstruktur (SHELXTL) von **7**. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die Fehlordnung der *t*Bu-Gruppe ist nicht dargestellt. Übernommen aus ¹. ©ACS 2013.

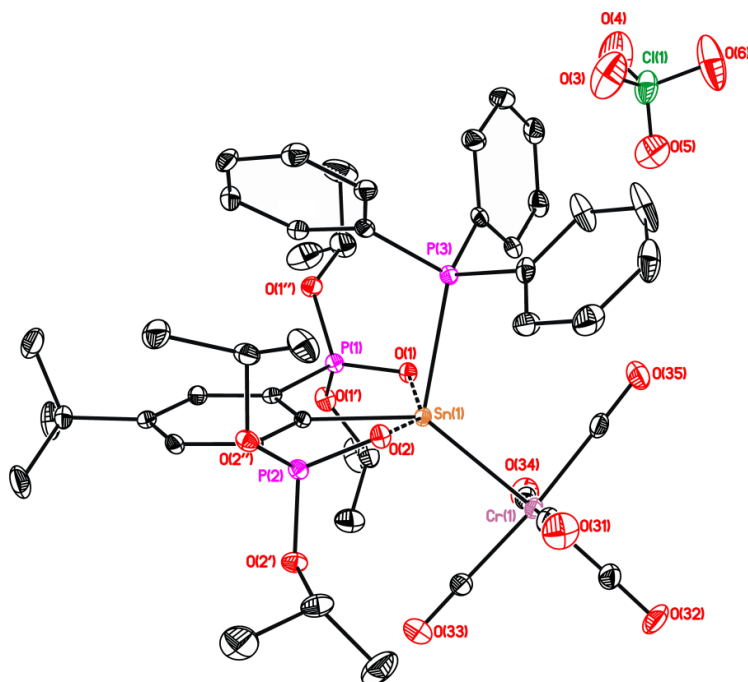


Abbildung 14: Molekülstruktur (SHELXTL) von **8**. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

Die Verbindungen **6-8** sind salzartig aufgebaut. Die Zinnatome in den Verbindungen **6-8** sind fünffach koordiniert und haben eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung, wobei O(1) und O(2) die axialen sowie C(1), Cr(1) und X (**6**, X = N(30), **8**, X = P(3)) die äquatorialen Positionen besetzen. In Verbindung **7** liegt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur um das Zinnatom vor mit O(3) in der apikalen Position. In den Verbindungen **6-8** ist der Cr(1)–Sn(1)–C(1)- (**6**: 137.22(9)°, **8**: 138.00(7)°) Winkel beträchtlich kleiner als im Ausgangsmaterial **5** (146.31(10)°). Im Triphenylphosphanoxid-Derivat **7** ist dieser Winkel mit 158.55(7)° sogar größer als im Edukt **5**. Der Sn(1)–N(30)–C(33)-Winkel von 169.1(1)° in Verbindung **6** ist ähnlich zum entsprechenden Winkel von 168.0(1)° in [Ar*(Me₃Si)NSn(DMAP)][Al{OC(CF₃)₃}]₄ (Ar* = C₆H₂{C(H)Ph₂}}₂Me-2,6,4; **F**, s. Schema 1)¹⁰ und deutet gewisse Pyramidalisierung des N(30)-Stickstoffatoms an. Der Sn(1)–N(30)-Abstand von 2.166(3) Å ist deutlich kürzer als in vergleichbaren Verbindungen wie **F** (2.286(6) Å),¹⁰ **Q** (2.264(2) Å, Schema 9)⁶⁹ sowie **B** (2.691 Å, Schema 1).⁶

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Verbindung **6-8**.

	6 , X = N(30)	7 , X = O(3)	8 , X = P(3)
Sn(1)–C(1)	2.157(3)	2.151(3)	2.176(3)
Sn(1)–Cr(1)	2.5744(6)	2.5660(5)	2.5896(5)
Sn(1)–X	2.166(3)	2.1038(19)	2.6665(7)
Sn(1)–O(1)	2.300(2)	2.2686(17)	2.3081(19)
Sn(1)–O(2)	2.325(2)	2.3584(18)	2.3471(19)
Cr(1)–Sn(1)–C(1)	137.22(9)	158.55(7)	138.00(7)
Cr(1)–Sn(1)–X	123.54(7)	112.91(6)	119.30(2)
C(1)–Sn(1)–X	99.16(12)	88.38(9)	102.65(7)
O(1)–Sn(1)–O(2)	150.65(8)	156.53(7)	152.18(7)

Der Sn(1)–O(3)-Abstand ist mit 2.1038(19) Å kürzer als in vergleichbaren Verbindungen wie Ph₃CHP(OSnCl₂)Ph₂ (2.12(1) Å),⁷³ [Me₃Sn(OPPh₃)₂][(MeSO₂)₂N] (2.2261(2) Å),⁷⁴ [FcP(O)(DMCDA)SnPh₂(OPPh₃)]OTf (Fc = Ferrocenyl, DMCDA = 1,2-Cyclohexyldi(methylamin), 2.208(2) Å)⁷⁵ und einem Stannylen-Platinkomplex-Triphenylphosphanoxid-Addukt (2.270(4) Å).⁷⁶ Der Sn(1)–P(3)-Bindungsabstand von 2.6665(7) Å in **8** ist vergleichbar mit denen in Sn(SCH₂CH₂)₂PPh (2.614(5) Å),⁷⁷ [PhB(CH₂PPh₂)₃][SnCl] (2.6746(14) Å)⁷⁸ und **H** (Schema 1, 2.6962(5) Å).¹² Dieser

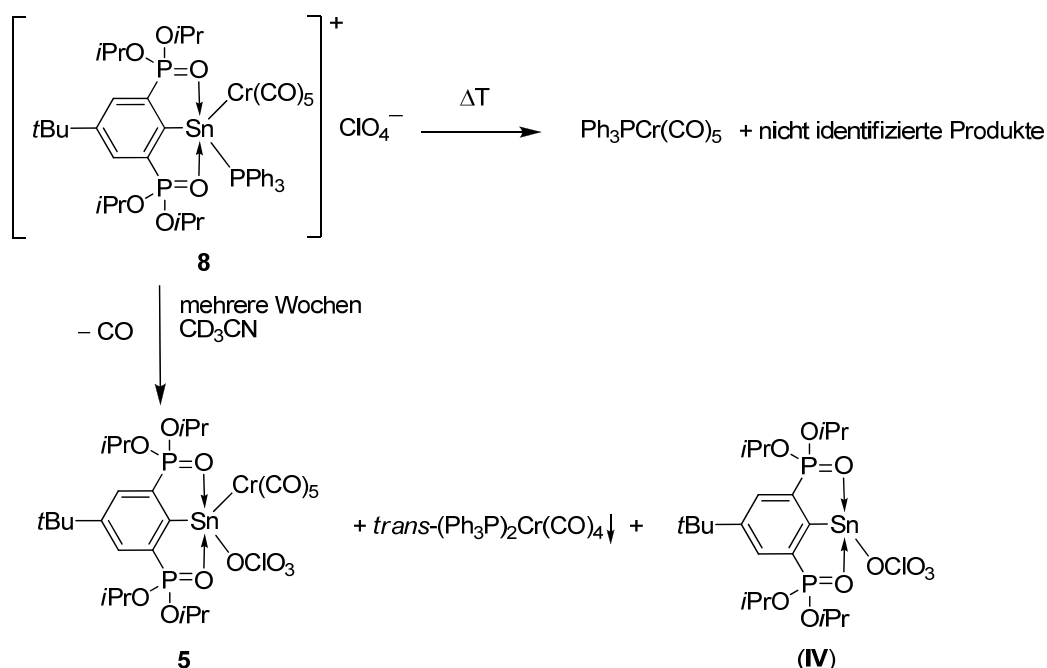
Abstand ist aber länger als in $[\text{SnCl}_2(\text{PMe}_3)_2][\text{AlCl}_4]_2$ mit $2.5390(6)$ Å.⁷⁹ Vergleichbar sind diese Abstände ebenfalls mit Phosphan-Stannylene-Lewispaaren mit $2.6362(6)$ Å bis $2.7489(4)$ Å.⁸⁰ Im IR-Spektrum wird die P=O-Bande für das koordinierende Triphenylphosphanoxid bei 1134 cm^{-1} beobachtet.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der DMAP-substituierten Verbindung **6** in C_6D_6 zeigt ein scharfes Singulett bei δ 29.6 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 141$ Hz). Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ 115 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 143$ Hz). Die kleinere Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante im Vergleich zu Verbindung **5** (185 / 194 Hz) zeigt die geringere Lewisacidiät des Zinnatoms in Verbindung **6**. Wie auch im Perchlorat **5** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum breite, überlappende Signale, was auf dynamische Prozesse hinweist. Das IR-Spektrum und das ESI-MS zeigen die Anwesenheit von DMAP und des Perchlorat-Anions. Zusätzlich zeigt das ESI-MS den für die Verbindungsklasse $[\text{RSn}(\text{X})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (X = elektronegativer Substituent) typischen Massencluster bei m/z 773 für $[\text{RSnCr}(\text{CO})_5]^+$. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **7** in CD_2Cl_2 zeigt ein nicht aufgelöstes Signal bei δ 67. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **7** in CD_2Cl_2 zeigt ein scharfes Singulett bei δ 28.9 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 182$ Hz], Signal a] und ein breites Signal bei δ 46.4 ($\nu_{1/2} = 80$ Hz, Signal b) mit einem integralen Verhältnis von 2:1. Das scharfe Signal wird den Phosphonyl-Phosphoratomen und das breite Signal wird dem Phosphanoxid-Phosphoratom zugeordnet. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum bei -75°C zeigt für Signal b ein scharfes Signal bei δ 47.2 mit einer Phosphor-Zinn-Kopplungskonstante von $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 255$ Hz. Ein ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt nur ein Signal für die C-H *iso*-Propylgruppen. Bei -84°C werden in CD_2Cl_2 hingegen zwei Signale, ähnlich wie bei der kinetisch inerten Verbindung $\text{RSn}(\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_5$,³⁰ beobachtet. Das zeigt kinetische Labilität der $\text{Ph}_3\text{PO-Sn}$ -Bindung bei Raumtemperatur, aber kinetische Inertheit bei tiefer Temperatur auf der NMR-Zeitskala an. Solches Verhalten wird auch für HMPA-Komplexe von Organozinnhalogeniden und verwandten Verbindungen beobachtet.⁸¹ Eine $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 145/150 Hz wird hingegen für $[\text{FcP}(\text{O})(\text{DMCDA})\text{SnPh}_2(\text{OPPh}_3)]\text{OTf}$ in CD_3CN bei Raumtemperatur beobachtet.⁷⁵ Auch Verbindung **8** ist in Lösung kinetisch labil. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **8** in CD_3CN zeigt ein Singulett bei δ 28.5 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 168$ Hz], Phosphonyl-P] und ein breites Signal bei δ 1.4 ($\nu_{1/2} = 95$ Hz, Phosphan-P] mit einem integralen Verhältnis von 2:1. Die Zugabe von Überschuss Triphenylphosphan zur Verbindung **5** in CD_3CN führt zu zwei Signalen bei δ 27.4

$[J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 146/153 \text{ Hz})$ und $\delta -3.6$ ($\nu_{1/2} = 100 \text{ Hz}$). Dies zeigt ein Gleichgewicht des Typs **5** + $\text{PPh}_3 \rightleftharpoons \mathbf{8}$ an. Die Zugabe eines Überschusses Triphenylphosphan zur Verbindung **5** in C_6D_6 führt allerdings zu ^{31}P -Resonanzen bei $\delta 31.0$ (**5**) und -4.4 (PPh_3). Im weniger polaren Benzol liegt das Gleichgewicht also auf der linken Seite und die salzartige Verbindung **8** wird nicht beobachtet.

Wird Verbindung **5** mit 1.1 Äquivalenten des Carbens *t*Bu umgesetzt, so ergibt sich ein ^{31}P -NMR-Spektrum mit zwei Signalen bei $\delta 31.1$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 189/197 \text{ Hz}$, Integral 45), Verbindung **5**, sowie einem Signal bei $\delta 29.4$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 124 \text{ Hz}$, Integral 36). Weitere Zugabe von 1.1 Äquivalenten *t*Bu führt zur Intensivierung des Signals bei $\delta 29.4$. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um einen 2:1- (Carben:Zinn) Komplex handelt, welcher kinetisch inert ist. Das Produkt wurde nicht isoliert. Es gibt zusätzlich die Möglichkeit, dass ein nukleophiler Angriff des Carbens auf einen CO-Liganden stattfindet.⁸²

Wird die isolierte Verbindung **8** im Vakuum auf 120°C erhitzt, so kommt es zur Grünfärbung, ein Hinweis für Cr(III)-Verbindungen. Der Rückstand ist größtenteils nicht mehr in organischen Lösungsmitteln löslich. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum des farblosen CD_3CN -Extrakts zeigt ein Signal bei $\delta 59.4$, welches $\text{Ph}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ zugeordnet wird (Schema 11).⁸³



Schema 11: Reaktion von Verbindung **8** in Lösung und im Festkörper.

Wird eine Lösung von Verbindung **8** in CD₃CN in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen über mehrere Wochen gelagert, so bilden sich gelbe Kristalle. Diese werden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als *trans*-(PPh₃)₂Cr(CO)₄ identifiziert, welches als Polymorph zu bekannten Strukturen dieser Verbindung auskristallisiert.⁸⁴ *trans*-(PPh₃)₂Cr(CO)₄ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Auffällig ist, wie in den bereits publizierten Strukturen, das Fehlen weiterer Symmetrie. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 gezeigt.

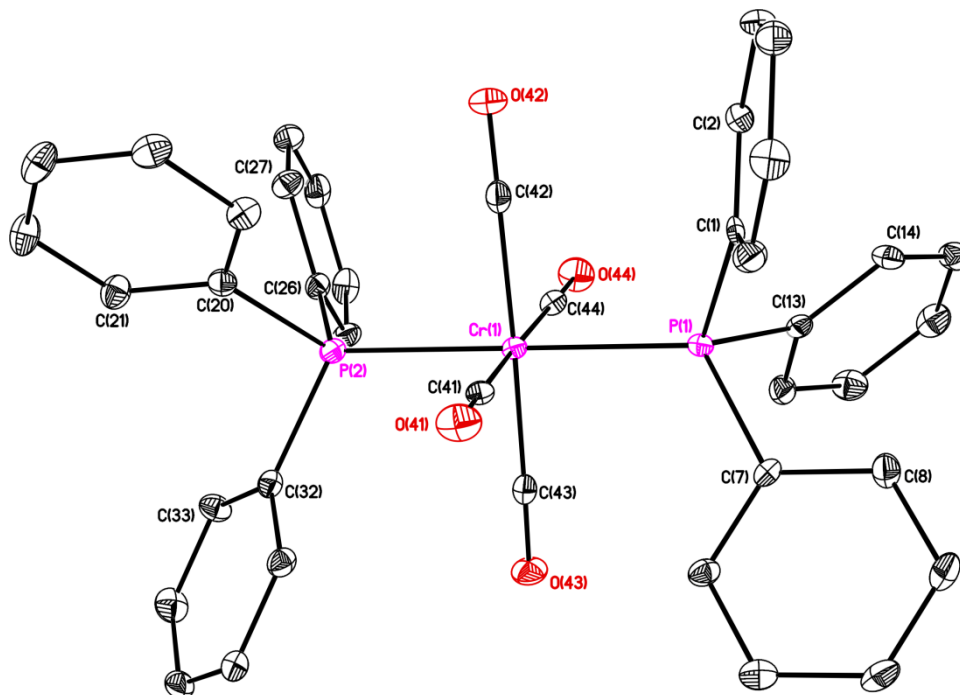


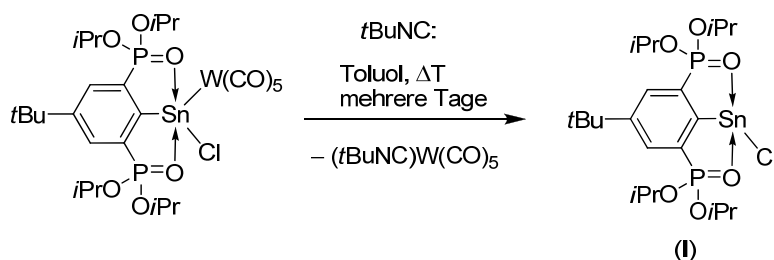
Abbildung 15: Molekülstruktur (SHELXTL) von *trans*-(PPh₃)₂Cr(CO)₄. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): P(1)–Cr(1) 2.3298(10), P(2)–Cr(1) 2.3370(10), Cr(1)–C(41) 1.902(4), Cr(1)–C(44) 1.876(4), P(1)–Cr(1)–P(2) 177.65(4), C(42)–Cr(1)–C(43) 172.15(15).

Ein ³¹P-NMR-Spektrum der gelben Kristalle von *trans*-(PPh₃)₂Cr(CO)₄ in C₆D₆ zeigt ein Signal bei δ 75.3.⁸³

Das ³¹P-NMR-Spektrum der abgeschmolzenen Probe in CD₃CN zeigt zwei Hauptresonanzen bei δ 37.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 125/130$ Hz) und 30.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 180$ Hz). Die erste wird dem Organozinn(II)perchlorat RSnOCIO₃, (**IV**), zugeordnet. Die Verschiebung und Größe der Kopplungskonstante sind vergleichbar mit RSnCl, (**I**), (δ 37.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 113/119$ Hz)).³⁰ Die zweite

Resonanz wird Verbindung **5**, $\text{RSn}(\text{OCIO}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$, zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signalsätze für die Arylprotonen des Liganden. Ein ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum zeigt Kreuzsignale zu den C(1)-Kohlenstoffen, welche für **5** bei δ 170.4 und für RSnClO_4 , (**IV**), bei δ 182.4 beobachtet werden. Die große Hochfrequenzverschiebung des C(1)-Signals für RSnClO_4 , (**IV**), zeigt das Fehlen des Übergangsmetallfragmentes an. Ähnliches wird auch für RSnCl , (**I**), (δ 186.7)³⁰ im Vergleich zu $\text{RSn}(\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (δ 171.7)³⁰ beobachtet.

Die in Schema 11 gezeigte Produktverteilung lässt sich über einen nukleophilen Angriff von Triphenylphosphan an das Chromatom unter Verdrängung von CO und dem Stannylen erklären. Ein ähnlicher Ligandenaustausch wird auch beim Erhitzen der Wolframpentacarbonyl-substituierten Verbindung $\text{RSn}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$ mit *tert*-Butylisonitril beobachtet (Schema 12). Hierbei zeigt ein ^{31}P -NMR-Spektrum nach dreitägigem Erhitzen in Toluol eine Hauptresonanz bei δ 37.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 114/119$ Hz), welche dem Chlorostannylen RSnCl , (**I**), zugeordnet wird.



Schema 12: Dekomplexierung des Chlorostannylens mit einem Isonitril.

1.3.3 Berechnung der Bindungssituation für **6-8**

Geometrieoptimierungen (BP86/def2-TZVP) der Verbindungen **6-8** ergeben ähnliche Strukturen, wie sie im Festkörper beobachtet wurden. Größere Unterschiede stellen der um 90° gedrehte DMAP-Ligand in **6** und der kleinere Cr–Sn–C-Winkel von 141.5° in Verbindung **7** dar, welche auf die Gasphasenrechnungen zurückgeführt werden. NBO-Rechnungen zeigen, dass die Sn-C- und Sn-Cr-Interaktionen kovalente σ -Bindungen sind. Die Sn-Cr-Bindung wird hauptsächlich aus einem s-Orbital des Zinnatoms sowie d_z^2 , s- und p_z -Orbitalen am Chromzentrum gebildet. Die Sn-C-Bindung wird aus s- und p-Orbitalanteil am Zinn sowie einem nahezu sp^3 -Hybridorbital am Kohlenstoff ausgebildet. Für Verbindung **6** wird keine kovalente Bindung zwischen Stickstoff und Zinn, aber eine starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (72 kcal/mol) zwischen dem Elektronenpaar des Stickstoffs sowie

einem σ^* -Rydberg-Orbital am Zinn, gefunden. Eine schwache Rückbindung der Zinn-Chrom-Bindung in das leere p_z -Orbital am Stickstoff wird gefunden (Abbildung 16). Im Vergleich zu freiem DMAP ist die NPA-Ladung am Pyridin-Stickstoff um 0.13 kleiner, was die Stabilisierung des Zinnkations in **6** mit einer NPA-Ladung von 1.86 zeigt. Die Ladung für das Dimethylamino-Stickstoffatom ändert sich nicht signifikant. In Übereinstimmung damit wird auch kein signifikanter C-NMe₂- π -Bindungsanteil gefunden. Dies bedeutet, dass, zumindest in den Rechnungen, keine große Stabilisierung durch den Dimethylamino-Substituenten erfolgt. In Verbindung **7** wird eine mäßig starke Donor-Akzeptor-Interaktion (24 kcal/mol) zwischen dem Phosphanoxid-Sauerstoffatom und dem Zinnatom gefunden. Das Zinnatom in Verbindung **7** besitzt eine höhere NPA-Ladung von 2.01 als im Ausgangsmaterial RSn(OCIO₃)Cr(CO)₅ (**5**) mit 1.97. Die P=O \cdots Sn-Interaktionen in **6-8** sind rein elektrostatisch mit einer Energie von ungefähr 18 kcal/mol. In Verbindung **8** ist die Sn-P-Bindung kovalent mit einer Population von 1.89 Elektronen nach NBO-Analyse. Die NPA-Ladung von 1.73 für **8** ist die kleinste Ladung in dieser Serie.

Demnach stabilisieren die N- bzw. P-Donoren ein solches Zinnkation unter Bildung von Ionenpaaren besser als Sauerstoff-Donoren.

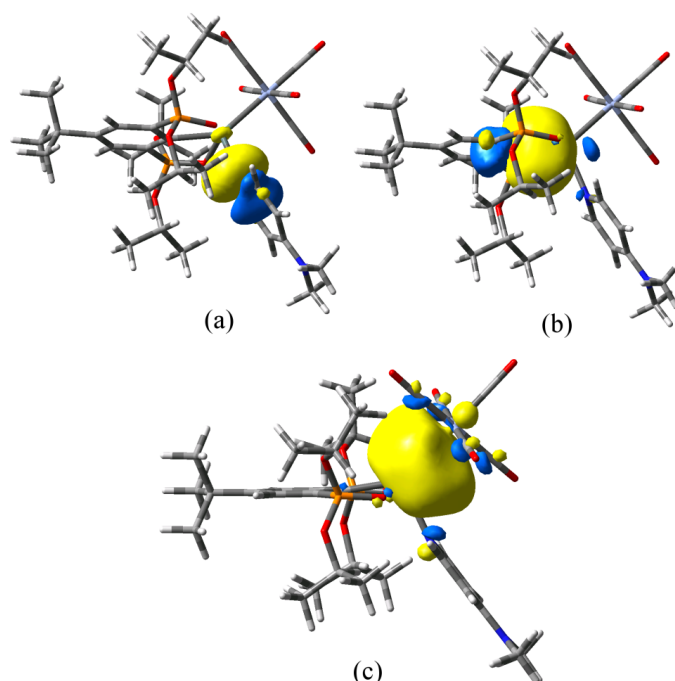


Abbildung 16: NBO-Rechnungen für Verbindung **6**. Dargestellt sind: (a) Pyridin-Elektronenpaar (b) Sn-C Bindung (c) Sn-Cr Bindung mit kleinen Rückbindungsanteil an den Pyridinliganden. Übernommen aus ¹. ©ACS 2013.

1.4 Experimentelles

1.4.1 Allgemeines

Warnung: **Bei der Herstellung des BAr^{F_4} -Anions über die Grignard-Route kann es zu Explosionen kommen!**

Perchlorat-Salze sind potentiell explosiv!

Alle Reaktionen wurden unter einer Atmosphäre von Argon 4.6 (mit P_4O_{10} /Molekularsieb 4 Å Trockenturm) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die Lösungsmittel inklusive NMR-Lösungsmittel wurden vom entsprechenden Trockenmittel unter Argon abdestilliert und auf Molekularsieb aufbewahrt. Reaktionen mit Silbersalzen wurden unter Lichtausschluss durchgeführt. Für die Verbindungen **1-4**, **7-8** wurden die Proben in NMR-Röhrchen im Vakuum abgeschmolzen. 4-Dimethylaminopyridin, Natriumtetraphenylborat, Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid sowie Zinndichlorid (wasserfrei) wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die NMR-Spektren wurden an Bruker DPX 300-/DRX 400-/DRX 500-, Varian Mercury- oder Varian Inova-Spektrometern bei Raumtemperatur, soweit nicht anders angegeben, gemessen. NMR-Verschiebungen werden in ppm angegeben. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf SiMe_4 mithilfe des Lösungsmittelsignals (CD_2Cl_2 ^1H 5.32 ppm, ^{13}C 54.0 ppm; C_6D_6 ^1H 7.16 ppm, ^{13}C 128.39 ppm; CD_3CN ^1H 1.94 ppm, ^{13}C 1.39 ppm) referenziert. Die Referenzierung der NMR-Spektren erfolgte mit 85%iger H_3PO_4 (^{31}P), SnMe_4 (^{119}Sn), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (^{11}B), CFCl_3 (^{19}F) und CH_3NO_2 (^{15}N). Die ^{15}N chemischen Verschiebungen der Verbindungen **1-3** wurden mit einem ^1H - ^{15}N -gHMBC-Experiment bestimmt. Aufgrund des salzartigen Aufbaus der untersuchten Verbindungen waren ^1H - ^{13}C -gHSQC-Spektren ohne Anpassung des Pulswinkels nicht aussagekräftig. Die Zuordnungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale wurde durch gCOSY (**1-4**), gHMBC (**1-4**, **7**), DEPT-135 (**1-4**, **7**, **8**), 2D-NOESY (**2** und **4**) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -IG (**1**) unterstützt. Das 2D-DOSY-Experiment für Verbindung **4** wurde an einem Varian UnityNOVA 500-NMR-Spektrometer mithilfe der „bipolar pulsed pair stimulated echo sequence“⁸⁵ mit Konvektionskorrektur durchgeführt.⁸⁶ Die Diffusionsverzögerung betrug 30 ms mit einer Gradientendauer von 2 ms mit 32 verschiedenen Stärken des Pulsgradienten und 32 Scans pro FID. Die Spektralbreite war 10.1 ppm, die Aufnahmezeit 2 s. Das DOSY-Konturdiagramm wurde mit 32 kB

Daten prozessiert. Nach Basislinienkorrektur wurde die Stärke des Pulsgradienten auf den Diffusionskoeffizienten von Wasser bei 25°C ($19.02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) kalibriert. Die Molekulargewichte wurden über einen vereinfachten Stokes-Einstein-Ansatz $M^{1/3} \sim k_1 \cdot D^{-1}$ (k_1 : Konstante) abgeschätzt und intern über den Diffusionskoeffizienten von Tetraphenylborat referenziert. 2D-NOESY-NMR-Spektren wurden mit der Standardeinstellung der Mischzeit (200 ms) aufgenommen. Die IR-Spektren (cm^{-1}) wurden von Feststoffe auf einem ATR Perkin Elmer Spectrum Two oder als KBr-Presslinge (**6**) an einem Bruker 113v FT-Spektrometer gemessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren an einem Büchi M-560 Schmelzpunktmessgerät gemessen. Die Elementaranalysen wurden an LECO-CHNS-932 mit Einwaage an der Luft durchgeführt. Die Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest-Finnigan Gerät von Acetonitril-Lösungen aufgenommen. Die Konzentration betrug 0.1 mg/ml mit einer Flussrate von 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die experimentellen Isotopenmuster stimmen mit den theoretischen überein. Die hochauflösenden ESI-MS wurden mit einem Thermo Electron LTQ Orbitrap gemessen. Das Lösungsmittel bestand aus Acetonitril/Ameisensäure mit einer Flussrate von 250 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Quellenspannung betrug 3.8 kV mit einer Kapillarenspannung von 41 V (tube lens: 140 V). Die Temperatur der Kapillare betrug 275°C. Die Auflösung der Spektren entspricht 60000.

1.4.2 Details zu den Berechnungen

DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09⁸⁷ mit dem B3LYP- (**1-4**)⁸⁸ oder BP86- (**5-8**)^{88a-c,89} Funktional und Def2-TZVP-Basissatz⁹⁰ durchgeführt. Für Zinn wurde das ECP-46-mwb-Pseudopotential mit zusätzlichen f-Funktionen herangezogen.⁹¹ Energieminima wurden durch Frequenzrechnungen, welche keine negativen Eigenschwingungen aufwiesen, bestätigt. Für die Bestimmung der NBO und NPA wurde das NBO-Programm 3.1 in Gaussian09 benutzt.⁹² Für Verbindung **4** wurde die Geometrie auf C_7 -Symmetrie beschränkt. Startkoordinaten wurden aus den Einkristallröntgenstrukturen erhalten.

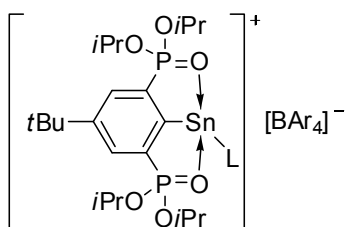
1.4.3 Synthese der Edukte

Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

- a) 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl, aus Hexan umkristallisiert ³⁰
- b) 5-*t*Bu-1,3-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₃ (mit 1 mol% NiBr₂ hergestellt; und aus Hexan kristallisiert) ³⁰
- c) 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(Cl)Cr(CO)₅ ³⁰
- d) 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(Cl)W(CO)₅ ⁹³
- e) 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅ ^{1,30a}
- f) 1,3-Bis(2,6-di*i*sopropylphenyl)imidazolium-chlorid ⁹⁴
- g) 1,3-Bis(*tert*butyl)imidazolium-chlorid (analog zu ⁹⁵; aus Aceton/MTBE gefällt)
- h) 1,3-Bis(2,6-di*i*sopropylphenyl)imidazol-2-yliden ³⁶
- i) 1,3-Bis(*tert*butyl)imidazol-2-yliden ⁹⁶
- j) Natrium-tetrakis(3,5-bis-trifluoromethyl)phenylborat ⁹⁷ (getrocknet nach ⁹⁸)
- k) 1,5-Cyclooctadien-Platindichlorid ⁹⁹
- l) *t*BuNC ¹⁰⁰

1.4.4 Durchgeführte Synthesen

{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenyl}stannylidenium-[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden] **Tetrakis(bis-3,5-trifluoromethyl)phenylborat,** **{[4-*t*Bu-2,6-[P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂}Sn(C{N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH})₂][B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄] (1)**



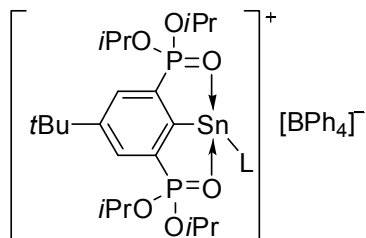
1, L = :C{N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH}₂ (IPr)
Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

IPr (214 mg, 0.55 mmol), 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂SnCl (333 mg, 0.54 mmol) und NaBAr^F₄ (552 mg, 0.62 mmol, 1.15 Äq) werden in CH₂Cl₂ (10 mL) über Nacht gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert. Das Volumen wird im Vakuum auf 2 mL eingengt. Nach Zugabe von Et₂O (1 mL) bilden sich bei -20°C farblose Kristalle, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden mit wenig Et₂O und Toluol gewaschen und im Feinvakuum bei 80°C für 3 h erhitzt um die Solvatmoleküle zu entfernen. Die Mutterlauge liefert eine zweite Kristallfraktion. Kombinierte Ausbeute (456 mg, 0.25 mmol, 46%); Smp. 114°C; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 499.79 MHz): δ = 0.82 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂ Carben), 1.22 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂ Carben), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.40 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.62 (sept, ³J(¹H-¹H) = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂ Carben), 4.09-4.22 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.75-4.89 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 7.25 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.7 Hz, 4H, *H*_{mCarben}), 7.31 (s, 2H, *H*_{4,5Im}), 7.49 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.7 Hz, 2H, *H*_{pCarben}), 7.62 (bs, 4H, *H*_{pBAr4}), 7.73-7.76 (m, 2H, *CH*_{Aryl}), 7.80 (bs, 8H, *H*_{BAr4}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ = 22.7 (s, CH(CH₃)₂ Carben), 23.4-23.5 (m, CH(CH₃)₂), 24.0-24.1 (m, CH(CH₃)₂), 24.2-24.3 (m, CH(CH₃)₂), 24.6 (m, CH(CH₃)₂), 26.4 (s, CH(CH₃)₂ Carben), 29.5 (s, CH(CH₃)₂ Carben), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.4 (s, C(CH₃)₃), 72.7-72.8 (m, CH(CH₃)₂), 74.8-74.9 (m, CH(CH₃)₂), 118.2 (bs, *C*_{pBAr4}), 124.8 (s, *C*_{mCarben}), 125.3 (q, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 273 Hz, CF₃), 126.6 (s, *C*_{Im4,5}), 129.6 (qq, ³J(¹³C-¹¹B) = 2.9 Hz, ²J(¹³C-¹⁹F) = 31.1 Hz, *C*_{mBAr4}), 131.6 (s, *C*_{para}), 132.2 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 16.0 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, *C*_{3/5Aryl}), 133.4 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 195 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 22.4 Hz, *C*_{2/6Aryl}), 134.4 (s, *C*_{iCarben}), 135.5 (bs, *C*_{oBAr4}), 146.2 (s, *C*_{oCarben}), 152.9 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, *C*_{4Aryl}), 162.5 (q, ¹J(¹³C-¹¹B) = 50 Hz; sept, ¹J(¹³C-¹⁰B) = 16.5 Hz, *C*_{iBAr4}), 177.6 (t,

$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 33.0 \text{ Hz}$, $C_{1\text{Aryl}}$, 183.2 (s, NCN); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 50.28 MHz): $\delta = 22.7$ (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Carben), 23.4-23.5 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0-24.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2-24.3 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Carben), 29.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Carben), 31.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.7-72.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 74.8-75.0 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 118.2 (m, $C_{p\text{BAR}_4}$), 124.8 (s, $C_{m\text{Carben}}$), 125.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 273 \text{ Hz}$, CF_3), 126.6 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.0 \text{ Hz}$, $C_{\text{Im}4,5}$), 129.6 (qq, $^3J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 3.1 \text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 31.4 \text{ Hz}$, $C_{m\text{BAR}_4}$), 131.6 (s, C_{para}), 132.2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.1 \text{ Hz}$, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.6 \text{ Hz}$, $C_{3/5\text{Aryl}}$), 133.4 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 195 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22.3 \text{ Hz}$, $C_{2/6\text{Aryl}}$), 134.4 (s, $C_{i\text{Carben}}$), 135.5 (bs, $C_{o\text{BAR}_4}$), 146.2 (s, $C_{o\text{Carben}}$), 152.9 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.7 \text{ Hz}$, $C_{4\text{Aryl}}$), 162.4 (q, $^1J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 49.5 \text{ Hz}$; sept, $^1J(^{13}\text{C}-^{10}\text{B}) = 16.8 \text{ Hz}$, $C_{i\text{BAR}_4}$), 177.6 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 32.6 \text{ Hz}$, $C_{1\text{Aryl}}$), 183.2 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.5 \text{ Hz}$, NCN); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = -6.6$ (s, $^1J(^{11}\text{B}-^{13}\text{C}) = 49.4 \text{ Hz}$); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 282.37 MHz): $\delta = -62.0$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121.49 MHz): $\delta = 30.0$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 137/141 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 195 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 33.4 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR (CD_2Cl_2 , 111.92 MHz): $\delta = -169$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 142 \text{ Hz}$); ^{15}N -NMR (CD_2Cl_2 , 50.69 MHz): $\delta = -186$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1353$ (BAR_4^{F}), 1275 (BAR_4^{F}), 1160 ($\text{P}=\text{O}$), 1118 cm^{-1} (BAR_4^{F}); ESI-MS (+): $m/z = 389.3$ [$\text{IPr} + \text{H}^+$] $^+$ (100%), 1777.4 [$\text{RSnOSnR} + \text{H}^+$] $^+$ (Hydrolyse unter den ESI-Bedingungen); ESI-MS (-): $m/z = 862.8$ [$\text{BAR}_4^{\text{F}}^-$] $^-$ (100%); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{81.5}\text{H}_{88}\text{BClF}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (Dichlormethan-Solvat, 1874.5): C, 52.2; H, 4.7; N, 1.5. Gefunden: C, 52.55; H, 4.7; N, 1.4.

*Wegen der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Feuchtigkeit und trotz mehrfacher Versuche, saubere Spektren von im Vakuum eingeschmolzenen NMR-Röhrchen zu erhalten, enthalten die $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ -NMR Spektren zusätzliche Signale, die zu einem Imidazolium-Salz (~10 %, Imidazolium H: δ ^1H 8.31 (t, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$) und dem protoniertem Liganden gehören (RH, ~5 %, δ ^{31}P 15.5).

[[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl]phenyl]stannylidenium-4-dimethylamino-pyridin Tetraphenylborat, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(4-Me₂NC₅H₄N)]BPh₄ (2)



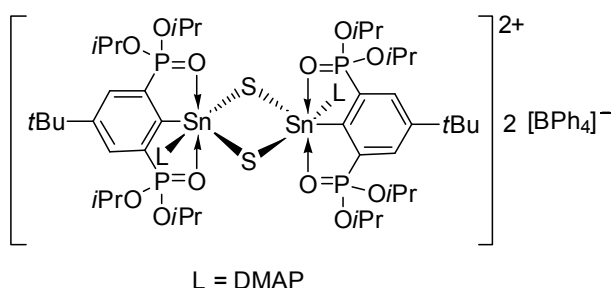
2, L = DMAP

DMAP (183 mg, 1.49 mmol), 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (923 mg, 1.49 mmol) und NaBPh₄ (616 mg, 1.80 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) über Nacht gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert und mithilfe von Toluol gefällt. Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Umkristallisation aus heißem Dichlormethan/Toluol erhalten. Die Verbindung wird mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergibt sich ein farbloser, flockiger Feststoff. Ausbeute (691 mg, 45%); Smp. 173°C (Zersetzung); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.13 MHz): δ = 1.18 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.47-4.58 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 6.46 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.5 Hz, 2H, H_{3,5Py}), 6.87 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz, 4H, H_{pBPh4}), 7.03 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz, 8H, H_{mBPh4}), 7.30-7.36 (m, 8H, H_{oBPh4}), 7.82-7.90 (bs, 2H, H_{2,6Py}), 7.98-8.02 (m, 2H, CH_{Aryl}); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.13 MHz, -84.2°C): δ = 1.08 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.26-4.44 (nicht aufgelöst, 4H, CH(CH₃)₂), 6.42 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 2H, H_{3,5Py}), 6.86 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz, 4H, H_{pBPh4}), 7.02 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 8H, H_{mBPh4}), 7.22-7.29 (m, 8H, H_{oBPh4}), 7.80 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 2H, H_{2,6Py}), 7.96-8.01 (m, 2H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ = 24.0-24.2 (m, CH(CH₃)₂), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.6 (s, C(CH₃)₃), 39.8 (s, CH₃N), 73.9-74.0 (m, CH(CH₃)₂), 107.5 (s, C_{3,5Py}), 122.2 (s, C_{pBPh4}), 126.1 (q, ³J(¹³C-¹¹B) = 2.9 Hz, C_{mBPh4}), 132.8 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 193 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 23.3 Hz, C_{2/6Aryl}), 132.9 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 16.0 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{3/5Aryl}), 136.4 (m, C_{oBPh4}), 146.6 (s, C_{2,6Py}), 154.2 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{4Aryl}), 156.1 (s, C_{4Py}), 164.5 (q, ¹J(¹³C-¹¹B) = 49 Hz; sept, ¹J(¹³C-¹⁰B) = 16.5 Hz, C_{iBPh4}), 180.4 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 34.0 Hz, C_{1Aryl}); ¹¹B{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = -6.7 (s, ¹J(¹¹B-¹³C) = 49.4 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = 35.6 (s, ¹J(³¹P-^{119/117}Sn) = 135/129 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 194 Hz); ¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂, 111.92 MHz): δ = -170 (t, ¹J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 135 Hz); ¹⁵N-NMR (CD₂Cl₂, 50.69 MHz): δ = -166 (N_{Py}), -307 (N_{CH3}); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1181 (P=O), 1618 cm⁻¹ (Pyridin); ESI-MS

(+, CH₃CN): $m/z = 123.1$ [DMAP + H⁺]⁺ (100%), 463.2 [RH + H⁺]⁺, 485.2 [RH + Na⁺]⁺, 504.4 [RH + CH₃CN + H⁺]⁺, 581.1 [RSn⁺]⁺, 585.3 [RH + DMAP + H⁺]⁺, 627.3 [RH + DMAP + CH₃CN + H⁺]⁺, 1043.5 [RH + RSn⁺]⁺ (Hydrolyse unter den ESI-Bedingungen); ESI-MS (-, CH₃CN): $m/z = 319.1$ [BPh₄⁻] (100%); Elementaranalyse (%) berechnet für C₅₃H₆₉BN₂O₆P₂Sn (1021.6): C, 62.3; H, 6.8; N, 2.7. Gefunden: C, 61.6; H, 6.5; N, 2.6.

**Nach 6 Wochen wird 4% [(*p*-Me₂NC₅H₄N)₂CD₂]Cl₂ detektiert.³⁸

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenylzinn-(4-dimethylamino pyridin)sulfid Tetraphenylborat, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(4-Me₂NC₅H₄N)S]₂[BPh₄]₂ (3)



Eine Lösung von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(4-Me₂NC₅H₄N)][BPh₄] (2) (223 mg, 0.22 mmol) und Schwefel (7 mg, 0.22 mmol) wird in CH₂Cl₂ (5 mL) über Nacht gerührt. Die Lösung wird im

Vakuum eingengt und mit Diethylether überschichtet. Farblose Kristalle werden bei -20°C erhalten, welche mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Umkristallisation aus heißem Acetonitril liefert Kristalle, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute (115 mg, 50%); Smp. 173°C (Zersetzung mit Geruchsentwicklung); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 1.03-1.74 (nicht aufgelöst, 48H, CH(CH₃)₂), 1.43 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.88 (s, 12H, N(CH₃)₂), 4.32-5.62 (nicht aufgelöst, 8H, CH(CH₃)₂), 6.30 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 4H, H_{3,5Py}), 6.85 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 8H, H_{pBPh₄}), 7.01 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 16H, H_{mBPh₄}), 7.29-7.34 (m, 16H, H_{oBPh₄}), 7.84 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 4H, H_{2,6Py}), 8.07-8.10 (m, 4H, CH_{Aryl}); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.13 MHz, -84°C): δ = 1.02 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.62 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.88 (s, 12H, N(CH₃)₂), 4.17-4.29 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 5.14-5.28 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 6.27 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 4H, H_{3,5Py}), 6.84 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 8H, H_{pBPh₄}), 7.00 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 16H, H_{mBPh₄}), 7.19-7.26 (m, 16H, H_{oBPh₄}), 7.78 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz, 4H, H_{2,6Py}), 8.04-8.08 (m, 4H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100.63 MHz): δ = 24.0-24.1 (m, CH(CH₃)₂), 24.1-24.2

(m, CH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 36.1 (s, C(CH₃)₃), 39.8 (s, CH₃N), 76.0 (bs, CH(CH₃)₂), 106.7 (s, C_{3,5Py}), 122.2 (s, C_{pBPh₄}), 126.1 (q, ³J(¹³C-¹¹B) = 2.9 Hz, C_{mBPh₄}), 128.1 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 187 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 17.5 Hz, C_{2/6Aryl}), 132.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 136.4 (m, C_{oBPh₄}), 145.3 (s, C_{2,6Py}), 155.8 (s, C_{4Py}), 156.4 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.1 Hz, C_{4Aryl}), 164.5 (q, ¹J(¹³C-¹¹B) = 50 Hz; sept, ¹J(¹³C-¹⁰B) = 16.5 Hz, C_{BPh₄}), 168.2 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 19.0 Hz, C_{1Aryl}); ¹¹B{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = -6.7 (s, ¹J(¹¹B-¹³C) = 49.4 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = 22.9 (s, J(³¹P-^{119/117}Sn) = 105/110 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 111.92 MHz): δ = -423 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 108 Hz, ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = 341 Hz); ¹⁵N-NMR (CD₂Cl₂, 50.69 MHz): δ = -152 (N_{Py}), -309 (N_{CH₃}); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1170 (P=O), 1615 cm⁻¹ (Pyridin); ESI-MS (+): *m/z* = 123.2 [DMAP+H]⁺, 612.2 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP]²⁺ (100%), 591.0 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP - C₃H₆]²⁺, 570.0 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP - 2C₃H₆]²⁺, 548.9 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP - 3C₃H₆]²⁺, 528.0 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP - 4C₃H₆]²⁺, 506.2 [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP - 5C₃H₆]²⁺, 1224.4 [RSn(S)SH + RSn⁺ - 2DMAP]⁺, 1257.3 [RSn(S)SH + (S)SnR⁺ - 2DMAP]⁺, 1289.3 [RSn(S)SH + S(S)SnR - 2DMAP]⁺; ESI-MS (-): *m/z* = 319.1 [BPh₄⁻]⁻ (100%); HR-ESI-MS (+, CH₃CN) berechnet *m/z* 612.0956 ([C₄₄H₇₈O₁₂P₄S₂Sn₂]²⁺); Gefunden: *m/z* 612.0964 (Das Isotopenmuster zeigt [M - 2BPh₄⁻ - 2DMAP]²⁺.); Elementaranalyse (%) berechnet für C₁₀₆H₁₃₈B₂N₄O₁₂P₄S₂Sn₂ (2107.3): C, 60.4; H, 6.6; N, 2.7. Gefunden: C, 59.5; H, 6.45; N, 2.55.

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl mit NaBPh₄

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl (880 mg, 1.43 mmol) und NaBPh₄ (699 mg, 2.04 mmol) werden in Dichlormethan (15 mL) 2 Tage lang gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

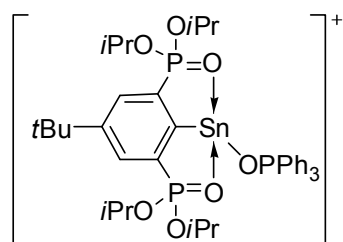
¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆/CH₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = 67.4 (bs, Integral ~1.1, BPh₃), -6.4 (s, Integral 1, BPh₄⁻); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/CH₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = 33.8 (s, J(³¹P-^{119/117}Sn) = 119 Hz, Integral ~0.98), 30.4 (s, J(³¹P-^{119/117}Sn) = 166/159 Hz, Integral 1) [RH (Integral 0.17) bei 15.3 ppm ist aufgrund von Hydrolyse enthalten.]; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆/CH₂Cl₂, 111.92 MHz): δ = 4 (bs, *v*_{1/2} = 800 Hz, Integral 1), -26 (bs, *v*_{1/2} = 800 Hz, Integral ~0.96).

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl mit NaBPh₄ und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden

IPr (347 mg, 0.89 mmol), 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (549 mg, 0.89 mmol) und NaBPh₄ (410 mg, 1.2 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 31.1 (s, Integral 3), 29.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 137/141$ Hz, **[RSnIPr][BPh₄]**, Integral 87), 21.3 (s, Integral 2), 16.1 (s, **RH**, Integral 8); ¹¹B{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 96.29 MHz): δ = -6.5 (s, **BPh₄⁻**); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -167 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 141$ Hz, **[RSnIPr][BPh₄]**).

Reaktion von 4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl mit NaBPh₄ und OPPh₃



OPPh₃ (295 mg, 1.06 mmol), 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (652 mg, 1.06 mmol) und NaBPh₄ (435 mg, 1.27 mmol) werden in Dichlormethan (5 mL) über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 41.7 (bs, $\nu_{1/2} = 300$ Hz, **[RSnOPPh₃][BPh₄]**, (II), Integral 30), 36.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 132/140$ Hz, **[RSnOPPh₃][BPh₄]**, (II), Integral 56), 33.8 (s, Integral 4), 30.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 163$ Hz, Integral 4), 16.1 (s, **RH**, Integral 6); ¹¹B{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 96.29 MHz): δ = -6.4 (s, **BPh₄⁻**); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 111.92 MHz): bei Raumtemperatur kein Signal gefunden.

Reaktion von {[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenyl}zinn(II)-[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden] Tetraphenylborat mit Schwefel

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (397 mg, 0.97 mmol), IPr (372 mg, 0.96 mmol) und NaBPh₄ (365 mg, 1.06 mmol) werden in Dichlormethan (8 mL) 5 h gerührt. Dann wird Schwefel (30.5 mg, 0.95 mmol) hinzugegeben und es wird über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

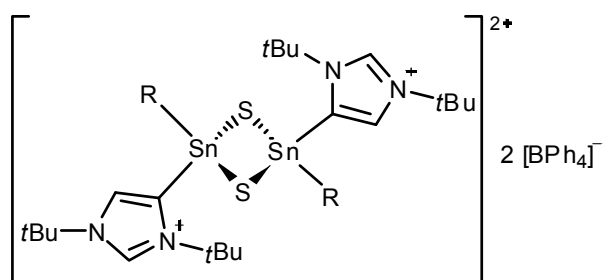
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 81.02 MHz): $\delta = 29.9$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 136/141$ Hz, **[RSnIPr][BPh₄]**, Integral 32), 22.8 (s, Integral 20), 21.9-21.4 (mehrere Signale, Integral 57), 15.3 (s, **RH**, Integral 10).

Es wird weiterer Schwefel (7.6 mg, 0.24 mmol) hinzugefügt und 3 Stunden gerührt und ein weiteres ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 81.02 MHz): $\delta = 29.9$ (s, **[RSnIPr][BPh₄]**, Integral 6), 22.9 (s, Integral 24), 21.9-21.4 (mehrere Signale, Integral 56), 15.3 (s, **RH**, Integral 9).

Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in heißem Acetonitril gelöst. Bei 4°C werden farblose Kristalle erhalten, welche mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Durch Vergleich mit ^{13}C -NMR-Literaturdaten wird die Verbindung als 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-thion identifiziert. Ausbeute (0.098 g, 24%). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 50.28 MHz): $\delta = 23.7, 24.4, 29.4, 119.7, 124.6, 130.4, 134.5, 147.2, 167.3$ (C=S).

{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl]phenyl}zinn-[1,3-bis(tertbutyl)imidazol-4-yliden]-sulfid Tetraphenylborat, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂Sn(C{C₂H₂(N*t*Bu)₂)₂]₂[BPh₄]₂ (4)



*t*Bu (210 mg, 1.16 mmol), 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂SnCl (650 mg, 1.05 mmol) und NaBPh₄ (433 mg, 1.26 mmol) werden in CH_2Cl_2 (10 mL) über Nacht gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert und alle flüchtigen

Komponenten werden im Vakuum bei 60°C entfernt. Es ergibt sich ein gelbes Öl (923 mg, 0.85 mmol), welches ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wird. Nach Lösen des Öls in CH_2Cl_2 (10 mL) wird Schwefel (26 mg, 0.81 mmol) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 81.02 MHz): $\delta = 16.0$ (s, **RH**, Integral 6%), 18.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 60$ Hz, **Dimer**, Integral 63%), 22.4 (s, Integral 10%), 24.0 (s,

Monomer, Integral 20%); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 111.92 MHz): $\delta = -148$ (s, **Monomer**, Integral 21), -228 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 61$ Hz, **Dimer**, Integral 79).

Die Lösung wird im Vakuum eingengt und Diethylether wird zugegeben. Die Titelverbindung wird kristallin erhalten. Umkristallisation aus heißem THF oder heißem Acetonitril liefert Kristalle, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Solvatmoleküle werden durch Erhitzen im Vakuum entfernt. Beide Methoden liefern Material mit identischen NMR-Spektren. Die Verbindung ist stabil gegenüber Luft und Wasser.

4·2 CH_3CN : Smp. 171°C (Zersetzung unter Geruchsentwicklung); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1200$ (P=O), 1215 (P=O), 2245 (CN, schwach)

4·4THF: Smp. 176°C (Zersetzung unter Geruchsentwicklung); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1214$ (P=O)

4: Ausbeute (246 mg, 0.11 mmol, 21%); Smp. 175°C (Zersetzung unter Geruchsentwicklung); ESI-MS (+): $m/z = 181.2$ [$\text{tBu} + \text{H}$] $^+$, 793.3 [$1/2\text{M} - \text{BPh}_4^-$] $^+$ (100%); ESI-MS (-): $m/z = 319.1$ [BPh_4^-] (100%); HR-ESI-MS (+): $m/z = 793.2572$ ([$1/2\text{M} - \text{BPh}_4^-$] $^+$, Berechnet: 793.2585, $\text{C}_{33}\text{H}_{59}\text{O}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{SSn}^+$. Das Isotopenmuster stimmt mit einem einfach geladenen Monomer überein.) (100%), 397.1325 ([$1/2\text{M} - \text{BPh}_4^- + \text{H}$] $^{2+}$, Berechnet: 397.1329, $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{O}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{SSn}^{2+}$. Das Isotopenmuster stimmt mit einem doppelt geladenen protoniertem Monomer überein.); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{114}\text{H}_{158}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Sn}_2\text{S}_2$ (2223.6): C, 61.6; H, 7.2; N, 2.5. Gefunden: C, 61.1; H, 6.95; N, 2.9.

Die NMR-Spektren zeigen zwei Signalsätze, deren integrales Verhältnis vom verwendeten Lösungsmittel abhängig ist.

CD_3CN : Dimer : Monomer = 1 : 1.56; CD_2Cl_2 : Dimer : Monomer = 1 : 0.66

2D- ^1H -NOESY (CD_3CN , 599.84 MHz) Kreuzsignale: CH_{Aryl} (Monomer/Dimer), $\text{C}_{5,\text{Im}}\text{H}$ (Monomer/Dimer), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Monomer/Dimer), $\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (Monomer/Dimer), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Monomer/Dimer);

Monomer: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = 25.2$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 81.02 MHz): $\delta = 24.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 111.92 MHz): $\delta = -150$ (s); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 111.92 MHz): $\delta = -151$ (t,

$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 8 \text{ Hz}$; ^{119}Sn -NMR (CD_2Cl_2 , 111.92 MHz): $\delta = -151 \text{ (m)}$; ^1H -NMR (CD_3CN , 599.84 MHz): $\delta = 1.13 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.19 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.25 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.38 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.42 \text{ (s, 9H, C(CH}_3)_3)$, $1.50 \text{ (s, 9H, N-C(CH}_3)_3)$, $1.92 \text{ (s, 9H, N-C(CH}_3)_3)$, $4.53\text{-}4.60 \text{ (m, 2H, CH(CH}_3)_2)$, $4.87\text{-}4.95 \text{ (m, 2H, CH(CH}_3)_2)$, überlappt), $7.14 \text{ (d, } ^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz, } ^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.0 \text{ Hz, 1H, C}_{5,\text{lm}}\text{H)}$, $8.16\text{-}8.21 \text{ (m, 2H, CH}_{\text{Aryl}})$, $8.38 \text{ (d, } ^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz, } ^4J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 11 \text{ Hz, 1H, C}_{3,\text{lm}}\text{H)}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 100.63 MHz): $\delta = 24.0\text{-}24.1 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, $24.2\text{-}24.3 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, $24.4\text{-}24.5 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, überlappt), $24.6\text{-}24.7 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, überlappt), $30.0 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, $31.2 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, $31.6 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $36.6 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $61.8 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, $63.2 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, überlappt), $75.7\text{-}75.8 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, $75.9\text{-}76.0 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, $128.8 \text{ (s, C}_{5,\text{lm}})$, $133.3 \text{ (dd, } ^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 184 \text{ Hz, } ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.5 \text{ Hz, C}_{2/6\text{Aryl}})$, $134.0 \text{ (komplexes Aufspaltungsmuster, C}_{3/5\text{Aryl}})$, $135.2 \text{ (s, C}_{3,\text{lm}})$, $142.5 \text{ (t, } ^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.8 \text{ Hz, C}_{1,\text{lm}})$, $157.4 \text{ (t, } ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6 \text{ Hz, C}_{4\text{Aryl}})$, $161.2 \text{ (t, } ^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.4 \text{ Hz, C}_{1\text{Aryl}})$; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): $\delta = 1.15 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.27 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.40 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1 \text{ Hz, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.42 \text{ (überlappt, 9H, C(CH}_3)_3)$, $1.47 \text{ (überlappt, 6H, CH(CH}_3)_2)$, $1.52 \text{ (s, 9H, N-C(CH}_3)_3)$, $1.83 \text{ (s, 9H, N-C(CH}_3)_3)$, $4.73\text{-}4.82 \text{ (m, 2H, CH(CH}_3)_2)$, $4.98\text{-}5.05 \text{ (m, 2H, CH(CH}_3)_2)$, überlappt), $8.06\text{-}8.16 \text{ (überlappt, 4H, C}_{5,\text{lm}}\text{H}+\text{CH}_{\text{Aryl}}+\text{C}_{3,\text{lm}}\text{H)}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 50.28 MHz): $\delta = 23.7\text{-}23.8 \text{ (m, CH(CH}_3)_2)$, $24.0\text{-}24.8 \text{ (überlappt, CH(CH}_3)_2)$, $30.2 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $31.1 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $31.3 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, überlappt), $36.0 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $60.6 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, $62.9 \text{ (s, N-C(CH}_3)_3)$, $75.6\text{-}75.9 \text{ (überlappt, CH(CH}_3)_2)$, $129.1 \text{ (s, C}_{\text{lm}})$, $131.9 \text{ (s, C}_{\text{lm}})$, $132.7 \text{ (dd, } ^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 187 \text{ Hz, } ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.0 \text{ Hz, C}_{2/6\text{Aryl}})$, $132.9 \text{ (komplexes Aufspaltungsmuster, C}_{3/5\text{Aryl}})$, $143.3 \text{ (t, } ^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3 \text{ Hz, C}_{1,\text{lm}})$, $156.7 \text{ (t, } ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.9 \text{ Hz, C}_{4\text{Aryl}})$, $159.4 \text{ (t, } ^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.8 \text{ Hz, C}_{1\text{Aryl}})$; $D_{\text{Monomer}} = 9.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (CD_3CN) $\rightarrow M \approx 700 \text{ g/mol}$ (theoret. 792 g/mol).

Dimer: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = 18.5 \text{ (s, } J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 57/59 \text{ Hz)}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 81.02 MHz): $\delta = 18.3 \text{ (s, } J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 59/62 \text{ Hz)}$; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 111.92 MHz): $\delta = -225 \text{ (t, } J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 60 \text{ Hz, } ^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 287 \text{ Hz)}$; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 111.92 MHz): $\delta = -228 \text{ (t, } J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 62 \text{ Hz, } ^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 288 \text{ Hz)}$; ^{119}Sn -NMR (CD_2Cl_2 , 111.92 MHz): $\delta = -228 \text{ (m)}$; ^1H -NMR (CD_3CN , 599.84 MHz): $\delta = 0.86 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 12H, CH(CH}_3)_2)$, $1.16 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 12H, CH(CH}_3)_2)$, $1.29 \text{ (d, } ^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz, 12H, CH(CH}_3)_2)$.

12H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.45 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.46 (s, 18H, N-C(CH₃)₃), 1.58 (s, 18H, N-C(CH₃)₃), 4.07-4.15 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 4.88-4.98 (m, 4H, CH(CH₃)₂, überlappt), 7.47 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 1.8 Hz, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 15 Hz, 2H, C_{5,lm}H), 8.05-8.11 (m, 4H, CH_{Aryl}), 8.35 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 1.8 Hz, ⁴J(¹H-^{117/119}Sn) = 11 Hz, 2H, C_{3,lm}H); ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.63 MHz): δ = 23.8-23.9 (m, CH(CH₃)₂), 24.4 (m, CH(CH₃)₂), 24.4-24.5 (m, CH(CH₃)₂, überlappt), 24.6-24.7 (m, CH(CH₃)₂, überlappt), 30.1 (s, N-C(CH₃)₃), 31.3 (s, N-C(CH₃)₃), 31.5 (s, C(CH₃)₃), 36.2 (s, C(CH₃)₃), 60.8 (s, N-C(CH₃)₃), 63.2 (s, N-C(CH₃)₃, überlappt), 72.7-72.8 (m, CH(CH₃)₂), 74.1-74.2 (m, CH(CH₃)₂), 129.4 (s, C_{5,lm}), 134.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 134.5 (s, C_{3,lm}), 137.3 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 189 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 17.5 Hz, C_{2/6Aryl}), 141.3 (t, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.9 Hz, C_{1,lm}), 155.1 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.1 Hz, C_{4Aryl}), 157.4 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 18.5 Hz, C_{1Aryl}); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.89 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.43 (s, 18H, N-C(CH₃)₃), 1.45 (überlappt, 12H, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.58 (s, 18H, N-C(CH₃)₃), 4.12-4.21 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 4.91-4.98 (m, 4H, CH(CH₃)₂, überlappt), 7.56 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 1.1 Hz, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 13.8 Hz, 2H, C_{5,lm}H), 7.98 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 1.5 Hz, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 11.6 Hz, 2H, C_{3,lm}H), 8.07-8.12 (überlappt, 4H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 50.28 MHz): δ = 23.4-23.5 (m, CH(CH₃)₂), 24.1-24.4 (überlappt, CH(CH₃)₂), 30.1 (s, C(CH₃)₃), 31.0 (s, C(CH₃)₃), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.6 (s, C(CH₃)₃), 60.0 (s, N-C(CH₃)₃), 62.8 (s, N-C(CH₃)₃), 71.9-72.1 (m, CH(CH₃)₂), 73.6-73.8 (m, CH(CH₃)₂), 129.0 (s, C_{5,lm}), 130.8 (s, C_{3,lm}), 133.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 136.6 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 190 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 18.4 Hz, C_{2/6Aryl}), 142.0 (t, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.6 Hz, C_{1,lm}), 155.4 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.3 Hz, C_{4Aryl}), 155.9 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 18.4 Hz, C_{1Aryl}); $D_{Dimer} = 7.28 \cdot 10^{-10}$ m²/s (CD₃CN) → M ≈ 1500 g/mol (theoret. 1584 g/mol).

BPh₄⁻: ¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN, 96.29 MHz): δ = -6.7 (s, ¹J(¹¹B-¹³C) = 49.4 Hz); ¹¹B{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = -6.7 (s, ¹J(¹¹B-¹³C) = 49.4 Hz); ¹H-NMR (CD₃CN, 599.84 MHz): δ = 6.84 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.1 Hz, H_{pBPh₄}), 7.00 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz, H_{mBPh₄}), 7.26-7.30 (m, H_{oBPh₄}); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 6.89 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.1 Hz, H_{pBPh₄}), 7.04 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz, H_{mBPh₄}), 7.32-7.36 (m, H_{oBPh₄}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.63 MHz): δ = 123.1 (s, C_{pBPh₄}), 126.9 (q, ³J(¹³C-¹¹B) = 2.9 Hz, C_{mBPh₄}), 137.1 (m, C_{oBPh₄}), 165.1 (q, ¹J(¹³C-¹¹B) = 49.6 Hz; sept, ¹J(¹³C-¹⁰B) = 16.5 Hz, C_{iBPh₄}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 50.28 MHz): δ = 122.2 (s,

C_{pBPh_4}), 126.0 (q, $^3J(^{13}C-^{11}B) = 3.1$ Hz, C_{mBPh_4}), 136.4 (m, C_{oBPh_4}), 164.5 (q, $^1J(^{13}C-^{11}B) = 49.4$ Hz; sept, $^1J(^{13}C-^{10}B) = 16.5$ Hz, C_{iBPh_4}); $D_{BPh_4} = 12.20 \cdot 10^{-10}$ m²/s (CD₃CN).

Alternative Synthese von 4

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl (484 mg, 0.79 mmol) und Schwefel (25 mg, 0.79 mmol) werden in CH₂Cl₂ (5 mL) über Nacht gerührt. *t*Bu (310 mg, 1.71 mmol) und NaBPh₄ (323 mg, 0.94 mmol) werden hinzugefügt. Die Suspension wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

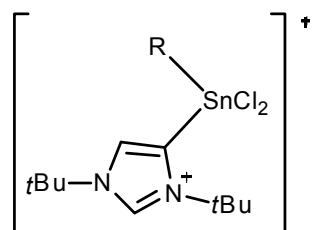
³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 81.02 MHz): δ = 15.9 (s, **RH**, Integral 8%), 18.3 (s, $J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 61$ Hz, **Dimer**, Integral 66%), 23.3 (br s, Integral 3%), 24.2 (s, **Monomer**, Integral 14%), 25.2 (br s, Integral 5%), 33.4 (s, Integral 3%); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -147 (s, **Monomer**), -228 (t, $J(^{119}Sn-^{31}P) = 62$ Hz, **Dimer**).

Reaktion von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(C{C₂H₂(*Nt*Bu)₂)S]₂[BPh₄]₂ (4) mit SnCl₂

Zu [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(C{C₂H₂(*Nt*Bu)₂)S]₂[BPh₄]₂ (136 mg, 0.06 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird SnCl₂ (24.5 mg, 0.12 mmol) gegeben und die Suspension mehrere Stunden gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung orange verfärbt und sich ein brauner Niederschlag bildet. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 81.02 MHz): δ = 37.0 (s, $J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 118/121$ Hz, **RSnCl**, Integral 55), 25.0 (s, Integral 6), 22.6-22.1 (Integral 24), 21.5 (s, Integral 11), 16.0 (s, **RH**, Integral 3).

Reaktion von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn(C{C₂H₂(N*t*Bu)₂)S]₂[BPh₄]₂ (4) mit Pt(cod)Cl₂

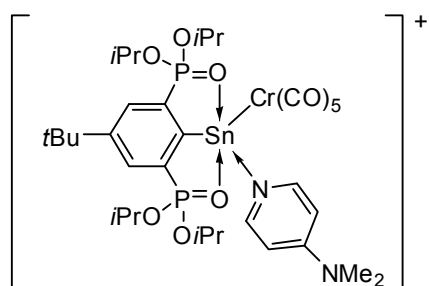


Zu [4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(*O*iPr)₂C₆H₂Sn(C{C₂H₂(N*t*Bu)₂)S]₂[BPh₄]₂
[BPh₄]⁻ (167 mg, 0.07 mmol) in ungetrocknetem CH₂Cl₂
(5 mL) wird Pt(cod)Cl₂ (56 mg, 0.15 mmol) gegeben
und die Reaktion an der Luft über Nacht gerührt,

wobei sich das zugegebene Pt(cod)Cl₂ unter Rotfärbung löst. Es wird ein NMR-Spektrum und ein ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

ESI-MS (+): *m/z* = 831.3 [RSn(aNHC)Cl₂]⁺ (100%); ESI-MS (-): *m/z* = 319.1 [BPh₄]⁻ (100%); ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 81.02 MHz): δ = 22.4 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 233/244 Hz, [RSn(aNHC)Cl₂][BPh₄], (III)); ¹H-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆, 200.13 MHz; Signale, die nicht durch das Dichlormethan-Signal überdeckt werden): δ = 1.03 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.30 (s, 9H, N-C(CH₃)₃), 1.69 (s, 9H, N-C(CH₃)₃), 1.87-2.20 (nicht aufgelöst, COD), 6.80 (t, ³*J*(¹H-¹H) = 7.1 Hz, 4H, *H*_pBPh₄), 6.97 (t, ³*J*(¹H-¹H) = 7.5 Hz, 8H, *H*_mBPh₄), 7.11 (COD, 4 H), 7.32-7.43 (m, *H*_oBPh₄), 7.67 (d, ⁴*J*(¹H-¹H) = 1.6 Hz, ³*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 20 Hz, 1H, C_{im}H), 7.79-7.91 (m, 2H, CH_{Aryl}), 8.58 (d, ⁴*J*(¹H-¹H) = 1.8 Hz, ⁴*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 33 Hz, 1H, C_{im}H).

**{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenyl}zinn 4-
(dimethylamino)pyridin Perchlorat Chrompentacarbonyl, [4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn(4-Me₂NC₅H₄N)Cr(CO)₅]ClO₄ (6)**



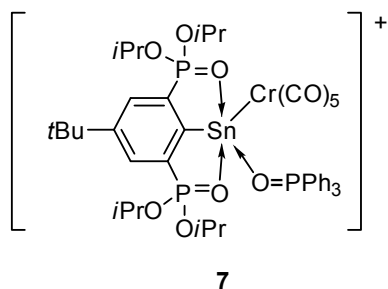
6

4-(Dimethylamino)pyridin (109 mg, 0.89 mmol) wird zu einer Lösung von [4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(*O*iPr)₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅}]·C₇H₈
(5·C₇H₈) (856 mg, 0.89 mmol) in Toluol (30 mL) hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung filtriert und im Vakuum auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt. Farblose Kristalle

werden nach einem Tag erhalten. Diese werden mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute (640 mg, 56%); Smp. 153°C (Zersetzung); ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz) δ = 1.02–1.10 (nicht aufgelöst, 12H, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.38–1.53 (nicht aufgelöst, 6H,

CH(CH₃)₂), 2.40 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.51–4.81 (nicht aufgelöst, 4H, CH(CH₃)₂), 6.55–6.75 (nicht aufgelöst, 2H, H_{pyridine}), 8.10–8.29 (nicht aufgelöst, 4H, CH_{aryl} + H_{pyridine}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz) δ = 23.8–24.6 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 31.2 (s, C(CH₃)₃), 35.9 (s, C(CH₃)₃), 39.3 (s, N(CH₃)₂), 75.3–76.5 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 109.0 (s, C_{3,5Pyridin}), 132.5 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 186.1 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 19.0 Hz, C_{2/6Aryl}), 133.9 (dd, ²J(¹³C–³¹P) = 14.1 Hz, ⁴J(¹³C–³¹P) = 4.4 Hz, C_{3/5Aryl}), 145.8 (s, C_{2,6Pyridin}), 156.7 (s, C_{4Pyridin}), 157.0 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 12.1 Hz, C_{4Aryl}), 167.6 (t, ²J(¹³C–³¹P) = 22.4 Hz, C_{1Aryl}), 219.7 (s, ²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 118.6 Hz, CO_{cis}), 224.9 (s, CO_{trans}); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz) δ = 115 (t, J(³¹P–¹¹⁹Sn) = 143 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz) δ = 29.6 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 141 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979 (CH), 1884–1965 (CO), 2054 (CO), 1626 (DMAP), 1221 (ClO₄⁻), 1180 (P=O), 1092 (ClO₄⁻); ESI-MS (CH₃CN, +): m/z = 814 [M – DMAP – ClO₄⁻ + CH₃CN]⁺, 773 [M – DMAP – ClO₄⁻]⁺, 717 [M – DMAP – ClO₄⁻ – 2 CO]⁺, 622 [M – DMAP – ClO₄⁻ – Cr(CO)₅ + CH₃CN]⁺, 581 [M – DMAP – ClO₄⁻ – Cr(CO)₅]⁺, 123 [DMAP + H]⁺ (100%); ESI-MS (CH₃CN, -): m/z = 99 [ClO₄⁻]; Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₄H₄₉ClO₁₅N₂P₂SnCr (993.9): C, 41.1; H, 5.0; N, 2.8. Gefunden: C, 40.85; H, 5.15; N, 2.65.

{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl]phenyl}zinn-triphenylphosphanoxid Perchlorat Chrompentacarbonyl, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OiPr)₂]₂C₆H₂Sn(OPPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ (7)



Triphenylphosphanoxid (24 mg, 0.09 mmol) wird zu einer Lösung von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OiPr)₂]₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅] (5) (75 mg, 0.09 mmol) in Toluol (3 mL) gegeben. Nach 5 minütigem Rühren wird der Rührer abgestellt. Nach 10 Minuten bilden sich Kristalle. Die

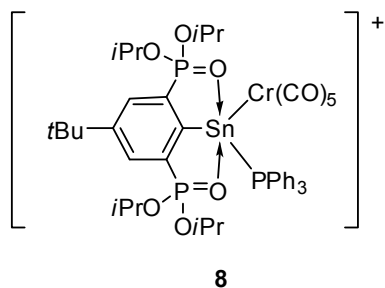
überstehende Lösung wird abdekantiert. Die Kristalle werden zweimal mit wenig Toluol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute (69 mg, 70%); Smp. 160°C (Zersetzung); ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 1.05–1.15 (nicht aufgelöst, 24H, CH(CH₃)₂), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.76–4.85 (nicht aufgelöst, 4H, CH(CH₃)₂), 7.01–7.14 (nicht aufgelöst, 9H, Ph₃PO), 7.65–7.69 (nicht aufgelöst, 6H, Ph₃PO), 8.13 (*pseudo-d*, ³J(³¹P–¹H) = 14.1 Hz, 2H, CH_{aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 23.8–23.9 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 24.0–24.2 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂),

31.4 (s, C(CH₃)₃), 36.1 (s, C(CH₃)₃), 75.5–75.6 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 126.9 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 198 Hz, C₁PPh₃O), 130.0 (d, J(¹³C–³¹P) = 13.4 Hz, C_{PPH3O}), 132.1 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 190 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 19.2 Hz, C_{2/6Aryl}), 132.9 (d, J(¹³C–³¹P) = 11.5 Hz, C_{PPH3O}), 133.2 (dd, ²J(¹³C–³¹P) = 13.4 Hz, ⁴J(¹³C–³¹P) = 4.8 Hz, C_{3/5Aryl}), 134.9 (d, ⁴J(¹³C–³¹P) = 1.9 Hz, C_{4PPH3O}), 156.6 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 12.2 Hz, C_{4Aryl}), 170.2 (C_{1Aryl}, im HMBC-Spektrum gefunden), 218.3 (s, CO_{cis}), 224.0 (s, CO_{trans}); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 71 (bs); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 111.92 MHz): δ = 67 (bs); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 30.8 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 180 Hz), 36.1 (v_{1/2} = 245 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = 28.9 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 182 Hz), 46.4 (v_{1/2} = 80 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.49 MHz, –34°C): δ = 29.3 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 180 Hz), 47.0 (bs, v_{1/2} = 55 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.49 MHz, –75°C): δ = 29.6 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 187 Hz), 47.2 (s, ²J(³¹P–^{117/119}Sn) = 255 Hz, v_{1/2} = 8 Hz); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.13 MHz, –84°C, schlecht geshimmt): δ = 0.55 (nicht aufgelöst, 6H, CH(CH₃)₂), 0.91 (nicht aufgelöst, 6H, CH(CH₃)₂), 1.17 (nicht aufgelöst, 6H, CH(CH₃)₂), 1.32–1.38 (nicht aufgelöst, 15H, CH(CH₃)₂ + C(CH₃)₃), 4.14 (nicht aufgelöst, 2H, CH(CH₃)₂), 4.64 (nicht aufgelöst, 2H, CH(CH₃)₂), 7.20–7.75 (nicht aufgelöst, 15H, Ph₃PO), 8.02 (pseudo-d, ³J(³¹P–¹H) = 12.4 Hz, 2H, CH_{aryl}); IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2979 (CH), 2058 (CO), 1980 (CO), 1934 (CO), 1906 (CO), 1173 (P=O), 1159 (P=O), 1134 (P=O, [Ph₃PO]); ESI-MS (+, CH₃CN): m/z = 1051 [M – ClO₄[–]]⁺, 814 [M – Ph₃PO – ClO₄[–] + CH₃CN]⁺, 773 [M – Ph₃PO – ClO₄[–]]⁺, 717 [M – Ph₃PO – ClO₄[–] – 2 CO]⁺, 581 [M – Ph₃PO – ClO₄[–] – Cr(CO)₅]⁺, 557 [2 Ph₃PO + H]⁺, 279 [Ph₃PO + H]⁺ (100%); ESI-MS (–, CH₃CN): m/z = 99 [ClO₄[–]]; Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₅H₅₄ClO₁₆P₃SnCr (1150.0): C, 47.0; H, 4.7. Gefunden: C, 46.6; H, 4.95.

Reaktion von Verbindung 5 mit PPh₃ (NMR-Maßstab)

Triphenylphosphan wird zu einer Lösung von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅] (**5**) in C₆D₆ oder CD₃CN gegeben. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz, PPh₃:**5** = 1:1): δ = –4.4 (s, PPh₃), 31.0 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 184/192 Hz, **5**); ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.49 MHz, PPh₃:**5** = 0.5:1): δ = 1.8 (s, v_{1/2} = 100 Hz, PPh₃), 29.7 (s, v_{1/2} = 30 Hz, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 174 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.49 MHz, PPh₃:**5** = 5:1): δ = –3.6 (s, v_{1/2} = 100 Hz, PPh₃), 27.4 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 153/146 Hz).

**{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenyl}zinn-triphenylphosphan
Perchlorat Chrompentacarbonyl, [4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂Sn(PPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ (8).**



Triphenylphosphan (51 mg, 0.19 mmol) wird zu einer Lösung von [4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅] (170 mg, 0.19 mmol) in CH₃CN (3 mL) gegeben. Nach Zugabe von Toluol werden farblose Kristalle bei 4°C erhalten, die mit Toluol gewaschen und im

Vakuum getrocknet werden. Ausbeute (86 mg, 39%); Smp. 138°C (Zersetzung); ¹H-NMR (CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 1.11 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.36-4.55 (nicht aufgelöst, *v*_{1/2} = 26 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.28 (br t, *J* = 7.5 Hz, 6H, Ph₃P), 7.42 (br t, *J* = 7.6 Hz, 6H, Ph₃P), 7.54 (br t, ³J(¹H-¹H) = 7.6 Hz, 3H, *para*-Ph₃P), 8.10 (*pseudo*-d, ³J(³¹P-¹H) = 14.6 Hz, 2H, CH_{aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 23.8-23.9 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 23.9-24.1 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 31.2 (s, C(CH₃)₃), 36.1 (s, C(CH₃)₃), 76.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, CH(CH₃)₂), 130.4 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 9.4 Hz, C_{PPh₃}), 132.4 (dd, ¹*J*(¹³C-³¹P) = 188 Hz, ³*J*(¹³C-³¹P) = 18.9 Hz, C_{2/6Aryl}), 132.7 (br s, *para*-C_{PPh₃}), 134.0 (dd, ²*J*(¹³C-³¹P) = 13.8 Hz, ⁴*J*(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{3/5Aryl}), 134.8 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 13.8 Hz, C_{PPh₃}), 157.0 (t, ³*J*(¹³C-³¹P) = 12.0 Hz, C_{4Aryl}), 168.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{1Aryl}), 219.0 (s, ²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 116 Hz, CO_{cis}), 225.2 (s, CO_{trans});* ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CD₃CN, 111.92 MHz): δ *kein Signal gefunden*; ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.49 MHz): δ = 28.5 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 168 Hz), 1.4 (s, *v*_{1/2} = 95 Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2981 (CH), 2052 (CO), 1974 (CO), 1946 (CO), 1921 (CO), 1230, 1174, 1148, 1129, 1084, 983; ESI-MS (CH₃CN, +): M-ClO₄⁻ *nicht detektiert*; Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₅H₅₄ClCrO₁₅P₃Sn (1134.0): C, 47.7; H, 4.8. Gefunden: C, 41.8-45.5; H, 3.8-4.9 (feuchtigkeitsempfindlich).

**ipso*-C_{PPh₃} *nicht gefunden*

Reaktion von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅] (5) mit 1,3-Bis(*tert*-butyl)imidazol-4-yliden

ItBu (130 mg, 0.72 mmol) wird zu einer Lösung von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(ClO₄)Cr(CO)₅] (637 mg, 0.66 mmol) in Toluol gegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 31.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 189/197$ Hz, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**, Integral 45), 30.5 (s, Integral 8), 29.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 124$ Hz, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅*2 ItBu**, Integral 36), 29.1 (s, Integral 4), 28.3 (s, Integral 7); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 149 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 127$ Hz, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅*2 ItBu**), 79 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 194$ Hz, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**).

Zu der verbleibenden Lösung wird weiteres ItBu (135 mg, 0.75 mmol) gegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 30.5 (s, Integral 11), 29.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 124$ Hz, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅*2 ItBu**, Integral 84), 29.1 (s, Integral 4), 28.4 (s, Integral 2).

Erhitzen von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(PPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ (8).

[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(PPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ wird im Vakuum mehrere Stunden auf 120°C erhitzt. Der Feststoff verfärbt sich grün und ist zum großen Teil nicht mehr in CD₃CN löslich. Es wird ein ³¹P-NMR-Spektrum der löslichen Bestandteile aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 121.49 MHz): δ = 59.4 (s, **Ph₃PCr(CO)₅**, Integral 80), 35.2 (s, nicht zugeordnet, Integral 20).

Lagern von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(PPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ (8).

Eine Probe von [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(PPh₃)Cr(CO)₅]ClO₄ in CD₃CN wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen für 10 Wochen bei RT gelagert. In diesem Zeitraum bilden sich wenige gelbe Kristalle. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht und die Kristalle werden per Einkristallröntgenstrukturanalyse als *trans*-(Ph₃P)₂Cr(CO)₄ identifiziert.

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 81.02 MHz): δ = 55.7 (s, **Ph₃P[Cr]**, Integral 12), 37.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 125/130$ Hz, **RSnClO₄**, (IV), Integral 41), 30.3 (bs,

$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 180 \text{ Hz}$, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**, **5**, Integral 38), 2.0 (bs, **PPh₃**, Integral 9); ¹³C-NMR (CD₃CN, gHMBC 125.67/499.78 MHz): $\delta = 182.4$ (*C*_{1Aryl}, **RSnClO₄**, **(IV)**), 170.4 (*C*_{1Aryl}, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**, **5**), 134.3 (*C*_{2,6Aryl}, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**, **5**), 133.5 (*C*_{2,6Aryl}, **RSnClO₄**, **(IV)**); ¹H-NMR (CD₃CN, 499.79 MHz, Angabe des nicht überlagerten Bereichs): $\delta = 8.13$ (br pseudo-d, *C*_{HAryl}, **RSn(ClO₄)Cr(CO)₅**, **5**, Integral 0.92), 7.97 (pseudo-d, *C*_{HAryl}, **RSnClO₄**, **(IV)**, Integral 1.08), 7.15-7.75 (überlagert, **PPh₃**, Integral 9.68); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CD₃CN, 111.92 MHz): $\delta = -263$ (bs, nicht zugeordnet).

trans-(Ph₃P)₂Cr(CO)₄: ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 75.3$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1873 \text{ cm}^{-1}$ (sehr stark, CO), 1940 cm^{-1} (CO); ESI-MS (+, CH₃CN): $m/z = 631.1$ [M - Ph⁻ + H⁺ + H₃O⁺]⁺ (100%), 633.2 [M - 2CO + H⁺]⁺.

Reaktion von **RSn(Cl)W(CO)₅** mit *t*BuNC

Eine Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn(Cl)W(CO)₅·0.5C₇H₈ (797 mg, 0.81 mmol) und *t*BuNC (1.34 g, 1.38 ml, 16.1 mmol) in Toluol wird für 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

³¹P{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 37.4$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 114/119 \text{ Hz}$, **RSnCl**, **(I)**, Integral 56), 31.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 159/166 \text{ Hz}$, **RSn(Cl)W(CO)₅**, Integral 19), 16.8 (s, **RH**, Integral 26).

1.5 Literatur

- (1) Wagner, M.; Henn, M.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2406-2415.
- (2) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463-9467.
- (3) Wagner, M.; Zöllner, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925-8927.
- (4) (a) Jutzi, P.; Kohl, F.; Krüger, C. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 81-82; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 59; (b) Jutzi, P.; Kohl, F.; Hofmann, P.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757-769.
- (5) (a) Beattie, C.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15183-15190; (b) Magdzinski, E.; Gobbo, P.; Workentin, M. S.; Ragogna, P. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11311-11319; (c) Probst, T.; Steigelmann, O.; Riede, J.; Schmidbaur, H. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1397-1398; (d) Poirier, V.; Roisnel, T.; Sinbandhit, S.; Bochmann, M.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2998-3013; (e) Dias, H. V. R.; Jin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9123-9126; (f) MacDonald, C. L. B.; Bandyopadhyay, R.; Cooper, B. F. T.; Friedl, W. W.; Rossini, A. J.; Schurko, R. W.; Eichhorn, S. H.; Herber, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4332-4345; (g) Schäfer, A.; Winter, F.; Saak, W.; Haase, D.; Pöttgen, R.; Müller, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10979-10984; (h) Ayers, A. E.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3259-3268; (i) Akkari, A.; Byrne, J. C.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190-198.
- (6) Rhodes, B.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 1931-1933.
- (7) Beckmann, J.; Duthie, A.; Wiecko, M. *Main Group Met. Chem.* **2012**, *35*, 179-182.
- (8) (a) Jutzi, P.; Kohl, F.; Krüger, C.; Wolmershäuser, G.; Hofmann, P.; Stauffert, P. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 66-67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 70; (b) Kohl, F. X.; Schlüter, E.; Jutzi, P.; Krüger, C.; Wolmershäuser, G.; Hofmann, P.; Stauffert, P. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1178-1193.
- (9) Taylor, M. J.; Saunders, A. J.; Coles, M. P.; Fulton, J. R. *Organometallics* **2011**, *30*, 1334-1339.
- (10) Li, J.; Schenk, C.; Winter, F.; Scherer, H.; Trapp, N.; Higelin, A.; Keller, S.; Pöttgen, R.; Krossing, I.; Jones, C. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9695-9699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9557-9561.
- (11) Arii, H.; Matsuo, M.; Nakadate, F.; Mochida, K.; Kawashima, T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11195-11200.
- (12) Objartel, I.; Ott, H.; Stalke, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2373-2379.
- (13) (a) Singh, A. P.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Stalke, D.; Demers, J.-P.; Lange, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998-5003; (b) Für ein weiteres Beispiel dieser Ligandenklasse: Richeson, D.; Jurca, T.; Rowley, C.; Korobkov, I.; Hiscock, L. K. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 690-697.
- (14) Rugar, P. A.; Bandyopadhyay, R.; Cooper, B. F. T.; Stinchcombe, M. R.; Ragogna, P. J.; MacDonald, C. L. B.; Baines, K. M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5257-5260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5155-5158.
- (15) Bouška, M.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 1995-1999.
- (16) Khan, S.; Gopakumar, G.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5755-5758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644-5647.
- (17) Turbervill, R. S. P.; Goicoechea, J. M. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1131-1137.

- (18) Weicker, S. A.; Dube, J. W.; Ragogna, P. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 6681-6689.
- (19) (a) Evans, D. A.; MacMillan, D. W. C.; Campos, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10859-10860; (b) Desimoni, G.; Faita, G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR284-PR437.
- (20) Ghadwal, R. S.; Azhakar, R.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444-456.
- (21) (a) Xiong, Y.; Yao, S.; Driess, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4398-4407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302-4311; (b) Filippou, A. C.; Baars, B.; Chernov, O.; Lebedev, Y. N.; Schnakenburg, G. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201308433.
- (22) Higelin, A.; Keller, S.; Göhringer, C. Jones, C.; Krossing, I. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5041-5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4941-4944.
- (23) Martin, C. D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020-3030.
- (24) Wang, Y.; Xie, Y.; Wie, P.; King, R. B.; Schaefer III, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Robinson, G. H. *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- (25) Jones, C.; Sidiropoulos, A.; Holzmann, N.; Frenking, G.; Stasch, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855-9857.
- (26) (a) Prabusankar, G.; Sathyanarayana, A.; Metla, B. P. R. *unpubliziert*; (b) Kuhn, N.; Al-Sheikh, A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857; (c) Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Kühn, M.; Lügger, T.; Fröhlich, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 629-634; (d) Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3094-3099; (e) Katir, N.; Matioszek, D.; Ladeira, S.; Escudié, J.; Castel, A. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5464-5467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352-5355; (f) Al-Rafia, S. M.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810-13820; (g) Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Saak, W.; Pohl, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157-1158; (h) Kuhn, N.; Kratz, T.; Bläser, D.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250; (i) Schumann, H.; Glanz, M.; Girgsdies, F.; Hahn, F. E.; Tamm, M.; Grzegorzewski, A. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2328-2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2232-2234; (j) Kocsor, T.-G.; Matioszek, D.; Nemeş, G.; Castel, A.; Escudié, J.; Petrar, P. M.; Saffon, N.; Haiduc, I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7782-7787; (k) Broeckhaert, L.; Geerlings, A.; Růžička, A.; Willem, R.; De Proft, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 1605-1617; (l) Kocsor, T.-G.; Nemes, G.; Saffon, N.; Mallet-Ladeira, S.; Madec, D.; Castel, A.; Escudié, J. *Dalton Trans.* **2014**, 10.1039/C3DT53333F.
- (27) (a) Bantu, B.; Pawar, G. M.; Decker, U.; Wurst, K.; Schmidt, A. M.; Buchmeister, M. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103-3109; (b) Lindner, S.; Bahn Müller, S.; Schmidt, A.; Weikard, J.; Buchmeister, M.; Bantu, B.; Friedrichs, W.; Krause, J.; Reiter, S. (Bayer MaterialScience), WO2009/135600 A1.
- (28) Mayer, U. F. J.; Agou, T.; Tokitoh, N. „Synthesis Structures and Reactivity of Aminostannylenes Coordinated by N-Heterocyclic Carbenes“ in ICHAC-10, Kyoto, Japan, 20.5.-25.5.2012, Poster PB-76.
- (29) (a) Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138-15139; (b) Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M. *Science* **2008**, *322*, 1360-1363; (c) Filippou, A. C.; Lebedev, Y. N.; Chernov, O.; Straßmann, M.; Schnakenburg, G. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7112-7116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974-6978; (d) Driess, M.; Xiong, Y.; Yao, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 418-420; (e) Xiong, Y.; Yao, S.; Tan, G.; Inoue, S.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004-5007; (f) Xiong, Y.; Yao, S.; Inoue, S.; Epping, J. D.; Driess, M. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287-7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147-7150.

- (30) Kalbarczyk, E.; Pasynkiewicz, S. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 119-132.
- (31) (a) Niehues, M.; Erker, G.; Meyer, O.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 2813-2815; (b) Evans, W. J.; Shreeve, J. L.; Ziller, J. W. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2571-2573.
- (32) (a) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund; (b) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (33) Putz, H.; Brandenburg, K. Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization; Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- (34) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501-1508.
- (35) (a) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Nagahora, N.; Watanabe, Y.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Dalton Trans.* **2008**, 4409-4418; (b) Fatah, A.; Ayoubi, R. E.; Gornitzka, H.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2007-2012; (c) Guo, J.; Lau, K.-C.; Xi, H.-W.; Lim, K. H.; So, C.-W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1929-1931; (d) Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Stannenes, Distannenes, and Stannynes. In *Tin Chemistry: Fundamentals, Applications and Frontiers*; Gielen, M.; Davies, A. G.; Pannell, K.; Tiekink, E., Ed.; Wiley: Chichester, 2008, 177-200; (e) Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 902-906; (f) Mizuhata, Y.; Takeda, N.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* **2005**, 5876-5878; (g) Stürmann, M.; Saak, W.; Weidenbruch, M.; Berndt, A.; Scleschkewitz, D. *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 554-558; (h) Weidenbruch, M.; Kilian, H.; Stürmann, M.; Pohl, S.; Saak, W.; Marsmann, H.; Steiner, D.; Berndt, A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 255-257; (i) Grützmacher, H.; Freitag, S.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. S. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 459-461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437-438; (j) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050-1051; (k) Meyer, H.; Baum, G.; Massa, W.; Berger, S.; Berndt, A. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559-560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546-548.
- (36) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- (37) z.B.: (a) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682; (b) Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176-9184; (c) Douvris, C.; Nagaraja, C. M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946-4953; (d) Stahl, T.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578-1587.
- (38) Rudine, A. B.; Walter, M. G.; Wamser, C. C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4292-4295.
- (39) Thimer, K. C.; Al-Rafia, S. M. I.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Rivard, E. *Chem. Commun.* **2009**, 7119-7121.
- (40) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613-4623.
- (41) Deáky, V. Dissertation **2011**, TU Dortmund.
- (42) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J.-M.; Protchenko, A. V.; Uiterweerd, P. G. H. *Dalton Trans.* **2009**, 4578-4585.
- (43) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Taraba, J.; Holoček, J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3750-3757.
- (44) (a) Richter, F. U. in European Coatings Congress, Nürnberg, 2013; (b) Engels, H. W.; Pirkl, H.-G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9596-9616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422-9441.

- (45) (a) Albrecht, A. *Chem. Commun.* **2008**, 3601-3610; (b) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478; (c) Crabtree, H. R. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755-766; (d) Krüger, A.; Albrecht, M. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1113-1117; (e) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609.
- (46) (a) Guha, A. K.; Sarmah, S.; Phukan, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7374-7383; (b) Sarmah, S.; Guha, A. K.; Phukan, A. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3233-3239; (c) Heydenrych, G.; Hopffgarten, M. v.; Stander, E.; Schuster, O.; Raubenheimer, H. G.; Frenking, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1892-1904.
- (47) (a) Armstrong, D. R.; Baillie, S. E.; Blair, V. L.; Chabloz, N. G.; Diez, J.; Garcia-Alvarez, J.; Kennedy, A. R.; Robertson, S. D.; Hevia, E. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4259-4266; (b) Majhi, P. K.; Schnakenburg, G.; Kelemen, Z.; Nyulaszi, L.; Gates, D. P.; Streubel, R. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10264-10267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080-10083; (c) Kolychev, E. L.; Kronig, S.; Brandhorst, K.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Tamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12448-12459; (d) Kronig, S.; Theuergarten, E.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3294-3298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3240-3244; (e) Waters, J. B.; Turbervill, R. S. P.; Goicoechea, J. M. *Organometallics* **2013**, *32*, 5190-5200; (f) Musgrave, R. A.; Turbervill, R. S. P.; Irwin, M.; Goicoechea, J. M. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10990-10993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10832-10835; (g) Jana, A.; Azhakar, R.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Objartel, I.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3686-3689; (h) Musgrave, R. A.; Turbervill, R. S. P.; Irwin, M.; Goicoechea, J. M. *Dalton Trans.* **2014**, DOI: 10.1039/C3DT52638K.
- (48) Schmitt, A.-L.; Schnee, G.; Welter, R.; Dagorne, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2480-2482.
- (49) (a) Holschumacher, D.; Bannenberg, T.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538-7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428-7432; (b) Holschumacher, D.; Bannenberg, T.; Ibrom, K.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10590-10592; (c) Holschumacher, D.; Taouss, C.; Bannenberg, T.; Hrib, C. G.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M.; *Dalton Trans.* **2009**, 6927-6929; (d) Tamm, M.; Theuergarten, E.; Bannenberg, T.; Walter, M. D.; Holschumacher, D.; Freytag, M.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G. *Dalton Trans.* **2014**, DOI: 10.1039/C3DT52742E.
- (50) Kolychev, E. L.; Theuergarten, E.; Tamm, M. *Top. Curr. Chem.* **2013**, *334*, 121-156.
- (51) Whittell, G. R.; Balmond, E. I.; Robertson, A. P. M.; Patra, S. K.; Haddow, M. F.; Manners, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3967-3975.
- (52) (a) Graham, T. W.; Udachin, K. A.; Carthy, A. J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699-2701; (b) kürzlich wurde diese Umlagerung auch für Phosphor-Kationen gefunden: Schwedtmann, K.; Holthausen, M. H.; Feldmann, K.-O.; Weigand, J. J. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201308309.
- (53) Cui, H.; Shao, Y.; Li, X.; Kong, L.; Cui, C. *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195.
- (54) Gründemann, S.; Kovacecic, A.; Albrecht, M.; Robert, J. W. F.; Crabtree, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275.
- (55) (a) Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiu, B.; Parameswaran, P.; Franking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556-559; (b) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869-4872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759-4762.
- (56) (a) Singh, A. P.; Samuel, P. P.; Mondal, K. C.; Roesky, H. W.; Sidhu, N. S.; Dittrich, B. *Organometallics* **2013**, *32*, 354-357; (b) Singh, A. P.; Ghadwal, R. S.;

- Roesky, H. W.; Holstein, J. J.; Dittrich, B.; Demers, J.-P.; Chevelkov, V.; Lange, A.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7574-7576.
- (57) Sen, T. K.; Sau, S. C.; Muherjee, A.; Hota, P. K.; Mandal, S. K.; Maity, B.; Koley, D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14253-14260.
- (58) Wei, S.; Wei, X.-G.; Su, X.; You, J.; Ren, Y. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5965-5971.
- (59) Mercury CSD 3.1.1: Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
- (60) (a) Padělkova, Z.; Císařová, I.; Nechaev, M. S.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2871-2874; (b) Leung, W.-P.; Kwok, W.-H.; Law, L. T. C.; Zhou, Z.-Y.; Mak, T. C. W. *Chem. Commun.* **1996**, 505-506; (c) Jurkschat, K.; van Dreumel, S.; Dyson, G.; Dakternieks, D.; Bastow, T. J.; Smith, M. E.; Dräger, M. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747-2755; (d) Rotar, A.; Varga, R. A.; Jurkschat, K.; Silvestru, C. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1385-1392; (e) Varga, R. A.; Jurkschat, K.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 708-716; (f) Schmidt, B. M.; Dräger, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 43-52; (g) Schollmeyer, Kalbitz, J.; Hartung, H.; Tzschach; Jurkschat, K. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 1075-1080; (h) Dakternieks, D.; Tozer, R.; Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 857-858.
- (61) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (62) (a) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2435-2442; (b) Mehring, M.; Jurkschat, K.; Schürmann, M. *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 635-641.
- (63) z.B. (a) Li, D.; Keresztes, I.; Hopson, R.; Williard, P. G. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270-280; (b) Pregosin, P. S. *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim 2012, S. 55-62; (c) Li, D.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627-5634; (d) Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. A. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3281-3284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3199-3201.
- (64) (a) Zhou, Y.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10850-10852; (b) Leung, W.-P.; Kwok, W.-H.; Zhou, Z.-Y.; Mak, T. C. W. *Organometallics* **2000**, *19*, 296-303; (c) Chivers, T.; Clark, T. J.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1857-1860; (d) Hitchcock, P. B.; Hu, J.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Dalton Trans.* **2004**, 4193-4201; (e) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15572-15582; (f) Wills, C.; Izod, K.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2379-2384; (g) Tajima, T.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1202-1204; (h) Kuchta, M. C.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8372-8373; (i) Kirchmann, M.; Gädt, T.; Schappacher, M.; Pöttgen, R.; Weigend, F.; Wesemann, L. *Dalton Trans.* **2009**, 1055-1062; (j) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 4531-4536; (k) Matsuhashi, Y.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; Goto, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2573-2583; (l) Schranz, I.; Grocholl, L.; Carrow, C. J.; Stahl, L.; Staples, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1081-1095.
- (65) Mairychová, B.; Dostál, L.; Růžička, A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2011**, *30*, 5904-5910.
- (66) Deacon, G. B.; Hilderbrand, E. A.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 340-342.
- (67) Partyka, D. V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1529-1595.
- (68) Jambor, R.; Kašná, B.; Koller, S. G.; Strohmman, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 902-908.
- (69) Dostálová, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2011**, *30*, 2405-2410.

- (70) (a) Martincová, J.; Dostál, L.; Herres-Pawlis, S.; Růžička, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7423-7427; (b) Martincová, J.; Dostál, L.; Herres-Pawlis, S.; Růžička, A.; Jambor, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1672-1675.
- (71) Filippou, A. C.; Philippopoulos, A. I.; Schnakenburg, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 3339-3341.
- (72) Filippou, A. C.; Ghana, P.; Chakraborty, U.; Schnakenburg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11525-11528.
- (73) Petz, W.; Öxler, F.; Aicher, K.; Neumüller, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1751-1759.
- (74) Lange, I.; Krahl, J.; Jones, P. G.; Blaschette, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 97-106.
- (75) Dietz, C.; Jouikov, V.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 5906-5917.
- (76) Zabula, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2008**, 5886-5890.
- (77) Baumeister, U.; Hartung, H.; Jurkschat, K.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 107-114.
- (78) Barney, A. A.; Heyduk, A. F.; Nocera, D. G. *Chem. Commun.* **1999**, 2379-2380.
- (79) MacDonald, E.; Doyle, E.; Chitnis, S. S.; Werner-Zwanziger, U.; Burford, N.; Decken, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7922-7924.
- (80) (a) Freitag, S.; Krebs, K. M.; Henning, J.; Hirdler, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791; (b) Freitag, S.; Henning, J.; Schubert, H.; Wesemann, L. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750-5754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640-5643.
- (81) (a) Holeček, J.; Nádvorník, M.; Handlíř, K.; Lyčka, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 177-184; (b) Gielen, M.; Jurkschat, K.; Meunier-Piret, J.; van Meersche, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 379-391; (c) Jurkschat, K.; Hesselbarth, F.; Dargatz, M.; Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 259-271; (d) Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5716-5723; (e) Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5858-5866; (f) Gholivand, K.; Farshadian, S. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*, 111-123.
- (82) Liu, Y.; Ganguly, R.; Huynh, H. V.; Leong, W. K. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201307102.
- (83) Beck, G.; Lappert, M. F.; Hitchcock, P. B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 143-148.
- (84) (a) Bao, J.; Geib, S. J.; Cooper, N. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 188-192; (b) Bennett, D. W.; Siddiquee, T. A.; Haworth, D. T.; Kabir, S. E.; Camellia, F. K. *J. Chem. Cryst.* **2004**, *34*, 353-359.
- (85) Wu, D.; Chen, A.; Johnson Jr., C. S.; *J. Magn. Reson. A.* **1995**, *115*, 260-264.
- (86) Müller, N.; Jerschow, A. *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372-375.
- (87) Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.;

- Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- (88) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524-4529; (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062; (c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; (d) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- (89) (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822-8824; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B34*, 7406.
- (90) (a) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; (b) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- (91) Bergener, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- (92) (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218; (b) Weinhold, F.; ; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press, 2005; (c) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- (93) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839-8848.
- (94) Hintermann, L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- (95) Arduengo III, A. J., US Pat., 5 077 414, 1991.
- (96) Denk, M. K.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- (97) Zuccaccia, C.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Macchioni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11020-11028.
- (98) Yakelis, N. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581.
- (99) McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521-6528.
- (100) Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Org. Syn.* **1976**, *55*, 96.

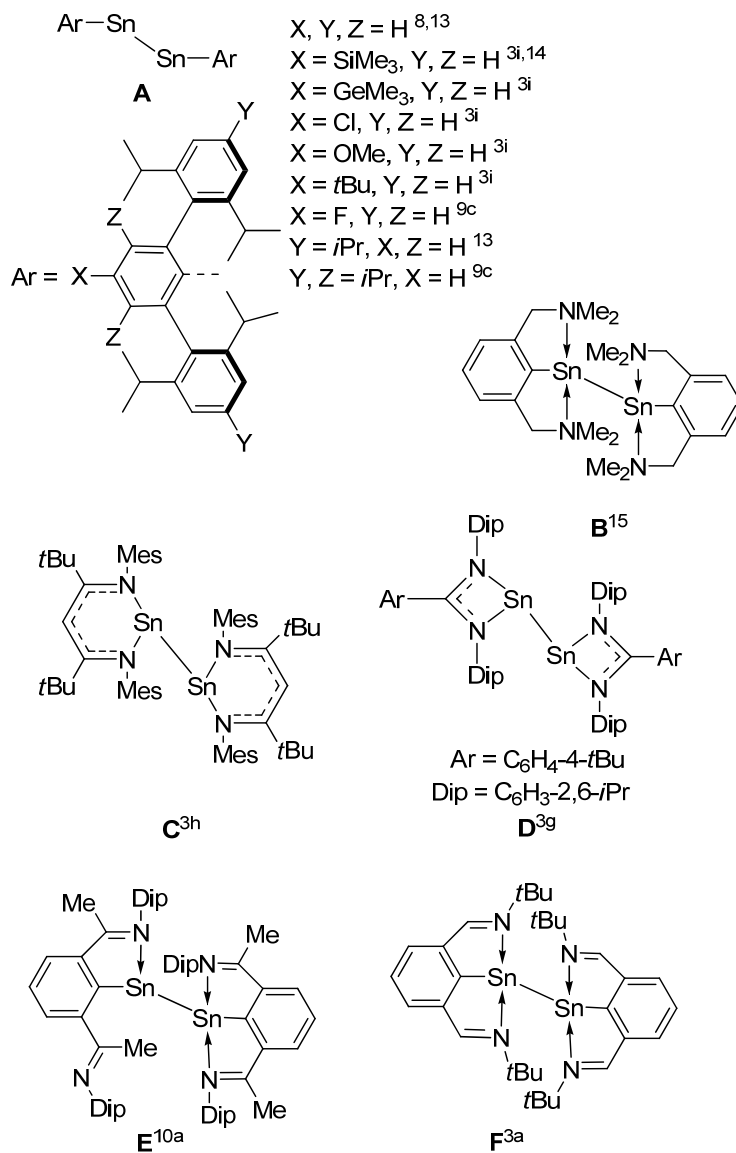
Kapitel 2: Das Zinn(I)-Dimer

[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn]₂: Synthese und Reaktivität

Große Teile dieses Kapitels wurden im Voraus publiziert. Der Inhalt wird wiedergegeben bzw. adaptiert mit freundlicher Genehmigung. Urheberrecht 2012/2013 American Chemical Society.^{1,2}

2.1 Einleitung

Die Chemie der Distannyne (Schema 1), Verbindungen mit nicht-klassischen Sn-Sn-Dreifachbindungen,³ und analoge Verbindungen (Si,⁴ Ge,⁵ Pb),⁶ haben reges Interesse in der Wissenschaft hervorgerufen.⁷



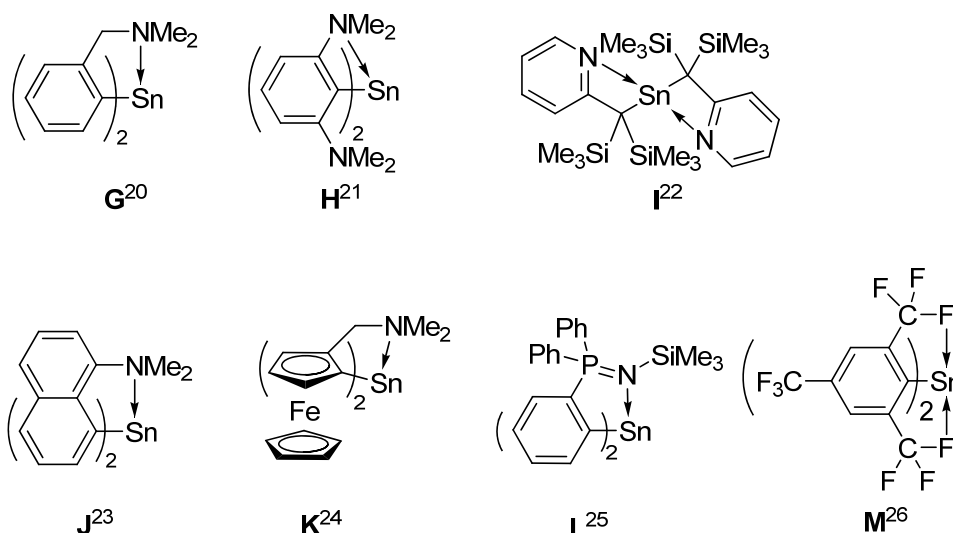
Schema 1: Bekannte Bisstannylene (Distannyne).

Die ersten Verbindungen dieses Typs (**A**) wurden von POWER dargestellt,⁸ welcher sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten (kinetische Stabilisierung) einsetzt, um Verbindungen des Typs ArSnSnAr isolierbar zu machen. Die Besonderheit dieser Verbindungsklasse ist, dass sie analog zu Übergangsmetallen^{7a} kleine Moleküle wie H₂,⁹ P₄¹⁰ und Olefine¹¹ aktivieren können. Hierbei ist die Reaktion von **A**, einem Isomer mit Sn-Sn-Mehrfachbindung, mit Ethen reversibel.^{11c}

Ein weiteres Charakteristikum ist das mögliche Vorkommen von einfach, zweifach und dreifach gebundenen Isomeren,³ was u. A. durch Rechnungen, UV/Vis-Spektren und unterschiedliche Sn-Sn-Bindungslängen belegt ist.¹²⁻¹⁴

Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung solcher reaktiver Verbindungen ist das Konzept der intramolekularen Koordination durch Donoratome, entweder durch heteroatom-gebundene Bis-Liganden, z.B. β -Diketimine (**C**)^{3h} sowie Amidine (**D**),^{3g} oder Zangenliganden (**B**,¹⁵ **E**,^{10a} **F**).^{3a} Die erste durch einen Zangenliganden stabilisierte Verbindung RSnSnR wurde von JAMBOR/JURKSCHAT unter Einsatz des VAN KOTEN-N,C,N Liganden vorgestellt (**B**).¹⁵ Weitere Derivate sind Bis-Imin-Zangenliganden von SO (**F**)^{3a} und ROESKY (**E**).^{10a} Beim Einsatz von Zangenliganden wird aufgrund der Absättigung des p-Orbitals am Zinnatom die Zinn-Zinn-Einfachbindung stark bevorzugt.^{1,3a,10a,15}

Distannyne und ihre einfach gebundenen Analoga sind oxidierbar unter Spaltung der Sn-Sn-Bindung. In diesem Zusammenhang ist die Reaktion von LGeGeL (L = N(Ar*)(SiMe₃), Ar* = C₆H₂{C(H)Ph₂}₂Me-2,6,4) mit CO₂ oder CS₂ erwähnenswert.¹⁶ JAMBOR gelang die Oxidation mit Schwefel, Selen und Tellur, um N,C,N-kordinierte Sn(II)- und Sn(IV)-Chalkogenide zu erhalten.¹⁷ POWER et al. nutzten Pyridin-N-Oxid zur Darstellung von (Ar'E)₂(μ -O) (Ar' = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-ⁱPr₂)₂).¹⁸ JAMBOR konnte analog zu der in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen auch Produkte der Reaktion des Bisstanylenes **B** mit PhEPh (E = S, Se, Te)² sowie mit weiteren Disulfiden^{19a} isolieren.² Die Umsetzung von PhEPh mit den analogen subvalenten Antimon- und Bismutverbindungen wurde von derselben Arbeitsgruppe veröffentlicht.^{19b-d} SCHULZ nutze auch PhEPh (E = Se, Te) zur oxidativen Spaltung der Metall-Metall-Bindung in (^{Mes}NacNac)₂Zn₂.^{19e}

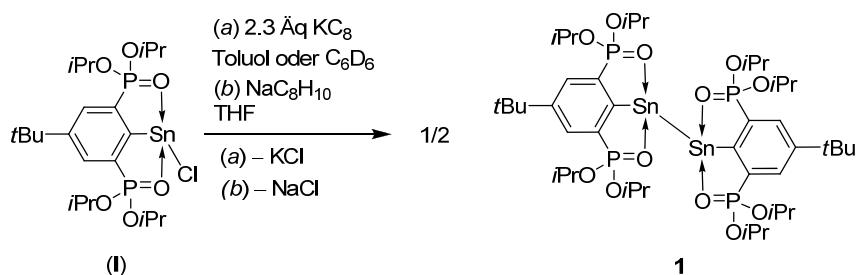


Schema 2: Kristallografisch charakterisierte Diorganostannylene mit intramolekularer Koordination.

Erste Versuche zur Darstellung eines P=O-stabilisierten Bisstanylens wurden von MEHRING²⁷ (Natriumnaphthalid) durchgeführt und von LÖW²⁸ und KRABBE²⁹ (Kalium-tri-*sec*-butylborhydrid) weitergeführt. Analysenreines Material wurde jedoch nicht isoliert.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Verbindung **1** gelingt (Schema 3) entweder mit einem Überschuss Kaliumgraphit innerhalb von 4 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur oder 90 Minuten im Ultraschallbad (a) oder sofort durch Zugabe von Natriumnaphthalid in THF bei -90°C (b). Reduktionsversuche mit Natriumbiphenyl oder Magnesiumanthracen schlugen fehl. Das von JONES herangezogenes Mg(I)-Reduktionsmittel $[\{(\text{Mes})\text{NacNac}\}\text{Mg}]_2$ ^{3g,30} verursacht zwar Rotfärbung unter Bildung von Verbindung **1**. Die Verbindung wird hierbei aber nicht isoliert. Die Bildung eines Kaliumstannylenidenids bei Reduktion mit Überschuss Kalium-Graphit wird im Gegensatz zu Arbeiten von So nicht beobachtet.^{3a}



Schema 3: Synthese des Zinn(II) Dimers 1.

Die Verbindung **1** ist gut löslich in THF und Toluol und bildet darin intensiv rot-violette Lösungen (λ_{max} (ϵ): $\lambda = 505$ (10660), 372 (9480)) ähnlich wie andere Bisstanylene. Die Verbindung ist in Lösung sehr stark und im Festkörper stark luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich. Lösungen von **1** entfärben sich bei Zugang von Luft sofort. Für Substanz, die Luftkontakt hatte, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich ein Signal für den protonierten Liganden RH (δ 16.9) sowie für RSnOH (δ 36.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 101/106$ Hz)). Die Konstitution von RSnOH wird durch ein Zinn-NMR-Spektrum ohne Protonenentkopplung bestätigt (δ -72 (dt, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 16$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz)). Dieses Signal wird auch in den NMR-Spektren von KRABBE beobachtet.²⁹ Eine ähnlich große $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 20.2 Hz wird von ZÖLLER für eine Zinn-Oxo-Platinverbindung gefunden.³¹

Kristalle von Verbindung **1** werden als zwei Pseudopolymorphe **1** und **1**· C_7H_8 erhalten. Aus Toluol/Hexan bei -20°C wird **1** (Raumgruppe $P\bar{1}$) und **1**· C_7H_8 bei -80°C (Raumgruppe $C2/c$, Methode (b) nach Entfernen des THFs im Vakuum und Extraktion mit Toluol) kristallisiert (Abbildung 1). Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

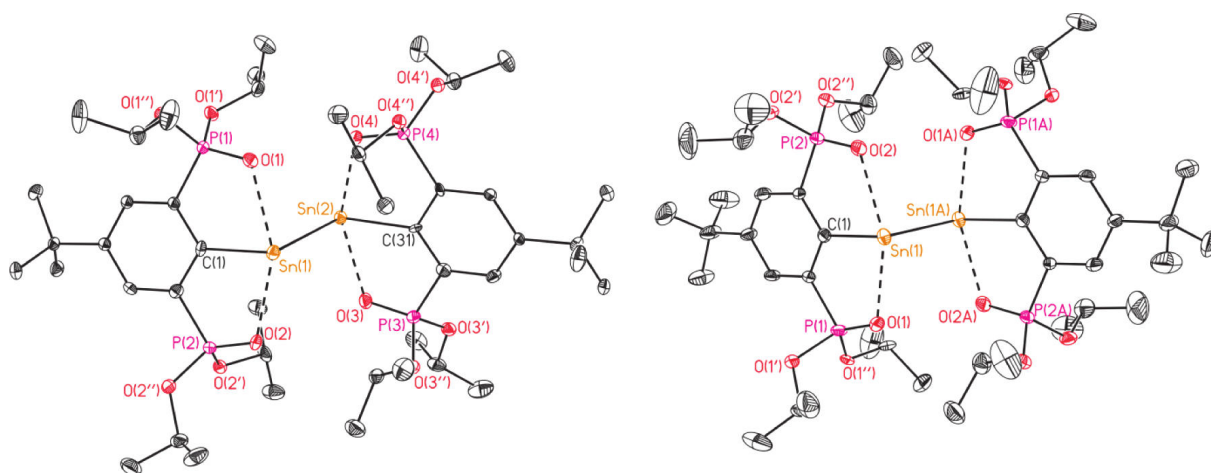


Abbildung 1: Molekülstruktur (SHELXTL) von Verbindung **1** (links) und **1**·C₇H₈ (rechts, das Solvat-Molekül wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sind nicht dargestellt. Übernommen aus ¹, © ACS 2012.

In Verbindung **1** sind beide Zinnatome vierfach koordiniert und weisen eine leicht unterschiedliche Umgebung auf. Die O(1)–Sn(1)–O(2)- und O(3)–Sn(2)–O(4)-Winkel betragen 151.27(14) und 150.01(14)°. Die C(1)–Sn(1)–Sn(2)- und C(31)–Sn(2)–Sn(1)-Winkel von 97.87(16) und 98.14(16)° sind typisch für Bisstannylene. Ähnliche Winkel wurden für Verbindung **F**^{3a} (Schema 1) gefunden (101.26(12)/101.99(11)°). Diese Winkel, ähnlich wie die Sn-Sn-Bindungslänge von 3.0486(6) Å, zeigen, dass die Sn-Sn-Bindung eine Einfachbindung ist. Diese Bindungslänge ist sehr ähnlich der in **C** (3.0685(9) Å)^{3h} aber länger als die in den anderen Zangenligand-substituierten Bisstannylene **B** (2.9712(12) Å)¹⁵ und **E** (2.8981(9) Å)^{10a} gefundenen. Die kürzeste Bindungslänge mit dem höchsten Mehrfachbindungsanteil wurde für ArSnSnAr (Ar = 4-*t*Bu-2,6-Dipp₂C₆H₃ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)) mit 2.6461(3) Å beobachtet.³ⁱ Die Sn-O-Abstände sind mit 2.459(4) [Sn(1)–O(1)] und 2.527(5) Å [Sn(1)–O(2)] länger als in RSnCl [2.430(2)/2.427(2) Å].³² Der C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(31)-Diederwinkel von 174.4(2)° entspricht den Winkeln für andere *trans*-abgewinkelte Strukturen wie z.B. ArSnSnAr (Ar = 4-*t*Bu-2,6-Dipp₂C₆H₃ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)) mit 180°.³ⁱ *Gauche*-abgewinkelte Strukturen werden für **B** (82.7(4)°),¹⁵ **D** (mittlerer Wert: 97.0°)^{3g} und **E** (83.36(7)°)^{10a} erhalten. Die beiden aromatischen Ebenen sind um 18° verdreht. Der Pseudopolymorph **1**·C₇H₈ hingegen zeigt eine kürzere Sn-Sn-Bindungslänge von 2.9588(5) Å, sowie aufgrund der Symmetrieerzeugung der 2. Molekülhälfte einen C(1)–Sn(1)–Sn(1A)–C(1A)-Diederwinkel von 180° und einen kleineren C(1)–Sn(1)–

Sn(1A)-Winkel von 94.0(1)°. Der Bereich der Sn-O-Bindungsabstände ist enger (2.470(3)-2.510(3) Å).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel für **1** und **1**·C₇H₈

	1 (X = 2, Y = 31)	1 ·C ₇ H ₈ (X, Y = 1A)
Sn(1)–Sn(X)	3.0486(6)	2.9588(5)
Sn(1)–C(1)	2.238(6)	2.232(4)
Sn(2)–C(31)	2.254(6)	-
Sn(1)–O(1)	2.459(4)	2.510(3)
Sn(1)–O(2)	2.527(5)	2.470(3)
Sn(2)–O(3)	2.510(4)	-
Sn(2)–O(4)	2.504(4)	-
C(1)–Sn(1)–O(1)	76.41(19)	75.57(11)
C(1)–Sn(1)–O(2)	74.87(19)	75.70(11)
O(2)–Sn(1)–O(1)	151.27(14)	151.24(9)
C(1)–Sn(1)–Sn(X)	97.87(16)	94.03(9)
O(1)–Sn(1)–Sn(X)	82.47(11)	89.89(6)
O(2)–Sn(1)–Sn(X)	100.93(11)	90.71(6)
C(31)–Sn(2)–O(4)	75.09(17)	-
C(31)–Sn(2)–O(3)	75.01(17)	-
O(4)–Sn(2)–O(3)	150.01(13)	-
C(31)–Sn(2)–Sn(1)	98.14(16)	-
O(3)–Sn(2)–Sn(1)	94.59(11)	-
O(4)–Sn(2)–Sn(1)	87.42(11)	-
P(1)–O(1)–Sn(1)	115.7(2)	114.48(14)
P(2)–O(2)–Sn(1)	115.1(2)	116.52(14)
P(3)–O(3)–Sn(2)	115.2(2)	113.7
P(4)–O(4)–Sn(2)	116.8(2)	115.5
C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(Y)	174.4(2)	180

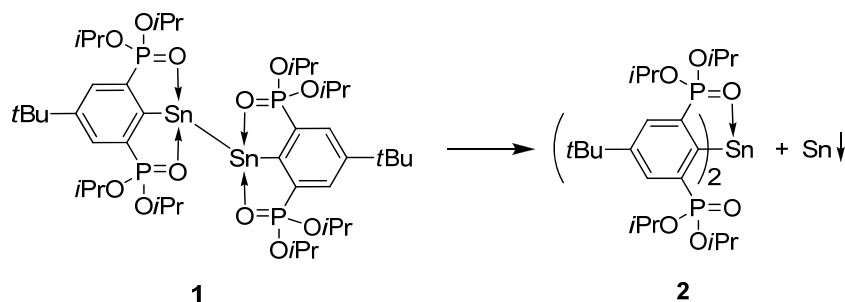
Verschiedene Solvate der Verbindung {Cr(CO₅)}RSn–SnR{Cr(CO)₅} zeigen unterschiedliche Sn-Sn-Abstände zwischen 2.8923(4) und 3.1443(3) Å.³³ Dies wird auch durch Mößbauerspektroskopie bestätigt und deutet auf Packungseffekte hin. Es wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-SVP) in der Gasphase durchgeführt. Die

optimierten Strukturen sind ähnlich denen aus den Kristallstrukturen. Der berechnete Sn-Sn-Abstand von 3.083 Å ist ähnlich zu dem, der für Verbindung **E** erhalten wurde (3.046 Å).^{10a} NBO-Berechnungen zeigen, dass die freien Elektronenpaare (NAO) 86% s-Charakter aufweisen. Die Sn-Sn- und Sn-C-Bindungen werden von Orbitalen gebildet, welche hauptsächlich p-Orbitalcharakter haben. Die beiden Strukturen, C_1 -symmetrisch und auf C_1 -Symmetrie beschränkt, zeigen nur einen sehr geringen Energieunterschied von 1 kJ/mol. Dies deutet auf den Einfluss von Packungseffekten bei der Isolierung der beiden Pseudopolymorphe hin. Um den Einfluss der P=O-Koordination zu beleuchten, wurde eine Struktur optimiert, bei der zuerst eine Rotation der P-C-Bindung um 180° durchgeführt wurde. Die Validität dieses Vorgehens wird durch die Molekülstruktur von RH bestätigt, bei der beide P=O-Gruppen von H-1 weggedreht sind. Die hypothetische Struktur mit einem dreifach und einem vierfach koordinierten Zinnatom zeigt eine um 45 kJ/mol höhere Energie als die optimierte Verbindung **1**. Das spricht für eine starke Sn-O-Interaktion, die Verbindung **1** stabilisiert.

Verbindung **1** liegt in Lösung ähnlich wie im Festkörper vor. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ 359 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 81$ Hz] mit einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 1455 Hz. Dies ist das erste Mal, dass solch eine Kopplung beobachtet wurde und belegt, dass die Sn-Sn-Bindung auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala kinetisch inert ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt ein Singulett bei δ 33.1 mit Zinn-Satelliten [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 82$ Hz]. Die Phosphoratome sind damit in Lösung äquivalent. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Resonanz für das C(1)-Atom bei δ 195. Die Verschiebung liegt bei höherer Frequenz als bei RSnCl (187 ppm).³²

2.2.1 Reaktivität von Verbindung **1**

Verbindung **1** ist bei Raumtemperatur nicht stabil und disproportioniert in C_6D_6 -Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen innerhalb einiger Wochen zu elementarem Zinn (Zinnspiegel) und dem Diorganostannylen SnR_2 , Verbindung **2** (Schema 4). Die Reaktion kann auch in THF bei 120°C innerhalb von einer Stunde unter Abscheidung von Zinnpulver durchgeführt werden. Verbindung **2** ist das erste Beispiel einer Metallverbindung mit zwei Organosubstituenten vom Typ R.



Schema 4: Disproportionierung von Verbindung **1**.

Alle bisherigen Versuche zwei R-Gruppen an einem Metallzentrum anzubringen, inklusive der Synthese von SnR_2 über LiR , schlugen fehl.

Die Reaktion lässt sich per ^{31}P -NMR-Spektroskopie an einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen verfolgen. Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion.

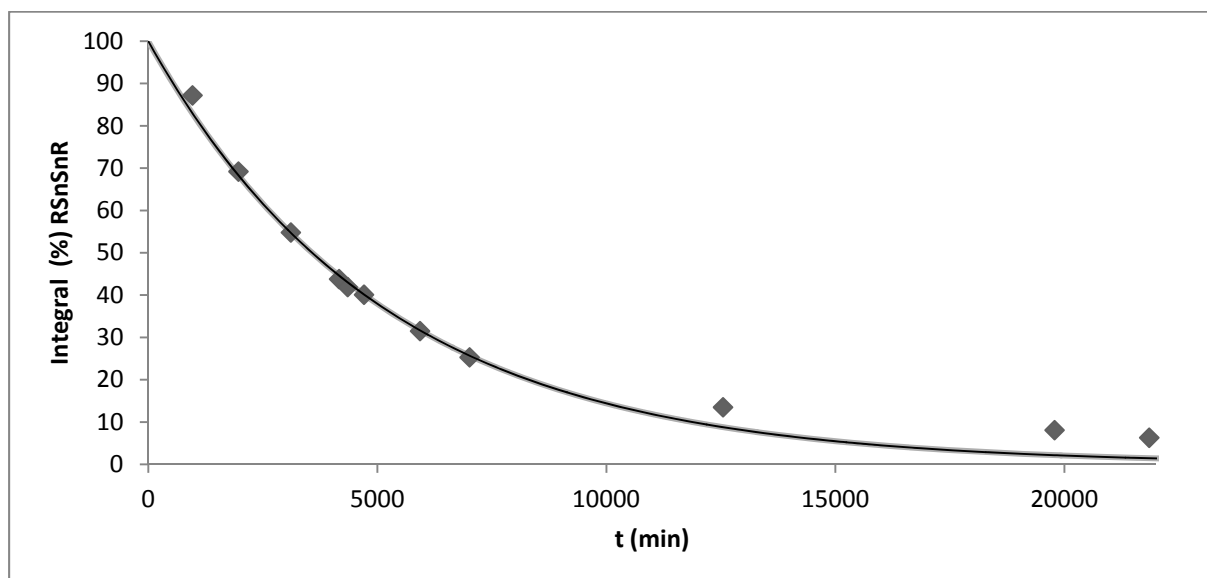


Abbildung 2: Auftragung der Integrationen von Verbindung **1** der ^{31}P -NMR-Spektren gegen die Zeit, die durchgezogene Linie ist eine exponentielle Anpassung 1. Ordnung durch 100/0 unter Vernachlässigung der letzten drei Datenpunkte.

Die Reaktion zeigt eine Kinetik 1. Ordnung mit Abweichungen für höhere Umsätze. Aus dieser Lösung wird Verbindung **2** als Toluol-Solvat $2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ als gelbes, einkristallines Material isoliert. Nach Entfernen des Solvats im Vakuum wird Verbindung **2** als farbloses Pulver erhalten, welches gut löslich in THF und Benzol ist. Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 3 gezeigt, die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Verbindung $2 \cdot C_7H_8$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit einem halbem Molekül pro asymmetrischer Einheit.

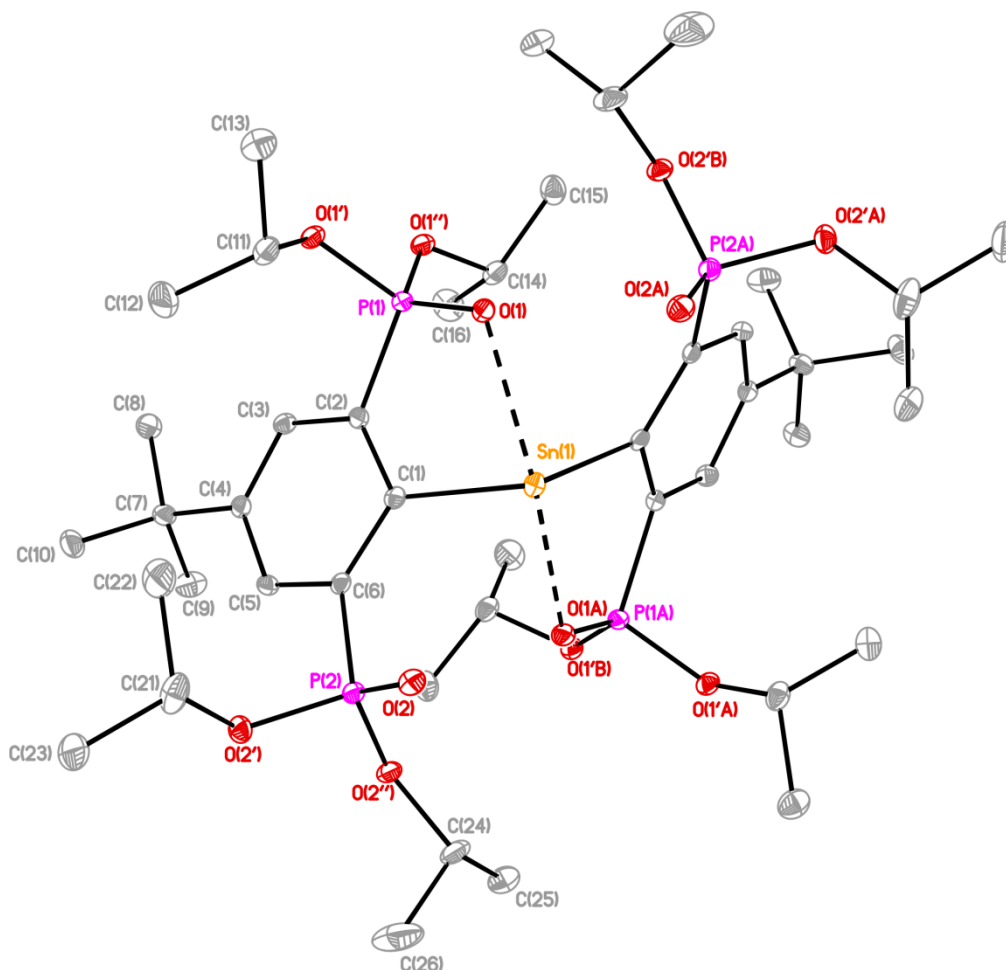


Abbildung 3: Molekülstruktur (SHELXTL) von $2 \cdot C_7H_8$, das Solvat-Molekül wurde mit PLATON/SQUEEZE entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$): Sn(1)–C(1) 2.295(2), Sn(1)–O(1) 2.4970(14), Sn(1)–O(2) 3.1302(14), P(1)–O(1) 1.476(2), P(2)–O(2) 1.462(2); C(1)–Sn(1)–C(1A) 99.10(10), C(1)–Sn(1)–O(1) 74.57(6), C(1)–Sn(1)–O(1A) 76.99(6), O(1)–Sn(1)–O(1A) 135.51(7), O(1)–Sn(1)–O(2) 133.11(4).

Das Zinnatom ist vierfach durch zwei Aryl-Substituenten sowie zwei Sauerstoffatome von unterschiedlichen Zangensubstituenten koordiniert. Die Winkelsumme um das Zinnatom von 249.1° zeigt die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares an. Der C(1)–Sn(1)–C(1A)-Winkel von $99.10(10)^\circ$ ist sehr ähnlich zum Wert in (*o*-Me₂NCH₂C₆H₄)₂Sn, **G**,²⁰ mit $100.5(1)^\circ$. Der O(1)–Sn(1)–O(1A)-Winkel von $133.11(4)^\circ$ ist allerdings deutlich unterschiedlich zum N(1)–Sn–N(2)-Winkel von $164.9(1)^\circ$ in **G**.²⁰

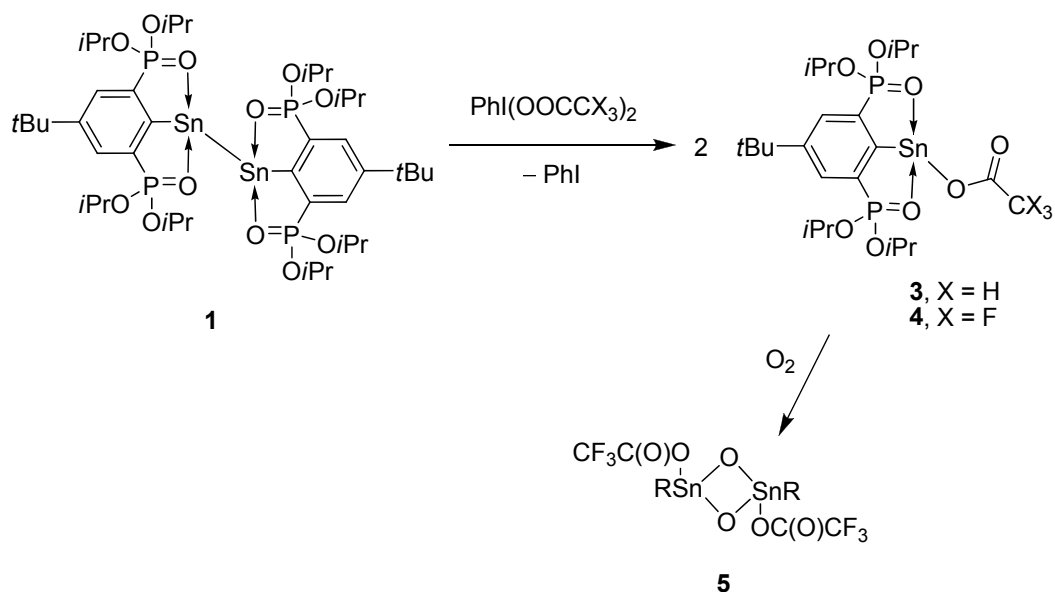
Die intramolekularen Sn-O-Abstände von 2.4970(14) Å sind ähnlich groß wie in Verbindung **1**. Der Sn(1)–O(2)-Abstand mit 3.1302(14) Å ist deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff und Zinn (3.69 Å). Die nicht-äquivalenten Phosphonylgruppen zeigen im IR-Spektrum zwei Banden bei 1176 (koordinierend) und 1254 cm⁻¹ (nicht koordinierend).

Das ist das erste Mal, dass die Zersetzungsprodukte eines Bisstannylens aufgeklärt wurden. Kürzlich beschrieb So eine ähnliche Disproportionierung.³⁴ Nicht identifizierte Produkte und elementares Zinn wurden von JONES beschrieben.^{3h,35} Eine ähnliche Disproportionierung wurde von SCHNEPF auch für SnBr beschrieben.³⁶

Die ¹¹⁹Sn- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von Verbindung **2** zeigen ein Quintett bei δ 3 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101 \text{ Hz}$] bzw. ein Singulett bei δ 28.3 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 100 \text{ Hz}$]. Dies zeigt, dass auf der NMR-Zeitskala die vier Phosphoratome äquivalent sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die C-H *iso*-Propyl- und zwei Signale für die CH₃ *iso*-Propyl-Protonen, was wiederum auf schnellen Austausch hinweist. NMR-Spektren bei tiefer Temperatur wurden nicht gemessen. Das ESI-MS (+) zeigt einen Massencluster bei *m/z* 1043.5, dem [M+H]⁺ zugeordnet wird. Dies ist das erste Mal, dass bei Zinn(II)-verbindungen des Zangenliganden R ohne Stabilisierung durch Übergangsmetalle das Molekülion [M+H]⁺ detektiert wird.

Im Gegensatz zu den Verbindungen mit Sn-Sn-Mehrfachbindungen von POWER¹¹ reagiert Verbindung **1** nicht mit ungesättigten Molekülen wie β-Pinen, AIBN, Benzophenon und 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien.

Die Oxidation der in situ erzeugten Verbindung **1** gelingt mit den Iod(III)-Reagenzien Phenyliodo-diacetat und Phenyliodo-bis(trifluoroacetat) zu den Sn(II)carboxylaten **3** und **4** unter sofortiger Entfärbung der Reaktionslösung. Verbindung **4** reagiert mit Luftsauerstoff weiter und wird als das entsprechende Organozinnoxid **5** isoliert (Schema 5).



Schema 5: Oxidation des Distannylens **1** mit Iod(III)-Reagenzien.

Die Verbindungen **3** und **5** werden als farblose, kristalline Substanzen isoliert, welche gut in THF oder aromatischen Lösungsmitteln löslich sind. Bei der Reaktion zu Verbindung **3** auf dem Weg (b) (Schema 3) wird auch die Bildung von RSnCl , (**I**), beobachtet, welches aus der nukleophilen Substitution von Verbindung **3** mit NaCl entsteht. Die Bildung von **3** aus dem Chlorostannylene RSnCl , (**I**), mit Thallium(I)acetat wird von HENN beschrieben.³³ Das gleiche Produkt wird auch bei der Reaktion von RSnCl mit Silberacetat beobachtet.

Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 4 dargestellt, ausgewählte Winkel und Bindungsabstände sind in der Bildunterschrift angegeben.

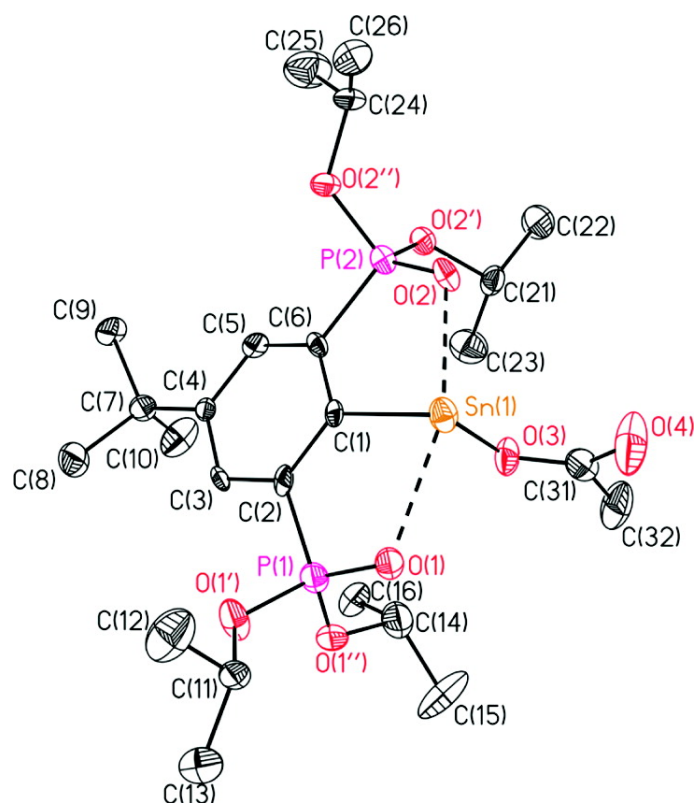


Abbildung 4: Molekülstruktur (SHELXTL) von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sowie Fehlordnungen in den *i*Pr/*t*Bu-Gruppen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.234(5), Sn(1)–O(1) 2.455(3), Sn(1)–O(2) 2.421(3), Sn(1)–O(3) 2.112(3), Sn(1)–O(4) 3.121(3), P(1)–O(1) 1.507(3), P(2)–O(2) 1.488(3), C(1)–Sn(1)–O(3) 84.02(15), C(1)–Sn(1)–O(1) 75.82(15), C(1)–Sn(1)–O(2) 76.83(15), O(1)–Sn(1)–O(2) 152.20(11). Übernommen aus ¹, © ACS 2012.

Ähnlich wie im Chlorostannylen RSnCl , (**I**),^{32,33} ist das Sn-Atom vierfach koordiniert und weist eine wippenförmige Geometrie auf. Der O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel beträgt 152.20(11)°. Der C(1)–Sn(1)–O(3)-Winkel von 84.02(15)° ist kleiner als 90° und der kleinste in der Serie RSnX (X= Cl, Br, I).³² Winkel kleiner als 90° wurden von POWER für M(EAr)_2 (M = Si, Ge, Sn, Pb; E = S, Se, Te, Ar = sterisch anspruchsvoller Arylsubstituent) beobachtet, was auf Dispersionseffekte zurückgeführt wird.³⁷ Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abstände sind ähnlich denen in Verbindung **1**. Der Sn(1)–O(3)-Abstand von 2.112(3) Å ist vergleichbar mit anderen kristallografisch charakterisierten Sn(II)-Acetaten, z.B. 2.079(3) Å ($\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{O}_2\text{CCH}_3)\text{Sn}\}[2\text{-(Me}_2\text{-NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{PdCl}\}$ ³⁸ und 2.188(4) Å ($\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Sn}(\text{OAc})_2\}^{2-}$).³⁹ Andere kristallografisch charakterisierte Sn(II)-Acetate sind $(\text{acac})\text{Sn}(\text{OAc})$,⁴⁰ $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OAc})_3]_2$,⁴¹ $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ ⁴² und $\text{Sn}(\text{OAc})_2 \cdot [\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]$.⁴³

Der Sn(1)···O(4)-Abstand beträgt 3.121(3) Å und ist damit kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sn und O (3.69 Å),⁴⁴ aber zu lang um eine Bindung darzustellen (monodentater Bindungsmodus). Der Sn(1)···O(4)-Abstand mag aber für den kleinen C(1)–Sn(1)–O(3)-Winkel verantwortlich sein. Im IR-Spektrum wird die $\tilde{\nu}_{\text{COOasym}}$ Bande bei 1641 cm⁻¹ beobachtet.

Die ¹¹⁹Sn{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen ein Triplett bei δ -229 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz] und ein Singulett bei δ 36.3 [$J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 100$ Hz]. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal für die C-H *iso*-Propyl- und zwei Signale für die CH₃ *iso*-Propyl-Protonen. Entsprechend zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal für die CH C-Atome und zwei Signale für die CH(CH₃)₂ C-Atome. Dies deutet auf Sn-O-Bindungsdissoziation hin. Tieftemperatur-NMR-Spektren wurden nicht gemessen. Das ESI-MS zeigt einen Massencuster bei m/z 1219.4, dem [RSnOAcSnR]⁺ zugeordnet wird.

Die Molekülstruktur von Verbindung **5** (Schema 5) ist in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

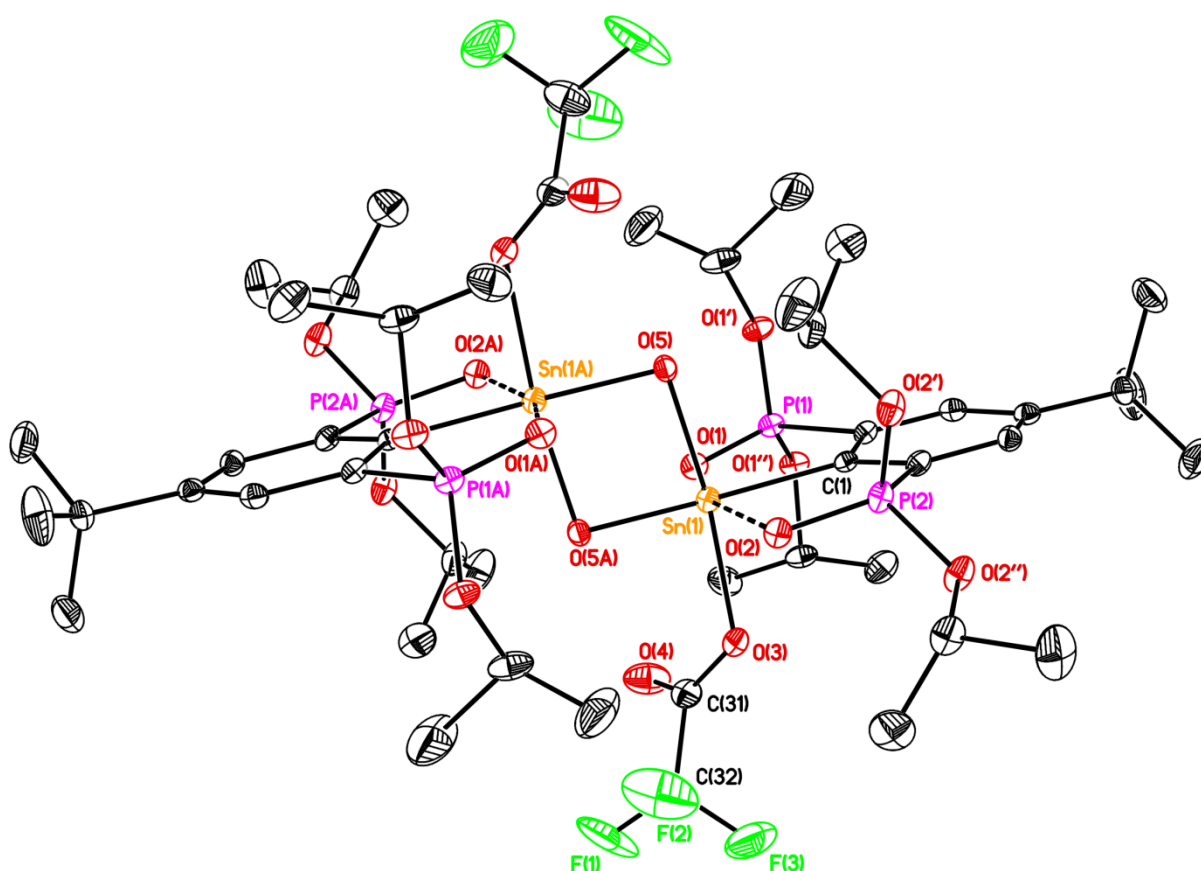


Abbildung 5: Molekülstruktur (SHELXTL) von **5**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome und Fehlordnung in

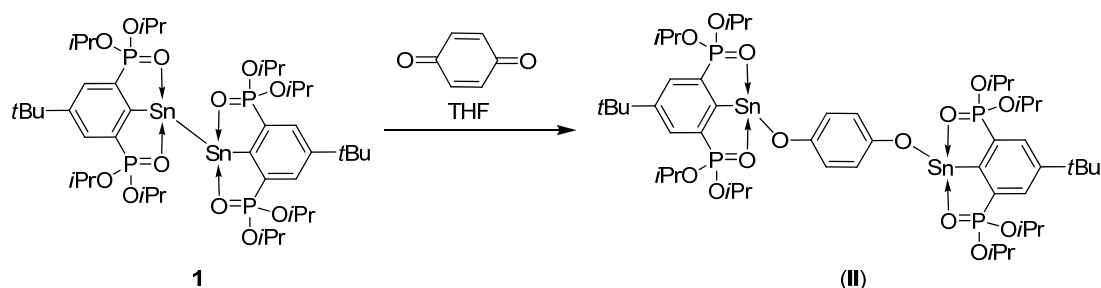
den CF₃-Gruppen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.115(3), Sn(1)–O(1) 2.241(2), Sn(1)–O(2) 2.231(2), Sn(1)–O(3) 2.133(3), Sn(1)–O(5) 2.044(2), Sn(1)–O(5A) 1.942(2); C(1)–Sn(1)–O(5A) 178.55(11), O(3)–Sn(1)–O(5) 171.07(10), O(1)–Sn(1)–O(2) 159.99(8), Sn(1)–O(5)–Sn(1A) 97.28(10).

Verbindung **5** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit gleichem Strukturmotiv wie andere Verbindungen des Typs [RSn(X)(E)]₂ [X = Halogen, DMAP; E = O, S, Se].⁴⁵ Die Sn-Atome sind oktaedrisch umgeben mit Sn-O-Abständen zwischen 1.942(2) und 2.231(2) Å, wobei die beiden endozyklischen Sauerstoffatome die kürzesten, aber unterschiedlich lange, Bindungen ausbilden. Das Carboxylat-Sauerstoffatom ist vom Zinnatom weggedreht. Die Sn(1)–O(3)-Bindungslänge ist vergleichbar mit denen in [{2-(Me₂-NCH₂)C₆H₄}₂Sn(OOCCF₃)₂], welche sich auf 2.108(3) und 2.114(3) Å belaufen.⁴⁶ Im IR-Spektrum werden neben zwei P=O-Schwingungen bei 1150 und 1178 cm⁻¹ auch die $\tilde{\nu}_{\text{COOasym}}$ sowie $\tilde{\nu}_{\text{COOsym}}$ Bande bei 1467 bzw. 1716 cm⁻¹ beobachtet.

Die ³¹P{¹H}- und ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren zeigen ein Singulett bei δ 23.8 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 182/189$ Hz] und ein Triplett bei δ -490 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 189$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 851$ Hz]. Das Auftreten der ^{119/117}Sn-Kopplung zeigt das Vorliegen eines Aggregats in Lösung an. Das Satellit : Signal : Satellit-Verhältnis von 4.3:90.7:4.9 zeigt, dass die Verbindung in Lösung dimer vorliegt. Einen ähnlichen Wert der $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante wird für [2-(Me₂-NCH₂)C₆H₄Sn(*t*Bu)₂(O)] mit 814 Hz ermittelt.⁴⁷ Hierbei beträgt in der Kristallstruktur der Sn-O-Sn-Winkel 180°. Ausgehend von der Lockhart-Gleichung für Hexaorganodistannoxane, welche einen Zusammenhang zwischen dem O-Sn-O-Bindungswinkel und der $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante herstellt,⁴⁸ ergibt sich für Verbindung **5** ein Winkel von 171°, welcher stark von dem Wert aus der Kristallstruktur (97.28(10)°) abweicht. Diese Lockhart-Gleichung gilt allerdings nicht für diese Verbindungsklasse, denn erst in einem Tetramer oder in einem Stannonsäureanhydrid können Sn-O-Sn-Winkel um 180° realisiert werden. In den ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren wird ein Signalsatz für die OOCCF₃-Gruppen beobachtet. Im ESI-Massenspektrum lassen sich dimere und trimere Hydrolyseprodukte (nach Handhabung in ungetrockneten Lösungsmitteln) den

Massenclustern bei m/z 1227.4 $[\text{RSn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)\text{Sn}(\text{OH})\text{R}]^+$ und 1821.8 $[(\text{RSn})_3\text{O}_4\text{OH}]^+$ zuweisen.

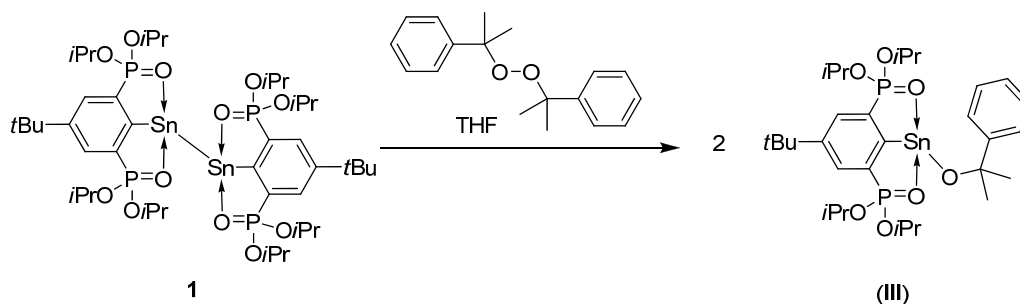
Die Zugabe von 1,4-Benzochinon zu einer in situ erzeugten Lösung von Verbindung **1** führt zur sofortigen Entfärbung (Schema 6).



Schema 6: Reaktion des Bisstannyllens **1** mit 1,4-Benzochinon.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen ein Singulett bei δ 36.8 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 104$ Hz] bzw. ein Triplett bei δ -153 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 107$ Hz]. Das Produkt der Reaktion, (II), wird nicht durch Kristallisation isoliert, was vermutlich auf die hohe Anzahl von Freiheitsgraden zurückzuführen ist. Hingegen führt die analoge Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Benzochinon zu keiner Produktbildung. RŮŽIČKA beschrieb die Oxidation eines Stannyllens mit 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-Benzochinon zu einer Sn(IV)-Verbindung.⁴⁹

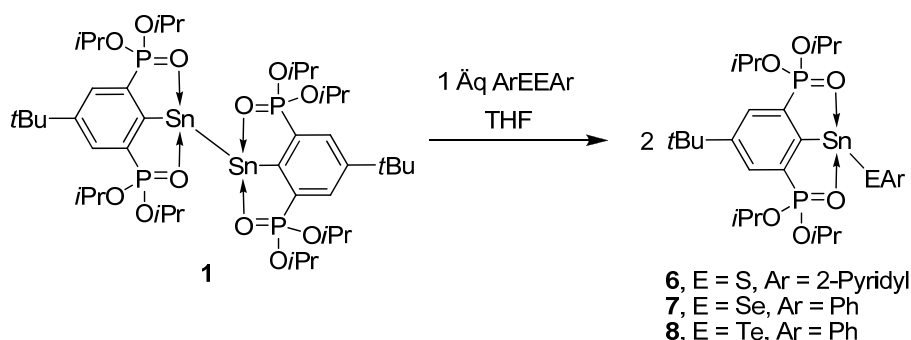
Die Zugabe von Dicumylperoxid zu einer in situ erzeugten Lösung von Verbindung **1** führt zur Entfärbung nach einigen Minuten (Schema 7).



Schema 7: Reaktion des Bisstannyllens **1** mit Dicumylperoxid.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben dem Signal für das Zinnhydroxid RSnOH (δ 36.01 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz]) ein Signal bei δ 36.08 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 110$ Hz] detektierbar, welches dem Zinnalkoxid $\text{RSnOC}\{(\text{CH}_3)_2\}\text{Ph}$, (III), zugeordnet wird. Das Produkt wird nicht isoliert.

Die Reaktion des in situ dargestellten Bisstannyllens **1** mit einem Äquivalent Diorganodichalkogenid ergibt die Organozinn(II)chalkogenarylate RSnEAr **6-8** als kristalline Feststoffe. Verbindung **6** ist farblos, während **7** und **8** gelb sind. Sie zeigen gute Löslichkeiten in Toluol oder THF. Die Verbindungen **6-8** sind hydrolyseempfindlich. Dies wird durch ESI-Massenspektren in ungetrockneten Lösungsmitteln, das Auftreten des Geruchs von Benzselenol bei Luftkontakt von Verbindung **7** sowie die Bildung von PhTeTePh (^{125}Te NMR) bei Luftkontakt von Verbindung **8** belegt.



Schema 8: Reaktion des Bisstannyllens **1** mit Diorganodichalkogeniden.

Die Molekülstrukturen von Verbindungen **6**, als das Toluol-Solvat $\text{6} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, **7** und **8** sind in Abbildungen 6-8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 2 aufgeführt.

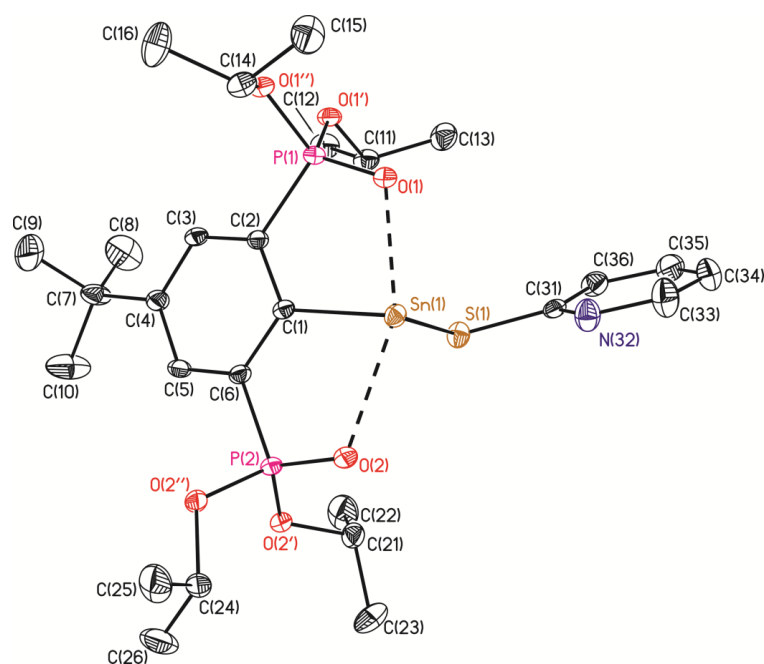


Abbildung 6: Molekülstruktur (SHELXTL) von $6 \cdot C_7H_8$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die H-Atome und das fehlgeordnete Solvatmolekül sind nicht dargestellt. Übernommen nach ², ©ACS 2013.

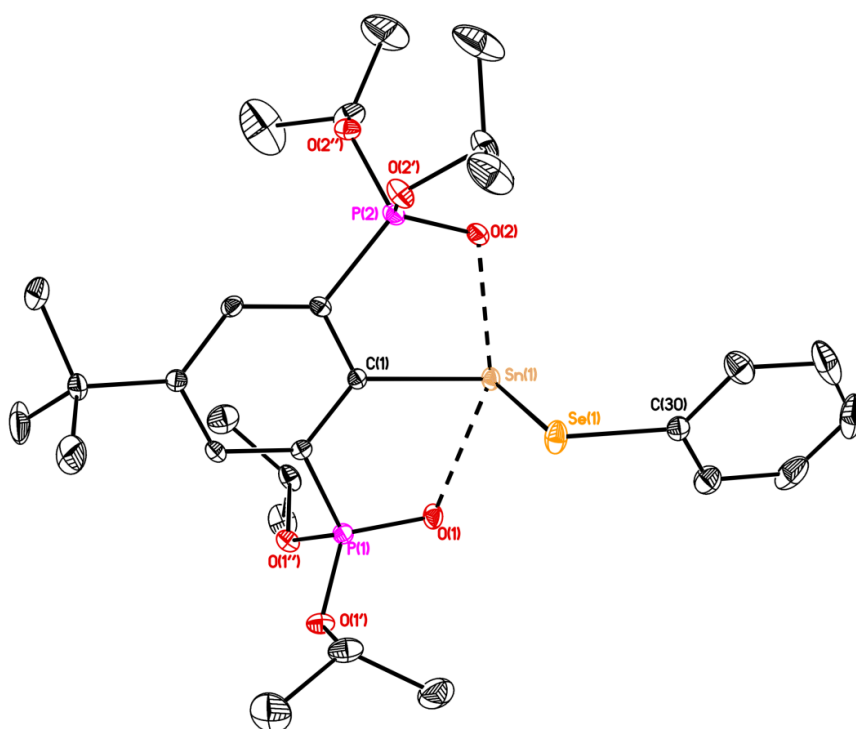


Abbildung 7: Molekülstruktur (SHELXTL) von **7**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die H-Atome sind nicht dargestellt.

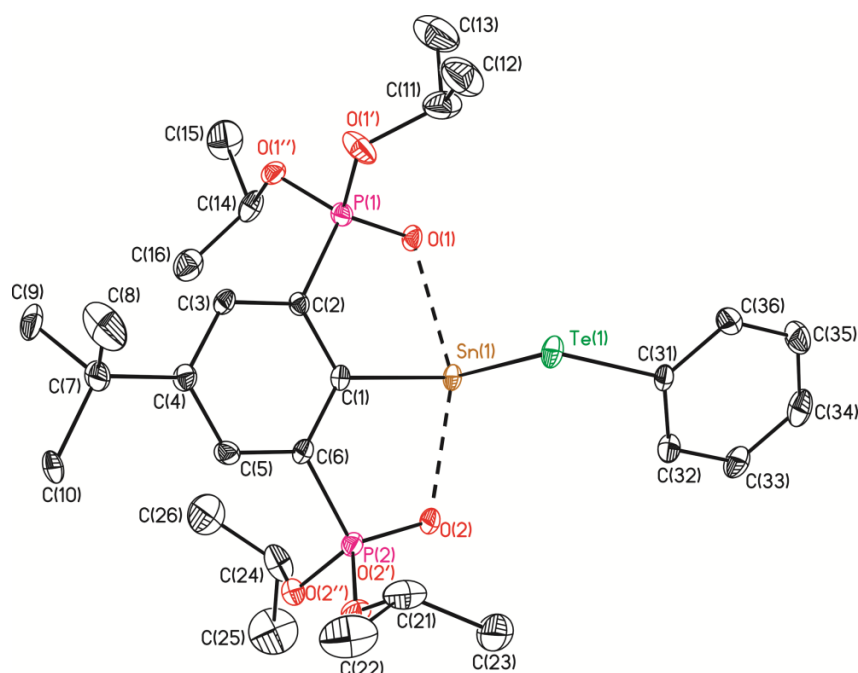


Abbildung 8: Molekülstruktur (SHELXTL) von **8**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die H-Atome und Fehlordnung in der *tert*-Butylgruppe sind nicht dargestellt. Übernommen nach ², ©ACS 2013.

Die Zinnatome in den Verbindungen **6**·C₇H₈, **7**–**8** sind vierfach koordiniert und weisen eine wippenförmige Geometrie auf. Die O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel liegen im schmalen Bereich zwischen 151.44(6) und 152.13(5)°. Die C(1)–Sn(1)–E(1)-Winkel betragen 85.45(6) (**6**·C₇H₈, E = S), 89.56(5) (**7**, E = Se) und 88.74(8)° (**8**, E = Te) und deuten auf hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares am Zinnatom. Ein noch kleinerer C(1)–Sn(1)–E(1)-Winkel wird für das Organozinn(II)acetat **3** gefunden. POWER berichtete von deutlich kleineren Winkel um das Zinnatom bei Sn(SeAr^{Pri4})₂ (Ar^{Pri4} = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂) von 78.60(3)°, was u. A. auf Dispersionswechselwirkungen der Liganden zurückgeführt wird.³⁷ Das Abweichen des C(1)–Sn(1)–E(1)-Winkels von **6**·C₇H₈ gegenüber dem Thiophenolat RSnSPh (89.38(5)°)³² kann möglicherweise auf eine schwache Sn⋯N-Interaktion mit einem N(32)–Sn(1)-Abstand von 3.3030(24) Å, welcher leicht gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Stickstoff (3.72 Å)⁴⁴ verkürzt ist, zurückgeführt werden. In LSnSPy (L = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃) wird der analoge N⋯Sn-Abstand mit 3.1286(12) Å als zu lang für eine Koordination beschrieben.^{19a}

Tabelle 2: Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) der Verbindungen **6**·C₇H₈, **7-8**.

	6 ·C ₇ H ₈ , E = S	7 , E = Se	8 , E = Te
Sn(1)–E(1)	2.5280(7)	2.6373(3)	2.8514(3)
Sn(1)–C(1)	2.240(3)	2.223(2)	2.221(3)
Sn(1)–O(1)	2.4069(17)	2.4612(14)	2.437(2)
Sn(1)–O(2)	2.4971(17)	2.4406(14)	2.456(2)
Sn(1)–N(32)	3.303(2)		
C(31)–S(1)	1.764(3)		
Sn(1)–Sn(1#)		3.8876(3)	3.8379(5)
C(1)–Sn(1)–O(1)	76.29(8)	76.07(6)	76.09(10)
C(1)–Sn(1)–O(2)	75.21(7)	76.14(6)	76.07(10)
O(1)–Sn(1)–O(2)	151.44(6)	152.13(5)	151.92(7)
C(1)–Sn(1)–E(1)	85.45(6)	89.56(5)	88.74(8)
O(1)–Sn(1)–E(1)	86.52(4)	94.31(4)	89.77(5)
O(2)–Sn(1)–E(1)	89.39(4)	87.56(4)	93.21(5)
C(30)–Se(1)–Sn(1)		95.35(6)	
C(31)–S(1)–Sn(1)	102.20(9)		
C(31)–Te(1)–Sn(1)			94.33(6)

Kürzere Thiopyridin-N-Zinn-Abstände von 3.118(11) Å werden in der Sn(IV)-Verbindung 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃SnMe₂(SC₄H₃N-2) realisiert.⁵⁰ Die intramolekularen Sn-O-Abstände liegen zwischen 2.4069(17) und 2.4971(17) Å (**6**·C₇H₈) im gleichen Bereich wie bei RSnX (X = Cl, Br, I) mit 2.408(2)–2.473(2) Å.³² Die Sn(1)–Se(1)-Bindungslänge von 2.6373(3) Å ist leicht verkürzt gegenüber denen im polymeren Sn(SePh)₂ mit 2.6687(8) bis 2.6832(7) Å.⁵¹ In Verbindung **8** ist der Sn(1)–Te(1)-Abstand von 2.8514(3) Å ebenfalls kürzer als im polymeren Sn(TePh)₂ (2.872(1)–2.895(1) Å),⁵¹ aber länger als in (Me₃P)Sn{TeSi(SiMe₃)₃}₂ (2.834(1)/2.843(1) Å).⁵²

Die Seleno- bzw. Tellurophenoxy-substituierten Verbindungen **7** und **8** zeigen sekundäre Sn···Sn-Wechselwirkungen von 3.8876(3) Å (**7**) bzw. 3.8379(5) Å (**8**) (siehe Abbildung 9).

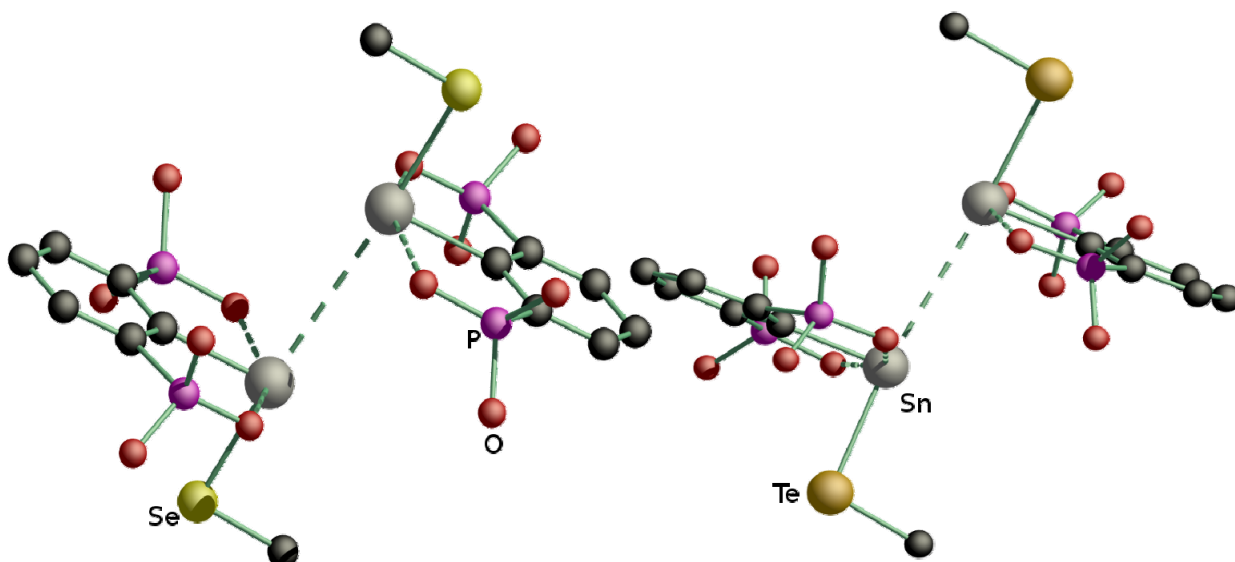


Abbildung 9: Vereinfachte Diamond-Abbildungen⁵³ von Verbindung **7** (links) und **8** (rechts) zur Veranschaulichung der Sn...Sn-Wechselwirkung. Die Ph-, *i*Pr- und *t*Bu-Gruppen sind nicht abgebildet.

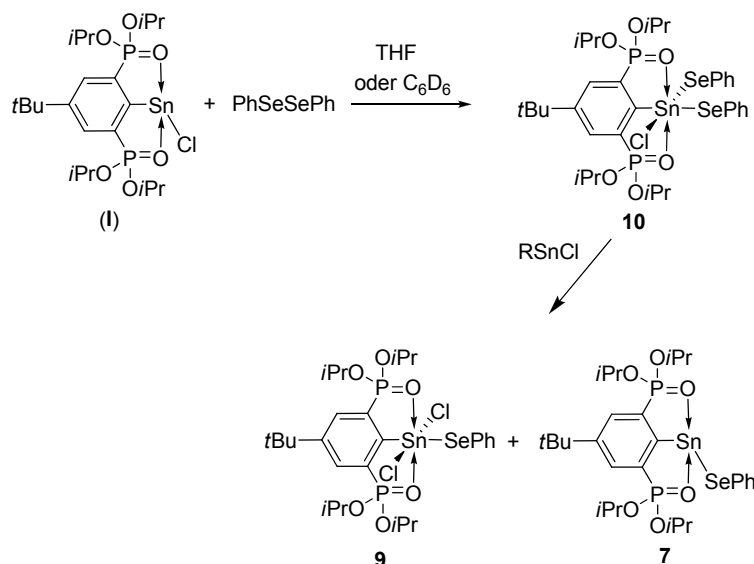
Ähnliche Packungen im Festkörper werden für RSnBr (Sn...Sn 3.681(1) Å),³² RSnI (Sn...Sn 3.595(1) Å)³² sowie RSnN{C(O)CH₃}{2-Br-4-*t*Bu-C₆H₃} (Sn...Sn 3.8200(3) Å)²⁹ beobachtet. DFT-Rechnungen für RSnBr und RSnI zeigten, dass der Sn...Sn-Abstand, welcher kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn (4.4 Å) ist, durch die Interaktion des freien Elektronenpaares am Zinn mit dem σ^* -Orbital der Sn-X-Bindung zustande kommt. Der Effekt tritt nicht bei hypothetischen Strukturen ohne P=O-Donoren auf.³² Ebenso wenig wird eine Sn...Sn-Wechselwirkung in LSnSePh (L: 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃) beobachtet.² Ähnlich kurze Element...Element-Abstände werden auch für {2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂}₂Sn,⁵⁴ 1-CITe-8-Me₂NC₁₀H₆,^{55a} andere Tellurverbindungen^{55b-c} sowie Trimethylbismuthan^{55d} erhalten.

Die ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren von **6-8** zeigen Triplets bei δ -88.5 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 94$ Hz] bzw. 45 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 98$ Hz] bzw. 97 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz]. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen Singulets bei δ 35.4 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 89/94$ Hz] bzw. 35.2 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 95/99$ Hz] bzw. 34.3 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100$ Hz]. Die ¹H-NMR-Spektren von Verbindungen **6-8** zeigen zwei Signale für die C-*H* *iso*-Propyl- und vier Signale für die CH₃ *iso*-Propyl-Protonen, was die kinetische Inertheit der Sn-E-Bindung zeigt, unterstützt durch das Auftreten von ⁷⁷Se- (985 Hz)- bzw. ¹²⁵Te-Satelliten (2117 Hz) in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren. Ähnliche Sn-Se/-Te-Kopplungskonstanten werden für LSnSePh (1000 Hz, L = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃),²

$\text{Sn}(\text{SePh})_3^-$ (710 Hz)⁵⁶ und LSnTePh (2102 Hz) ($\text{L} = 2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$)² beobachtet. Die Verschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals von **6** gegenüber RSnSPh ($\delta(^{119}\text{Sn}) -2$, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 98 \text{ Hz}$)³² ist auf den Einfluss des Stickstoffatoms zurückzuführen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **6** zeigt das quartäre C-2-Kohlenstoffatom des Heteroaromaten bei δ 167.6, was typisch für Thiolat-gebundene Isomere ist.⁵⁰ Die ^{13}C -NMR-Signale des Heteroaromaten sind leicht verbreitert. Im IR-Spektrum (KBr) von Verbindung **6** wird keine Thion-Bande nachgewiesen, was im Einklang mit der Struktur im Einkristall ist.

Die Verbindungen **6-8** sind seltene Vertreter von Organozinn(II)chalkogenarylaten. Vergleichbare N,N-chelatisierte-Germanium(II/IV)verbindungen sind allerdings bekannt.⁵⁷ Die Verbindung LSnSePh ($\text{L} = 2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) kann ein weiteres Äquivalent Diphenyldiselenid addieren, um die Verbindung $\text{LSn}(\text{SePh})_3$ zu bilden.² Wird die Oxidation von Verbindung **1** mit zwei Äquivalenten PhSeSePh durchgeführt, so wird hingegen ausschließlich Verbindung **7** isoliert. Die Umsetzung von Verbindung **7** mit PhSeSePh unter drastischen Bedingungen (THF, 2 h, 120°C) führt ebenfalls nicht zu Bildung der Sn(IV)-Verbindung $\text{RSn}(\text{SePh})_3$. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von Verbindung **7** und PhSeSePh in THF zeigt nach Erhitzen über Nacht und Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß bei 120°C für 2 Stunden eine Hauptresonanz bei δ 34.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100 \text{ Hz}$, **7**).

Im Gegensatz dazu reagiert das Chlorostannylen RSnCl , (**I**), mit einem Äquivalent PhSeSePh und ergibt neben Verbindung **7** das Oxidationsprodukt 4-*t*-Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}_2(\text{SePh})$ (**9**) (Schema 9) als gelben, kristallinen Feststoff, der gut löslich in THF und Benzol ist.



Schema 9: Oxidation von RSnCl mit PhSeSePh.

Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **9** zeigt ein Singulett bei δ 24.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 79/82$ Hz). Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ -588 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 83$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 2122$ Hz). Die Integration ergibt ein Satellit-Signal-zu-Satellit-Verhältnis von 3.2:93:3.8, was einem Sn:Se-Verhältnis von 1:1 in Verbindung **9** entspricht. Die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante ist eine der größten, die jemals beobachtet wurden.⁵⁸ Sie wird nur von $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ mit einem Wert von 2274 Hz übertroffen.⁵⁹ Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die C-H *iso*-Propyl-Protonen, ähnlich wie RSnCl_3 .³³

Der Mechanismus der Bildung der Dichlorozinnverbindung **9** ist möglicherweise komplexer als der Mechanismuvorschlag in Schema 9, wonach das Chlorostannylen RSnCl , (**I**), PhSeSePh oxidativ addiert um 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl(SePh)₂ (**10**) zu bilden. Die Monochlorverbindung **10** wurde in der Reaktionsmischung eindeutig mit ^{31}P - [δ 24.44, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 43/45$ Hz] und ^{119}Sn - [δ -567, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 1714$ Hz] NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Das Satellit-zu-Signal-zu-Satellit-Verhältnis im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurde zu 7.1:85:6.5 bestimmt, was dem theoretischen Verhältnis von 1:2 (Sn:Se) mit 7.6:84.8:7.6 im Rahmen der Genauigkeit sehr nahe kommt. Nach Schema 9 reagiert nun Verbindung **10** mit (**I**) unter Bildung von Verbindung **7** und **9** zu bilden. Sowohl RSnCl , (**I**), und RSnSePh , (**7**), wurden per ^{31}P -/ ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie in der Reaktionsmischung nachgewiesen. Ausschlagend für diesen Reaktionsverlauf wird die Reaktionsträgheit des Zinn(II)selenophenolats **7** gegenüber

dem verbleibenden Diphenyldiselenid sein. Ein Vorschlag eines Gutachters sah die reduktive Eliminierung von Phenylselenenylchlorid, PhSeCl, aus Verbindung **10** vor, was zu Bildung von Verbindung **7** führen würde. Das Phenylselenenylchlorid würde daraufhin an RSnCl oxidativ addieren, um Verbindung **9** zu bilden. Gegen diesen Vorschlag spricht, dass die Zugabe von einem Äquivalent PhSeCl zu einer Lösung von RSnCl neben der Bildung von Verbindung **9** auch zur Bildung von RSnCl₃ führt. RSnCl₃ konnte im Reaktionsgemisch (Schema 9) nicht nachgewiesen werden. Die Zugabe von Überschuss PhSeCl zur Reaktionsmischung nach Schema 9 führt zur ausschließlichen Bildung von RSnCl₃ [$\delta(^{31}\text{P})$ 22.7, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 268/280$ Hz)]. Das zeigt, dass Verbindung **6** unter diesen Reaktionsbedingungen oxidiert wird, was bei Reaktion mit PhSeSePh nicht geschieht und macht damit den Mechanismusvorschlag des Gutachters unwahrscheinlich.

Die Molekülstruktur von Verbindung **9** ist in Abbildung 10 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

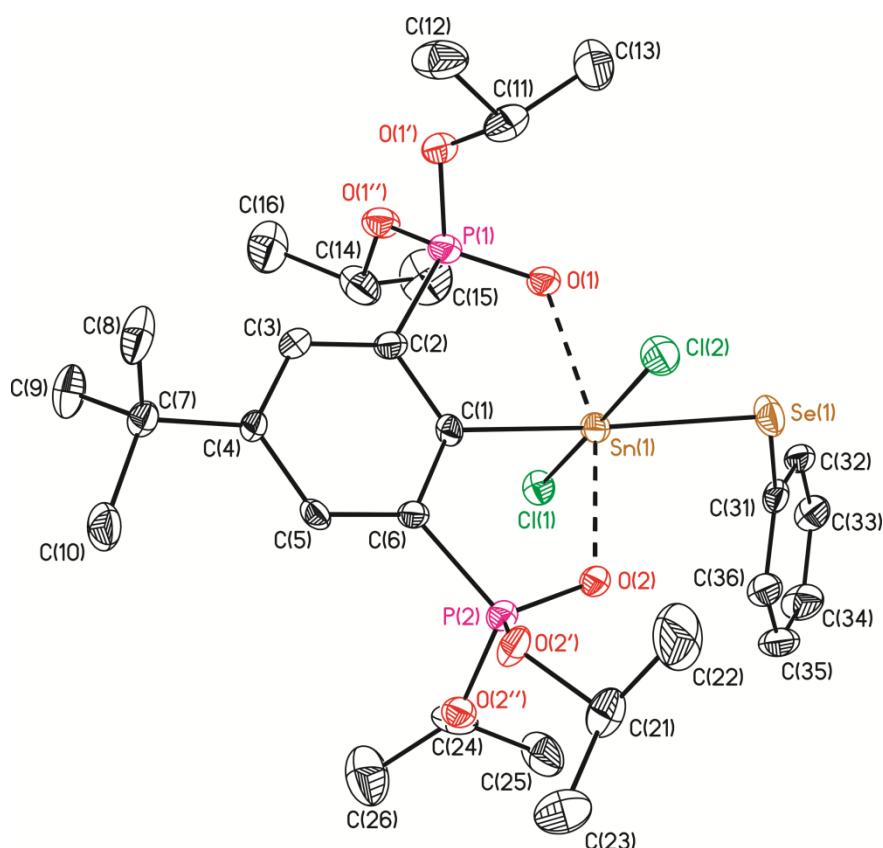
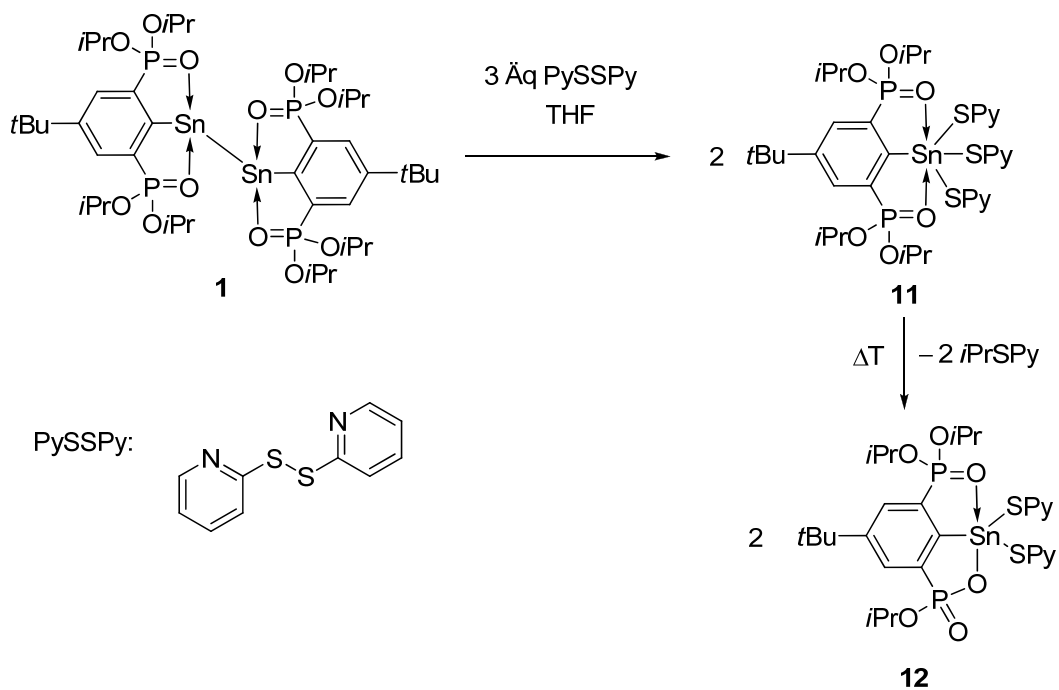


Abbildung 10: Molekülstruktur (SHELXTL) von **9**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die H-Atome und Fehlordnung in den *i*Pr-Gruppen sind nicht dargestellt. Übernommen nach ², ©ACS 2013. Ausgewählte

Bindungsabstände (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.141(4); Sn(1)–O(1) 2.241(3); Sn(1)–O(2) 2.235(3); Sn(1)–Se(1) 2.5056(5); Sn(1)–Cl(1) 2.4544(10); Sn(1)–Cl(2) 2.5108(11); C(1)–Sn(1)–O(1) 79.86(13); C(1)–Sn(1)–O(2) 79.99(13); O(1)–Sn(1)–O(2) 159.84(9); C(1)–Sn(1)–Se(1) 170.42(11); Cl(1)–Sn(1)–Cl(2) 179.20(5).

Das Zinnatom in Verbindung **9** ist sechsfach koordiniert und zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit den Chlor- und Sauerstoffatomen in *trans*-Position. Die C(1)–Sn(1)–Se(1)-, Cl(1)–Sn(1)–Cl(2)- und O(1)–Sn(1)–O(2)-Winkel betragen 170.42(11), 179.20(5) bzw. 159.84(9)° und weichen damit von 180° ab. Der Sn(1)–Se(1)-Abstand beträgt 2.5056(5) Å und ist damit kürzer als in Verbindung **7** sowie in Sn(IV)-Selenosemicarbazon-Komplexen (2.5376(3)-2.5669(4) Å).⁶⁰ Die intramolekularen Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abstände von 2.241(3) bzw. 2.235(3) Å sind recht kurz und vergleichbar mit denen in RSnCl₃ (2.218(1), 2.221(1) Å)³³ und 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂SnCl₃ (2.225(3), 2.221(3) Å).⁶¹ Auch sind die Sn(1)–Cl(1)/Cl(2)-Abstände von 2.4544(10)/2.5108(11) Å sehr ähnlich zu denen, welche in den Organozintrichloriden beobachtet wurden (2.332(1)-2.4410(8) Å).^{33,61}

Die Reaktion des Bisstannylens **1** mit drei Äquivalenten Bis-2-pyridyl-disulfid, (C₅H₄NS-2)₂, führt zur Bildung der Zinn(IV)-Verbindung RSn(SPy)₃ (**11**, siehe Schema 10). Die Verbindung **11** wurde nicht isoliert, aber in der Reaktionsmischung durch ³¹P- [δ 23.1 (s, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 37 Hz)] und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie [δ –560 (t, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 38 Hz)] nachgewiesen. Kurzes Erhitzen einer THF-Lösung von Verbindung **11** ergibt das Benzoxaphosphastannol {1(P),3(Sn)-Sn(SPy)₂-OP(O)(O*i*Pr)-6-*t*Bu-4-P(O)(O*i*Pr)₂}C₆H₂ (**12**) als leicht gelblichen Feststoff, der gut löslich in Benzol und THF ist. Solche Zyklisierungen für diesen Ligandentyp, inklusive mechanistischer Studien mittels ¹⁸O-Markierung, sind für Verbindungen des Siliciums,⁶² Germaniums,⁶³ Zinns,^{33,62b,64} Bleis,⁶⁵ Bismuts,⁶⁶ Antimons³³ und Phosphors⁶⁷ bekannt.



Schema 10: Oxidation des Bistannylens **1** mit einem Disulfid zu einer Sn(IV)-Verbindung und anschließender Zyklisierung.

Die molekulare Struktur von Verbindung **12**, als das Cyclohexan-Solvat $\mathbf{12} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{12}$, ist in Abbildung 11 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände sind in der Bildunterschrift angegeben.

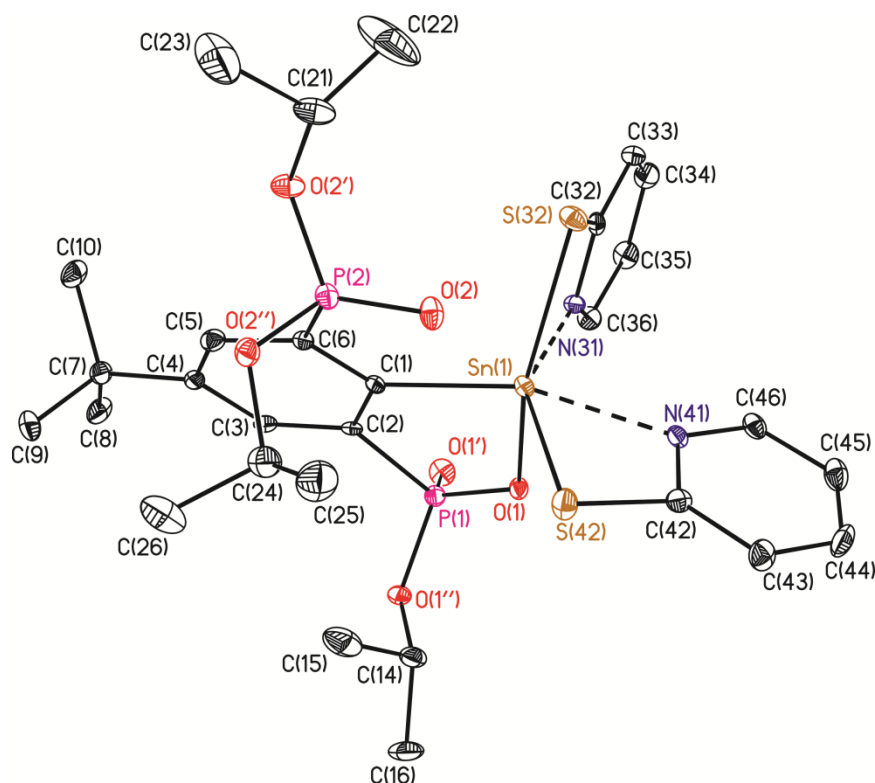
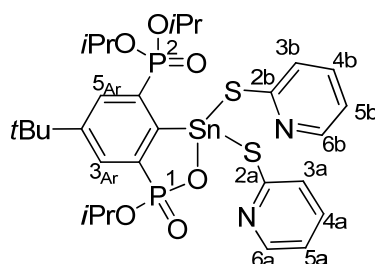


Abbildung 11: Molekülstruktur (SHELXTL) von **12**·0.5C₆H₁₂. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Die H-Atome und sowie das Solvatmolekül sind nicht dargestellt. Übernommen nach ², ©ACS 2013. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°): Sn(1)–O(1) 2.1335(19); Sn(1)–C(1) 2.155(3); Sn(1)–N(31) 2.267(2); Sn(1)–N(41) 2.281(3); Sn(1)–S(42) 2.4907(9); Sn(1)–S(32) 2.5016(9); Sn(1)–O(2) 2.8425(19); C(1)–Sn(1)–O(1) 82.39(10); O(1)–Sn(1)–S(42) 94.83(6); O(1)–Sn(1)–S(32) 145.63(6); O(1)–Sn(1)–N(31) 81.02(8); O(1)–Sn(1)–N(41) 80.29(8).

Das Zinnatom in Verbindung **12** ist [6+1]-koordiniert. Die C(1)-, O(1)-, N(31)-, N(41)-, S(32)- und S(42)-Atome bilden ein verzerrtes Oktaeder mit C(1)–Sn(1)–N(41)-, N(31)–Sn(1)–S(42)- und O(1)–Sn(1)–S(32)-Winkeln von 161.30(10), 147.55(7) bzw. 145.63(6)°. Die Verzerrung der Oktaedergeometrie wird durch (i) den Zangenliganden und (ii) die zwei viergliedrigen SnSCN-Ringe verursacht. Das O(2)-Atom nähert sich auf 2.8425(19) Å dem Zinnatom über die durch C(1), S(32) und S(42) gebildete Oktaederfläche. Im Gegensatz zu Verbindung **6** koordinieren die Pyridin-Stickstoffatome das Zinnatom mit Abständen von 2.267(2) [Sn(1)–N(31)] und 2.281(3) Å [Sn(1)–N(41)]. Diese Abstände sind vergleichbar mit denen, welche in SnCl₂(C₅H₄NS)₂ (2.259(2)/2.257(1)/2.270(1) Å)^{68a-b} beobachtet wurden.⁶⁸

Ein ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **12** zeigt zwei Dubletts bei δ 20.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 49$ Hz; *P2*) und 12.0 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 127/131$ Hz; *P1*) (siehe Schema 11).



Schema 11: Nummerierungsschema für die NMR-Daten bei Verbindung **12**.

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Dublett bei δ -503 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 51$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 130$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die *C-H iso*-Propyl-Protonen und 6 Dubletts für die CH_3 *iso*-Propyl-Protonen. Für den heteroaromatischen Teil sind zwei Signalsätze, welche etwas weniger aufgelöst als in Verbindung **7** sind, sichtbar. Diese Fakten legen eine ähnliche Struktur in Lösung wie im Festkörper nahe. Die *H-6*-Protonen nahe den Stickstoffatomen zeigen zwei unterschiedliche, aber nicht aufgelöste, $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 27 bzw. 33 Hz. Dies wird nicht für die Zinn(II)-Verbindung **6** beobachtet. Für die nicht äquivalenten $\text{H}_{3\text{Ar}}$ - und $\text{H}_{5\text{Ar}}$ -Protonen werden nicht aufgelöste $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen von 33 bzw. 50 Hz verzeichnet. Ein 2D-NOESY-Spektrum zeigt Kreuzsignale zwischen den 3a/3b, 5a/5b und 6a/6b sowie zwischen den zu *P-2* gehörenden *C-H iso*-Propyl-Protonen. Dies wird auf chemischen Austausch zurückgeführt, der allerdings langsam auf der ^1H -NMR-Skala ist. Bei einer Temperatur von 80.5°C zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein breites, nicht aufgelöstes Signal für die CH-CH_3 -Protonen. Die Signale der Me_2CH -Gruppen der Phosphonyl-Gruppe (*P2*) sind ebenfalls verbreitert, wohingegen das Signal der Me_2CH -Gruppe (*P1*) scharf bleibt. Dies wird zurückgeführt auf eine Rotation um die *P2-C*-Bindung. Ein weiteres Charakteristikum des Hochtemperatur-NMR-Spektrums ist die beginnende Koaleszenz der Signale der heteroaromatischen Substituenten, was durch Verbreiterung der Signale und eine Abnahme der Differenz der chemischen Verschiebungen gezeigt wird. Ein möglicher Mechanismus der Austausch der beiden Thiopyridyl-Substituenten am Zinnatom stellt ein „Flip-Flop“-Mechanismus dar, bei dem Sn-N - und Sn-S -Bindungsdissoziation stattfinden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Verbindungen $\text{Si}(\text{S-Py})_2\text{R}^1\text{R}^2$,⁶⁹ bei der es zur Umwandlung der möglichen

Diastereomere in Lösung kommt. Die Zugabe von 2-Mercaptopyridin zur einer Lösung von Verbindung **12** führt zur Koaleszenz der CH(CH₃)-Resonanzen und Verbreiterung aller anderen Signale außer der für die *tert*-Butylgruppe und H_{3Ar} sowie H_{5Ar}.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die quartären C-2-Kohlenstoffatome des Thiopyridyl-Substituenten bei δ 166.1 und 167.5, was typisch für einen hohen Thiolatcharakter ist.⁵⁰ Die C-3-Kohlenstoffatome zeigen nicht aufgelöste ^{117/119}Sn-Kopplungen von 56 bzw. 59 Hz.

Im Vergleich zu den Verbindungen **6-8** zeigt sich für Verbindung **12** eine höhere Hydrolysestabilität. Im ESI-Massenspektrum wird der [M+H]⁺-Massencluster bei *m/z* 759.2 sowie Dimere bei *m/z* 1403.5 und 1537.6 beobachtet.

2.3 Experimentelles

2.3.1 Allgemeines

Naphthalin, Dicumylperoxid, Diphenyldiselenid und Diphenylditellurid wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **12** wurden mit abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhalten. Die Zuordnung der NMR-Signale wurde durch ^1H - ^1H -gCOSY (**1**, **2**, **6**, **12**), ^1H - ^{13}C -gHSQC (**1**, **2**, **6**, **8**, **9**, **12**), ^1H - ^{13}C -gHMBC (**1**, **2**, **9**, **12**), DEPT-135 (**9**, **12**) sowie im Falle von Verbindung **12** auch mit ^1H - ^{31}P -gHMBC und ^1H - ^{119}Sn -gHMBC unterstützt. Das 2D-NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung **12** wurde an einem Varian Inova 600 mit einer Mischzeit von 200 ms gemessen. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum wurde mit Hilfe von PhTeTePh (δ 420 ppm) kalibriert. Das UV/Vis-Spektrum von **1** wurde an einem Agilent Cary 60 UV/Vis-Gerät unter Argon gemessen. Die IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 (**2**, **3**, **5**, **7**) sowie Nicolet 5PC (**6**) als KBr-Presslinge sowie Perkin-Elmer Spectrum Two (ATR) (**8**, **9**, **12**) als Feststoffe gemessen.

2.3.2 Details zu den Berechnungen

DFT-Berechnungen der Verbindung **1** wurden mit dem Programm Gaussian03 E.01⁷⁰ mit dem B3LYP-Funktional und def2-SVP-Basissatz durchgeführt.^{71a,b} Für Zinn wurde ein Stuttgart-Köln-Pseudopotential herangezogen.^{71c} Energieminima wurden durch Frequenzrechnungen, welche keine negativen Schwingungen aufwiesen, bestätigt. Für die Bestimmung der NBO wurde das NBO-Programm 3.1 in Gaussian09 benutzt. Die Geometrien wurden entweder auf C_s -Symmetrie beschränkt oder waren unbeschränkt. Startkoordinaten wurden aus den Einkristallröntgenstrukturen erhalten.

2.3.3 Synthese der Edukte

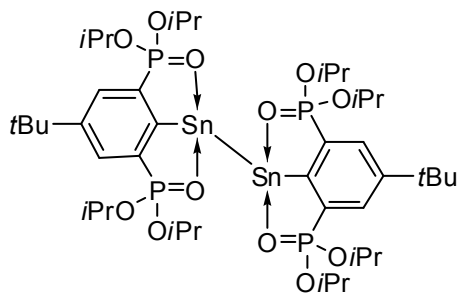
Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

- Bis(acetoxy)iodbenzol⁷²
- Bis(trifluoroacetoxy)iodbenzol⁷³
- 1,4-Benzochinon⁷⁴
- Bis-(2-pyridyl)disulfid (nach modifizierter Literaturvorschrift mit alkalischer wässriger Aufarbeitung)⁷⁵

e) Phenylselenenylchlorid (mit einer Lösung von Cl_2 in CCl_4 und Ph_2Se_2 in Hexan)⁷⁶

2.3.4 Durchgeführte Synthesen

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenylzinn(II)-Dimer, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn]₂ (1)



Methode (a)

Zu KC_8 (764 mg, 5.65 mmol, 2.36 Äq; hergestellt aus K [221 mg, 5.65 mmol] und Graphit, welches bei 150°C bis zur orangenen Färbung erhitzt wurde) wird eine Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂SnCl (1.474 g, 2.39 mmol) in

Toluol (18 mL) gegeben. Die Suspension wird für 4 h gerührt oder für 90 Minuten im Ultraschallbad behandelt, wobei die Reaktionsmischung eine rot-violette Farbe annimmt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in der Kälte wird die Titelverbindung als stark luft- und feuchtigkeitsempfindlicher* roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.10 g, 75%. ¹H-NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ = 0.96 (d, ³J(¹H–¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, ³J(¹H–¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.25–1.27 (nicht aufgelöst, 30H, C(CH₃)₃ + CH(CH₃)₂), 1.56 (d, ³J(¹H–¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 4.47–4.55 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 5.45–5.53 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.98 (pseudo-d, ³J(³¹P–¹H) = 13.3 Hz, 4H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , 100.61 MHz): δ = 24.0–24.1 (m, CH(CH₃)₂), 24.4–24.5 (m, CH(CH₃)₂), 24.6–24.7 (m, CH(CH₃)₂), 25.2–25.3 (m, CH(CH₃)₂), 31.7 (s, C(CH₃)₃), 34.7 (s, C(CH₃)₃), 70.8–70.9 (m, CH(CH₃)₂), 71.9–72.0 (m, CH(CH₃)₂), 131.7 (dd, ²J(¹³C–³¹P) = 17.0 Hz, ⁴J(¹³C–³¹P) = 4.4 Hz, C_{3/5Aryl}), 133.4 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 190 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 24.3 Hz, C_{2/6Aryl}), 147.4 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 13.1 Hz, C_{4Aryl}), 195.0 (t, ²J(¹³C–³¹P) = 36.0 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): δ = 33.1 (s, J(³¹P–^{119/117}Sn) = 82 Hz, ¹J(³¹P–¹³C) = 192 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): δ = 359 (t, J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 81 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn–¹¹⁷Sn) = 1455 Hz); UV-Vis [Toluol, λ_{max} (ε)]: λ = 505 (10660), 372 (9480).

Kristalle, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer Toluol/Hexan-Lösung bei -20°C erhalten.

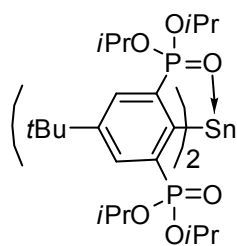
Methode (b)

Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl (534 mg, 0.87 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (hergestellt aus Naphthalin [118 mg, 0.92 mmol, 1.06 Äq] und Natrium durch Ultraschallbehandlung für 30 Minuten in THF) in THF (10 mL) bei -90°C hinzugefügt. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Minuten gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Lösung, ohne die Zugabe von deuteriertem Lösungsmittel aufgenommen. ³¹P{¹H}-NMR (THF, 81.01 MHz, ohne deuteriertes Lösungsmittel, auf protonierten Liganden intern referenziert): δ = 32.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 81$ Hz; **RSnSnR**); ¹H-NMR (THF, WET Lösungsmittelunterdrückung, 500.13 MHz): δ = 1.32 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.53 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.60-1.64 (nicht aufgelöst, 30H, C(CH₃)₃ + CH(CH₃)₂), 4.61-4.71 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 5.25-5.35 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.93 (*pseudo*-d, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 13.4$ Hz, 4H, CH_{Aryl}); [Zusätzlich ist ein Signalsatz für RH (ca. 10%) sowie C₁₀H₈: δ = 7.67-7.73 (m), 8.06-8.12 (m) sichtbar.]

Das THF wird in der Kälte im Vakuum entfernt. Der verbleibende dunkle Rückstand wird mit Toluol (10 mL) extrahiert. Das Extrakt wird filtriert und auf 5 mL eingeeengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Hexan ergeben sich durch Lagerung bei -80°C farblose Kristalle von Naphthalin und dunkel braune Kristalle des Toluol-Solvats 1·C₇H₈. Die braunen Kristalle werden manuell unter einem Stickstoffstrom getrennt und auf das Diffraktometer aufgesetzt.

*Bei Substanz, die Luftkontakt hatte, z.B. in nicht abgeschmolzenen NMR-Röhrchen, zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum zusätzlich ein Signal für den protonierten Liganden (δ 16.9) sowie für RSnOH (δ 36.4 ($J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 106/101$ Hz)). Die Konstitution von RSnOH wird durch ein Zinn-NMR-Spektrum bestätigt (¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆/Toluol, 111.92 MHz): δ = -72 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz); ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆/Toluol, 111.92 MHz): δ = -72 (dt, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 16$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz)).

Bis{[2,6-bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl]phenyl}zinn(II), [4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂]₂Sn (2)

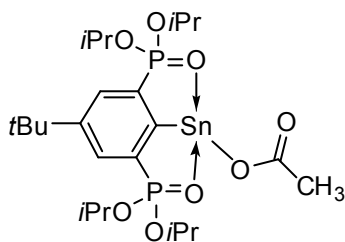


Eine Lösung von [4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn]₂ (ca. 30 mg) in C₆D₆ wird in einem NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach einigen Stunden wird die Entstehung eines Zinnspiegels beobachtet, wobei ein ³¹P-NMR-Spektrum zu diesem Zeitpunkt ein neues Signal zeigt. Die Intensität diese Signals nimmt mit der Zeit zu und

nach 3 Wochen zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum die vollständiger Umsetzung (Alternativ kann **RSnSnR**, **1**, im *J. Young*-Gefäß auch für eine Stunde bei 120°C in THF erhitzt werden, wobei die rote Farbe verschwindet und Zinnpulver entsteht). ¹H-NMR (C₆D₆, 500.13 MHz): δ = 1.01 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.5 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.29 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.5 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 4.56-4.65 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 7.95 (*pseudo*-d, ³J(³¹P-¹H) = 14.2 Hz, 4H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.47 MHz): δ = 24.2-24.3 (m, CH(CH₃)₂), 24.7-24.8 (m, CH(CH₃)₂), 31.6 (s, C(CH₃)₃), 34.7 (s, C(CH₃)₃), 70.2-70.3 (m, CH(CH₃)₂), 132.4 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 16.7 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 5.1 Hz, C_{3/5Aryl}), 137.2 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 195 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 25.4 Hz, C_{2/6Aryl}), 147.5 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 13.4 Hz, C_{4Aryl}), 193.0 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 36.0 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 28.3 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 100 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 195 Hz, ²J(³¹P-¹³C) = 36 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 3 (quintett, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 101 Hz).

Der Inhalt des NMR Röhrchens wird in ein Schlenkrohr dekantiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol kristallisiert, was **2**·C₇H₈ als gelbe Einkristalle ergibt. Das Solvatmolekül wird im Feinvakuum bei 40°C entfernt. So ergibt sich **2** als farbloser Feststoff. Smp. >350°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1176 (P=O, koordinierend), 1254 (P=O, nicht koordinierend); ESI-MS (+, CH₃CN): *m/z* = 1043.5 (M + H⁺)⁺ [50%]; Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₄H₇₈O₁₂P₄Sn (1041.7): C, 50.7; H, 7.55. Gefunden: C, 49.3 bis 49.8; H, 7.5.

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl]phenylzinn(II)acetat, 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂SnOAc (3)



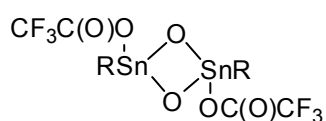
Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂SnCl (534 mg, 0.87 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (0.92 mmol, 1.06 Äq) in THF (10 mL) bei -90°C getropft. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Minuten gerührt.

Zu der roten Lösung wird PhI(OAc)₂ (148 mg, 0.46 mmol, 0.53 Äq) gegeben. Die rote Farbe verschwindet binnen weniger Minuten. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 37.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz, **RSnCl**, Integral 37), 36.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 102$ Hz, **RSnOAc**, Integral 49), 16.4 (s, **RH**, Integral 11); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 111.92 MHz): $\delta = -98$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 121$ Hz, **RSnCl**, Integral 37), -228 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz, **RSnOAc**, Integral 53).

Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und das Naphthalin bei 60°C absublimiert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert (20 mL) und danach filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂SnOAc wird in Form farbloser Einkristalle erhalten, die im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 97 mg, 17%; Smp. 155°C ; ¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): $\delta = 1.00$ (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.93 (s, 3H, CH₃), $4.63-4.88$ (m, 4H, CH(CH₃)₂), 8.00 (*pseudo*-d, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.47 MHz): $\delta = 23.6$ (s, CH₃), $24.0-24.1$ (m, CH(CH₃)₂), $24.4-24.5$ (m, CH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (t, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.4$ Hz, C(CH₃)₃), $72.2-72.3$ (m, CH(CH₃)₂), 131.9 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.1$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.7$ Hz, C_{3/5Aryl}), 134.2 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 193$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 24.0$ Hz, C_{2/6Aryl}), 151.1 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.7$ Hz, C_{4Aryl}), 177.3 (s, C=O), 187.0 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 36.7$ Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 36.3$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 100$ Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): $\delta = -229$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz); IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1145$ (PO), 1162 (PO), 1641 (CO_{assym}); ESI-MS (+, CH₃CN): $m/z = 1177.4$ (RSnOSnR + H⁺, Hydrolyse)⁺ [100%], 1219.4 (M + RSn⁺)⁺ [10%]; Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₄H₄₂O₈P₂Sn (639.2): C, 45.1; H, 6.6. Gefunden: C, 44.65; H, 6.5.

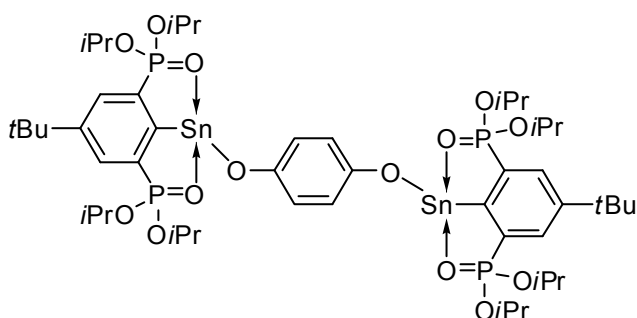
**[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]zinn(trifluoroacetat)oxid,
[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn{O(O)CCF₃}O]₂ (5)**



2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butylphenylzinnchlorid, (I), (757 mg, 1.229 mmol) wird im Ultraschallbad für 90 Minuten mit Kalium-Graphit (aus 94 mg K, 2.404 mmol, 1.95

Äq) in Toluol (8 mL) umgesetzt. Die Suspension wird filtriert und die violette Lösung wird mit PhI(O(O)CCF₃)₂ (211 mg, 0.492 mmol, 0.4 Äq) versetzt, wobei es zur Entfärbung kommt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird wieder in Toluol gelöst. Bei 4°C (unter Sauerstoffzutritt) kristallisiert [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn{O(O)CCF₃}O]₂ (254 mg, 29.8%) in großen farblosen Blöcken. Die Substanz wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Smp. >300°C; ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 1.03-1.08 (überlagert, 30H, CH(CH₃)₂ + C(CH₃)₃), 1.11 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.38 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.80 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 5.00-5.11 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 5.70-5.80 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 8.04 (*pseudo*-d, ³J(¹H-³¹P) = 14.3 Hz, 4H, H_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ = 23.7-24.0 (überlagert, CH(CH₃)₂), 24.2-24.3 (m, CH(CH₃)₂), 24.7-24.8 (m, CH(CH₃)₂), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.4 (s, C(CH₃)₃), 74.3-74.4 (m, CH(CH₃)₂), 75.9-76.0 (m, CH(CH₃)₂), 117.8 (q, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 293 Hz, CF₃), 130.7 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 180 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 17.5 Hz, C_{2/6Aryl}), 131.2-131.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 154.2 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{4Aryl}), 158.3 (q, ²J(¹³C-¹⁹F) = 35.7 Hz, C=O), 169.3 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 18.0 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 23.8 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 182/189 Hz); ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 282.40 MHz): δ = -74.0 (s); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -490 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 189 Hz, ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = 851 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1007, 1150 (PO), 1178 (P=O), 1390, 1467 (C=O), 1716 (C=O); ESI-MS (+, CH₃CN): *m/z* = 1209.4 (RSn(O₂)Sn(OH)R, Hydrolyse)⁺, 1227.4 (RSn(H₂O)(O₂)Sn(OH)R, Hydrolyse)⁺, 1821.8 ([RSn]₃O₄OH⁺, Hydrolyse)⁺ [100%]; ESI-MS (+, CH₂Cl₂): *m/z* = 1209.4 (RSn(O₂)Sn(OH)R, Hydrolyse)⁺, 1227.4 (RSn(H₂O)(O₂)Sn(OH)R, Hydrolyse)⁺ [100%], 1419.6 (M + H⁺); Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₈H₇₈F₆O₁₈P₄Sn₂ (1418.4): C, 40.6; H, 5.5. Gefunden: C, 40.45; H, 5.35.

Reaktion von RSnSnR (1) mit 1,4-Benzochinon



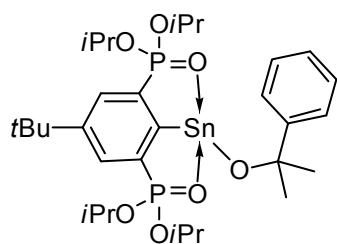
Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$, (I), (690 mg, 1.12 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (1.19 mmol, 1.06 Äq) in THF (10 mL) bei -90°C getropft. Die rote Lösung

wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Minuten gerührt.

Zu der roten Lösung wird 1,4-Benzochinon (64 mg, 0.59 mmol, 0.53 Äq) gegeben. Die rote Farbe verschwindet sofort. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 36.8$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 104$ Hz, $\text{RSnOC}_4\text{H}_4\text{OSnR}$, Integral 85), 16.4 (s, **RH**, Integral 14); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -153$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 107$ Hz, $\text{RSnOC}_4\text{H}_4\text{OSnR}$).

Reaktion von RSnSnR (1) mit Dicumylperoxid



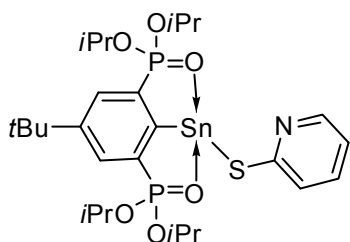
Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$, (I), (2.295 g, 3.73 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (1.19 mmol, 1.15 Äq) in THF (10 mL) bei -90°C getropft. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Minuten gerührt.

Zu der roten Lösung wird Dicumylperoxid (554 mg, 2.05 mmol, 0.55 Äq) gegeben. Die rote Farbe verschwindet nach einigen Minuten. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 36.08$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 110$ Hz, $\text{RSnOC}\{(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}$, 36.01 (s, überlagert, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz, RSnOH), 31.0 (s, Integral 2), 16.4 (s, **RH**, Integral 31).

AAV 1: Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl, (**I**), (1-2.5 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (1.06 Äq) in THF (10 mL) bei -90°C getropft. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, für 10 Minuten gerührt und wieder auf -90°C gekühlt. Danach wird das Elektrophil (0.5 Äq) zugegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die rote Farbe verschwindet, und über Nacht gerührt. Die Lösungsmittel werden im Feinvakuum entfernt und das Naphthalin bei 80°C absublimiert. Der Rückstand wird mit Toluol (20 mL) extrahiert. Nach Filtration wird das Filtrat im Vakuum eingeeengt, wobei Verbindung **8** kristallisiert. Einkristalle von **7** und **6**·C₇H₈ werden bei -20°C erhalten. Die Kristalle werden im Feinvakuum getrocknet.

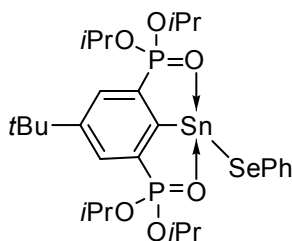
4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn-2-SC₄H₃N (**6**)



Mit (C₄H₃N-2-S)₂ (328 mg, 1.49 mmol); **6** wird als farblose, kristalline Verbindung erhalten. Die Substanz wird aus Hexan/THF bei -20°C umkristallisiert, um Material ausreichender Reinheit zu erhalten. Smp. 87°C; ¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.94 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 4.42-4.57 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 5.10-5.25 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 6.44 (ddd, ⁴J(¹H-¹H) = 1.1 Hz, ³J(¹H-¹H) = 4.8 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz, 1H, *H*-5), 6.90 (*pseudo*-td, ⁴J(¹H-¹H) = 1.9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 8.0 Hz, 1H, *H*-4), 7.54 (d, ³J(¹H-¹H) = 8.0 Hz, 1H, *H*-3), 8.00-8.04 (m, 2H, CH_{Aryl}), 8.43 (ddd, ⁵J(¹H-¹H) = 1.1 Hz, ⁴J(¹H-¹H) = 1.8 Hz, ³J(¹H-¹H) = 4.8 Hz, 1H, *H*-6); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz): δ = 24.1-24.7 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (s, C(CH₃)₃), 71.7-72.0 (m, CH(CH₃)₂), 72.4-72.7 (m, CH(CH₃)₂), 117.8 (bs, C₅Hetaryl), 126.6 (bs, C₃Hetaryl), 132.0 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 16.5 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 3.9 Hz, C_{3/5}Aryl), 134.7 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 192 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 23.8 Hz, C_{2/6}Aryl), 135.4 (bs, C₄Hetaryl), 149.4 (bs, C₆Hetaryl), 150.8 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C₄Aryl), 167.6 (bs, C₂Hetaryl), 185.5 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 36.0 Hz, C₁Aryl); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 35.4 (s, J(³¹P-^{119/117}Sn) = 94/89 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 193 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -88.5 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 94 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2977 (CH), 1568 (HetAr), 1548 (HetAr), 1443 (HetAr), 1410 (HetAr), 1194 (P=O), 1178 (P=O, Schulter), 1143 cm⁻¹ (PO); ESI-MS (+): *m/z* = 801.2 (RSn(SPy)₂)⁺ [100%] (Oxidation unter ESI-Bedingungen);

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₇H₄₃SnO₆P₂ (690.4): C, 47.0; H, 6.3; N, 2.0. Gefunden: C, 47.15; H, 6.5; N, 1.95.

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnSePh (7)



Mit PhSeSePh (377 mg, 1.21 mmol); Verbindung **7** wird in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute (712 mg, 40%); Smp. 133°C; ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 0.93 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 4.42-4.53 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 5.22-5.33 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 7.00-7.04 (m, 1H, CH_{SePh}), 7.08-7.13 (m, 2H, CH_{SePh}), 8.00-8.04 (m, 2H, CH_{Aryl}), 8.25-8.27 (m, 2H, CH_{SePh}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz): δ = 24.0-24.1 (m, CH(CH₃)₂), 24.2-24.3 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 24.6-24.7 (m, CH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (s, C(CH₃)₃), 72.0-72.1 (m, CH(CH₃)₂), 72.7-72.8 (m, CH(CH₃)₂), 125.2 (s, C_{SePh}), 129.1 (s, C_{SePh}), 129.8 (s, C_{SePh}), 132.2 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 16.0 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{3/5Aryl}), 134.4 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 192 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 23.3 Hz, C_{2/6Aryl}), 136.2 (s, C_{SePh}), 151.1 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{4Aryl}), 183.5 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 35.0 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 35.2 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 95/99 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 193 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 35.6 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 45 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 98 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn-⁷⁷Se) = 985 Hz); IR (KBr): ν̄ = 3062 (Se-Phenyl), 2978 (CH), 1575 (Se-Phenyl), 1470 (Se-Phenyl), 1190 (P=O), 1143 cm⁻¹ (PO); ESI-MS (+, MeOH): m/z = 1209.4 (RSnOSnR + MeOH + H⁺)⁺ [100%], 1227.5 (RSnOSnR + MeOH + H₃O⁺)⁺ (Hydrolyse unter ESI-Bedingungen); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₄₄SeO₆P₂Sn (736.3): C, 45.7; H, 6.0. Gefunden: C, 45.5; H, 5.8.

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnSePh (7) mit Ph₂Se₂

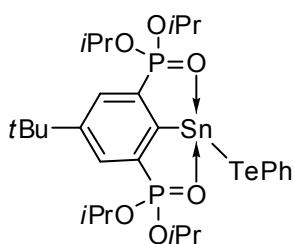
Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnSePh (621 mg, 1.358 mmol) in THF wird Ph₂Se₂ (424 mg, 1.358 mmol) hinzugefügt und über Nacht am Rückfluss erhitzt.

Ein NMR-Spektrum der Rohlösung wird aufgenommen. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, 121.49 MHz): δ 34.9 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 95/99 Hz, **RSnSePh**, Integral 80.3), 24.1

(Integral 1.0), 21.0 (Integral 1.4), 16.5 (s, **RH**, Integral 12.2), 14.9 (s, Integral 4.0), 11.3 (Integral 1.0).

Die übrige Lösung wird für zwei Stunden in einem *J. Young*-Gefäß bei 120°C erhitzt: Dann wird ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 81.02 MHz): δ 34.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100$ Hz, **RSnSePh**, Integral 71.8), 24.0 (m, Integral 5.9), 16.5 (s, **RH**, Integral 11.1), 14.9 (s, Integral 4.5), 11.3 (m, Integral 6.7).

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂SnTePh (**8**)



Mit PhTeTePh (361 mg, 0.88 mmol); Verbindung **8** wird in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute (621 mg, 45%); Smp. >65°C (Zersetzung); ^1H -NMR (C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.91$ (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.39-4.50 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.18-5.29 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.96-7.04 (m, 3H, CH_{TePh}), 7.97-8.02 (m, 2H, CH_{Aryl}), 8.41-8.46 (m, 2H, CH_{TePh}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.63 MHz): $\delta = 24.0$ -24.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2-24.5 (nicht aufgelöst, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6-24.7 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.0-72.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 72.8-72.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 110.1 (s, $\text{C}_{\text{ipsoTePh}}$), 126.5 (s, C_{TePh}), 129.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{125}\text{Te}) = 57.4$ Hz, C_{TePh}), 132.2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.3$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz, $\text{C}_{3/5\text{Aryl}}$), 134.4 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 193$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 23.6$ Hz, $\text{C}_{2/6\text{Aryl}}$), 141.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{125}\text{Te}) = 8.7$ Hz, C_{TePh}), 151.0 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.7$ Hz, $\text{C}_{4\text{Aryl}}$), 182.8 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 34.9$ Hz, $\text{C}_{1\text{Aryl}}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.02 MHz): $\delta = 34.3$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = 97$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te}) = 2117$ Hz); $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 94.69 MHz): $\delta = 240$ (s, $^1J(^{125}\text{Te}-^{117/119}\text{Sn}) = 2025/2118$ Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1180$ (P=O), 1143 cm^{-1} (PO); ESI-MS (+, CH_2Cl_2): $m/z = 1822.9$ ($\text{RSnOSnR} + \text{RSnOH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}^+$)⁺ [100%], 1822.9 ($\text{RSnOSnR} + \text{RSnOH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Cl}^-$)⁺ (Hydrolyse unter ESI-Bedingungen); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{TeO}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (784.9): C, 42.85; H, 5.65. Gefunden: C, 42.5; H, 5.75.

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-

tertbutylphenyl]zinn(selenophenolat)dichlorid,

4-tBu-2,6-{P(O)(OiPr)}₂C₆H₂Sn(SePh)Cl₂ (9), + mechanistische Untersuchungen

(a) Zu RSnCl, (I), (350 mg, 0.57 mmol) und Ph₂Se₂ (177 mg, 0.57 mmol) wird C₆D₆ (1 mL) hinzugefügt. NMR-Spektren dieser Lösung werden sofort aufgenommen.

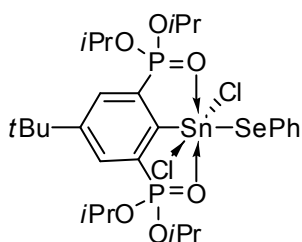
³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 16.8 (s, **RH**, Integral 19), 24.66 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 85/89$ Hz, **RSn(SePh)Cl₂ (9)**, Integral 45), 24.78 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 44$ Hz, **RSn(SePh)₂Cl (10)**, Integral 22), 35.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100$ Hz, **RSnSePh (7)**, Integral 13), 37.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 120$ Hz, **RSnCl**, Integral 1); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz, -375 bis -625 ppm): δ = -587 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 84$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 2122$ Hz, **RSn(SePh)Cl₂ (9)**, Integral 74), -567 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 42$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 1711$ Hz, **RSn(SePh)₂Cl (10)**, Integral 26).

(b) Zu RSnCl, (I), (458 mg, 0.74 mmol) in THF (2 mL) wird PhSeCl (148 mg, 0.77 mmol) hinzugefügt. Die rot-orange Farbe des Phenylselenylchlorides verschwindet sofort, um eine gelbe Lösung zu ergeben. Diese Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 16.3 (s, **RH**, Integral 16), 22.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 268/280$ Hz, **RSnCl₃**, Integral 21), 24.43 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 86/90$ Hz, **RSn(SePh)Cl₂ (9)**, Integral 63).

(c) Zu einer Lösung der Reaktionsmischung von RSnCl und PhSeSePh in einem NMR-Röhrchen wird PhSeCl zugegeben, bis die rote Farbe erhalten bleibt.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 15.9 (s, **RH**, Integral 17), 22.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 268/280$ Hz, **RSnCl₃**, Integral 83).



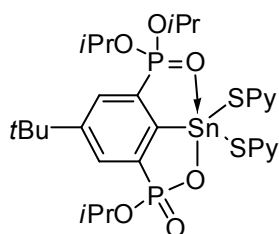
2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutylphenylzinnchlorid (380 mg, 0.617 mmol) wird mit Ph₂Se₂ (193 mg, 0.617 mmol) in THF (5 mL) über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, 121.49 MHz): δ = 16.5 (s, **RH**, Integral 12), 24.45 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 85/89$ Hz, **RSn(SePh)Cl₂ (9)**, Integral 44), 24.49 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 44$ Hz, **RSn(SePh)₂Cl (10)**, Integral 6), 34.8 (s, $J(^{31}\text{P}-$

$^{117/119}\text{Sn}$) = 96/100 Hz, **RSnSePh (7)**, Integral 28), 37.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 120$ Hz, **RSnCl**, Integral 9); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 111.92 MHz, -250 bis 250 ppm): $\delta = 46$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz, **RSnSePh (7)**).

Die Reaktionsmischung wird filtriert. Nach Zugabe von Hexan wird die Titelverbindung als leicht gelbe Kristalle isoliert, mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn(SePh)Cl₂ (92 mg, 18.5%) wird als hell-gelbes Pulver erhalten. Smp. 150°C (Zersetzung); ^1H -NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): $\delta = 0.95$ -0.99 (überlappt, 21H, CH(CH₃)₂ + C(CH₃)₃), 1.28 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 5.11-5.23 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.05-7.12 (m, 3H, *H*_{SePh}), 7.94 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14.6$ Hz, 2H, *H*_{Aryl}), 8.16-8.23 (m, 2H, *H*_{2,6SePh}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.63 MHz): $\delta = 23.6$ -23.9 (m, CH(CH₃)₂), 24.3-24.4 (m, CH(CH₃)₂), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.4 (s, C(CH₃)₃), 75.1-75.2 (m, CH(CH₃)₂), 126.9 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.5$ Hz, C_{2/6Aryl}), 128.2 (s, von Lösungsmittelsignal überlagert, C_{4SePh}), 128.7 (s, von Lösungsmittelsignal überlagert, C_{3,5SePh}), 131.1 (s, C_{1SePh}), 131.6-131.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 139.4 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 42$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}) = 8.3$ Hz C_{2/6SePh}), 153.8 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz, C_{4Aryl}), 175.2 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.0$ Hz, C_{1Aryl}); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 24.7$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 79/82$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -588$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 83$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 2143$ Hz); ^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -588$ (m); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 562, 743, 865, 897, 992, 1130, 1152, 1171$ (P=O), 1378; ESI-MS (+): *m/z* = 1227.4 (RSn(H₂O)(O₂)Sn(OH)R)⁺, 1263.4 ([RSn]₂(O)(OH)₄ + H₃O⁺)⁺ [100%]; Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₄₄Cl₂O₆P₂SeSn (807.2): C, 41.7; H, 5.5. Gefunden: C, 41.6; H, 5.3.

[1(P),3(Sn)-Sn(SPy)₂-OP(O)(*O*iPr)-6-*t*-Bu-4-P(O)(*O*iPr)₂]C₆H₂ (12).



Mit (Py-2-S)₂ (561 mg, 2.54 mmol, 1.52 eq); wie oben beschrieben. Das NMR-Spektrum der Rohlösung zeigt die Anwesenheit von **RSn(SPy)₃ (11)** an. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 81.02 MHz): $\delta = 23.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz, **RSn(SPy)₃**); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 111.92 MHz): $\delta = -560$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 38$ Hz, **RSn(SPy)₃**).

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Toluol/CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuum eingengt und mit Hexan/THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 Minuten zum Rückfluss

erhitzt, wobei sich **12** bildet. Verbindung **12** wird bei 7°C als Cyclohexan-Solvat **12**·0.5C₆H₁₂ kristallisiert. Das Solvatmolekül wird im Vakuum bei 50°C entfernt. Ausbeute (701 mg, 56%); Smp. 145°C (Zersetzung); ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 0.84 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.04 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 3H, CH₃ Heterozyklus), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 3H, CH₃ Heterozyklus), 1.34 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 4.28-4.39 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 4.77-4.89 (m, 1H, CH Heterozyklus), 5.01-5.12 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 6.12 (*pseudo-t*, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 1H, H-5b), 6.34 (*pseudo-t*, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 1H, H-5a), 6.62-6.69 (m, 2H, H-4a+b), 6.74 (d, ³J(¹H-¹H) = 8.0 Hz, 1H, H-3), 6.87 (d, ³J(¹H-¹H) = 8.0 Hz, H-3), 6.92 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.0 Hz, J(¹H-^{117/119}Sn) = 34 Hz, 1H, H-6b), 8.02 (dd, ⁴J(¹H-¹H) = 1.6 Hz, ³J(¹H-³¹P) = 13.4 Hz, ⁴J(¹H-^{117/119}Sn) = 50 Hz, 1H, CH_{5aryl}), 8.48 (*pseudo-d*, ³J(¹H-³¹P) = 12.6 Hz, ⁴J(¹H-^{117/119}Sn) = 33 Hz, 1H, CH_{3aryl}), 9.45 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.5 Hz, J(¹H-^{117/119}Sn) = 26.9 Hz, H-6a); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz): δ = 23.8 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, CH(CH₃)₂), 24.4-24.6 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 24.8 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 4.9 Hz, CH(CH₃)₂), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.2 (s, ⁵J(¹³C-^{117/119}Sn) = 8.8 Hz, C(CH₃)₃), 69.6 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 71.3 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 4.9 Hz, CH Heterozyklus), 71.7 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, CH(CH₃)₂), 118.8 (s, C-5), 118.9 (s, C-5), 122.5 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 56 Hz, C-3), 123.0 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 59 Hz, C-3), 131.6 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 9.7 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2.9 Hz, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 103 Hz, C_{3Aryl}), 132.0 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 11.7 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 2.9 Hz, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 82 Hz, C_{5Aryl}), 134.4 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 189 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 14.6 Hz, C_{6Aryl}), 139.6 (bs, C-4), 140.3 (bs, C-4), 143.0 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 169 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 15.0 Hz, C_{2Aryl}), 143.0 (bs, C-6b), 148.5 (bs, C-6a), 153.8 (*pseudo-t*, ³J(¹³C-³¹P) = 11.7 Hz, C_{4Aryl}), 158.1 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 14.1 Hz, ²J(¹³C-³¹P) = 19.0 Hz, C_{1Aryl}), 166.1 (s, C-2), 167.5 (s, C-2); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 20.7 (d, J(³¹P-³¹P) = 5.6 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 49 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 188 Hz, P2), 12.0 (d, J(³¹P-³¹P) = 6.7 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 127/131 Hz, ¹J(³¹P-¹³C) = 167 Hz, P1); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -503 (dd, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 51 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 130 Hz); ¹H-¹H-NOESY/ROESY-Kreuzsignale: H6a+b; H5a+b; H3a+b; ¹H-NMR (Toluol-d⁸, 500.13 MHz): δ = 0.86 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.03 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 3H, CH₃ Heterozyklus), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.1 Hz, 3H, CH₃

Heterozyklus), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.31-4.37 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.71-4.77 (m, 1H, CH Heterozyklus), 4.98-5.04 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.11 (m, 1H, H-5b), 6.38 (*pseudo-t*, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 1H, H-5a), 6.62-6.69 (m, 2H, H-4a+b), 6.72 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz, 1H, H-3), 6.85 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz, H-3), 6.91 (m, 1H, H-6b), 7.97 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.4$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 49$ Hz, 1H, $H_{5\text{Aryl}}$), 8.41 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 32$ Hz, 1H, $H_{3\text{Aryl}}$), 9.45 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.2$ Hz, H-6a); $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d^8 , 500.13 MHz, 80.7°C): $\delta = 0.85$ -1.35 (nicht aufgelöst, 27H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.40 (s, $\nu_{1/2} = 50$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.68-4.76 (m, 1H, CH Heterozyklus), 4.90 (s, $\nu_{1/2} = 50$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.21-6.37 (nicht aufgelöst, 2H, H-5), 6.70-6.95 (nicht aufgelöst, 5H, H-4+H-3+H-6b), 7.94 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.4$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 50$ Hz, 1H, $\text{CH}_{5\text{Aryl}}$), 8.36 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 12.6$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 33$ Hz, 1H, $H_{3\text{Aryl}}$), 9.16 (s, H-6a, $\nu_{1/2} = 55$ Hz); ESI-MS (+, CH_3CN): $m/z = 759.2$ (M + H^+) $^+$, 781.1 (M + Na^+) $^+$, 1403.5 (2M - SPy^-) $^+$, 1537.6 (2M + Na^+) $^+$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1228$ (P=O, nicht koordinierend), 1167 (PO), 1140 cm^{-1} (PO); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (757.4): C, 46.0; H, 5.3; N, 3.7. Gefunden: C, 46.3; H, 5.55; N, 3.5.

2.4 Literatur

- (1) Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmann, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851-6859.
- (2) Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R., Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973-4984.
- (3) (a) Chia, S.-P.; Ganguly, R.; Li, Y.; So, C.-W. *Organometallics* **2013**, *31*, 6415-6419; (b) Power, P. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 627-637; (c) Fischer, R. C.; Power, P. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923; (d) Power, P. P. *Chem. Commun.* **2003**, 2091-2101; (e) Rivard, E.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047-10064; (f) Power, P. P. *Nature* **2010**, *463*, 171-177; (g) Jones, C.; Bonyhady, S. J.; Holzmann, N.; Frenking, G.; Stasch, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12315-12325; (h) Choong, S. L.; Schenk, C.; Stasch, A.; Dange, D.; Jones, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2504-2506; (i) Peng, Y.; Fischer, R. C.; Merrill, W. A.; Fischer, J.; Pu, L.; Ellis, B. D.; Fettingner, J. C.; Herber, R. H.; Power, P. P. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461-468; (j) Caputo, C. A.; Power, P. P. *Organometallics* **2013**, *32*, 2278-2286; (k) Chia, S.-P.; Yeong, H.-X.; So, C.-W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1002-1010.
- (4) (a) Sekiguchi, A.; Kinjo, R.; Ichinohe, M. *Science* **2004**, *305*, 1755-1757; (b) Wiberg, N.; Vasisht, S. K.; Fischer, G.; Mayer, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823-1828; (c) Sekiguchi, A.; Ichinohe, M.; Kinjo, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 825-832; (d) Sekiguchi, A. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 447-457; (e) Sasamori, T.; Han, J. S.; Hironaka, K.; Takagi, N.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 603-612; (f) Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2546-2527; (g) Sen, S. S.; Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8688-8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8536-8538; (h) Asay, M.; Sekiguchi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1245-1261; (i) Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1005-1021; (j) Gau, D.; Rodriguez, R.; Kato, T.; Saffon-Merceron, N.; de Cozár, A.; Cossío, F. P.; Baceiredo, A. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124-1128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092-1096; (k) Sen, S. S.; Khan, S.; Kratzert, D.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1370-1373; (l) Sen, S. S.; Khan, S.; Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 578-587; (m) Ishida, S.; Sugawara, R.; Misawa, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201308517.
- (5) (a) Stender, M.; Phillips, A. D.; Wright, R. J.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863-1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785-1787; (b) Sugiyama, Y.; Sasamori, T.; Hosoi, Y.; Furukawa, Y.; Takagi, N.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1023-1031; (c) Li, J.; Schenk, C.; Goedecke, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622-18625; (d) Wang, W.; Inoue, S.; Yao, S.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2009**, 2661-2663; (e) Leung, W.-P.; Chiu, W.-K.; Chong, K.-H.; Mak, T. C. W. *Chem. Commun.* **2009**, 6822-6824; (f) Nagendran, S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Koley, D.; Grubmüller, H.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 5459-5463; (g) Green, S. P.; Jones, C.; Junk, P. C.; Lippert, K.-A.; Stasch, A. *Chem. Commun.* **2006**, 3978-3980.
- (6) (a) Chia, S.-P.; Xi, H.-W.; Li, Y.; Lim, K. H. L.; So, C.-W. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6418-6421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6298-6301; (b) Pu, L.; Twamley, B.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.
- (7) (a) Power, P. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 4362-4372; (b) Power, P. P.; Gabbaï, F. C. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12221-12222.
- (8) Phillips, A. D.; Wright, R. J.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930-5931.

- (9) (a) Hermann, H.; Goedecke, C.; Jones, C.; Frenking, G. *Organometallics* **2013**, *32*, 6666-6673; (b) Zhao, L.; Huang, F.; Lu, G.; Wang, Z.-X.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8856-8868; (c) Peng, Y.; Brynda, M.; Ellis, B. D.; Fettinger, J. C.; Rivard, E.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **2008**, 6042-6044.
- (10) (a) Khan, S.; Michel, R.; Dieterich, J. M.; Mata, R. A.; Roesky, H. W.; Demers, J.-A.; Lange, A.; Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17889-17894; (b) Khan, S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2169-2179.
- (11) (a) Summerscales, O. T.; Fettinger, J. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11960-11963; (b) Summerscales, O. T.; Caputo, C. A.; Knapp, C. E.; Fettinger, J. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14595-14603; (c) Peng, Y.; Ellis, B. D.; Wang, X.; Fettinger, J. C.; Power, P. P. *Science* **2009**, *325*, 1668-1670; (d) Summerscales, O. T.; Wang, X.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4898-4900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4788-4790.
- (12) (a) Huo, S.; Li, X.; Zeng, Y.; Sun, Z.; Zheng, S.; Meng, L. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3145-3151; (b) Kurlancheek, W.; Jung, Y.; Head-Gordon, M. *Dalton Trans.* **2008**, 4428-4435; (c) Takagi, N.; Nagase, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 469-471; (d) Takagi, N.; Nagase, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 5498-5500; (e) Fischer, R. C.; Power, P. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923; (f) Jung, Y.; Brynda, M.; Power, P. P.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7185-7192.
- (13) Pu, L.; Phillips, A. D.; Richards, A. F.; Stender, M.; Simons, R. S.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626-11636.
- (14) Fischer, R. C.; Pu, L.; Fettinger, J. C.; Brynda, M. A.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11366-11367.
- (15) Jambor, R.; Kašná, B.; Kirschner, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1674-1677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650-1653.
- (16) Li, J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Jones, C. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8739-8742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611-8614.
- (17) (a) Bouška, M.; Dostál, L.; Růžička, A.; Beneš, L.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 450-454; (b) Bouška, M.; Dostál, L.; Proft, F. de; Růžička, A.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 455-459; (c) Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K.; Jambor, R. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3535-3540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478-3482 (d) Bouška, M.; Dostál, L.; de Proft, F.; Růžička, A.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 455-459; (e) Bouška, M.; Střížík, L.; Dostál, L.; Růžička, A.; Lyčka, A.; Beneš, L.; Vlček, M.; Příkryl, J.; Knotek, P.; Wágner, T.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1877-1881.
- (18) Summerscales, O. T.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 3468-2471.
- (19) (a) Bouška, M.; Novák, M.; Dostál, L.; Růžička, A.; Mikysek, T.; Metelka, R.; Jambor, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ejic.201300907; (b) Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Holecěk, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 2169-2171; (c) Šimon, P.; Jambor, R.; Růžička, A.; Dostál, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 239-248; (d) Šimon, P.; Jambor, R.; Růžička, A.; Dostál, L. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *740*, 98-103; (e) Gondzik, S.; Schulz, S.; Bläser, D.; Wölper, C. *Chem. Commun.* **2014**, DOI: 10.1039/C3CC48677J.
- (20) Angermund, K.; Jonas, K.; Krüger, C.; Latten, J. L.; Tsay, Y.-H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 17-25.
- (21) Drost, C.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J.-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1141-1142.
- (22) Engelhardt, L. M.; Jolly, B. S.; Lappert, M. F.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336-338.

- (23) Jastrzebski, J. T. B. H.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 55-68.
- (24) Jacob, K.; Seidel, N.; Voigt, F.; Fischer, A.; Pietzsch, C.; Holoček, J.; Lyčka, A.; Fontani, M.; Grigiotti, E.; Zanello, P. *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 574-584.
- (25) Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertermann, R.; Pandey, S. K.; Rocha, J.; Stalke, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 3890-3894.
- (26) Grützmacher, H.; Pritzkow, H.; Edelmann, F. T. *Organometallics* **1991**, *10*, 23-25.
- (27) Mehring, M. Dissertation **1998**, Universität Dortmund.
- (28) Löw, C. Dissertation **2003**, Universität Dortmund.
- (29) Krabbe, S. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (30) Bonyhady, S. J.; Green, S. P.; Jones, C.; Nembenna, S.; Stasch, A. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3017-3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973-2977.
- (31) Zöller, T. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- (32) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (33) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (34) Yeong, H.-X.; Xi, H.-W.; Li, Y.; Kunnappilly, S. B.; Chen, B.; Lau, K.-C.; Hirao, H.; Lim, K. H.; So, C.-W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14726-14731.
- (35) Hadlington, T. J.; Hermann, M.; Li, Y.; Frenking, G.; Jones, C. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10389-10393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199-10203.
- (36) (a) Pacher, A.; Schrenk, C.; Schnepf, A. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 941-944; (b) Schrenk, C.; Köppe, R.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R.; Schnepf, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1541-1548.
- (37) Rekken, B. D.; Brown, T. M.; Fettingner, J. C.; Lips, F.; Tuononen, H. M.; Herber, R. H.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10134-10148.
- (38) Martinová, J.; Jambor, R.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Honzík, J.; Paz, F. A. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4778-4782.
- (39) Kircher, P.; Huttner, G.; Schiemenz, B.; Heinze, K.; Zsolnai, L.; Walter, O.; Jacobi, A.; Driess, A. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 687-699.
- (40) Reuter, H. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2004**, *219*, 109-110.
- (41) Dewan, J. C.; Silver, J.; Donaldson, J. D.; Thomas, M. J. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2319-2322.
- (42) Stafeeva, V. S.; Mitiaev, A. S.; Abakumov, A. M.; Tsirlin, A. A.; Makarevich, A. M.; Antipov, E. V. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5365-5369.
- (43) Donaldson, J. D.; Grimes, S. M.; Calogero, S.; Russo, U.; Valle, G.; Smith, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, 173-177.
- (44) Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- (45) (a) Deáky, V. Dissertation **2011**, TU Dortmund; (b) siehe Kapitel 1 (X = DMAP, E = S), siehe Kapitel 5 (X = F, E = S); (c) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Uhlig, F.; Jurkschat, K.; Mahieu, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 4613-4623.
- (46) Švec, P.; Padělková, Z.; Růžička, A.; Weidlich, T.; Dušek, L.; Plasseraud, L. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 676-686.
- (47) Padělková, Z.; Weidlich, T.; Kolářová, L.; Eisner, A.; Císařová, I.; Zevaco, T. A.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5633-5645.
- (48) (a) Lockhart, T. P.; Puff, H.; Schuh, W.; Reuter, H.; Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 61-72; (b) Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Brinckman, F. E. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 153-158.
- (49) Turek, J.; Kampová, H.; Padělková, Z.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 25-33.

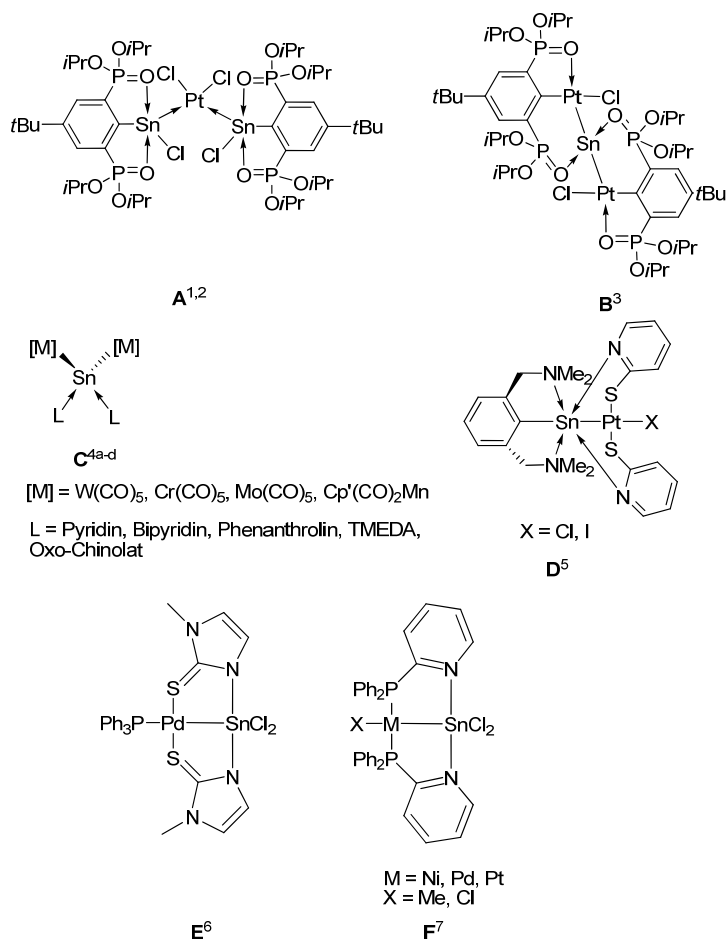
- (50) (a) Martincová, J.; Dostál, L.; Taraba, J.; Růžička, A.; Jambor, R. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3415-3423; (b) Bouâlam, M.; Meunier-Piret, J.; Biesemans, M.; Willem, R.; Gielen, M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 249-255.
- (51) Eichhöfer, A.; Jiang, J.-J.; Sommer, H.; Weigend, F.; Fuhr, O.; Fenske, D.; Su, C.-Y.; Buth, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 410-418.
- (52) Seligson, A. L.; Arnold, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214-8220.
- (53) Putz, H.; Brandenburg, K. Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization; Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- (54) Lay, U.; Pritzkow, H.; Grützmacher, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260-262.
- (55) (a) Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 930-940; (b) Sánchez-Sanz, G.; Trujillo, C.; Alkorta, I.; Elguero, J. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 496-503; (c) Cozzolino, A. F.; Elder, P. J. W.; Vargas-Baca, I. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1426-1438; (d) Schulz, S.; Kuczkowski, A.; Bläser, D.; Wölper, C.; Jansen, G.; Haack, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 5445-5450.
- (56) Arsenault, J. J. I.; Dean, P. A. W. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1516-1523.
- (57) Karwasara, S.; Sharma, M. K.; Tripathi, R.; Nagendran, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 3773-3779.
- (58) Wrackmeyer, B. NMR Spectroscopy of Tin Compounds. In *Tin Chemistry: Fundamentals, Applications and Frontiers*; Gielen, M.; Davies, A. G.; Pannell, K.; Tiekink, E., Ed.; Wiley: Chichester, 2008, 17-52.
- (59) Campbell, J.; DiCiommo, D. P.; Mercier, H. P. A.; Pirani, A. M.; Schrobilgen, G. J.; Willuhn, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6265-6272.
- (60) Molter, A.; Kaluđerović, G. N.; Kommera, H.; Paschke, R.; Langer, T.; Pöttgen, R.; Mohr, F. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *701*, 80-86.
- (61) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887-898.
- (62) (a) Peveling, K.; Schürmann, M.; Ludwig, R.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4654-4663; (b) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501-1508.
- (63) Selina, A.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- (64) (a) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560-1572; (b) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887-898; (c) Mehring, M.; Vrasidas, I.; Horn, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4647-4653.
- (65) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2435-2442.
- (66) Peveling, K.; Schürmann, M.; Herres-Pawlis, S.; Silvestru, C.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5181-5187.
- (67) Gock, M.; Jurkschat, K. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- (68) (a) Masaki, M.; Matsunami, S.; Ueda, H. *Bull. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3298-3301; (b) Ismaykova, S. R.; Matsulevich, Z. V.; Borisova, G. N.; Borisov, A. V.; Khrustalev, V. N. *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m875-m876; (c) Wächtler, E.; Gericke, R.; Kutter, S.; Brendler, E.; Wagner, J. *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 181-191.
- (69) Baus, J. A.; Burschka, C.; Bertermann, R.; Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Tacke, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10664-10676.
- (70) s. Kapitel 1 (87)

- (71) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (b) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; (c) Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569.
- (72) Hossain, D.; Kitamura, T. *Synthesis* **2005**, 1932-1934.
- (73) Hossain, D.; Kitamura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 142-144.
- (74) Barakat, M. Z.; El-Wahab, M. F. A.; El-Sadr, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1960-1672.
- (75) Leino, R.; Lönnqvist, J.-E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8489-8491.
- (76) Reich, H. J.; Renga, J. M.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434-5447.

Kapitel 3: Platinverbindungen des Zangenliganden

3.1 Einleitung

Im Rahmen der Doktorarbeiten von DEÁKY und KRABBE wurden Platin(II)-Stannylen Komplexe des Typs $(\text{RSnX})_2\text{PtCl}_2$ ($\text{X} = \text{Cl},^{1,2} \text{F},^3 \text{iPr}_2\text{N}$)³ dargestellt (Schema 1). Insbesondere wurde die Platinverbindung **B** von KRABBE kristallin erhalten mit einem Zinnatom in der (formalen) Oxidationsstufe 0, DFT-Rechnungen deuten hier jedoch auf eine höhere Oxidationsstufe hin.³ Vergleichbare Verbindungen mit Sn(0), welches durch zwei Übergangmetallfragmente und neutralen N-Donoren stabilisiert ist, sind von HUTTNER, **C**,^{4a-d} beschrieben worden. Kürzlich wurden auch Sn(0)-Verbindungen ohne Übergangmetallstabilisierung vorgestellt.^{4e-h}

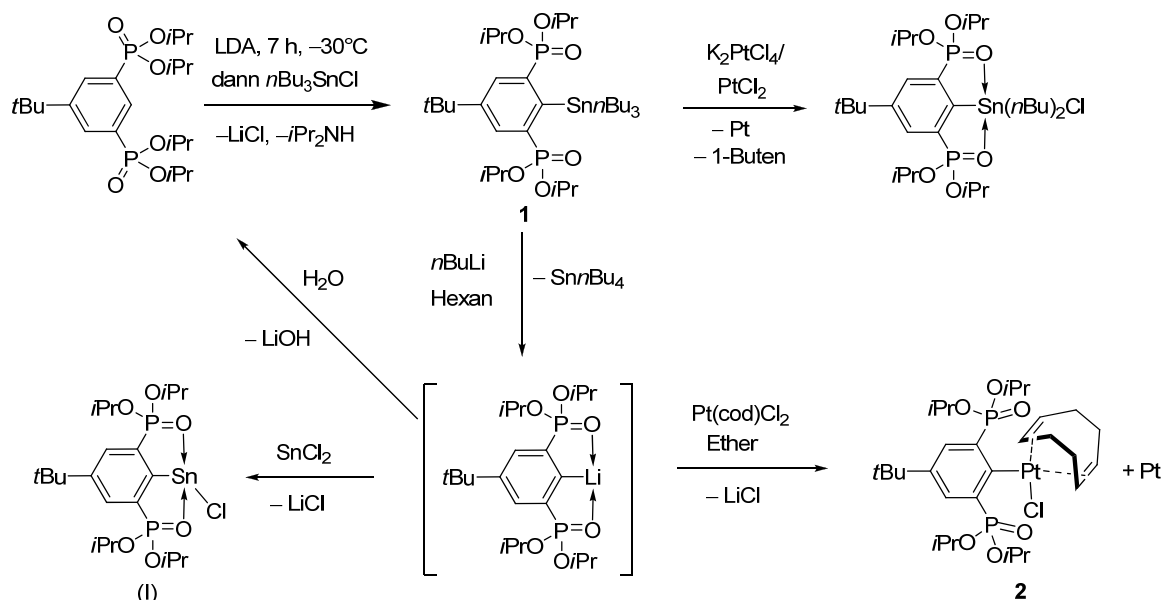


Schema 1: Ausgewählte Beispiele zu Sn(0)/Sn(II)-Übergangmetallverbindungen.

Des Weiteren gibt es Verbindungen von Jambor (**D**)⁵, Wagler (**E**,^{6a} sowie Derivate mit Thiopyridyl-Substituenten)^{6b} und Deelman (**F**)⁷ bei der die Oxidationsstufen am Zinnatom Gegenstand aktueller Diskussion sind. Auf der Basis von Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen wird für **E** eine Oxidationszahl von +III vorgeschlagen.^{6a}

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Tributylstannylverbindung **1** stellt ein mögliches Edukt für die gezielte Synthese von Platinverbindungen des phosphorhaltigen Zangenliganden dar (Schema 2).



Schema 2: Verbindung **1** als Zugang zu RPt-Verbindungen.

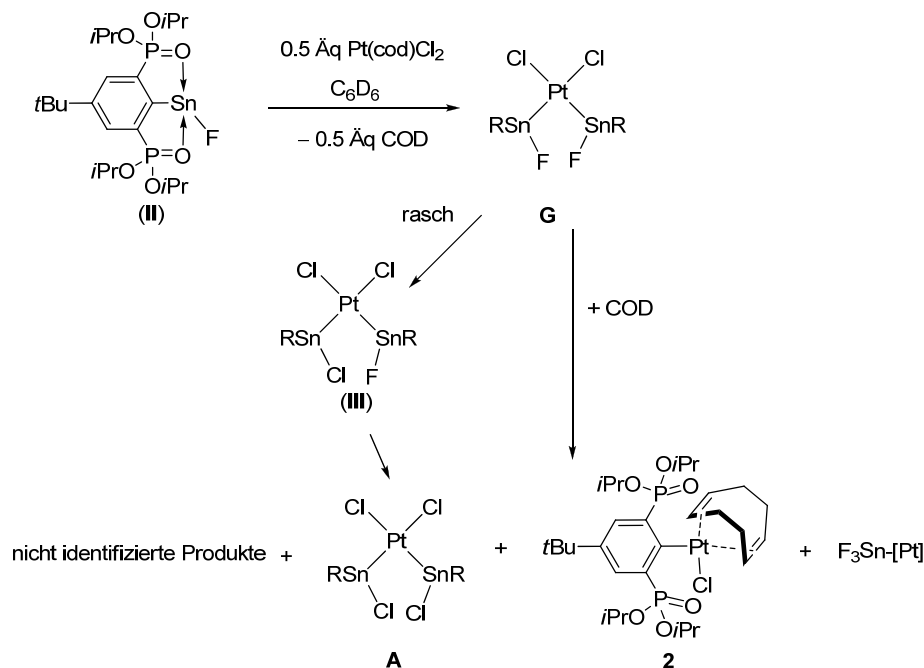
Die Tributylstannylverbindung **1** wird nach Reaktion des lithiierten Zangenligandes mit Tributylchlorostannan und anschließender Säulenchromatographie als farbloses viskoses Öl mit guter Löslichkeit in Hexan, Diethylether und Chloroform in guter Ausbeute erhalten (Schema 2). Das IR-Spektrum zeigt die $\text{P}=\text{O}$ -Bande bei 1248 cm^{-1} und damit keine signifikante $\text{P}=\text{O}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung an, ähnlich wie in $4\text{-}t\text{Bu-2,6-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnMe}_3$ ⁸ ($\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$) oder RSnPh_3 ($\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{O}} = 1242\text{ cm}^{-1}$)⁹ verglichen mit dem protonierten Liganden RH ($\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{O}} = 1250\text{ cm}^{-1}$).^{10,11} Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt ein Singulett bei δ 18.9 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 24\text{ Hz}$], das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei -46 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 25\text{ Hz}$]. Im verwandten Tetraorganostannan $4\text{-}t\text{Bu-2-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{-6-}\{\text{P}(\text{O})(\text{Ph})(\text{OEt})\}\text{C}_6\text{H}_2\text{SnMe}_3$ ⁸ beträgt die Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante 25/29 Hz. Das ESI-MS zeigt neben dem $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Massencluster bei m/z 753.4 auch einen Massencluster bei m/z 695.3, welcher $[\text{M}-\text{Bu}]^+$ zugeordnet wird.

Durch HENN wurde gezeigt, dass die Verbindung $4\text{-}t\text{Bu-2-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{-6-}\{\text{P}(\text{O})(\text{Ph})(\text{OEt})\}\text{C}_6\text{H}_2\text{SnMe}_3$ mit PdCl_2/COD unter Methylgruppenübertragung auf das Palladiumatom zu Benzoxaphosphastannolen reagiert.¹⁰

Arylstannane ohne intramolekulare Stabilisierung werden zur Synthese von Organoplatinverbindungen eingesetzt.¹² Die Umsetzung der

Tributylstannylverbindung **1** mit $\text{PtCl}_2/\text{K}_2\text{PtCl}_4$ in Dichlormethan führt zur Bildung einer braunen Reaktionslösung unter Abscheidung von elementarem Platin (Schema 2). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von zwei Produkten an, wobei das Hauptprodukt bei δ 28.9 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 41$ Hz] $\text{RSn}(\text{nBu})_2\text{Cl}$ zugeordnet wird. Die Reaktion ist nach einer Woche nahezu abgeschlossen. Die ansonsten inerte Zinn-Butyl-Bindung, in Stille-Kupplungen nutzbar,¹³ wird durch den Zangenliganden aktiviert. Ein weiterer Hinweis auf diese Aktivierung stellt im ESI-MS von **1** die Beobachtung des Massencusters für $[\text{M}-\text{Bu}]^+$ dar. Ein analoges Verhalten wurde durch VAN KOTEN für N,C,N-chelatisierte Systeme, u. a. bei der Synthese von $[\text{2,6}-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnMe}_2]\text{Cl}$ aus $2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SnMe}_3$ und $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ belegt.¹⁴ Die Tributylstannylverbindung **1** bietet sich auch für den Zinn-Lithium-Austausch an, um Derivate des Zangenliganden ohne den Einsatz von LDA, d.h. aminfrei, zu erhalten (Schema 2). Die Umsetzung dieser Verbindung mit nBuLi in Hexan bei tiefer Temperatur und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur führt zur intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung. Die anschließende Zugabe entweder von Wasser oder SnCl_2 führt zur Bildung der erwarteten Produkte, dem protonierten Liganden RH bzw. dem Stannylen RSnCl , (**I**), und Tetrabutylstannan (δ ^{119}Sn : -13). Die Umsetzung von RLi in Hexan und Diethylether mit $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ führt zur Bildung der Organoplatinverbindung $\text{RPt}(\text{Cl})\text{cod}$, **2**, mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von δ 21.9 [$J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz] allerdings nur mit einem integralen Verhältnis von 19% im ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohprodukts, sowie Platinschwarz. Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ mit Organolithium oder -Magnesiumreagenzien stellt die Standardmethode zur Synthese von Verbindungen des Typs $\text{Pt}(\text{cod})\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) mit guten bis sehr guten Ausbeuten dar.¹⁵ Diese Methode ergibt in diesem Fall keine zufriedenstellende Ausbeute.

KRABBE konnte aus der Umsetzung von RSnF , (**II**), mit PtCl_2 den 2:1-Komplex *cis*- $(\text{RSnF})_2\text{PtCl}_2$, **G** (Schema 3), kristallin erhalten.³ Dieser ist allerdings in Lösung nicht stabil und setzt sich u. A. zu $(\text{RPtCl})_2\text{Sn}$, **B** (Schema 1), um.³ Um diese Reaktion näher zu untersuchen, wird der Verlauf der Reaktion von RSnF , (**II**), mit 0.5 Äquivalenten $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 3).



Schema 3: Reaktion des Fluorostannylenes RSnF mit Pt(cod)Cl₂.

RSnF, (II), und ein halbes Äquivalent Pt(cod)Cl₂ lösen sich sofort in C₆D₆ unter Rotfärbung, was für Komplexbildung spricht. Die heterogene Reaktion mit PtCl₂ nimmt mehr Zeit in Anspruch.

³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren aufgenommen unmittelbar nach dem Auflösen in C₆D₆ zeigen die Bildung von (RSnF)₂PtCl₂ (G, s. Tabelle 1).³ Allerdings treten hier auch schon Signale von Folgeprodukten auf, die mit der Zeit intensiver werden. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit von (RSnF)₂PtCl₂ in Lösung wird klar, warum die NMR-Spektren aus vorhergehenden Arbeiten für (RSnF)₂PtCl₂ zu viele Signale zeigten.³ Das Auftreten von (RSnCl)₂PtCl₂ (A) als eines der Endprodukte wurde schon von KRABBE beschrieben und hier bestätigt.³ Ein Intermediat kann über die Anzahl der Signale und das Aufspaltungsmuster im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum sowie der Aufspaltung im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum als (RSnCl)(RSnF)PtCl₂, (III), identifiziert werden (Tabelle 1, Abbildung 1). Dieses Produkt taucht auch in den ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren der von KRABBE beschriebenen Reaktionsmischungen auf.³

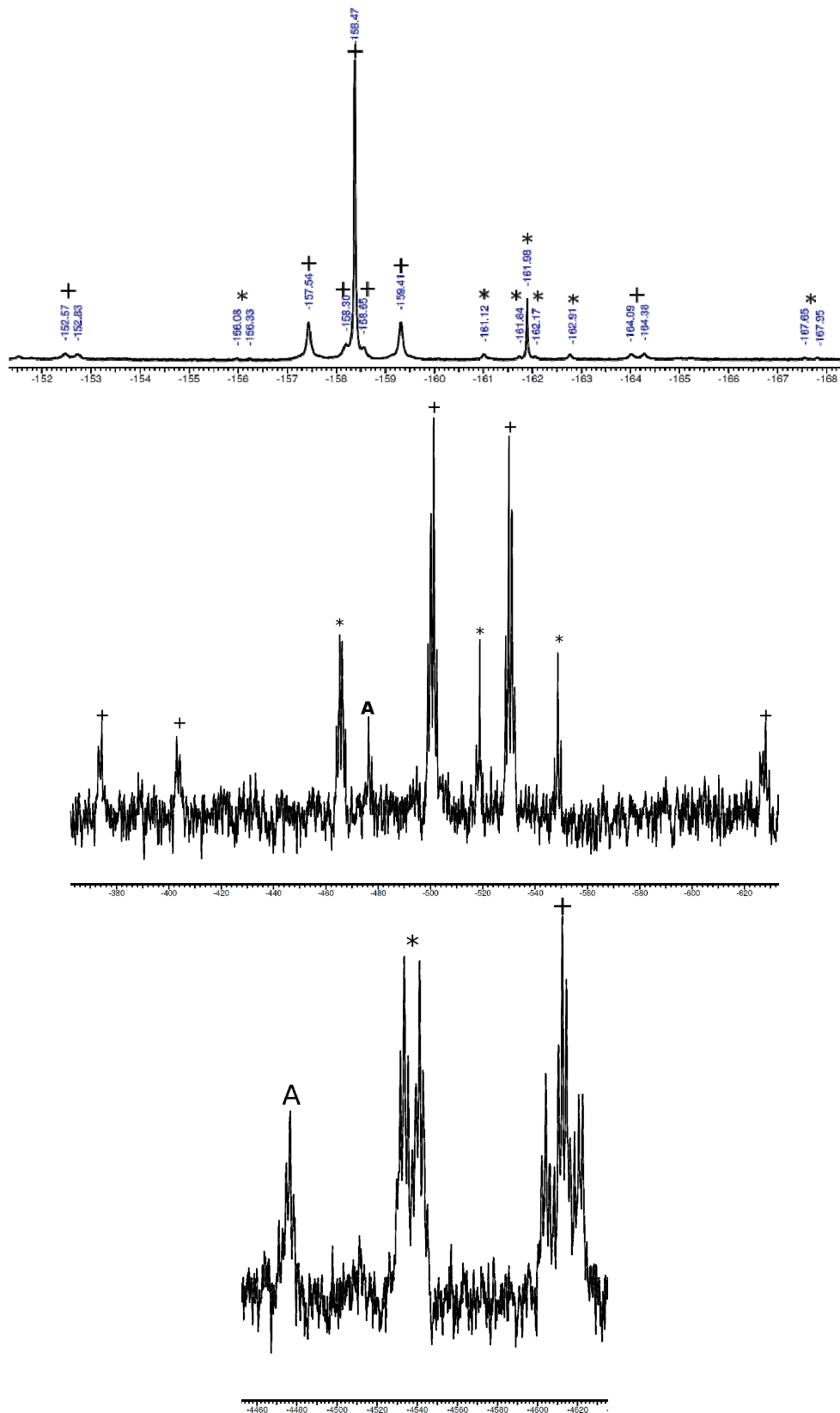


Abbildung 1: Ausgewählte NMR-Spektrenauschnitte zur Bildung von **G** (+) und **III** (*), oben ^{19}F , Mitte $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$, unten ^{195}Pt .

Eine Besonderheit in der Reaktion stellt die Beteiligung von 1,5-Cyclooctadien am Reaktionsgeschehen bei der Bildung von $\text{RPt}(\text{Cl})\text{cod}$ (**2**) dar. Die Bildung von $(\text{RPtCl})_2\text{Sn}$ (**B**) wird unter der Beteiligung von Cyclooctadien nicht beobachtet. Demnach ist Cyclooctadien gegenüber Platin ein besserer Donor als elementares Zinn. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird im Laufe der Zeit ein breites Signal bei $\delta -86$ [$^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3730$ Hz] als das intensivste Signal beobachtet. Diesem Signal werden unter Vorbehalt Trifluorostannylplatin-Verbindungen zugeordnet. Für $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-SnF}_3)(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_3][\text{PF}_6]$ (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) und $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-SnF}_3)_2(\mu\text{-dppm})_3]$ wird ein ^{19}F -Signal für die SnF_3 -Gruppe bei $\delta -74.3$ [$^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3961/4146$ Hz] bzw. -73.7 [$^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3680$ Hz] gefunden.¹⁶

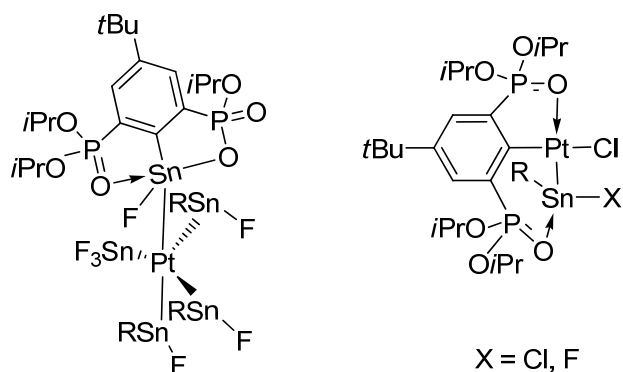
Im Laufe der Reaktion werden einige Signale nicht zugeordnet und es liegen auch Signale vor, welche zu breit sind, um zugeordnet zu werden, was auf einen noch komplexeren Reaktionsverlauf schließen lässt (s. experimenteller Teil).

Tabelle 1: NMR-Daten (C_6D_6) der Umsetzung von RSnF mit $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$.

(^a nicht aufgelöst, ^b Intensität zu gering, ^c Überlagerung der Sn/Pt Kopplung, dm: Dublett von Multipllett, tm: Triplet von Multipllett)

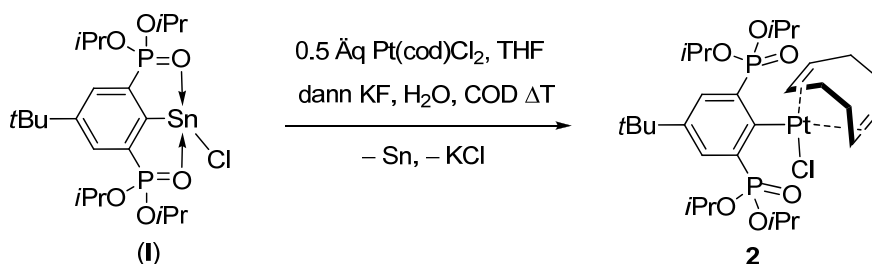
δ in ppm, J in Hz	$(\text{RSnF})_2\text{PtCl}_2$ G ³	$(\text{RSnF})(\text{RSnCl})\text{PtCl}_2$ (III)	$(\text{RSnCl})_2\text{PtCl}_2$ A ^{1,2}	$\text{RPt}(\text{Cl})\text{cod}$ 2	$\text{F}_3\text{Sn-}$ [Pt]
$\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	28.65	28.66/28.48	28.65	22.0	
$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$	132 ^c	^a	127 ^c	-	
$J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$	132 ^c	^a	127 ^c	96	
$\delta ^{19}\text{F}$	-158.5	-162.0	-	-	-86 (br)
$^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$	3184/3329	3189/3338	-	-	3730
$^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt})$	530	500	-	-	
$^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$	106	89	-	-	
$\delta ^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	-517 (dm)	-468 (dt)/-541 (dt)	-478 (t)	-	
$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$	^a	143 / 140	143	-	
$^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$	3345	- / 3338	-	-	
$^3J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$	^a	97 / -	-	-	
$^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt})$	28395	^b	28395	-	
$\delta ^{195}\text{Pt}$	-4614 (tm)	-4538 (dm)	-4478 (m)	-2999 (m)	
$^2J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F})$	533	492	-	-	

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von RSnF mit PtCl_2 wurden zusätzlich bereits weitere Produkte kristallografisch charakterisiert (Schema 4).¹⁷



Schema 4: Weitere kristalline Produkte der Reaktion RSnF mit PtCl_2 .¹⁷

Wird RSnF , (**II**), mit einem Äquivalent $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ über Nacht bei 70°C in Toluol umgesetzt, so zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung die Bildung von Verbindung **2** (δ 22.0) in einem Verhältnis von 50% an. Die Reaktion lässt sich auch präparativ durchführen, um $\text{RPt}(\text{Cl})\text{cod}$ darzustellen (Schema 5).



Schema 5: Präparative Darstellung von Verbindung **2**.

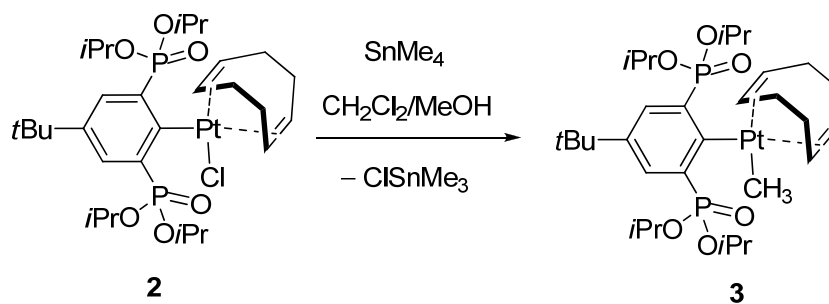
Nach Bildung von $(\text{RSnCl})_2\text{PtCl}_2$, **A**, aus RSnCl und $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$, wird durch die Zugabe von Kaliumfluorid und Erhitzen die Umlagerung in das Produkt **2** eingeleitet, wobei die rote Farbe von Platin-Zinnkomplexen verschwindet und ein schwarzer Niederschlag von elementarem Zinn auftritt.

Verbindung **2** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung in mäßiger Ausbeute erhalten. Die Reste vom protonierten Liganden RH lassen sich nach wiederholter chromatographischer Reinigung abtrennen.

Verbindung **2** ist ein farbloses, mikrokristallines, scharf schmelzendes Pulver, welches in gängigen Lösungsmitteln (Alkanen, Aromaten, Alkoholen, chlorierten Lösungsmitteln, Ethern) gut löslich ist. Verbindung **2** ist sowohl gegenüber Wasser wie auch Sauerstoff stabil. Das IR-Spektrum zeigt die $\text{P}=\text{O}$ -Bande bei 1246 cm^{-1} , was auf keine signifikante $\text{P}=\text{O}\cdots\text{Pt}$ -Interaktion hindeutet. Platinverbindungen mit O,C,O-kordinierenden Zangenliganden sind selten.¹⁸ Im Falle des Palladiums ist

[Pd{C₆-(NO₂)₂-2,6-(OMe)₃-3,4,5}Cl]^{18a} sowie [2,6-{HC=N(O)t-Bu}₂C₆H₃PdX] (X = Cl, OTf)^{18d} bekannt. Im Gegensatz dazu gibt es aber eine Vielzahl von Arbeiten zu N,C,N-/S,C,S-/Se,C,Se- sowie P,C,P-Zangenligandverbindungen des Platins.¹⁹ Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Triplett bei δ -2999 [J(¹⁹⁵Pt-³¹P) = 96 Hz] und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ 22.1 [J(³¹P-¹⁹⁵Pt) = 95 Hz]. Die ¹⁹⁵Pt-NMR-Verschiebung liegt im typischen Bereich für Pt^{II}-cod-Verbindungen.¹⁵ Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Olefin-Signale, welche aufgrund der Kopplungskonstanten ²J(¹H-¹⁹⁵Pt) von 74 Hz und 37 Hz den Signalen *trans* zum Chlorido-Liganden bzw. *trans* zur R-Gruppe zugeordnet werden. Verbindungen des Typs R'⁺Pt(X)cod (R' = organische Gruppe, X = Halogenido) zeigen ²J(¹H-¹⁹⁵Pt) von 75-80 Hz *trans* zum Halogenido-Substituenten und 30-40 Hz *trans* zu starken σ-Donoren wie Alkyl- und Aryl-Substituenten.^{15b} Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die C-H *iso*-Propylgruppen sowie vier Dubletts für die CH₃ *iso*-Propylgruppen. Ebenso werden für die allylischen Protonen vier Signale, die nicht komplett aufgelöst sind, erhalten. Dies zeigt die Konfigurationsstabilität des Platinatoms. Im ESI-MS wird der intensivste Massencuster bei m/z 764.4 [M-Cl]⁺ zugeordnet.

Die Synthese der Platinmethylverbindung **3** gelingt mit Tetramethylzinn bei Raumtemperatur (Schema 6) analog zu Literaturvorschriften.²⁰

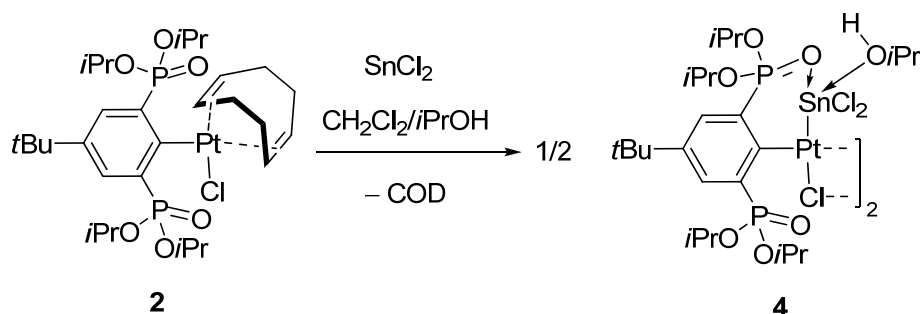


Schema 6: Synthese von Verbindung **3**.

Verbindung **3** wird nach säulenchromatographischer Reinigung als farbloses Öl isoliert, welches gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Methanol, Dichlormethan, Ethylacetat und Chloroform ist. Verbindung **3** ist weniger polar als Verbindung **2**. Verbindung **3** ist sowohl gegenüber Wasser wie auch Sauerstoff stabil. Das IR-Spektrum zeigt die P=O-Bande bei 1242 cm⁻¹, was auf keine signifikante P=O...Pt-Interaktion hindeutet. Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ -3444 [J(¹⁹⁵Pt-³¹P) = 140 Hz] und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ 22.5 [J(³¹P-¹⁹⁵Pt) = 139 Hz]. Die ¹⁹⁵Pt-NMR-Verschiebung ist

vergleichbar mit der von $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ (δ -3572 ppm).^{15b} Die ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstante ist größer als in Verbindung **2**. Im ^1H -NMR-Spektrum wird die platingebundene Methylgruppe bei δ 0.67 [$^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 81$ Hz] beobachtet. Die beiden Olefinsignale zeigen $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten von 37 bzw. 41 Hz, was im Einklang mit der Tatsache ist, dass zwei σ -gebundene organische Gruppen am Platinatom zu finden sind. Im ESI-MS stellt der Massencluster bei m/z 656.2 den intensivsten dar, welcher RPt^+ zugeordnet wird.

Aus der Reaktion der Chloroplatinverbindung mit Zinn(II)chlorid wird der Platin-Zinn(II)-chlorid-Komplex, (**4**), in geringer Menge als roter kristalliner Feststoff erhalten (Schema 7). Verbindung **4** zeigt eine gewisse Analogie zu den σ -Sn(II)-Platinkomplexen von Deelman **D** und Jambor **F** (Schema 1).



Schema 7: Umsetzung von Verbindung **2** mit SnCl_2 .

Kristalle von Verbindung **4** werden nach Aufarbeitung beim Abdampfen einer Dichlormethan-/iso-Propanol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 2 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

Verbindung **4** ist schlecht löslich in Dichlormethan und löst sich erst unter Zusatz von iso-Propanol. In dieser Lösung zersetzt sich die Verbindung allerdings innerhalb eines Tages unter Braunfärbung.

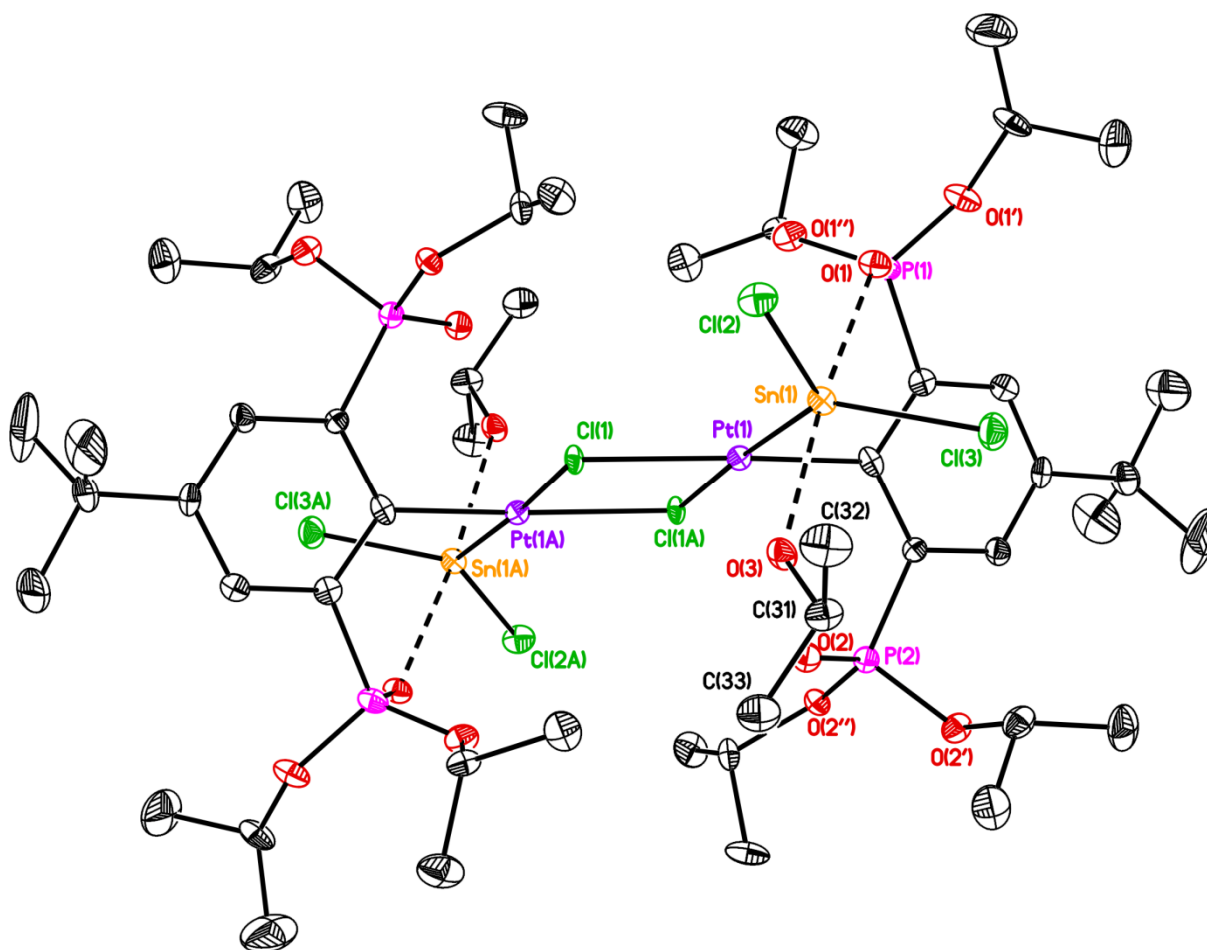


Abbildung 2: Molekülstruktur (SHELXTL) von **4**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Pt(1)–Sn(1) 2.4602(6), Pt(1)–Cl(1) 2.4004(17), Pt(1)–Cl(1A) 2.4099(18), Sn(1)–Cl(2) 2.332(2), Sn(1)–Cl(3) 2.353(2), O(1)–Sn(1) 2.242(5), O(3)–Sn(1) 2.310(5), C(1)–Pt(1)–Cl(1) 177.3(2), Sn(1)–Pt(1)–Cl(1A) 175.97(5), Cl(2)–Sn(1)–Cl(3) 103.22(8), O(3)–Sn(1)–O(1) 174.00(18), Cl(2)–Sn(1)–Pt(1) 129.56(6).

Verbindung **4** ist ein zentrosymmetrisches Dimer mit μ -Chlorido-Brücken. Das Platinatom besitzt eine verzerrt quadratisch-planare Umgebung mit Bindungswinkeln zwischen 83.93(19) [C(1)–Pt(1)–Sn(1)] und 98.35(4)° [Cl(1)–Pt(1)–Sn(1)]. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben mit Pt(1), Cl(2) und Cl(3) in den äquatorialen und O(1) und O(3) in den axialen Positionen. Hierbei sättigt das Molekül *iso*-Propanol, bei dem das O(3)-H-Proton kristallografisch nicht gefunden wurde, die Koordinationsgeometrie des Zinns ab. Der axiale O(3)–Sn(1)–O(1)-Winkel beträgt 174.00(18)°. Die äquatorialen Winkel liegen zwischen 103.22(8) [Cl(2)–Sn(1)–Cl(3)] und 129.56(6)° [Cl(2)–Sn(1)–Pt(1)]. Die Pt(1)–Sn(1)-Bindungslänge von 2.4602(6) Å

ist kürzer als in \mathbf{F}^{7b} ($M = \text{Pt}$, $X = \text{Me}$) sowie $(\text{RSnCl})_2\text{PtCl}_2 \cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8$, Verbindung \mathbf{A} ,^{1,2} mit einer mit der Bindungslänge von 2.5166(6) Å bzw. 2.469(1) Å, aber länger als in $(\text{RPtCl})_2\text{Sn}$, \mathbf{B} , mit 2.4381(13) Å. Der $\text{P}=\text{O}(1) \cdots \text{Sn}(1)$ -Abstand beträgt 2.242(5) Å und ist kürzer als der in RSnCl 2.430(2)/2.427(2) Å aber länger als die entsprechenden Abstände, welche in Verbindung \mathbf{B}^3 beobachtet wurden (2.108(10)/2.122(11) Å). Der $\text{P}=\text{O}(2)$ -Platin-Abstand von 3.0047(54) Å ist zu lang, um von einer Koordination sprechen zu können.

Die NMR-Spektren der isolierten Verbindung $\mathbf{4}$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{iso}$ -Propanol zeigen eine ähnliche Struktur in Lösung wie im Festkörper an. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signale, jeweils einem Proton entsprechend, für die nicht äquivalenten Arylprotonen sowie ein breites Signal für fünf C-H *iso*-Propyl-Protonen beobachtet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei δ 37.1 [$^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 198$ Hz] für die koordinierende $\text{P}=\text{O}$ -Funktion sowie bei δ 22.6 [$^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11$ Hz] für die nicht koordinierende $\text{P}=\text{O}$ -Funktion. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung der Zinnkoordinierenden $\text{P}=\text{O}$ -Funktion ist vergleichbar mit der in RSnCl (δ 37.8)¹¹ und Verbindung \mathbf{B}^3 (δ 37.6). Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei δ -3469 [$J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 191$ Hz].

Die Reaktion des Organoplatinchlorids $\mathbf{2}$ mit NaBH_4 in Methanol führt zur Gasentwicklung und der Bildung von Platinschwarz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird nur noch protonierter Ligand (δ 17.0) nachgewiesen.

3.3 Experimentelles

3.3.1 Allgemeines

Tributylchlorostannan, Tetramethylstannan, NaBH₄, PtCl₂/K₂PtCl₄, *n*BuLi in Hexan sowie SnCl₂ (wasserfrei) wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Das Lösungsmittelsignal wurde zur Referenzierung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren herangezogen (CDCl₃ ¹H 7.27 ppm, ¹³C 77.0 ppm). Die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren sind auf 1.2 M Na₂PtCl₆ in D₂O referenziert. Zur Verifizierung der ¹⁹⁵Pt-Verschiebungen wurde entweder ein DDQ-Filter verwendet oder der Messbereich bzw. die Bandbreite variiert. Die Zuordnung von NMR-Signalen wurde durch ¹H-¹H-gCOSY (**1**), ¹H-¹³C-gHSQC (**1**, **3**), ¹H-¹³C-gHMBC (**1-3**) und DEPT-135 (**1**) unterstützt. Die Flash-Chromatographie wurde auf Silikagel (0.035-0.070 mm, 60 Å) von Acros durchgeführt. Es wurden Dünnschichtchromatographie-Platten (Silikagel 60, F₂₅₄) von Merck eingesetzt.

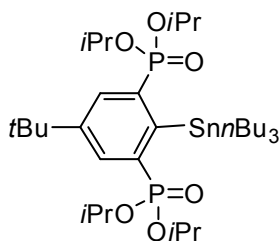
3.3.2 Synthese der Edukte

Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

- 1,5-Cyclooctadien-Platindichlorid ²¹
- 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnF (gemäß Kapitel 5)

3.3.3 Durchgeführte Synthesen

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]tributylstannan, 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn*n*Bu₃ (1**)**



Zu 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butylbenzol (7.3 g, 15.8 mmol) in 50 mL THF wird bei -60°C LDA (18.9 mmol, 1.2 eq) in THF/Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 7 h bei -30°C gerührt. Nach Abkühlen auf -60°C wird *n*Bu₃SnCl (5.14 ml, 6.17 g, 18.9 mmol, 1.2 eq) per Spritze hinzugegossen

und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in *iso*-Hexan/EtOAc (8:1)

aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das verbliebende Öl über KF/Kieselgel (1:9) mit CH₂Cl₂ → *iso*-Hexan/EtOAc (8:1) filtriert. Es resultiert 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnnBu₃ (7.112 g, 59.9%) als farbloses hochviskoses Öl. R_f(*iso*-Hexan/EtOAc = 10:1) = 0.2; ¹H-NMR (CDCl₃, 499.79 MHz): δ = 0.85 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz, 9H, CH₃), 1.09 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.14-1.27 (m, 6H, Sn-CH₂), 1.28-1.34 (m, 6H, CH₂-CH₃), 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.36 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.47-1.64 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₂), 4.58-4.67 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.86 (*pseudo*-d, ³J(¹H-³¹P) = 15.3 Hz, 2H, H_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): δ = 14.0 (s, CH₃), 16.1 (s, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 357/373 Hz, Sn-CH₂), 23.5-23.6 (m, CH(CH₃)₂), 24.0-24.1 (m, CH(CH₃)₂), 27.8 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 72/76 Hz, CH₂-CH₃), 29.5 (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 17.4 Hz, CH₂-CH₂-CH₂), 30.9 (s, C(CH₃)₃), 34.4 (s, C(CH₃)₃), 70.4-70.5 (m, CH(CH₃)₂), 133.0-133.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 138.3 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 194 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 22.5 Hz, C_{2/6Aryl}), 148.8 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.7 Hz, C_{4Aryl}), 155.1 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 25.8 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.49 MHz): δ = 18.9 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 24 Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃, 111.92 MHz): δ = -46 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 25 Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 973, 1106, 1248 (P=O), 1374, 1385; ESI-MS (+): *m/z* = 695.3 (M - Bu)⁺ [100%], 753.4 (M + H⁺), 775.4 (M + Na⁺); Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₄H₆₆O₆P₂Sn (751.5): C, 54.3; H, 8.85. Gefunden: C, 54.35; H, 8.95.

Umsetzung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnnBu₃ (1) mit *n*BuLi

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnnBu₃ (112 mg, 0.15 mmol) wird in 2 mL Hexan gelöst und bei -90°C mit *n*BuLi (93 µL, 0.15 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) umgesetzt. Nach Auftauen auf RT bildet sich innerhalb von 2 h eine rote Lösung.

Es werden NMR-Spektren der Rohlösung genommen und es wird ein Tropfen Wasser in das Röhrchen gegeben. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/Hexan, 121.49 MHz): δ = 16.7 (s, **RH**, Integral 48.8), 19.1 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 23 Hz, **RSnnBu₃ (1)**, Integral 17.9), mehrere Signale geringerer Intensität (Integral 33.3); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆/Hexan, 111.92 MHz): δ = -13 (s, **nBu₄Sn**, Integral 84); -49 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 24 Hz, **RSnnBu₃ (1)**, Integral 17);

Zur restlichen Lösung wird SnCl₂ (20 mg, 0.105 mmol) gegeben und über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Hexan}$, 81.02 MHz): $\delta = 17.3$ (bs, **RH**, Integral 42.9), 19.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 23$ Hz, **RSn*n*Bu₃ (1)**, Integral 33), 37.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 116$ Hz, **RSnCl**, Integral 24.4).

Umsetzung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn*n*Bu₃ mit *n*BuLi und Pt(cod)Cl₂

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn*n*Bu₃ (396 mg, 0.53 mmol) wird in 5 mL Hexan gelöst und bei -90°C mit *n*BuLi (329 μL , 0.53 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) umgesetzt. Nach Aufwärmen auf RT wird die Lösung 2 h gerührt. Anschließend wird zu der Lösung Pt(cod)Cl₂ (99 mg, 0.26 mmol) und Ether (3 mL) hinzugefügt und über Nacht gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung schwarz (Platin) verfärbt. Nach Filtration über Watte wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Hexan}$, 121.49 MHz): $\delta = 16.7$ (s, **RH**, Integral 57), 19.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz, **RSn*n*Bu₃ (1)**, Integral 23), 21.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod (2)**, Integral 19).

Umsetzung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn*n*Bu₃ (1) mit PtCl₂/K₂PtCl₄

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Sn*n*Bu₃ (138 mg, 0.18 mmol) wird in CH₂Cl₂ mit PtCl₂ (49 mg, 0.18 mmol) und K₂PtCl₄ (76 mg, 0.18 mmol) unter Braunfärbung (Platin) gerührt. Die Reaktionskontrolle per ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt nach einer Woche nahezu vollständigen Umsatz.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.02 MHz): $\delta = 17.3$ (br s, **RH**, Integral 10), 19.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 23$ Hz, **RSn*n*Bu₃ (1)**, Integral 11), 26.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, nicht zugeordnet, Integral 11), 28.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 41$ Hz, **RSn(Cl)*n*Bu₂**, Integral 68).

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnF (II) mit 0.5 Äq Pt(cod)Cl₂

Zu 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnF (98 mg, 0.15 mmol) und Pt(cod)Cl₂ (28 mg, 0.07 mmol, 0.5 Äq) wird C₆D₆ gegeben. Die Mischung wird in einem Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Edukte auflösen und sich eine orange Färbung einstellt. Die Lösung wird in ein NMR-Röhrchen transferiert und es werden sofort und nach verschiedenen Zeiten NMR-Spektren aufgenommen.

t = 0: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 31.4$ (s, Integral 3), 28.65 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}/^{117/119}\text{Sn}) = 132$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂ G**, Integral 89) 28.47 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂, (III)**), 33.0-27.3 (bs, überlagert), 16.9 (s, **RH**, Integral 7); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -130.0$ (m, Integral 2), -158.5 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3184/3329$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂ G**, Integral 87), -162.0 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3189/3338$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 500$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 89$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂, (III)**, Integral 11); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -468$ (dt, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 97$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 143$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂, (III)**), -478 ((**(RSnCl)₂PtCl₂ A**, Integral 3), -517 (dm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3345$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 28395$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂ G**, Integral 70), -541 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3338$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 140$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂, (III)**).

t = 8 h: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 33.0$ -28.0 (br, Integral 29.7-33.0: 23), 28.65 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}/^{117/119}\text{Sn}) = 134$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 67), 28.51 (s, überlagert, **(RSnCl)₂PtCl₂**), 28.47 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 96$ Hz, **RPt(Cl)cod (2)**, Integral 3), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -85.7$ (bs, $\nu_{1/2} = 470$ Hz, **[Pt]-SnF₃**), -120.0 (m), -130.0 (m), -147.2 (m), -158.4 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3186/3331$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 103$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**), -162.0 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3193/3342$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 495$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**).

t = 18 h: ^{195}Pt -NMR (C_6D_6 , 64.52 MHz): $\delta = -2999$ (m, **RPt(Cl)cod**), -4478 (m, **(RSnCl)₂PtCl₂**), -4538 (dm, $^2J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F}) = 492$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), -4614 (tm, $^2J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F}) = 533$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 33.0$ -28.0 (br), 28.65 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}/^{117/119}\text{Sn}) = 134$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**), 28.52 (s, überlagert, **(RSnCl)₂PtCl₂**), 28.48 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 98$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 8), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -85.4$ (bs, $\nu_{1/2} = 510$ Hz, **[Pt]-SnF₃**), -120.0 (m), -130.0 (m), -147.2 (m), -158.4 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3186/3331$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 103$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**), -162.0 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3193/3342$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 495$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**).

t = 32 h: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -468$ (dt, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 95$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 142$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 15), -478 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 143$ Hz, **(RSnCl)₂PtCl₂**, Integral 22), -518 (dm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3350$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 33), -541 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3342$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 138$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 20).

t = 60 h: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -343$, -467 (dt, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 95$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 142$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 15), -478 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 143$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 28395$ Hz, **(RSnCl)₂PtCl₂**, Integral 22), -518 (dm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3357$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 33), -536 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3340$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 138$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 20); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -85.6$ (bs, $v_{1/2} = 560$ Hz, **[Pt]-SnF₃**, Integral 50), -158.4 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3186/3331$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 103$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 22), -162.0 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3193/3342$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 495$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 28); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 33.0$ - 28.0 (br), 28.66 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 28.65 (s, überlagert, **(RSnF)₂PtCl₂**), 28.52 (s, überlagert, **(RSnCl)₂PtCl₂**), 28.48 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 15), 16.9 (s, **RH**, Integral 6).

t = 3 d: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 33.0$ - 28.0 (br), 28.67 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 28.65 (s, überlagert, **(RSnF)₂PtCl₂**), 28.52 (s, überlagert, **(RSnCl)₂PtCl₂**), 28.48 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 16.5), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -85.9$ (bs, $v_{1/2} = 500$ Hz, **[Pt]-SnF₃**, Integral 53), -158.3 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 19), -161.9 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3196/3343$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 496$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 28);

t = 5.5 d: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 33.0$ - 28.0 (br), 28.66 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 28.65 (s, überlagert, **(RSnF)₂PtCl₂**), 28.51 (s, überlagert, **(RSnCl)₂PtCl₂**), 28.48 (s, überlagert, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 19.4), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -86.1$ (bs, $v_{1/2} = 800$ Hz, **[Pt]-SnF₃**, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3730$ Hz, Integral 66), -152.0 (bs, $v_{1/2} = 110$ Hz, **nicht zugeordnet**, Integral 8), -157.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 8),

-161.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 496$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 17);

12 d: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 111.92 MHz, 50 bis -450 ppm): $\delta = -351$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 142$ Hz, **nicht zugeordnet**); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 111.92 MHz, -500 bis -1000 ppm): $\delta = -535$ (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 3338$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 142$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**), -605 (m, **nicht zugeordnet**);

13 d: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 31.8$ -28.0 (bs, **nicht zugeordnet**, Integral 35), 28.61+26.58+28.46+28.41+28.29+28.24 (s, mit $^{117/119}\text{Sn}/^{195}\text{Pt}$ Satelliten, überlagert, **(RSnX)₂PtCl₂**, Integral 35), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 23.5), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C₆D₆, 282.40 MHz): $\delta = -86.1$ (bs, $\nu_{1/2} = 800$ Hz, **[Pt]-SnF₃**, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3730$ Hz, Integral 77), -131.6 (m, **nicht zugeordnet**, Integral 1), -142.3 (m, **nicht zugeordnet**, Integral 1), -152.0 (bs, $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1585$ Hz, $\nu_{1/2} = 150$ Hz, **nicht zugeordnet**, Integral 10), -157.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 3), -161.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 496$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 10);

3 Wochen: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 31.8$ -29.0 (bs, **nicht zugeordnet**, Integral 34), 28.61+26.58+28.46+28.41+28.29+28.24 (s, mit $^{117/119}\text{Sn}/^{195}\text{Pt}$ Satelliten, überlagert, **(RSnX)₂PtCl₂**, Integral 34), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 25.5), 16.9 (s, **RH**, Integral 6); ^{19}F -NMR (C₆D₆, 282.40 MHz): $\delta = -85.1$ (bs, $\nu_{1/2} = 1400$ Hz, **[Pt]-SnF₃**, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3730$ Hz, Integral 64), -104.8 (Integral 1), -131.4 (m, **nicht zugeordnet**, Integral 3), -142.2 (m, **nicht zugeordnet**, Integral 3), -152.0 (bs, $\nu_{1/2} = 230$ Hz, **nicht zugeordnet**, Integral 15), -157.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 530$ Hz, **(RSnF)₂PtCl₂**, Integral 4), -161.8 (s, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 496$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz, **(RSnCl)(RSnF)PtCl₂**, Integral 10);

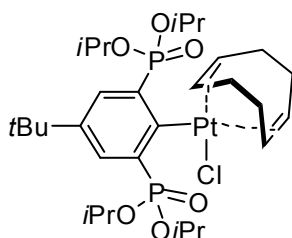
1 Jahr (das verdunstete Lösungsmittel wurde durch frisches C₆D₆ ersetzt): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 31.8$ -29.0 (bs, $\nu_{1/2} = 230$ Hz, **nicht zugeordnet**, Integral 32), 28.65 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}/^{117/119}\text{Sn}) = 127$ Hz, **(RSnCl)₂PtCl₂**, Integral 20), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 94$ Hz, **RPt(Cl)cod**, Integral 38.4), 16.9 (s, **RH**, Integral 9); ^{19}F -NMR (C₆D₆, 282.40 MHz): $\delta = -142$ (Integral 9), -145, -149.8 (s, Integral 10), -153.0 (br, Integral 15), -154.2--156.6 (br, Integral 57), -164.4 (m, **iPrF**, Integral 9);

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnF (II) mit 1 Äq Pt(cod)Cl₂

Eine Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnF (145 mg, 0.24 mmol) und Pt(cod)Cl₂ (91 mg, 0.24 mmol, 1 Äq) in Toluol wird über Nacht auf 70°C erhitzt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/Toluol, 121.49 MHz): δ = 32.0-29.0 (bs, **nicht zugeordnet**, Integral 37), 22.0 (s, *J*(³¹P-¹⁹⁵Pt) = 95 Hz, **RPt(Cl)cod (2)**, Integral 50), 16.9 (s, **RH**, Integral 13);

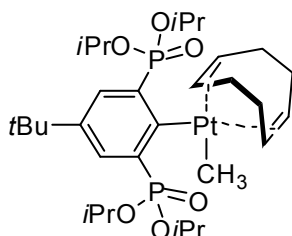
[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]platinchlorid-1,5-Cyclooctadien, 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Pt(Cl)cod (2)



2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butylphenylzinnchlorid (I) (1.165 g, 1.89 mmol) und Pt(cod)Cl₂ (354 mg, 0.946 mmol, 0.5 Äq) werden in THF unter oranger Färbung gelöst. (Ein ³¹P-NMR Spektrum zeigt die Bildung von (RSnCl)₂PtCl₂ (**A**) an [³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, 121.49 MHz): δ = 28.3 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn/¹⁹⁵Pt) = 126 Hz]). Die Lösung wird in einen Einhalskolben überführt und mit THF auf 20 mL aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser und CsF (Überschuss ca. 8 Äq; KF (10 Äq) ist genauso möglich), sowie von COD (500 µL, 440 mg, 2.44 mmol) wird die Reaktionsmischung offen auf 70°C (Ölbadtemperatur) über Nacht erhitzt, wobei die orange Färbung nach einiger Zeit verschwindet und ein schwarzer Niederschlag auftritt (Sn-Pulver, reagiert unter Gasentwicklung mit verdünnter Salzsäure). Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatografie (CH₂Cl₂/MeOH 70:1 → 20:1) aufgereinigt. Es resultiert 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂Pt(Cl)cod (368 mg, 0.43 mmol, 45% bezogen auf Pt, enthält noch RH) welches nach mehrfach wiederholter Säulenchromatografie rein als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten wird. *R_f*(CH₂Cl₂/MeOH = 10:1) = 0.70; Smp. 133°C; ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 1.11 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.30 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.39 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.56-1.65 (m, 4H, CH₂), 2.58-2.70 (m, 2H, CH₂), 2.83-2.94 (m, 2H, CH₂), 4.57 (t, *J*(¹H-¹H) = 3.0 Hz, ²*J*(¹H-¹⁹⁵Pt) = 74 Hz, 2H, =CH *trans* zu Cl), 4.86-4.96 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 5.13-5.21 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 6.07 (t,

$J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.0 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 37 \text{ Hz}$, 2H, =CH *trans* zu R), 8.08 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 14.8 \text{ Hz}$, 2H, H_{Aryl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.63 MHz): $\delta = 24.2-24.3$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6-24.7 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8-24.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 (s, $\text{CH}_2 \text{ cod}$), 31.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 (s, $\text{CH}_2 \text{ cod}$), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.7-69.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 70.8-70.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 85.6 (s, =C-H), 112.4 (s, =C-H), 135.5-135.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{3/5\text{Aryl}}$), 137.1 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 193 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{2/6\text{Aryl}}$), 146.6 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.1 \text{ Hz}$, $\text{C}_{4\text{Aryl}}$), 153.6 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22.4 \text{ Hz}$, $\text{C}_{1\text{Aryl}}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81.02 MHz): $\delta = 22.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 95 \text{ Hz}$); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 64.52 MHz): $\delta = -2999$ (t, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 96 \text{ Hz}$); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 562, 974, 1246$ (P=O), 1373, 1386; ESI-MS (+, CH_3CN): $m/z = 656.2$ (M - COD - Cl^-)⁺, 697.3 (M - COD - Cl^- + CH_3CN)⁺, 764.4 (M - Cl^-)⁺ [100%]; Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{ClO}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (800.2): C, 45.0; H, 6.4. Gefunden: C, 44.5; H, 6.1.

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]platin(methyl)-1,5-Cyclooctadien, 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OiPr)₂}₂C₆H₂Pt(Me)cod (3)



4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OiPr)₂}₂C₆H₂Pt(Cl)cod (**2**, 120 mg, als 1:1 Mischung mit RH, $\cong 0.095 \text{ mmol}$) wird mit SnMe_4 (24 μL , 32 mg, 0.179 mmol) in ungetrocknetem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2:1, ca. 5 mL) an der Luft über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatografie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 50:1 \rightarrow 20:1)

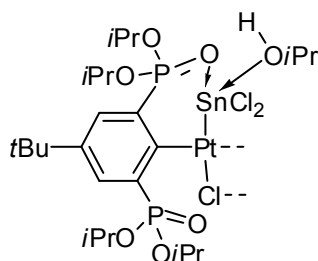
vorgereinigt. Nach weiterer Säulenchromatografie (EtOAc) wird 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OiPr)₂}₂C₆H₂Pt(Me)cod (42 mg, 56.6%) als farbloses Öl erhalten. $R_f(\text{EtOAc}) = 0.64$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 499.79 MHz): $\delta = 0.67$ (s, $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 81 \text{ Hz}$, 3H, Pt- CH_3), 1.19 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16-2.27 (m, 4H, CH_2), 2.60-2.69 (m, 4H, CH_2), 4.60-4.69 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.76-4.85 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.95 (t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 37 \text{ Hz}$, 2H, =CH), 5.02 (t, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 41 \text{ Hz}$, 2H, =CH), 7.82 (*pseudo-d*, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 15.6 \text{ Hz}$, 2H, H_{Aryl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.28 MHz): $\delta = 2.3$ (s, Pt- CH_3), 23.8-23.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2-24.4 (überlappt, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 (s, $\text{CH}_2 \text{ COD}$), 29.9 (s, $\text{CH}_2 \text{ COD}$), 31.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (t, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.3 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.5-69.7 (überlappt, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

98.6 (s, $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 80 \text{ Hz}$, =C-H), 100.7 (s, $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 54 \text{ Hz}$, =C-H), 133.7-134.2 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{3/5\text{Aryl}}$), 135.8 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 197 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22.1 \text{ Hz}$, $\text{C}_{2/6\text{Aryl}}$), 143.2 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_{4\text{Aryl}}$), 167.6 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 26.1 \text{ Hz}$, $\text{C}_{1\text{Aryl}}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 81.02 MHz): $\delta = 22.5$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 139 \text{ Hz}$); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 64.52 MHz): $\delta = -3444$ (t, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 140 \text{ Hz}$); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 560, 885, 972, 995, 1242$ (P=O), 1372, 1384, 1465; ESI-MS (+, CH_2Cl_2): $m/z = 656.2$ (M - COD - Me^-)⁺ [100], 741.2 (M - COD - Me^- + CH_2Cl_2)⁺, 764.4 (M - Me^-)⁺.

{[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutyl-

phenyl]platin(chlorid)(zinndichlorid-isopropanol)}-Dimer,

[4-*t*Bu-2,6-



4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂C₆H₂Pt(Cl)cod (2, 102 mg, 0.127 mmol, enthält noch RH) wird in CH_2Cl_2 /*iso*-Propanol an der Luft gerührt. Es wird wasserfreies SnCl_2 (70 mg, 0.71 mmol) hinzugegeben, welches sich nach einiger Zeit unter Rotfärbung löst. Nach Rühren über Nacht wird ein ^{31}P -

NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 /*i*PrOH/ C_6D_6 , 81.02 MHz): $\delta = 22.6$ (bs, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 62 \text{ Hz}$, nicht zugeordnet), 16.0 (bs, **RH**). Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum (50°C) entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach Kristallisation bei Raumtemperatur durch langsames Verdampfen einer *iso*-Propanol/ CH_2Cl_2 -Lösung an Luft wird die Titelverbindung in Form weniger, roter Kristalle erhalten. Die Kristalle zeigen geringe Löslichkeit in CD_2Cl_2 , wobei es zu schneller Zersetzung unter Braunfärbung führt. In CD_2Cl_2 /*iso*-Propanol ist die Löslichkeit deutlich höher und die Zersetzungsgeschwindigkeit niedriger.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 /*i*PrOH, 300.13 MHz; Signale, die nicht von den Signalen des freien *iso*-Propanols überdeckt werden): $\delta = 4.89$ -5.06 (bs, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 5H), 7.45 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.74 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 15.4 \text{ Hz}$, 1H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 /*i*PrOH, 121.49 MHz): $\delta = 37.1$ (d, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 198 \text{ Hz}$, $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$, P=O-Sn), 22.6 (d, $^4J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11 \text{ Hz}$, P=O); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 /*i*PrOH, 64.52 MHz): $\delta = -3469$ (d, $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 191 \text{ Hz}$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 /*i*PrOH, 111.92 MHz): *kein Signal gefunden*.

Umsetzung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}₂C₆H₂Pt(Cl)cod (**2**) mit NaBH₄

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}₂C₆H₂Pt(Cl)cod (**2**, 78 mg, 0.097 mmol) wird in ungetrocknetem Methanol (5 mL) an der Luft gelöst und NaBH₄ (38 mg, 1 mmol) hinzugegeben. Es kommt zur sofortigen Gasentwicklung und Erwärmung sowie nach wenigen Sekunden zur Schwarzfärbung (Platin). Nach Filtration über Watte wird ein NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen: ³¹P{¹H}-NMR (MeOH/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 17.0 (s, **RH**).

3.4 Literatur

- (1) Deáky, V. Dissertation **2011**, TU Dortmund.
- (2) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martinová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695-6708.
- (3) Krabbe, S. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (4) (a) Ettel, F.; Huttner, G.; Imhof, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 299-307; (b) Ettel, F.; Schollenberger, M.; Schiemenz, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 153-162; (c) Kircher, P.; Huttner, G.; Heinze, K.; Schiemenz, B.; Zsolnai, L.; Büchner, M.; Driess, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 703-720; (d) Kircher, P.; Huttner, G.; Schiemenz, B.; Heinze, K.; Zsolnai, L.; Walter, O.; Jacobi, A.; Driess, A. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 687-699; (e) Wilson, D. J. D.; Dutton, J. L. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13626-13637; (f) Jones, C.; Sidiropoulos, Holzmann, N.; Frenking, G.; Stasch, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855-9847; (g) Flock, J.; Suljanovic, A.; Schoefberger, W.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Fischer, R. C.; Flock, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15504-15517; (h) Broeckhaert, L.; Frenking, G.; Geerlings, P.; De Proft, F. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3233-3247.
- (5) (a) Martinová, J.; Dostál, L.; Herres-Pawlis, S.; Růžička, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7423-7427; (b) Martinová, J.; Dostál, L.; Herres-Pawlis, S.; Růžička, A.; Jambor, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1672-1675.
- (6) (a) Brendler, E.; Wächtler, E.; Heine, T.; Zhechkov, Langer, T.; Pöttgen, R.; Hill, F. A.; Wagler, J. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4793-4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4696-4700; (b) Wächtler, E.; Gericke, R.; Zhechkov, L.; Heine, T., Langer, T.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Wagler, J. *Chem. Commun.* **2013**, DOI: 10.1039/C3CC47912A.
- (7) (a) Cabon, Y.; Reboule, I.; Lutz, M.; Klein Gebbink, R. J. M.; Deelman, B.-J. *Organometallics* **2010**, *29*, 5904-5911; (b) Cabon, Y.; Kleijn, H.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; Klein Gebbink, R. J. M.; Deelman, B.-J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2423-2427.
- (8) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227-1236.
- (9) Peveling, K.; Henn, M.; Löw, C.; Mehring, M.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1501-1508.
- (10) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (11) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (12) Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 357-368.
- (13) Kosugi, M.; Sasazawa, K.; Shimizu, Y.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1977**, 301-302.
- (14) (a) Steenwinkel, P.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Deelman, B.-J.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5486-5498; (b) Thoonen, S. H. L.; van Hoek, H.; de Wolf, E.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Deelman, B.-J.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1544-1553.
- (15) (a) Clark, H. C.; Manzer, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411-428; (b) Klein, A.; Lüning, A.; Ott, I.; Hamel, L.; Neugebauer, M.; Butsch, K.; Lingen, V.; Heinrich, F.; Elmas, S. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1898-1905.
- (16) (a) Jennings, M. C.; Schoettel, G.; Roy, S.; Puddephatt, R. J.; Douglas, G.; Manojlović-Muir, L.; Muir, K. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 580-586; (b) Douglas, G.; Jennings, M. C.; Manojlović-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 159-161.
- (17) (a) Dietz, C.; Krabbe, S.; Piorr, B.; Jurkschat, K. *unveröffentlichte Ergebnisse*; (b) Jurkschat, K. „Stabilization by O,C,O-Coordinating Pincer-Type Ligands: From

Tin(IV) to Sn(0)? Low-valent Organotin Compounds and their Transition Metal Complexes“ in IRIS 13 (International Symposium on Inorganic Ring Systems), Victoria, Kanada, 29.7.-2.8.2012.

(18) (a) Vicente, J.; Arcas, A.; Blasco, M.-A.; Lozano, J.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 5374-5383; (b) Vicente, J.; Arcas, A.; Gálvez-López, M. D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3521-3527/3528-3537; (c) Vicente, J.; Arcas, A.; Gálvez-López, M. D.; Juliá-Hernández, F.; Batista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 1582-1590; (d) Zhang, Y.; Song, G.; Ma, G.; Zhao, J.; Pan, C.-L.; Li, X. *Organometallics* **2009**, *28*, 3233-3238; (e) Vicente, J.; Arcas, A.; Gálvez-López, M.-D.; Jones, P. G.; Bautista, D.; *Organometallics* **2009**, *28*, 3501-3517; (f) Vicente, J.; Arcas, A.; Gálvez-López, M.-D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4247-4259.

(19) z. B. (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866-3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781; (b) Fischer, J. Dissertation **2008**, Universität Dortmund; (c) Piorr, B. Masterarbeit **2011**, TU Dortmund; (d) Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751-771; (e) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen, C. M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; (f) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048-2076; (g) Xu, G.; Luo, Q.; Eibauer, S.; Rausch, A. F.; Stempfhuber, S.; Zabel, M.; Yersin, H.; Reiser, O. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8800-8806; (h) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024; (i) Chen, Y.; Lu, W.; Che, C.-M. *Organometallics* **2013**, *32*, 350-353; (j) Adams, J. J.; Lau, A.; Arulsamy, N.; Roddick, D. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11328-11334; (k) van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 156-164; (l) Kanbara, T.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 15-19; (m) Motoyama, Y.; Kawakami, H.; Shimosono, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3408-3416; (n) Fossey, J. S.; Jones, G.; Motevalli, M.; Nguyen, H. V.; Richards, C. J.; Stark, M. A.; Taylor, H. V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2067-2073; (o) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 367-373; (p) Niu, J.-L.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135-5150.

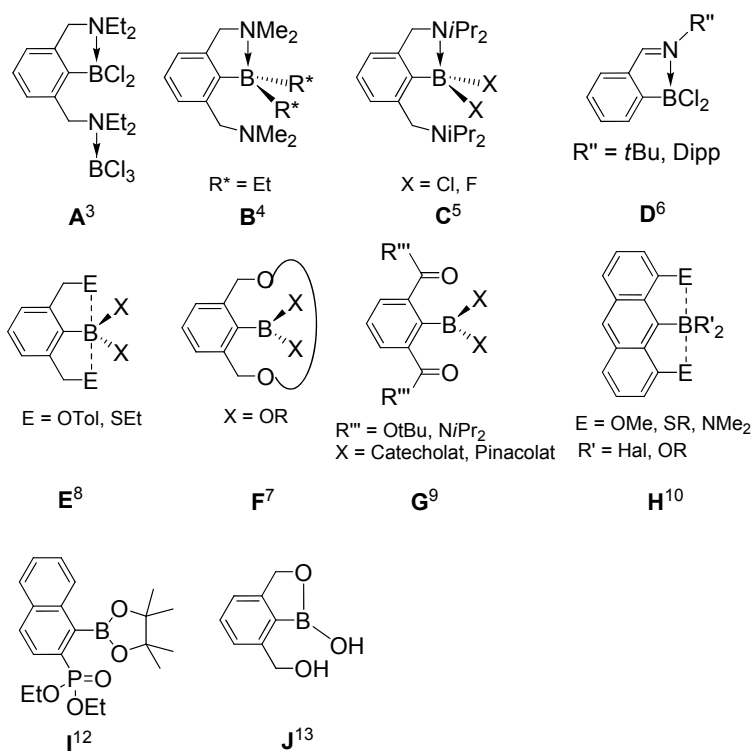
(20) (a) Dekker, G. P. C. M.; Buijs, A.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Leuwen, P. W. N. M.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Wang, Y. F.; Stam, C. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1937-1948; (b) Dawoodi, Z.; Eaborn, C.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 95-104; (c) Clark, H. C.; Goel, A. B.; Jain, V. K.; Tyers, K. G.; Wong, C. S. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 123-124.

(21) McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521-6528.

Kapitel 4: Borverbindungen des Zangenliganden

4.1 Einleitung

Borverbindungen mit Zangenliganden sind seit Langem bekannt und Gegenstand aktueller Forschung einschließlich kontroverser Diskussion bezüglich der Grenzen der Oktettregel.^{1,2} Insbesondere N,C,N-Liganden wurden von HEY-HAWKINS (**A**),³ TOYOTA (**B**)⁴ und SAITO (**C**)⁵ eingesetzt, um tetrakoordinierte Organohalogenborverbindungen zu erhalten (Schema 1). Vorläufige Ergebnisse deuten an, dass Verbindung **C** zur Synthese von Boreniumkationen dienen könnte.⁵ DOSTÁL nutzt die Verbindung **D** zu Synthese von Benzazaborolen.^{6a} Ähnliche Verbindungen wie **D** ($R'' = \text{Ph}$) und Pentafluorphenyl-Substituenten am Boratom werden als fluoreszierende Materialien eingesetzt.^{6b} Von REETZ wurde die Verbindung **F** als Fluorid-Sensor vorgestellt.⁷ Insbesondere dienen die Derivate **E**,⁸ **G**⁹ und **H**¹⁰ der Erzielung von fünffach koordiniertem Bor.¹¹ Durch DFT-Rechnungen und experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen wurde für Verbindungen des Typs **H** (Schema 1, $E = \text{OMe}$, $R' = \text{Catechol}$, Cl , F) eine Wechselwirkung, wenn auch nur im Bereich von einer Kilokalorie pro Mol, zwischen dem Boratom und beiden Donoratomen nachgewiesen.^{11a}

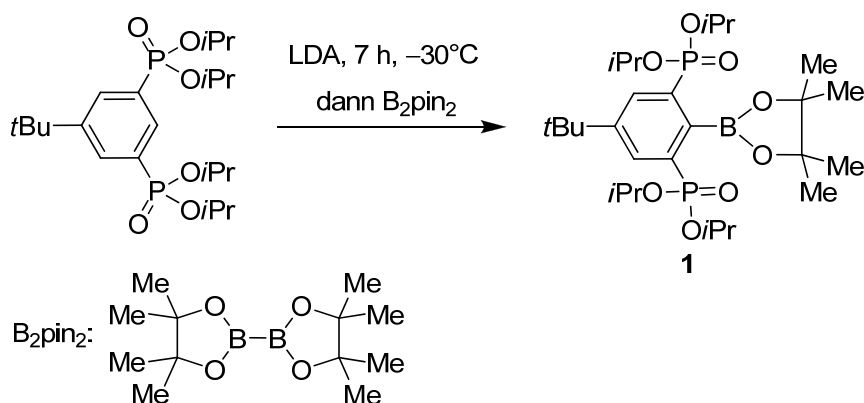


Schema 1: Auswahl bekannter intramolekular koordinierter Borverbindungen.

Neben dem Phosphonsäure-substituierten Boronsäureester **I**¹² ist auch das Oxoborol **J** bekannt.¹³

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Lithiierung des Zangenliganden nach einer Vorschrift von HENN¹⁴ und anschließendem Umsetzen mit Bis(pinacolat)dibor führt zu einer Rohlösung, deren ³¹P-NMR-Spektrum einen Umsatz von ca. 7% anzeigt.



Schema 2: Synthese des Boronsäureesters **1**.

Der Boronsäureester **1** wird nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 6% isoliert. Verbindung **1** ist ein farbloser kristalliner Feststoff, welcher gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Ethylacetat, Chloroform und Ether löslich ist. Verbindung **1** wird nicht erhalten, wenn die lithiierte Verbindung mit $BF_3 \cdot OEt_2$ oder BBr_3 umgesetzt und anschließend Pinacol zugegeben wird. Ebenso wenig wird der zu Verbindung **1** analoge Catecholester weder durch Reaktion der lithiierten Verbindung mit Catecholborbromid noch durch Reaktion mit Biscatecholdibor erhalten.

Der Mechanismus dieser Umsetzung ist unklar. Möglicherweise wird die Produktbildung auf Nickelverunreinigungen im protonierten Liganden, der zum Teil noch gemäß einer älteren Vorschrift¹⁵ mit 20 mol% $NiBr_2$ anstatt von 1 mol% dargestellt wurde, zurückgeführt und entspricht einer oxidativen Kohlenstoff-Bor-Bindungsknüpfung, wobei als Oxidationsmittel entweder Ni(II) oder Spuren von Sauerstoff in Frage kommen können. Die Kreuzkupplung zwischen Aryl-Halogeniden und Bis(pinacolat)dibor ist unter Palladium- oder Nickelkatalyse beschrieben.¹⁶

Die Molekülstruktur von Verbindung **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Relevante Bindungsabstände und –winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

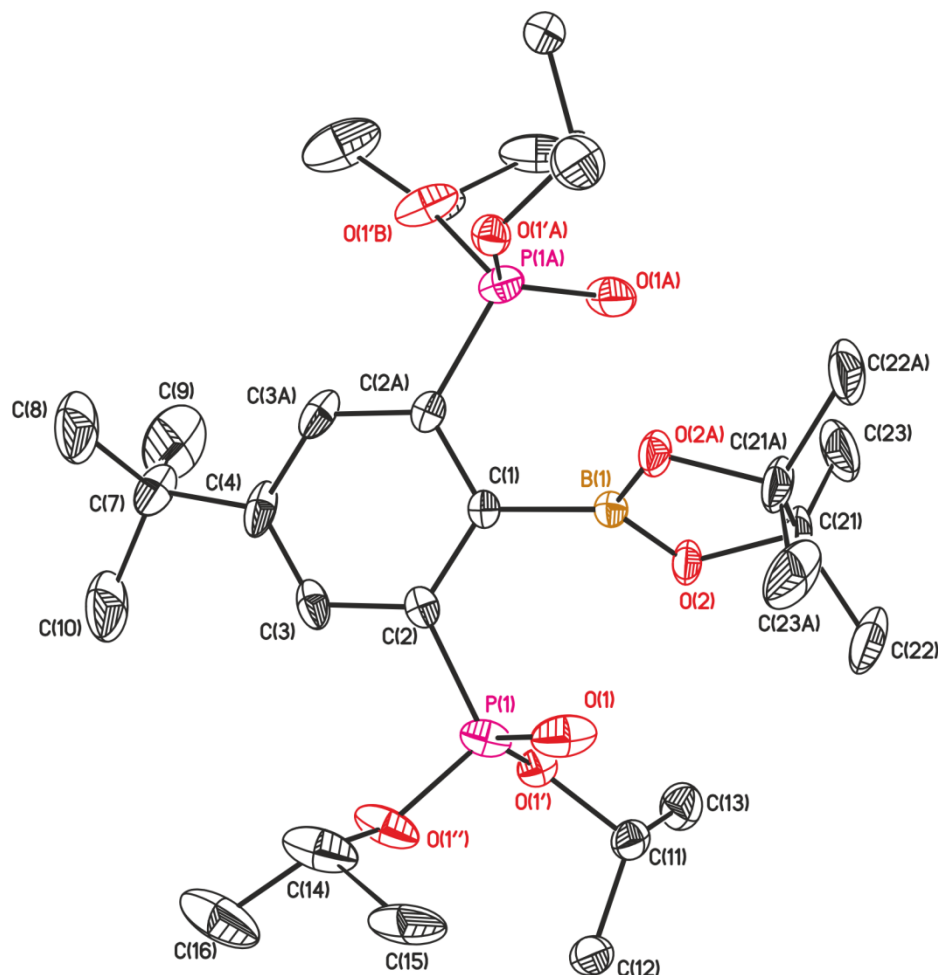


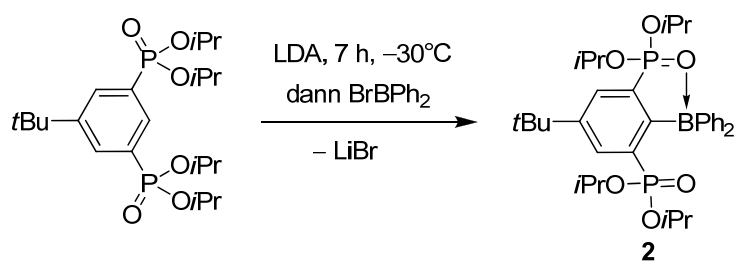
Abbildung 1: Molekülstruktur (SHELXTL) von **1**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sowie Fehlordnungen der *t*Bu- sowie einer *i*Pr-Gruppe sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C(1)–B(1) 1.569(5), B(1)–O(2) 1.359(3), B(1)–O(1) 2.9094(23), O(2)–B(1)–C(1) 122.73(17), O(2A)–B(1)–O(2) 114.5(3).

Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit. Aufgrund der Winkelsumme am Boratom von 360° kann eine P=O···B-Interaktion bei einem Abstand von 2.9094(23) Å ausgeschlossen werden. Dies steht im Einklang mit dem IR-Spektrum, welches die P=O-Bande bei 1253 cm⁻¹ zeigt, vergleichbar mit dem protonierten Liganden RH (1250 cm⁻¹). Ein trikoordiniertes Boratom wurde auch für **E** (Schema 1, E = OTol, X = Pinacol) gefunden.⁸ Es ist bekannt, dass Pinacolboronsäureester durch die Konjugation der p-

Orbitale der Sauerstoffatome mit dem freien p-Orbital des Boratoms partiellen Bor-Sauerstoff-Doppelbindungscharakter besitzen.¹⁷

Die ³¹P-NMR-Verschiebung von δ 18.0 ist ebenfalls sehr ähnlich zu RH (17.3 ppm).¹⁵ Ebenso wie RH zeigt Verbindung **1** im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal für die C-H *iso*-Propylgruppen sowie zwei Dubletts für die CH₃ *iso*-Propylgruppen. Ebenso ist die ¹¹B-NMR-Verschiebung von Verbindung **1** von δ 30 nicht unterschiedlich zur Verschiebung von PhB(O₂C₆H₁₂) mit 30.9 ppm.¹⁸

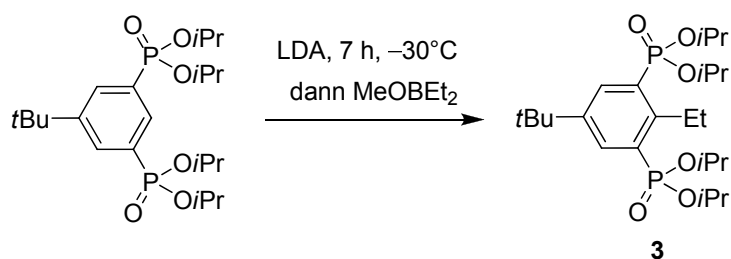
Die Reaktion des lithiierten Zangenliganden, entweder über *ortho*-Metallierung mit LDA oder Zinn-Lithium-Austausch mit RSn(*n*Bu)₃, liefert in geringer Ausbeute das Triarylboran **2**.



Schema 3: Synthese des Triarylborans **2**.

Das Triarylboran **2** wird auch nach mehrfach säulenchromatographischer Reinigung als Mischung mit Diphenylborinsäure, aus der Hydrolyse des Diphenylborbromids, erhalten. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett bei δ 29.9, welches deutlich gegenüber dem Signal des freien Liganden tieffeldverschoben ist. Dies deutet auf eine P=O...B-Koordination hin, welche auf der NMR-Zeitskala labil ist. Diese Labilität zeigt sich auch im ¹H-NMR-Spektrum, welches ein Signal für die C-H *iso*-Propylgruppen sowie zwei Dubletts für die CH₃ *iso*-Propylgruppen zeigt.

Die Reaktion des lithiierten Zangenliganden mit Diethylbormethoxid führt nicht zum Boran RBEt₂ (Schema 4), sondern zu REt, Verbindung **3**, dem Produkt einer oxidativen C-C-Kupplung, welches in einer Ausbeute von 3% nach Säulenchromatographie als farbloser kristalliner Feststoff, der gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Hexan, Ethylacetat oder Diethylether ist, isoliert wird.



Schema 4: Synthese der Ethylverbindung **3**.

Ähnlich wie bei der Synthese von Verbindung **1** spielen möglicherweise Ni(II)-Verunreinigungen im Startmaterial eine Rolle. Das Produkt einer Bor-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung kann im ³¹P-NMR-Rohproduktspektrum nicht nachgewiesen werden. Oxidative C-C-Kupplungsreaktionen^{19a} sind z. B. mit TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl Radikal) möglich.^{19b}

Die Reaktion von lithiumorganischen Verbindungen mit Borsäureestern ist die Standardmethode zur Bor-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung.¹⁷ Ebenso sind Eintopfreaktionen unter dirigierter *ortho*-Metallierung und anschließender Reaktion mit Borsäureestern bekannt.^{9,17,20} Interessanterweise kommt zu keiner Reaktion von RLi mit Trimethylborat, Triisopropylborat, (9-BBN)BOMe (9-BBN: 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan) oder Borsäureestern des *N*-Methyldiethanolamins.

Kristalle, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch langsames Verdampfen einer Diethylether-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **3** des Zwillings mit 48%iger Besetzung ist in Abbildung 2 dargestellt.

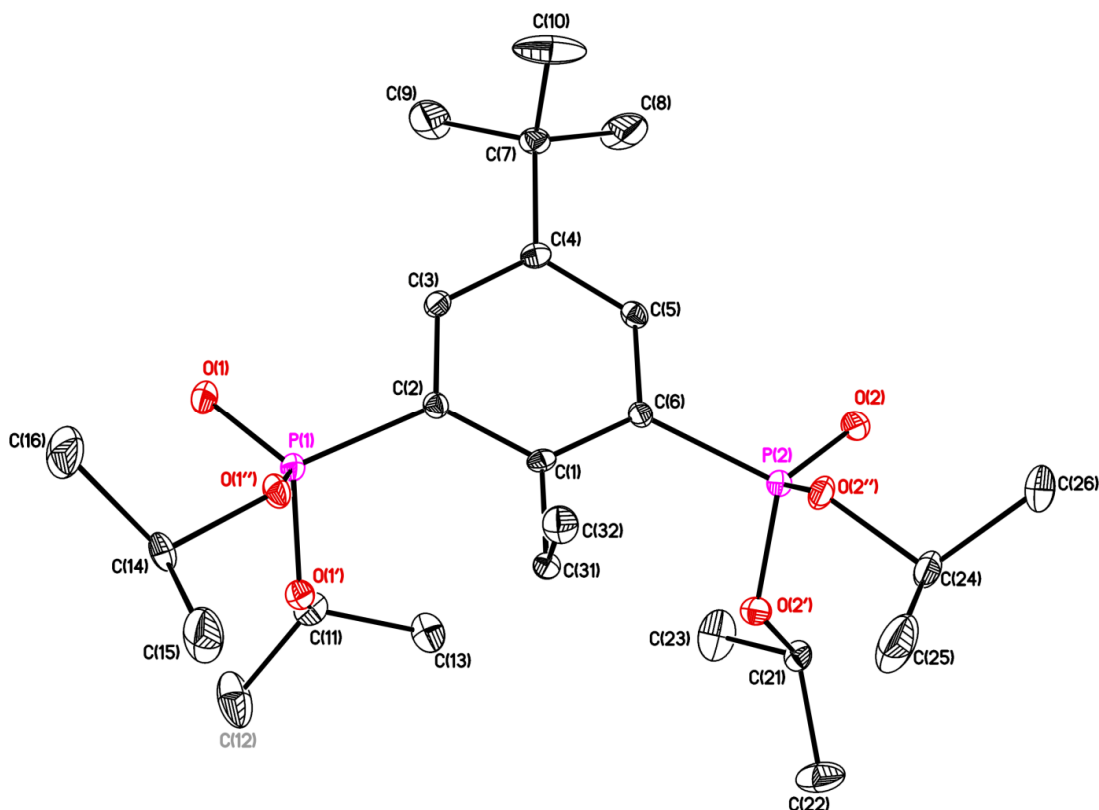


Abbildung 2: Molekülstruktur (SHELXTL) von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 30% dargestellt. Die H-Atome sowie Zwillingsstruktur sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å)/Torsionswinkel (°): O(1)–H(3A) 2.49, O(2)–H(5A) 2.51, O(1)–P(1)–C(2)–C(3) 1.54(17), O(2)–P(2)–C(6)–C(5) 5.58(17).

In Verbindung **3** sind, ähnlich wie im protonierten Liganden RH^{15} oder dem Ethoxy-substituierten Analogon,²¹ die P=O-Funktionen von C(31) weggedreht und bilden kurze Kontakte zu den H3/H5-Protonen aus, welche kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind (2.62 Å).²² Ausdruck der leicht gegenüber RH verkürzten O··H-Kontakte könnte die P=O-Schwingung bei 1239 cm^{-1} sein, welche gegenüber RH leicht [1250 cm^{-1}] verschoben ist.¹⁵

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **3** ein Singulett bei δ 18.5. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das benzyliche Kohlenstoffatom als Triplett bei 25.4 [$^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8\text{ Hz}$] beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal für die C-H *iso*-Propylgruppen sowie zwei Dubletts für die CH_3 *iso*-Propylgruppen sowie die Signale der Ethylgruppe bei δ 1.31 und 3.35.

4.3 Experimentelles

4.3.1 Allgemeines

Et₂BOMe und [C₆H₁₂O₂B]₂ wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die Festkörperresonanzen des Probenkopfs sowie der NMR-Röhrchen im ¹¹B-NMR-Spektrum wurden durch gewichtetes Abziehen von Leerspektren entfernt. Die Zuordnung von NMR-Signalen wurde durch ¹H-¹H-gCOSY (**3**), ¹H-¹³C-gHSQC (**1**, **3**), ¹H-¹³C-gHMBC (**1**, **3**) und DEPT-135 (**1**, **3**) unterstützt

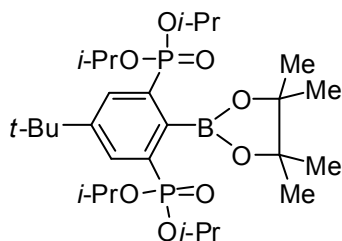
4.3.2 Synthese der Edukte

Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

a) Diphenylborbromid²³

4.3.3 Durchgeführte Synthesen

1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-tertbutyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzol, 5-tBu-2-(BO₂C₆H₁₂)-1,3-{P(O)(OiPr)₂}₂C₆H₂ (1**)**

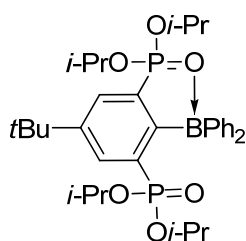


Zu 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-tertbutylbenzol (1.503 g, 3.25 mmol) in 10 mL THF wird bei -60°C LDA (3.93 mmol, 1.2 eq) in THF/Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 7 h bei -30°C gerührt. Nach Abkühlen auf -60°C wird B₂Pin₂ (990 mg, 3.90 mmol, 1.2 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf

Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende Öl wird mittels Flash-Chromatografie (*iso*-Hexan/EtOAc 1:1) vorgereinigt und nach weiterer Flash-Chromatografie (*iso*-Hexan/EtOAc 2:1 → *iso*-Hexan/EtOAc 1:1) sauber erhalten. Es resultiert 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-tertbutyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzol (115 mg, 6.0%) als farbloses, mikrokristallines Pulver. Nach Abdampfen einer *iso*-Propanol-Lösung werden Kristalle erhalten, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. *R_f* (EtOAc) = 0.83; Smp. 103°C; ¹H-

NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 1.15 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 12H, CH₃), 4.66-4.81 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.90 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ = 15.7 Hz, 2H, H_{Aryl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): δ = 23.6-23.7 (m, CH(CH₃)₂), 24.1-24.2 (m, CH(CH₃)₂), 26.2 (s, CH₃), 30.9 (s, C(CH₃)₃), 34.7 (s, C(CH₃)₃), 70.3-70.4 (m, CH(CH₃)₂), 84.6 (s, OC), 131.9-132.3 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{4/6Aryl}), 134.3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 185 Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 17.4 Hz, C_{1/3Aryl}), 139.0 (br, C_{2Aryl}), 150.4 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 12.7 Hz, C_{5Aryl}); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 121.49 MHz): δ = 18.0 (s); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 96.29 MHz): δ = 30 (s, $\nu_{1/2}$ = 800 Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 968, 1142, 1253 (P=O), 1330; ESI-MS (+): m/z = 589.3 (M + H⁺) [100%], 611.3 (M + Na⁺), 1194.7 (2M + NH₄⁺), 1199.4 (2M + Na⁺); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₈H₅₁BO₈P₂ (588.5): C, 57.15; H, 8.7. Gefunden: C, 57.45; H, 8.5.

1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butyl-2-(diphenylboran)benzol, 5-*t*Bu-2-(BPh₂)-1,3-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂ (2)



Zu 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butylbenzol (1.50 g, 3.24 mmol) in 10 mL THF wird bei -60°C LDA (3.93 mmol, 1.2 eq) in THF/Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 7 h bei -30°C gerührt. Nach Abkühlen auf -60°C wird Ph₂BBr (874 mg, 3.56 mmol, 1.1 eq) gelöst in Hexan (5 mL)

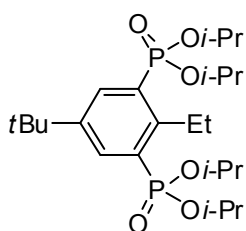
hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen, zu dem ein kleiner Tropfen Wasser gegeben wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆/THF/H₂O, 121.49 MHz): δ = 16.0 (s, **RH**, Integral 84), 17.2-21.5 (mehrere Signale, Integral 8), 30.0 (bs, **RBPh₂**, Integral 6), 34.1 (bs, Integral 2).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und durch Kieselgel filtriert und dann mehrfach mittels Flash-Chromatografie (*iso*-Hexan/EtOAc (8:1/20:1/8:1)) aufgereinigt. Auch nach Extraktion des Substanzgemisches mit wässriger Natronlauge verbleibt Ph₂BOH/Ph₂BOBPh₂ im Produkt, was zu einem seifigen Geruch führt.²⁴ ^1H -NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.97 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 6.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.17-4.32 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 6.16 (bs, Integral 0.43, Ph₂BOH), 7.05-7.20 (m, Integral 7, H-Aryl: RBPh₂ + Ph₂BOH), 7.35-7.55 (m,

Integral 7.5, H-Aryl: $\text{RBPh}_2 + \text{Ph}_2\text{BOH}$), 7.81-7.84 (m, 2H, H_{Ar} : RBPh_2), 8.03 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 15.4$ Hz, 2H, H_{Aryl}); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.49 MHz): $\delta = 29.9$ (s); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 96.29 MHz): $\delta = 46.2$ (s, Ph_2BOH), 29.5 (s, nicht zugeordnet), 12.2 (s, nicht zugeordnet), -4.2 (s, nicht zugeordnet).

**1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butyl-2-ethylbenzol, 5-*t*Bu-2-Et-1,3-
{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂ (3)**



Zu 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butylbenzol (1.5 g, 3.24 mmol) in 10 mL THF wird bei -60°C LDA (3.93 mmol, 1.2 eq) in THF/Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 7 h bei -30°C gerührt. Nach Abkühlen auf -60°C wird Et_2BOMe (1.3 ml, 5.19 mmol, 1.6 eq, 4M Lösung in THF) hinzuge tropft und die

Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in EtOAc aufgenommen und wässrig extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende Öl wird mittels Flash-Chromatografie (*iso*-Hexan/EtOAc 1:1 \rightarrow EtOAc) aufgereinigt. Es resultiert 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butyl-2-ethylbenzol (44 mg, 2.7%) als farbloser, kristalliner Feststoff. Nach Abdampfen einer Et_2O -Lösung werden Kristalle erhalten, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. $R_f(\text{EtOAc}) = 0.58$; Smp. 95°C ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 500.13 MHz): $\delta = 1.26$ (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.35 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.69-4.79 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 8.12 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16.4$ Hz, 2H, H_{Aryl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 125.77 MHz): $\delta = 16.8$ (s, CH_2CH_3), 23.8-23.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0-24.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8$ Hz, CH_2CH_3), 31.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.8-70.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 129.8 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 186$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.4$ Hz, $\text{C}_{1/3\text{Aryl}}$), 134.7-135.0 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{4/6\text{Aryl}}$), 147.5 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.4$ Hz, $\text{C}_{5\text{Aryl}}$), 149.7 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.0$ Hz, $\text{C}_{2\text{Aryl}}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 81.02 MHz): $\delta = 18.5$ (s); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 977, 1239$ (PO); ESI-MS (+): $m/z = 491.2$ ($\text{M} + \text{H}^+$)⁺ [100%], 508.2 ($\text{M} + \text{NH}_4^+$)⁺, 513.2 ($\text{M} + \text{Na}^+$)⁺, 981.5 ($2\text{M} + \text{H}^+$)⁺, 998.5 ($2\text{M} + \text{NH}_4^+$)⁺, 1003.5 ($2\text{M} + \text{Na}^+$)⁺; Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_2$ (490.5): C, 58.8; H, 9.0. Gefunden: C, 58.9; H, 9.0

4.4 Literatur

- (1) (a) Jambor, R.; Dostál, L. *The Chemistry of Pincer Complexes of 13–15 Main Group Elements*. In *Organometallic Pincer Chemistry*; van Koten, G.; Milstein, D., Ed. Springer: Berlin, 2013; *Topics in Organometallic Chemistry* **40**, Seiten 175-203; (b) Hirano, Y.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2123-2131; (c) Akiba, K.-Y.; Yamamoto, Y. *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 161-175; (d) Yano, T.; Yamaguchi, T.; Yamamoto, Y. *Chem. Letters* **2009**, *38*, 794-795; (e) Akiba, K.-Y. *Organo Main Group Chemistry*; John Wiley and Sons: Hoboken, 2011.
- (2) (a) DeMott, J. C.; Surawatanawong, P.; Barnett, S. M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11562-11570; (b) Cornet, S. M.; Dillon, K. B.; Entwistle, C. D.; Fox, M. A.; Goeta, A. E.; Goodwin, H. P.; Marder, T. B.; Thompson, A. L. *Dalton Trans.* **2003**, 4395-4405; (c) Sakakura, A.; Ohkubo, T.; Yamashita, R.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 892-895.
- (3) (a) Schlengermann, R.; Sieler, J.; Hey-Hawkins, E. *Main Group Chem.* **1997**, 141-148; (b) Schlengermann, R.; Sieler, J.; Jelonek, S.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Commun.* **1997**, 197-198.
- (4) Toyota, S.; Futawaka, T.; Asakura, M.; Ikeda, H.; Oki, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4155-4163.
- (5) Saito, M.; Matsumoto, K.; Minoura, M. „Unexpected Dehalogenation Reactions of Dichloroborane Bearing a NCN-Pincer Ligand“ in IRIS 13 (International Symposium on Inorganic Ring Systems), Victoria, Kanada, 29.7.-2.8.2012, Poster 21.
- (6) (a) Hejda, M.; Lyčka, A.; Jambor, R.; Růžička, A.; Dostál, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6417-6428; (b) Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15826-15834.
- (7) Reetz, M. T.; Niemeyer, C. M.; Harms, K. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515-1517/1517-1519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1472-1474/1474-1476.
- (8) Nakatsuji, J.-Y.; Moriyama, Y.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-Y. *Main Group Chem.* **2007**, *5*, 277-285.
- (9) Nakatsuji, J.-Y.; Yamamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 767-776.
- (10) Yamashita, M.; Kamura, K.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-Y. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2976-2979.
- (11) (a) Yamashita, M.; Yamamoto, M.; Akiba, K.-Y.; Hashizume, D.; Iwasaki, F.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4354-4371; (b) Yamashita, M.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-Y.; Nagase, S. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4221-4224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4055-4058.
- (12) Tang, W.; Keshipeddy, S.; Zhang, Y.; Wei, X.; Savoie, J.; Patel, N. D.; Yee, N. K.; Senannayake, C. H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1366-1369.
- (13) Ye, L.; Ding, D.; Feng, Y.; Xie, D.; Wu, P.; Guo, H.; Meng, Q.; Zhou, H. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8738-8744.
- (14) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (15) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (16) (a) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510; (b) Han, F.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270-5298.
- (17) Hall, D. G. *Structures, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivative s*. Overview of Their Reactions and Applications in Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine, Hall, D. G., Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (18) Zhu, C.; Yamane, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4560-4563.

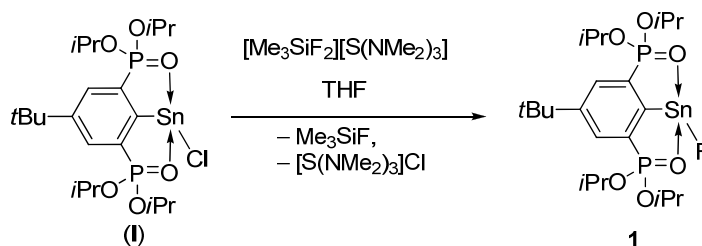
- (19) (a) Liu, Q.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201307865; (b) Mancheño, O. G.; Stopka, T. *Synthesis* **2013**, *45*, 1602-1611.
- (20) (a) Alessi, M.; Larkin, A. L.; Ogilvie, K. A.; Green, L. A.; Lai, S.; Lopez, S.; Snieckus, V. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1588-1594; (b) Anctil, E. J.-G.; Snieckus, V. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 150-160; (c) Liu, X.-C.; Hubbard, J. L.; Scouten, W. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 91-94; (d) Caron, S.; Hawkins, J. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2054-2055.
- (21) Henn, M.; Jurkschat, K.; Ludwig, R.; Mehring, M.; Peveling, K.; Schürmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2940-2947.
- (22) Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- (23) Nöth, H.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 399-405.
- (24) Michaelis, A. *Chem. Ber.* **1894**, 244-262.

Kapitel 5: Reaktivität der Zinn(II)-Verbindung

4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl

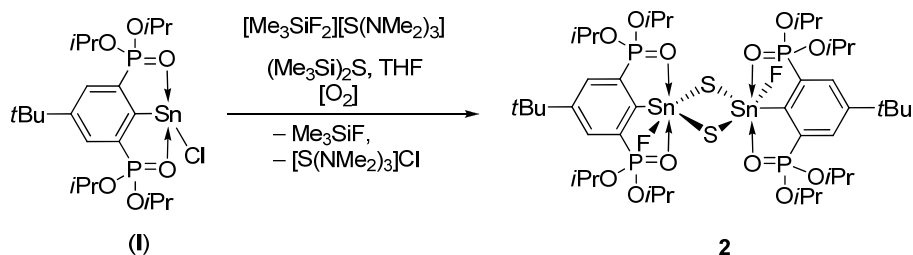
5.1 RSnF: Synthese und Reaktivität

Die Reaktion des Organochlorostannylens RSnCl, (I),^{1,2} mit dem Fluorierungsmittel TASF liefert das Organofluorostannylen **1** (Schema 1). Verbindung **1** wurde bereits durch KRABBE aus der Reaktion von RSnN*i*Pr₂ mit NH₄F erhalten.³



Schema 1: Synthese der Fluoroverbindung **1**.

Das formale Oxidationsprodukt von Verbindung **1** mit Schwefel (Verbindung **2**) wird nach in situ Darstellung von Verbindung **1** bei der Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)sulfid erhalten, wobei es wahrscheinlich zu Sauerstoffkontakt und Schwefelbildung kommt. Verbindung **2** ist der erste Zinn-Schwefel-Vierring mit Fluoridsubstituenten.



Schema 2: Synthese der Fluorzinn(IV)verbindung **2**.

Verbindung **2** ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder THF ist. Die Molekülstruktur von Verbindung **2**, als das Toluol-Solvat **2**·3.5C₇H₈, ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Bindungsabstände und –winkel der Verbindung **2**-3.5C₇H₈.

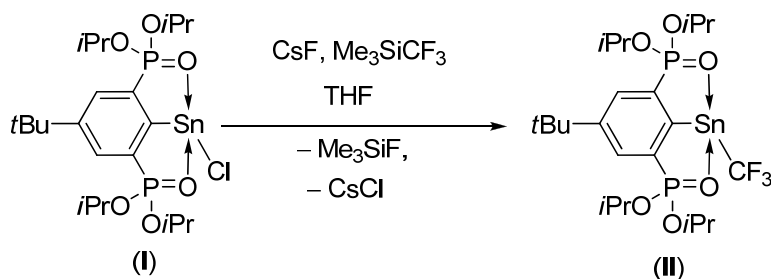
Abstände (Å)		Winkel (°)	
Sn(1)–F(1)	1.998(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	157.71(10)
Sn(2)–F(2)	1.999(2)	O(3)–Sn(2)–O(4)	156.88(10)
Sn(3)–F(3)	2.011(2)	O(6)–Sn(3)–O(5)	157.02(11)
Sn(1)–S(1)	2.3683(12)	F(1)–Sn(1)–C(1)	86.80(13)
Sn(1)–S(1A)	2.5194(12)	F(2)–Sn(2)–C(31)	88.09(12)
Sn(3)–S(2)	2.3710(12)	F(3)–Sn(3)–C(61)	86.96(13)
Sn(3)–S(3)	2.5193(11)	Sn(1)–S(1)–Sn(1A)	89.36(4)
Sn(1)–C(1)	2.166(4)	Sn(3)–S(2)–Sn(2)	89.51(4)
Sn(2)–C(31)	2.166(4)	Sn(2)–S(3)–Sn(3)	89.57(4)
Sn(3)–C(61)	2.156(5)	F(1)–Sn(1)–S(1)	90.86(8)
Sn(1)–O(1)	2.275(3)	F(2)–Sn(2)–S(3)	91.16(8)
Sn(1)–O(2)	2.275(3)	F(3)–Sn(3)–S(2)	91.27(8)
Sn(2)–O(3)	2.269(2)	S(1)–Sn(1)–S(1A)	90.64(4)
Sn(2)–O(4)	2.276(3)	S(3)–Sn(2)–S(2)	90.41(4)
Sn(3)–O(5)	2.276(3)	S(2)–Sn(3)–S(3)	90.49(4)
Sn(3)–O(6)	2.272(3)		

Die Zinnatome sind oktaedrisch umgeben, ähnlich wie in verwandten Verbindungen [RSn(X)(E)]₂ (X = Cl,⁴ Br,⁴ I,⁴ OOCF₃ (Kapitel 2), DMAP (Kapitel 1),⁵ E = O, S, Se), mit Sn-O-Abständen von 2.269(2) bis 2.276(3) Å. Die Sn-S-Abstände sind ähnlich wie in [RSn(DMAP)(S)]₂⁵ unterschiedlich lang und betragen für den kürzeren Abstand 2.3683(12)/2.3710(12) Å und für den längeren Abstand 2.5193(11)/2.5194(12) Å. Die Sn-F-Abstände von 1.998(2)-2.011(2) Å sind im Bereich des Sn-F-Abstands bei RSnF [2.0072(14) Å].³

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett von Dublett bei δ 24.7, welches durch Fernkopplungen (vermutlich ¹⁹F) von J = 5.8 Hz und J = 2.2 Hz erzeugt wird, mit Zinn-Satelliten [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 93 Hz]. Der Erhalt des Zinn-Schwefel-Vierringes in Lösung wird durch ein ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum, welches eine ³*J*(¹¹⁹Sn–¹⁹F)-Kopplung aufweist, bewiesen. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR zeigt ein Dublett von Triplet von Dublett bei δ -453 [*1**J*(¹¹⁹Sn–¹⁹F) = 2965 Hz, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 95 Hz, ³*J*(¹¹⁹Sn–¹⁹F) = 38 Hz]. Desweiteren zeigt das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum das Signal des C(1)-Kohlenstoffatoms

als Dublett von Triplet von Dublett bei δ 173.8 [$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.9$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 61$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 3.9$ Hz]. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind verbreitert aufgrund der Anwesenheit von freien Fluoridionen. Das ESI-MS zeigt bei m/z 1243.5 einen Massencluster, dem $[\text{M}-\text{F}]^+$ zugeordnet wird.

Die Reaktion des Chlorostannylens mit Me_3SiCF_3 (Schema 3) unter Einsatz von Cäsiumfluorid liefert NMR-Spektren der Reaktionslösung, in welchem die Trifluoromethyl-Verbindung RSnCF_3 , (II), dem ersten Sn(II)-Derivat mit Sn-CF₃-Bindung, eindeutig nachgewiesen wird. Verbindung (II) wurde nicht isoliert.

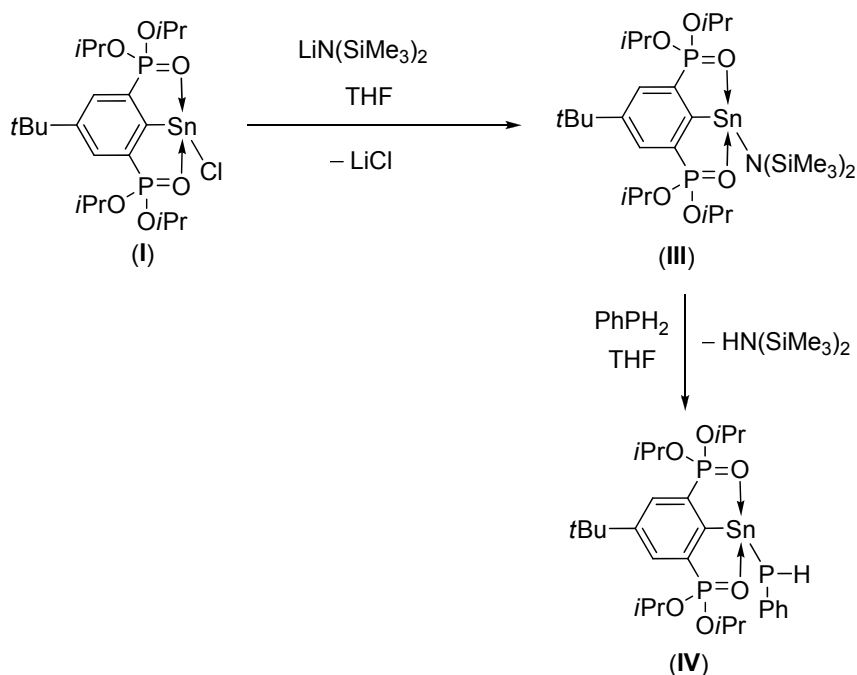


Schema 3: Synthese einer Trifluoromethyl-substituierten Organozinn(II)-Verbindung.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Schema 3) zeigt mehrere Signale, wobei das Signal bei δ 35.6 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112/118$ Hz] RSnCF_3 , (II), zugeordnet wird. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Quartett von Triplet, was nicht vollständig aufgelöst ist, bei δ -137 [$^2J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 37$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 119$ Hz] beobachtet. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale, wobei das Singulett bei δ -49.7 [$^2J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 36$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 385$ Hz] RSnCF_3 zugeordnet wird. Für Sn(IV)-Trifluoromethyl-Verbindungen werden deutlich größere $^2J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten beobachtet, z. B. für Ph_3SnCF_3 [δ ^{19}F -45.4, $^2J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 273/285$ Hz].⁶

5.2 Weitere Reaktionen des Chlorostannylens

Die Reaktion des Chlorostannylens (I) mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid liefert die Verbindung $\text{RSnN}(\text{SiMe}_3)_2$, (III), welche nicht isoliert wird (Schema 4). Das Zinnamid RSnNiPr_2 wurde schon durch HENN dargestellt und von KRABBE strukturell charakterisiert.^{1,3} Mittels Säure-Base-Reaktion mit Phenylphosphan entsteht das Organozinn(II)phosphanid $\text{RSnP}(\text{H})\text{Ph}$, (IV), welches in den Rohprodukt-NMR-Spektren nachgewiesen, aber nicht isoliert wird. KRABBE erhielt durch die Reaktion von RSnNiPr_2 mit Ph_2PH das Organozinn(II)phosphanid RSnPPh_2 .³

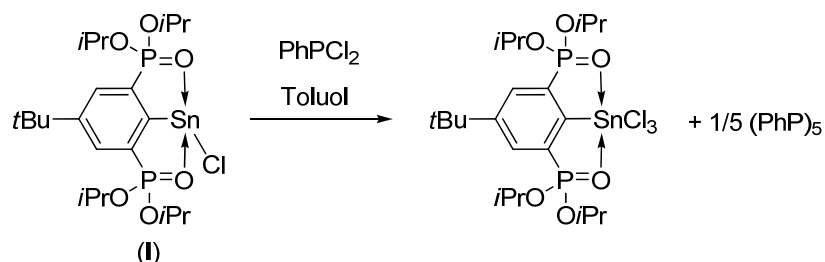


Schema 4: Synthese des Organozinnphosphanids RSnP(H)Ph .

Das Organozinn(II)amid $\text{RSnN(SiMe}_3)_2$, (III), zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohlösung ein Singulett bei δ 32.0 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 125/130$ Hz] vergleichbar mit RSnNiPr_2 (δ 31.3), welches allerdings eine kleinere $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 96 Hz zeigt. Die Verbindung RSnP(H)Ph zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohlösung zwei Signale, ein breites für die Phosphonyl-Phosphoratome bei δ 34.5 sowie ein scharfes Singulett bei δ -85.6 mit Zinnsatelliten [$^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 897/910$ Hz]. Die Zinnkopplung ist kleiner als in RSnPPh_2 [$^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 1123/1175$ Hz]³ sowie $\text{RSn(PPh}_2)\text{W(CO)}_5$ [$^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 939/983$ Hz].⁷ Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein Dublett von Triplett bei δ 135 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 910$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 99$ Hz]. Ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum ohne Protonenentkopplung zeigt ein Dublett von Triplett von Dublett mit aufgelöster $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ Kopplung von 38 Hz zum P-H-Proton. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird das P-H-Proton als Dublett bei δ 3.71 [$^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz] beobachtet. SCHEER beschrieb für $\text{Ph}^*\text{SnP(H)Trip}$ ($\text{Ph}^* = \text{C}_6\text{H}_3\text{Trip}_2\text{-2,6}$) eine $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplung von 186 Hz.⁸

Die Reaktion des Chlorostannylenes mit Phenylphosphordichlorid (Schema 5) liefert die Zinn(IV)-Verbindung RSnCl_3 . Ein Intermediat wird auch trotz sofortiger Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums nicht beobachtet. Für Sn(II)-Amide wie $\text{Sn}\{\text{N(SiMe}_3)_2\}_2$ wurden Insertionsprodukte mit PhPCl_2 gefunden, wobei $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn(Cl)P(Ph)}\}_2$

strukturell charakterisiert wurde.⁹ Die Reaktion in Schema 5 ist vergleichbar mit der Oxidation durch Phenylselenylchlorid (Kapitel 2).

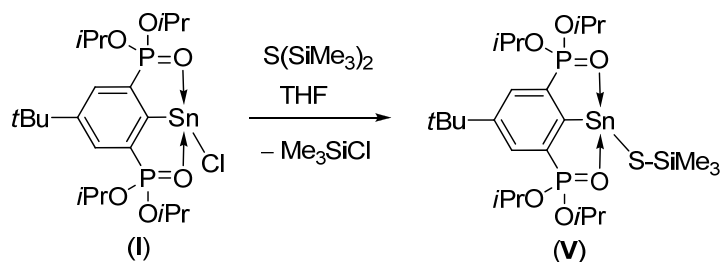


Schema 5: Oxidation des Chlorostannylenes mit Phenylphosphordichlorid.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 23.0 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 263/276$ Hz] für RSnCl_3 sowie ein Multiplett bei δ -0.5 bis -4.5, was $(\text{PhP})_5$ (δ - 2.9 ppm)¹⁰ zugeordnet wird, sowie ein Singulett bei δ 162.0 für den Überschuss PhPCl_2 .

5.3 Schwefel- und Selen-verbrückte Bisstannylene

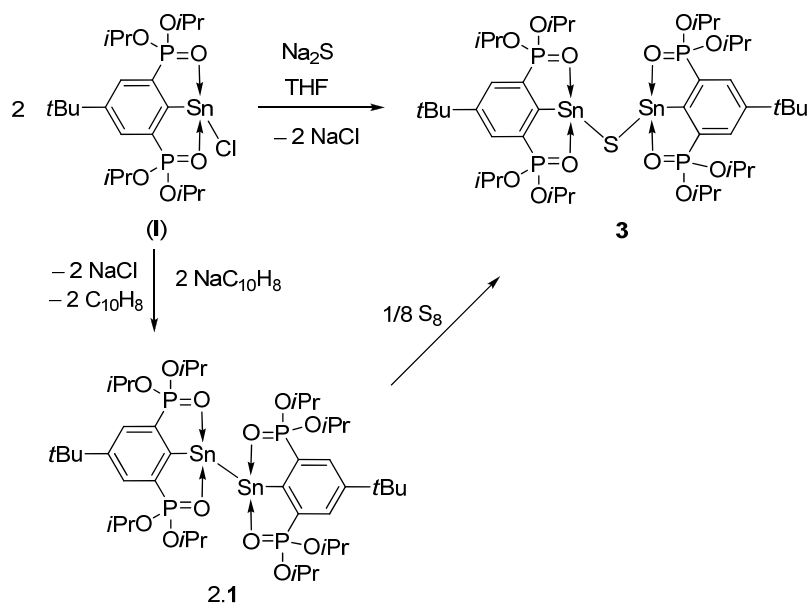
Die Reaktion des Chlorostannylenes mit einem Überschuss Bis(trimethylsilyl)sulfid (Schema 6) liefert Rohprodukt-NMR-Spektren, welche die Bildung von RSnSSiMe_3 nahelegen. Aus der Reaktion wurde zwar das Produkt nicht isoliert, allerdings treten die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Signale von $(\text{RSn})_2\text{S}$, Verbindung **3** (Schema 7), hier nicht auf.



Schema 6: Reaktion des Chlorostannylenes mit Bis(trimethylsilyl)sulfid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen für RSnCl (δ 37.1, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 119$ Hz) und RH (δ 16.6) ein Signal bei δ 35.4 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz], welches RSnSSiMe_3 , (**V**), zugeordnet wird. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Triplet bei δ 20 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 111$ Hz] RSnSSiMe_3 zugeordnet. Die ^{31}P - (δ 35.3, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 97$ Hz) und ^{119}Sn - (δ -2, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 98$ Hz) NMR-Daten für RSnSPh sind ähnlich.²

Die Reaktion des Chlorostannylens, (**1**), mit frisch präpariertem Natriumsulfid (aus Natriumnaphthalid und Schwefel) führt zur Bildung des Schwefel-verbrückten Bisstannylens **3** (Schema 7). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Hauptsignale bei δ 35.0 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 100$ Hz, **3**] sowie ein Signal für den protonierten Liganden RH (δ 16.3). Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ 151 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz], was Verbindung **3** zugeordnet wird.



Schema 7: Synthese des Schwefel-verbrückten Bisstannylens **3**.

Ähnlich verläuft die Reaktion des Zinn(I)-Dimers RSnSnR (Kapitel 2) mit Schwefel. JAMBOR isolierte auf diesem Weg das erste Schwefel-verbrückte Bisstannylene $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn})_2\text{S}]$.¹¹ Auf ähnlichem Wege wurde auch ein Schwefel-verbrücktes Bisgermylen $(\text{L}^2\text{GeS})_2$ ($\text{L}^2 = t\text{BuC}(\text{NAr})_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) von SO¹² sowie $(\text{LGeS})_2$ ($\text{L} = \text{N}(\text{Ar}^*)(\text{SiMe}_3)$, $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{Me-2,6,4}$) von JONES erhalten.¹³ HENN synthetisierte ein 1,1'-Ferrocen-verbrücktes Bisstannylene.¹⁴ DRIESS setzte verbrückte Bissilylene als Chelatliganden ein.¹⁵ Verbrückte N,N-chelatisierte Germylene und Stannylene wurden auch von HAHN als Chelatliganden eingesetzt.¹⁶

Aus einer THF-Lösung werden bei 4°C farblose Kristalle von Verbindung **3** erhalten. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 2 aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

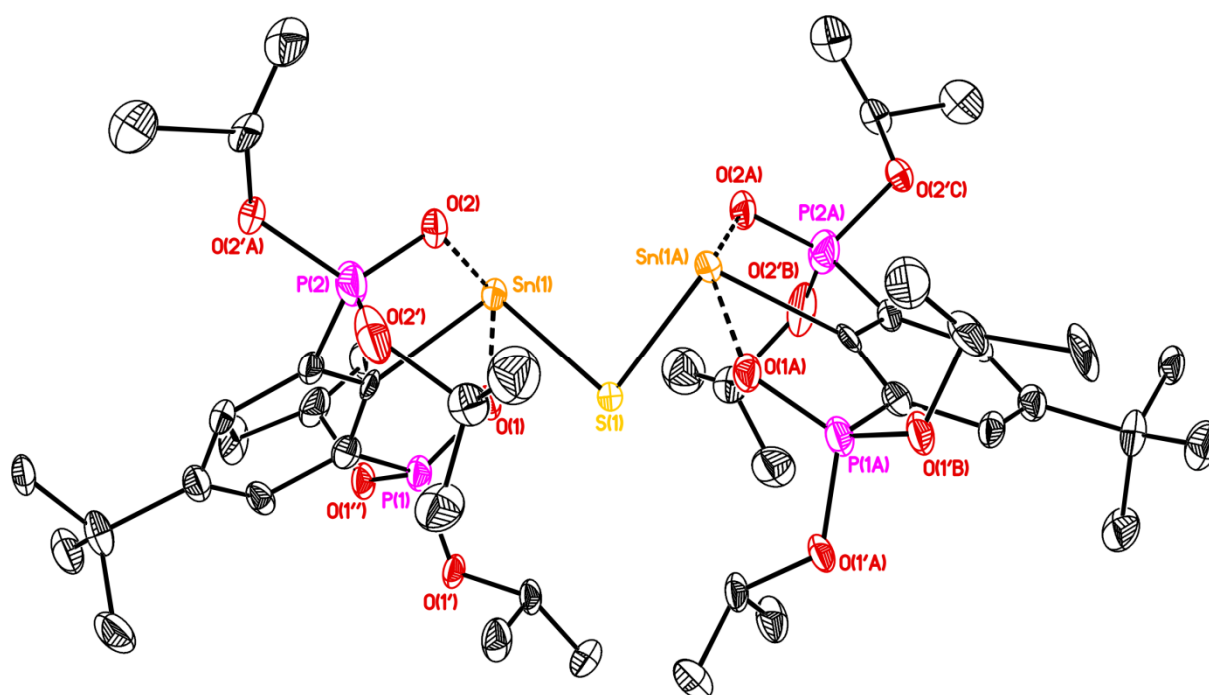
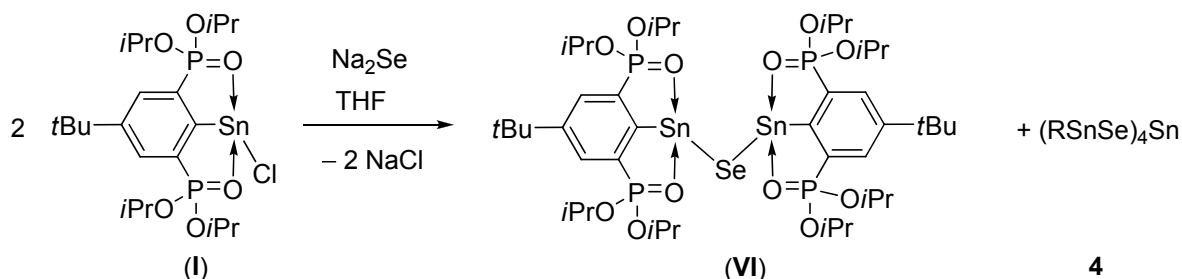


Abbildung 2: Molekülstruktur (SHELXTL) von **3**. Die Fehlordnungen der *tert*-Butyl/*iso*-Propylgruppe sowie die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.264(6), Sn(1)–O(1) 2.471(4), Sn(1)–O(2) 2.442(4), Sn(1)–S(1) 2.4734(18), Sn(1)–Sn(1A) 3.668(2), O(1)–Sn(1)–O(2) 151.63(12), C(1)–Sn(1)–S(1) 94.71(15), Sn(1)–S(1)–Sn(1A) 95.71(9).

Die Zinnatome in Verbindung **3** sind tetrakoordiniert mit einer wippenförmigen Geometrie. Der C(1)–Sn(1)–S(1)-Bindungswinkel von $94.71(15)^\circ$ zeigt wie in anderen Sn(II)-Derivaten die Anwesenheit eines Elektronenpaares an. Dieser Wert ist sehr ähnlich zu $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn})_2\text{S}]^{11}$ mit $94.27(11)/97.11(1)^\circ$. Der zweite Molekülteil wird durch eine zweizählige Achse entlang der kristallografischen *b*-Achse erzeugt. Dementsprechend sind die beiden Stannyleneinheiten gegeneinander verdrillt. Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abstände betragen 2.471(4) bzw. 2.442(4) Å und sind sehr ähnlich zu denen in der Stammverbindung RSnCl (2.430(2)/2.427(2) Å).^{1,2} Die Sn(1)–S(1)-Bindungslänge von 2.4734(18) Å ist vergleichbar zu der in $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn})_2\text{S}]$ (2.4889(11) Å)¹¹ aber kürzer als in RSnSPy (2.5280(7) Å, Kapitel 2).¹⁷ Der Sn(1)–Sn(1A)-Abstand beträgt 3.668(2) Å und ist damit ähnlich groß wie in RSnX (X = Br, I; 3.5953(4), 3.6809(4) Å).²



Schema 8: Synthese des Selen-verbrückten Bisstannylen ($(\text{RSn})_2\text{Se}$, **(VI)**), sowie des Nebenproduktes **4**.

Die Reaktion des Chlorostannylen RSnCl , **(I)**, mit Natriumselenid (frisch hergestellt aus Natrium-Naphthalid und Selen) führt zur Bildung des Selen-verbrückten Bisstannylen $(\text{RSn})_2\text{Se}$, **(VI)**, (Schema 8) analog zur Reaktion in Schema 7. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt allerdings auch die Bildung eines Nebenproduktes $(\text{RSnSe})_4\text{Sn}$, ein Selenostannat(IV)-verbrücktes Tetrastannylene, Verbindung **4**, an. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal δ 34.7 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz, Integral 65], welches $(\text{RSn})_2\text{Se}$, **(VI)**, zugeordnet wird, sowie zwei Signale bei δ 34.9 (Integral 5) und 26.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 76$ Hz, Integral 5), welche Verbindung **4** zugeordnet werden und ein Signal bei δ 16.3 (Integral 24), welches zum protonierten Liganden RH gehört. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ 174 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz], welches $(\text{RSn})_2\text{Se}$ zugeordnet wird. Die ^{119}Sn -NMR-Daten sind vergleichbar zu Verbindung **3**. Ein Selen-verbrückte Bisstannylene $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}]_2\text{Se}$ wurde von JAMBOR beschrieben.^{18a} Verbindung **4** bildet ein bisher nicht beschriebenes Strukturmotiv mit Organozinn(II) und Selenostannat(IV) in einer Verbindung. Das Vorkommen von anorganischem und organischen Zinn in einer Verbindung wurde von JAMBOR für $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\mu\text{-Te})_2]_2\text{Sn}$ beobachtet.^{18b} Von DEHNEN wurde eine große Anzahl von Selen-Zinn-Clustern publiziert, u. a. auch Organozinnverbindungen.¹⁹

Die Bildung von Verbindung **4** ist vermutlich auf Wasser zurückzuführen. Der protonierte Ligand (^{31}P -NMR) ist hierauf ein Hinweis. Die Hydrolyse von Verbindungen des Typs RSnX führt zur Bildung von RH und SnO , welches wieder mit Selen, durch Hydrolyse von Natriumnaphthalid übrig geblieben, und Natriumselenid zu Selenostannat(IV) reagieren könnte. Ein solches Natriumselenostannat könnte an RSnX nukleophile Substitutionen durchführen, um Verbindung **4** zu bilden.

Aus einer THF-Lösung werden bei 4°C sehr wenige Kristalle von Verbindung **4**, als das THF-Solvat $4 \cdot 2C_4H_8O$, aus einer nach Selenwasserstoff riechenden Lösung erhalten.

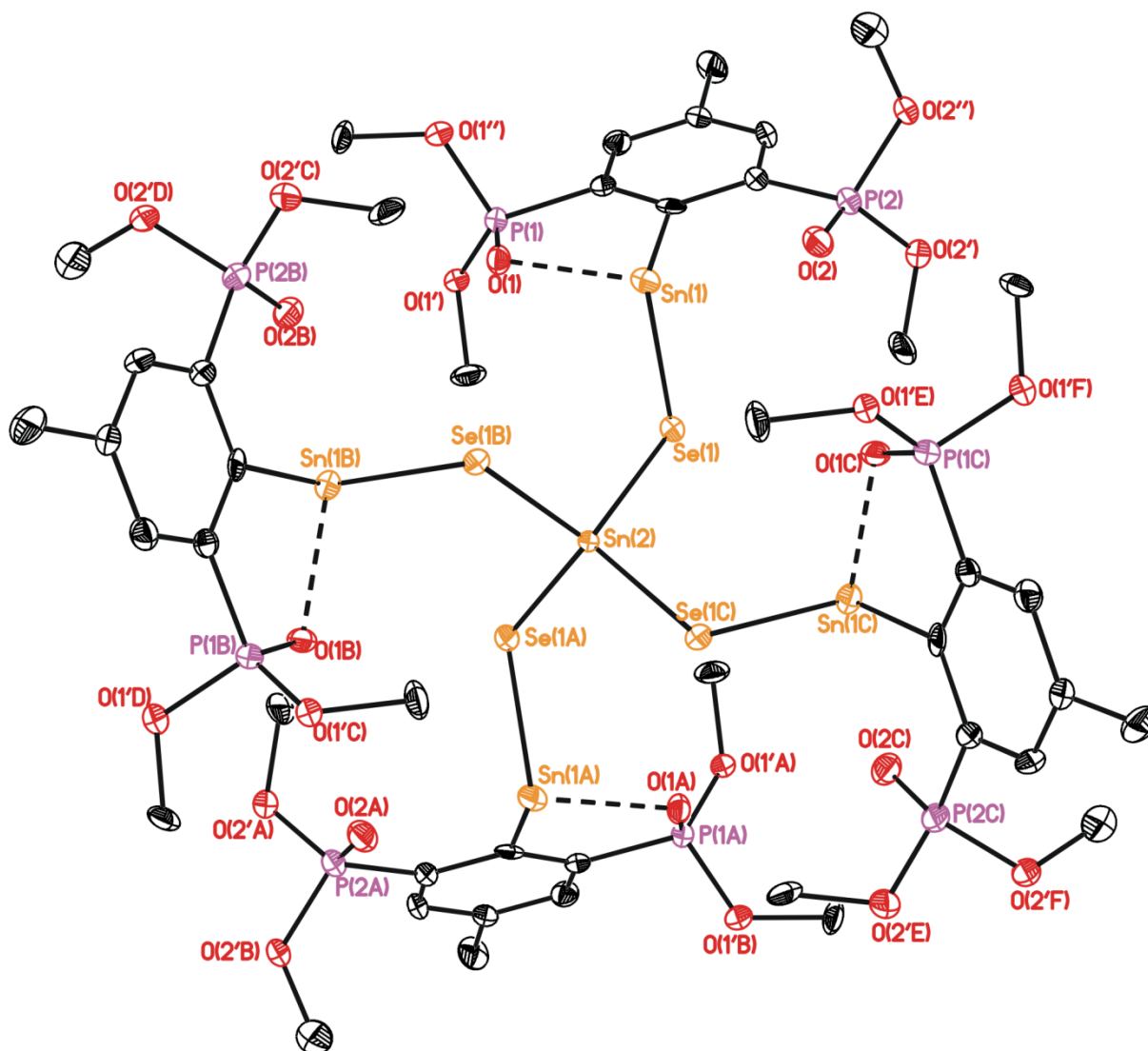


Abbildung 3: Molekülstruktur (SHELXTL) von $4 \cdot 2C_4H_8O$. Die Solvatmoleküle wurden mit PLATON/SQUEEZE entfernt. Die H-Atome sowie CH_3 -Gruppen (*i*Pr/*t*Bu) sind übersichtshalber nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.230(6), Sn(1)–O(1) 2.392(3), Sn(1)–O(2) 2.5717(30), Sn(1)–Se(1) 2.6539(7), Sn(2)–Se(1) 2.5136(6), O(1)–Sn(1)–O(2) 149.85(10), C(1)–Sn(1)–Se(1) 87.19(13), Sn(1)–Se(1)–Sn(2) 97.80(2), Se(1)–Sn(2)–Se(1A) 106.21(3), Se(1A)–Sn(2)–Se(1B) 111.126(16).

Verbindung $4 \cdot 2C_4H_8O$ kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{I}4$. Ein zentrales Selenostannat(IV) ist verbrückt zu vier

Organozinn(II)einheiten. Das zentrale Sn(2)-Atom ist tetraedrisch umgeben mit Winkeln von 106.21(3) und 111.126(16)° und einer Sn(2)–Se(1)-Bindungslänge von 2.6539(7) Å. In Na₄SnSe₄ wird ein deutlich kürzerer Sn-Se-Abstand von 2.523(1) Å beobachtet.²⁰ Die Sn(1)-Atome sind tetrakoordiniert, wobei der C(1)–Sn(1)–Se(1)-Bindungswinkel von 87.19(13)° die Anwesenheit eines Elektronenpaares anzeigt. Die Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abstände sind stark unterschiedlich und betragen 2.392(3) bzw. 2.5717(30) Å. Der Sn(1)–Se(1)-Abstand beträgt 2.6539(7) Å und ist länger als in ({2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}Sn)₂Se [2.5944(5) Å]¹⁸ und RSnSePh [2.6373(3) Å] (Kapitel 2).¹⁷

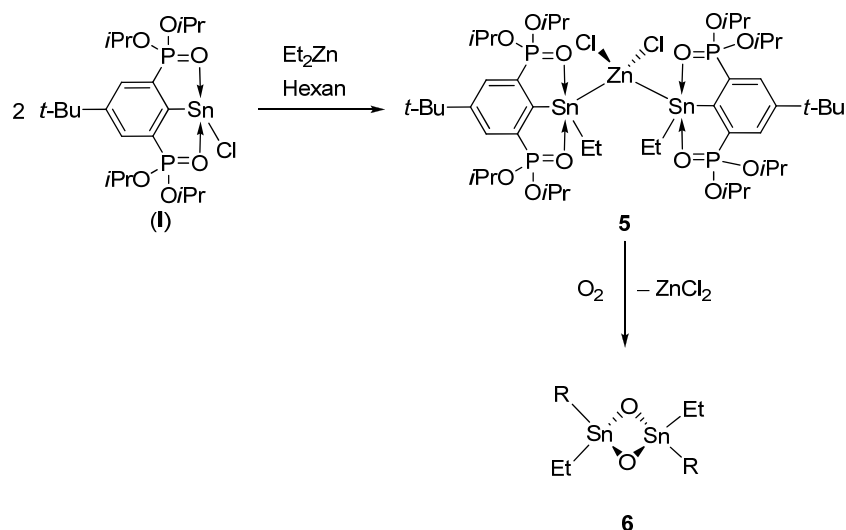
Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der wenigen, isolierten Kristalle zeigt zwei Singulets im Verhältnis 1:1 bei δ 35.4 [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 96 Hz] und 26.5 [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 77 Hz]. Dies zeigt, dass in Lösung eine ähnliche Struktur wie im Festkörper mit zwei unterschiedlichen Phosphoratomen vorliegt.

5.4 Reaktivität von RSnCl gegenüber Diethylzink

Bisher ist nur ein Zink-Stannylenkomplex beschrieben worden. Aus der Transmetallierung von einer β-Diketonat-Sn(II)-Verbindung und Bis(3-(dimethylamino)propyl)zink wurde Zn(DBM)₂Sn{(CH₂)₃NMe₂}₂ (DBM: OC(Ph)-CH₂-C(O)Ph) kristallin erhalten.²¹

Die analoge Reaktion des Chlorostannylens, (I), mit einem halbem Äquivalent Diethylzink in Hexan führt zu einer gelben Reaktionslösung, aus der sich nach wenigen Minuten farblose Kristalle abscheiden (Schema 9). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Singulett für das Startmaterial RSnCl bei δ 37.3 [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 112/117 Hz, Integral 13] sowie ein breites Signal bei δ 31.9 [*v*_{1/2} = 30 Hz, *J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 126 Hz, Integral 87], welches (RSnEt)₂ZnCl₂, Verbindung **5**, zugeordnet wird. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei δ 73, Verbindung **5** zugeordnet, sowie ein Triplett bei δ –100 [*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 118 Hz], zu RSnCl gehörig.

Die Molekülstruktur der Kristalle, die während der Reaktion sich aus der Hexanlösung abscheiden, ist in Abbildung 4 dargestellt. Aufgrund zu weniger Daten wurden nicht alle Atome anisotrop verfeinert. Abstände und Winkel werden deshalb nicht diskutiert. Ausgewählte Abstände und Winkel sind im Anhang angegeben.



Schema 9: Reaktion von RSnCl mit Diethylzink.

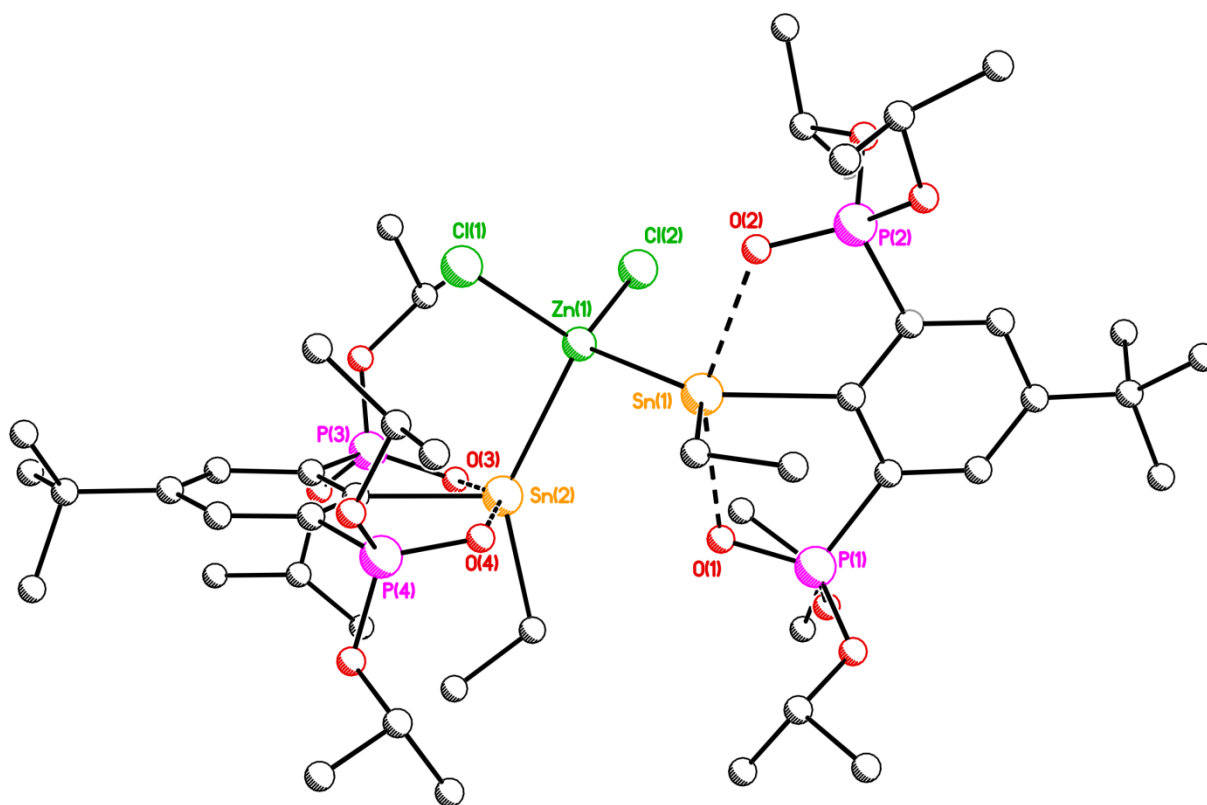


Abbildung 4: Kugel-Stab-Darstellung (SHELXTL) der Molekülstruktur von **5** (nicht alle Atome sind anisotrop verfeinert).

Die Umkristallisation von Verbindung **5** in Toluol bei 4°C unter Zugang von Sauerstoff führt zur Bildung farbloser Kristalle des Diorganozinnoxid-Dimers **6**, $[\text{RSn}(\text{Et})\text{O}]_2$ (Schema 9).

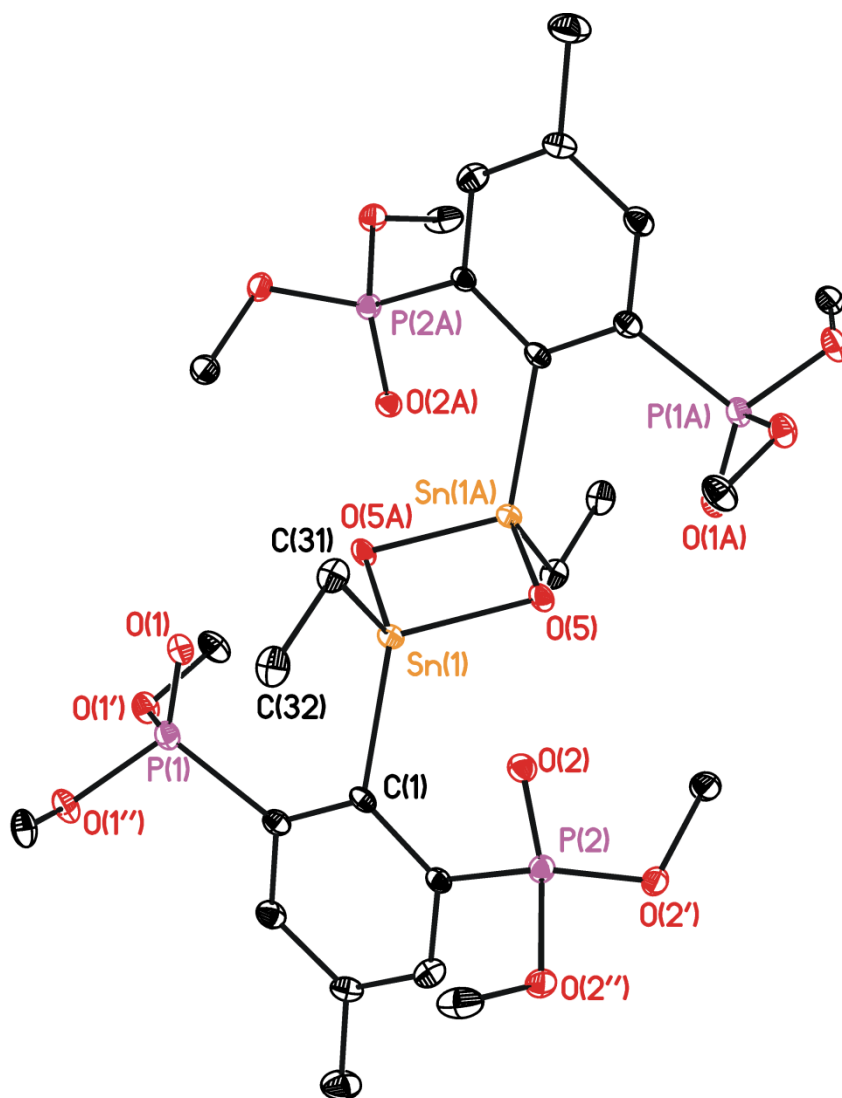


Abbildung 5: Molekülstruktur (SHELXTL) von **6**. Die H-Atome sowie CH₃-Gruppen (*i*Pr/*t*Bu) sind übersichtshalber nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.169(3), Sn(1)–O(1) 2.683(2), Sn(1)–O(2) 2.733(2), Sn(1)–C(31) 2.112(3), Sn(1)–O(5) 2.001(2), Sn(1)–O(5A) 2.001(2), O(1)–Sn(1)–O(2) 129.13(6), C(1)–Sn(1)–C(31) 121.14(13), O(5)–Sn(1)–O(5A) 81.92(10), Sn(1)–O(5)–Sn(1) 98.08(10).

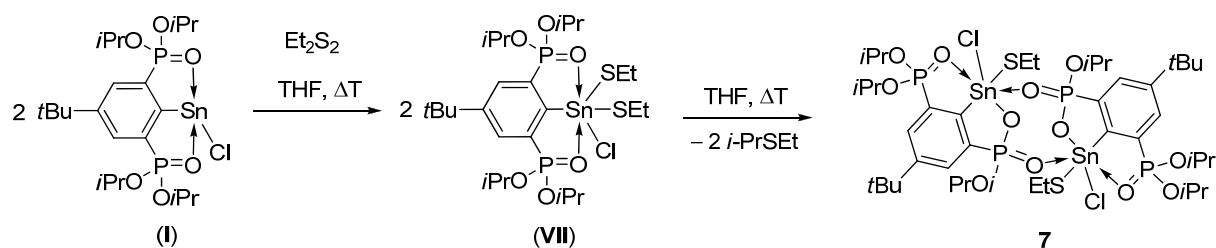
Verbindung **6** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer. Die Zinnatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben ähnlich wie in [RSn(C{C₂H₂(N*t*Bu)₂})S]₂²⁺ (Kapitel 1)²² und [RSn(N*i*Pr₂O)₂].³ Andere bekannte Diorganozinnoxide mit Zangenliganden sind [Sn(2,6-(Me₂N)₂C₆H₃)₂(μ-O)]₂²³ sowie [{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}(Ph)Sn(μ-O)]₂.²⁴ Die Bindungswinkel um das Zinnatom variieren zwischen 81.92(10)° für O(5)–Sn(1)–O(5A) sowie 121.14(13)° für C(1)–Sn(1)–C(31). Die Tetraederflächen

C(1)–C(31)–O(5)/O(5A) sind überkappt von O(1) bzw. O(2) in Abständen von 2.683(2) bzw. 2.733(2) Å. Der kurze Sn(1)···Sn(1A)-Abstand wird auf geometrische Notwendigkeit zurückgeführt.²³

Ein ESI-MS zeigt einen Massencuster bei m/z 627.2, welcher dem Monomer $[\frac{1}{2}M+H^+]^+$ zugeordnet wird, sowie bei m/z 1251.5, welcher der dimeren Verbindung $[M+H^+]^+$ zugeordnet wird. Bei $[R\text{Sn}(C\{C_2H_2(NfBu)_2\})_2S]_2^{2+}$ (Kapitel 1)²² wurde im ESI-MS nur die monomere Verbindung beobachtet.

5.5 Oxidation des Chlorostannylens mit Diethyldisulfid

Die analoge Reaktion, $R\text{SnCl}$ mit Diphenyldiselenid, ist in Kapitel 2 aufgeführt.¹⁷ Die Oxidation mit Bispyridyldisulfid ist ebenfalls in Kapitel 2 aufgeführt.¹⁷ Die Oxidationschemie von $R\text{SnX}$ wurde schon von MEHRING für das Ethoxy-substituierte Derivat mit SnCl_4 , Brom, Methyljodid oder Schwefel untersucht.²⁵ Oxidationen von $R\text{SnCl}$ mit Chloralkanen wurden von HENN untersucht.¹ DEÁKY setzte Sauerstoff, Schwefel, Selen und Iod ein.⁴ Metallkomplexe des Zangenliganden R neigen zu Arbusov-artigen Zyklisierungen, durch Angriff am *iso*-Propyl-Kohlenstoffatom oder Phosphoratom, wenn ein Lewis-acides Zentrum mit nukleophilen Abgangsgruppen vorliegt (s. Kapitel 2).²⁶ Nach mehrtägigem Erhitzen der Zinn(II)-Verbindung $R\text{SnCl}$, (**I**), mit Diethyldisulfid in THF zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum fast vollständigen Umsatz des Chlorostannylens an (Schema 10).



Schema 10: Oxidation des Chlorostannylens mit Diethyldisulfid und anschließende Zyklisierung.

Kristalle von Verbindung **7** werden aus einer Toluol-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 gezeigt. Relevante Bindungsabstände und –winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

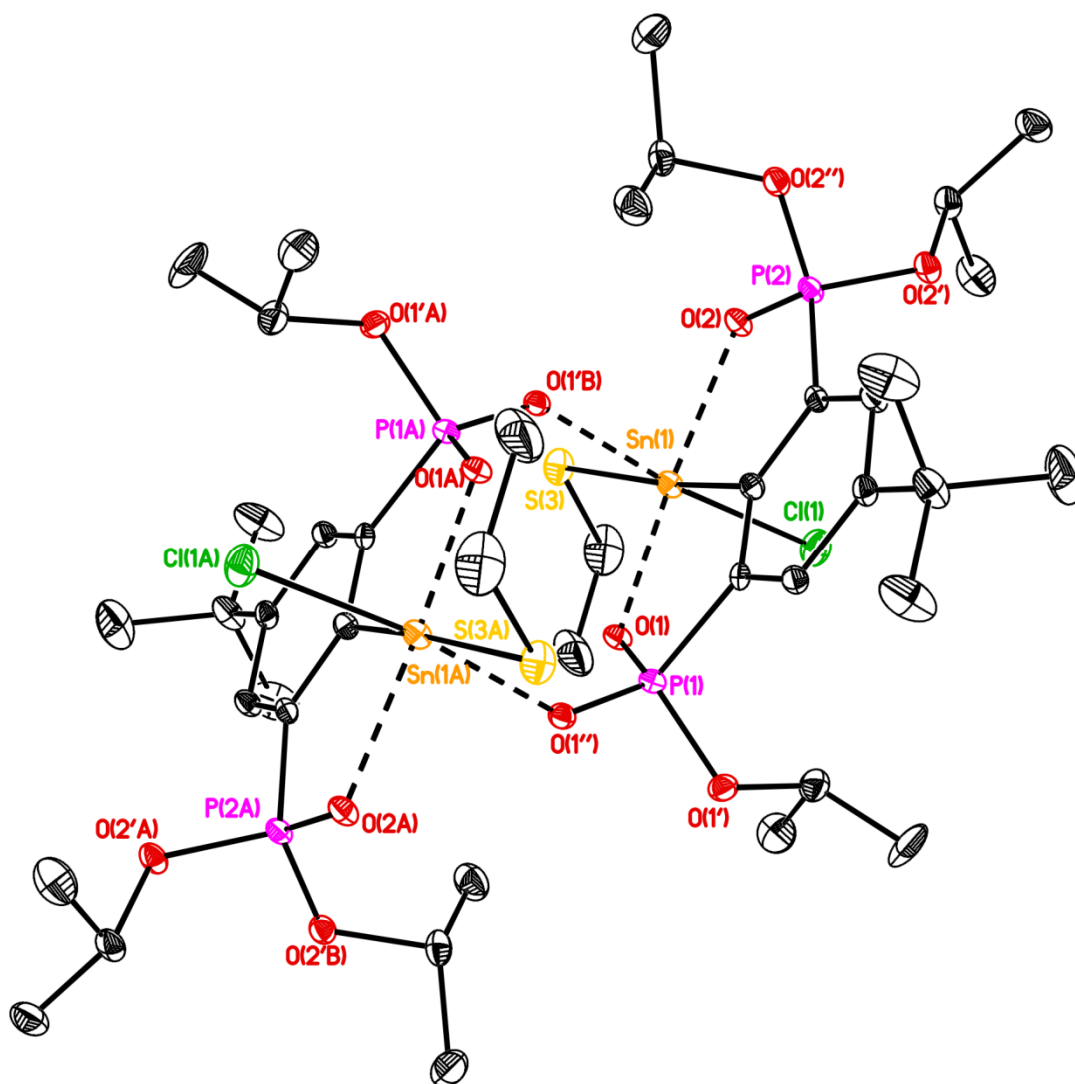


Abbildung 6: Molekülstruktur (SHELXTL) von **7**. Die H-Atome sowie Fehlordnungen der *i*Pr-/Et-Gruppe sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.119(3), Sn(1)–O(1) 2.174(2), Sn(1)–O(2) 2.251(2), Sn(1A)–O(1'') 2.208(2), Sn(1)–S(3) 2.3702(8), Sn(1)–Cl(1) 2.4390(9), P(1)–O(1) 1.516(2), P(1)–O(1'') 1.490(2), O(1)–Sn(1)–O(2) 160.23(7), C(1)–Sn(1)–O(2) 79.89(9), O(1)–Sn(1)–S(3) 98.78(6).

Verbindung **7**, mit den Substituenten SEt und Cl, kristallisiert als zentrosymmetrisches *trans*-Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ analog zu den Verbindungen mit Cl, OH;⁴ I, I⁴ oder Cl, Cl-Substituenten.²⁶ Die beiden Zinnatome sind verzerrt oktaedrisch umgeben mit Bindungswinkeln zwischen 79.89(9) [C(1)–Sn(1)–O(2)] und 98.78(6)° [O(1)–Sn(1)–S(3)]. Die kürzeste der P-O-Bindungen liegt zwischen P(1)–O(1'') mit 1.490(2) Å vor, was der P=O-Funktion entspricht. Der kürzeste Sn-O-Bindungsabstand beträgt 2.174(2) Å zwischen Sn(1) und O(1).

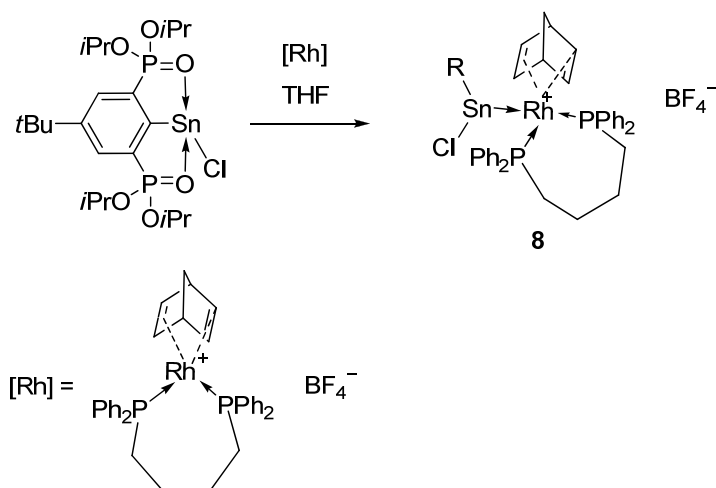
Die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen, dass nicht nur Kristalle von Verbindung **7** vorliegen, sondern eine ca. 1:1 Mischung mit einem nicht zyklisierten Vorläufer, vermutlich $\text{RSn}(\text{SEt})_2\text{Cl}$, (**VII**), mit einer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von δ 24.2 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 123/126$ Hz] und einem Triplett im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei δ -442 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 126$ Hz]. Die $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante ist deutlich größer als für $\text{RSn}(\text{SePh})_2\text{Cl}$ (Verbindung **10**, Kapitel 2).¹⁷ Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich für Verbindung **7** zwei Signalpaare mit einem Verhältnis von 4:1, was auf die Bildung von Diastereomeren hinweist. Die Bildung der Diastereomere wird auf die Chiralität am Phosphoratom zurückgeführt, was zu zwei unterscheidbaren Dimeren in Lösung führt. Dieses Verhalten wurde schon für die Cl,Cl-substituierte Verbindung untersucht.²⁶

Das überwiegende Diastereomer zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum Dubletts bei δ 11.9 [$J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 6.7$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 135$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 185$ Hz] sowie 24.6 [$J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 6.7$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 151$ Hz]. Die Signale für das geringerfügig vorkommende Diastereomer erscheinen bei δ 24.9 und 12.2. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur das intensivere Signal des überwiegenden Diastereomers als Dublett von Dublett von Dublett bei δ -475 [$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 189$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 137$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 153$ Hz] beobachtet.

5.6 Bildung eines Rhodium-Stannylkomplexes

Bisher wurden in der Literatur eine Vielzahl von Rhodium(I)-Stannylkomplexe beschrieben.²⁷ Stannyl-Rhodium-(I)- oder -(II)-Verbindungen sind rar. Bisher wurden $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{LSnCl})\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{LSnCl})_2\text{Cl}_2$ ($\text{L} = 2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)²⁸ sowie $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{SnR}'_2)$ ($\text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$),²⁹ $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\{\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2\}_2]$,³⁰ $\text{Rh}\{\text{Sn}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{Rh}\{\text{Sn}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}_5\text{Cl}$ beschrieben.³¹

Die Reaktion eines leichten Überschusses des Chlorostannylens RSnCl mit dem Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$ ($\text{dppb} = 1,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{butan}$, $\text{nbd} = \text{Norbornadien}$) führt zur Bildung des 1:1 Komplexes (Schema 11), was durch ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohlösung gezeigt wird.



Schema 11: Bildung eines Rhodium-Stannylenkomplexes.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohlösung zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei δ 32.6 [d, $J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}) = 130$ Hz] und δ 30.6 [s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 215$ Hz]. Das erstere Signal wird dem Diphosphan-Liganden zugeordnet, während das letztere dem komplexgebundenen Stannylen zugeordnet wird. Zusätzlich treten Signale bei δ 37.0 (R₃SnCl), δ 16.6 (RH) und δ 22.3 (geringe Intensität, Sn(IV)-Verbindung) auf. Das Fehlen einer Phosphor-Rhodium-Kopplung für das komplexgebundene Stannylen sowie die Verbreiterung des Signals für R₃SnCl deutet auf kinetische Labilität der Zinn-Rhodium-Bindung hin, was für Zinn-Platin/Palladium-Komplexe schon gezeigt wurde.³²

Aus einer Toluol-Lösung wurden Kristalle von Verbindung **8**, als Toluol-Solvat **8**·2.5C₇H₈, erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Aufgrund zu weniger Daten wurden nicht alle Atome anisotrop verfeinert. Abstände und Winkel werden deshalb nicht diskutiert. Ausgewählte Abstände und Winkel sind im Anhang aufgeführt.

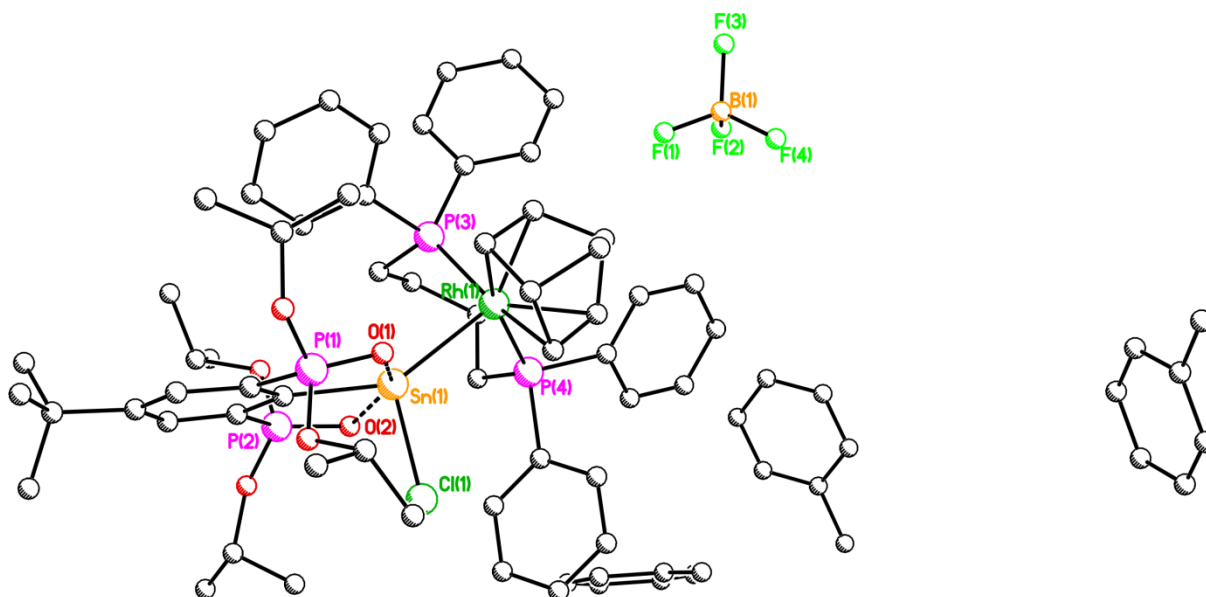
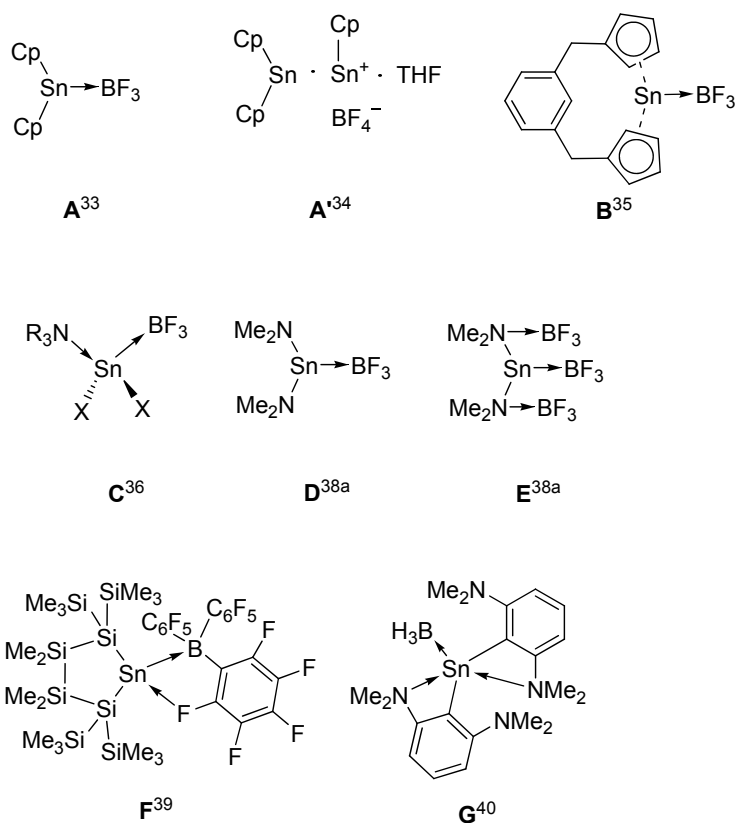


Abbildung 7: Kugel-Stab-Darstellung (SHELXTL) der Molekülstruktur von $8 \cdot 2.5C_7H_8$ (nicht anisotrop verfeinert).

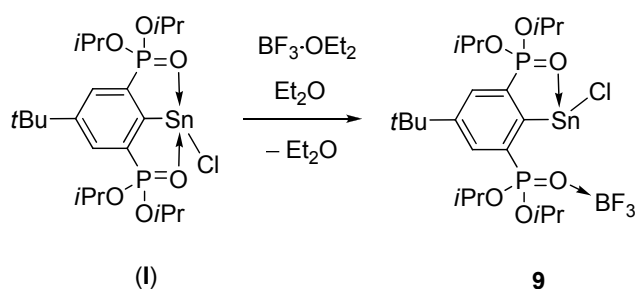
5.7 Reaktivität von $RSnCl$ gegenüber Bortrifluoretherat im Vergleich zu $RSiMe_3$

Bisher sind wenige Stannylene-Bortrifluoridkomplexe bekannt (Schema 12). Die Reaktion von Biscyclopentadienylzinn(II) mit Bortrifluoridetherat liefert nicht wie ursprünglich formuliert das Stannylene-Bor-Addukt **A**³³ sondern die salzartige Verbindung **A'**.³⁴ Dementsprechend ungesichert ist die wahre Struktur von Verbindung **B**.³⁵ Mit Bortrifluoridetherat, Zinn(II)halogeniden und neutralen Donorlösungsmitteln wurden Donor-Akzeptorverbindungen des Typs **C**³⁶ erhalten. Mit dem gleichen Konzept konnte RIVARD das Silylen $IPr \cdot SiH_2 \cdot BH_3$ kristallin erhalten.³⁷ Die erste Reaktion eines Donoratom-substituierten Stannylens mit Bortrifluorid **D** zeigte, dass mit einem Überschuss BF_3 auch die lewisbasischen Stickstoffatome komplexiert werden (**E**).^{38a} Allerdings fand die erste Komplexbildung am freien Elektronenpaar des Zinnatoms statt. Zudem wurde ein BF_3 -Addukt eines intramolekular-basenstabilisierten Stannylens, $tBuN(CH_2CH_2S)_2Sn \rightarrow BF_3$, isoliert.^{38b} Die ersten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse belegbaren derartigen Derivate sind ein Stannylene-Addukt des Tris(pentafluorophenyl)borans (**F**)³⁹ sowie des Monoborans (**G**).⁴⁰



Schema 12: Bekannte Stannylene-Borkomplexe.

Die Reaktion des Chlorostannylens, (**I**), mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ führt zur Bildung des Phosfonyl-Bortrifluorid-Adduktes **9** (Schema 13). Verbindung **9** wird als kristalliner Feststoff isoliert. Die analoge Reaktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ führt nach ^{31}P -NMR-Spektrum (δ 37.1) zu keiner Adduktbildung.



Schema 13: Bildung des Phosfonyl- BF_3 -Komplexes.

Die Molekülstruktur von Verbindung **9** ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

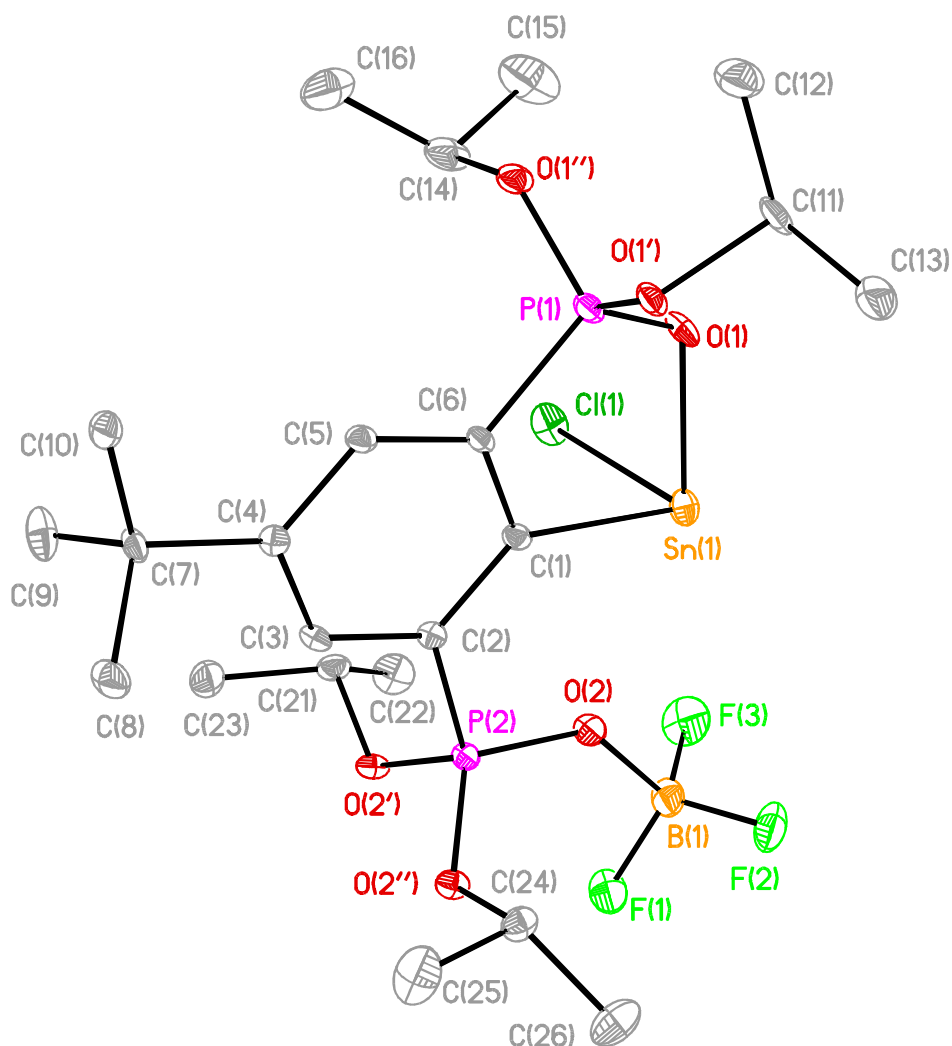


Abbildung 8: Molekülstruktur (SHELXTL) von **9**. Die Wasserstoff-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.245(3), Sn(1)–O(1) 2.222(2), Sn(1)–Cl(1) 2.4620(8), Sn(1)–O(2) 2.7477(17), O(2)–B(1) 1.561(4), B(1)–F(1) 1.362(4), P(1)–O(1) 1.493(2), P(2)–O(2) 1.511(2), C(1)–Sn(1)–Cl(1) 86.84(7), O(1)–Sn(1)–C(1) 79.26(9), O(1)–Sn(1)–Cl(1) 89.80(6), P(2)–O(2)–B(1) 131.8(2).

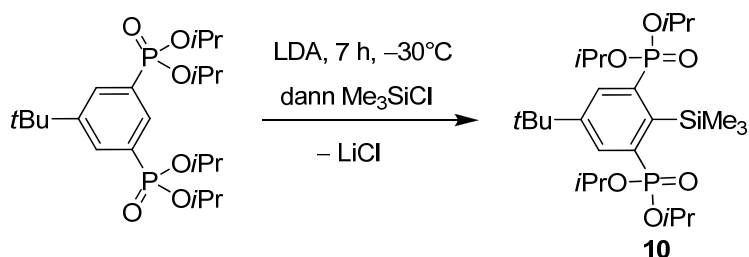
Das Sn(1)-Atom ist trikoordiniert von C(1), Cl(1) und O(1), wobei O(2) durch die Koordination am BF₃-Molekül 2.7477(17) Å von Sn(1) entfernt ist. Die Bindungswinkel um das Zinnatom variieren zwischen 79.26(9) [O(1)–Sn(1)–C(1)] und 89.80(6)° [O(1)–Sn(1)–Cl(1)], was auf die Existenz eines freien Elektronenpaares hinweist. Die Sn(1)–O(1)-Bindungslänge ist mit 2.222(2) Å deutlich kürzer als in RSnCl [2.427(2) Å].^{1,2} Der P(2)–O(2)-Abstand ist mit 1.511(2) Å deutlich länger als der P(1)–O(1)-Abstand von 1.493(2) Å. Das zeigt, dass BF₃ eine deutlich stärkere Lewisäure als das Sn(1)-Atom im heteroleptischen Stannylene ist. Der O(2)–B(1)-

Abstand von 1.561(4) Å ist vergleichbar mit anderen Phosphoryl-BF₃-Addukten wie z.B. 1.516(6) Å in Ph₃P=O·BF₃.⁴¹

Die ³¹P-/¹⁹F-/¹¹B- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren sowohl der Rohlösung als auch der isolierten Kristalle zeigen sehr breite Signale (siehe experimenteller Teil). Dies deutet auf Dynamik in Lösung hin, welche allerdings nicht weiter untersucht wurde.

DFT-Berechnungen (BP-86/def2-TZVP) zeigen, dass die Phosphoryl-BF₃-Koordination gegenüber der Stannylene-BF₃-Koordination um 30.8 kJ/mol exothermer ist, was im Einklang mit der Kristallstruktur steht. Desweiteren deuten Rechnungen an, dass die Reaktion von Verbindung **1** mit BF₃ zum Kation RSn⁺BF₄⁻ führen sollte, da die kationische Struktur um 22 kJ/mol stabiler ist als eine Phosphoryl-Koordination. Bei der Reaktion des Chlorostannylenes mit InCl₃ ist allerdings der Stannylene-Komplex gegenüber einem Phosphoryl-Indiumkomplex um 17 kJ/mol stabiler. NBO-Berechnungen an Verbindung **9** zeigen, dass die Zinn-Chlor-Bindung weniger ionisch als in RSnCl, (**I**), ist. Die Ursache ist der Verlust einer intramolekularen P=O→Sn-Koordination.

Die Reaktion des lithiierten Liganden nach einer Standardvorschrift¹ und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan liefert nach säulenchromatographischer Aufreinigung die Trimethylsilyl-substituierte Verbindung **10** in guter Ausbeute als farblosen, kristallinen Feststoff, der gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Hexan, Diethylether und Ethylacetat ist (Schema 14).



Schema 14: Synthese der Trimethylsilyl-substituierten Verbindung **10**.

Verbindung **10** ist analog zu den durch PEVELING⁴²/DANAPPEL⁴³/MEHRING²⁵ dargestellten Tetraorganosilanverbindungen.⁴⁴⁻⁴⁷ Die Molekülstruktur von Verbindung **10** ist in Abbildung 9 gezeigt. Relevante Bindungsabstände und -winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

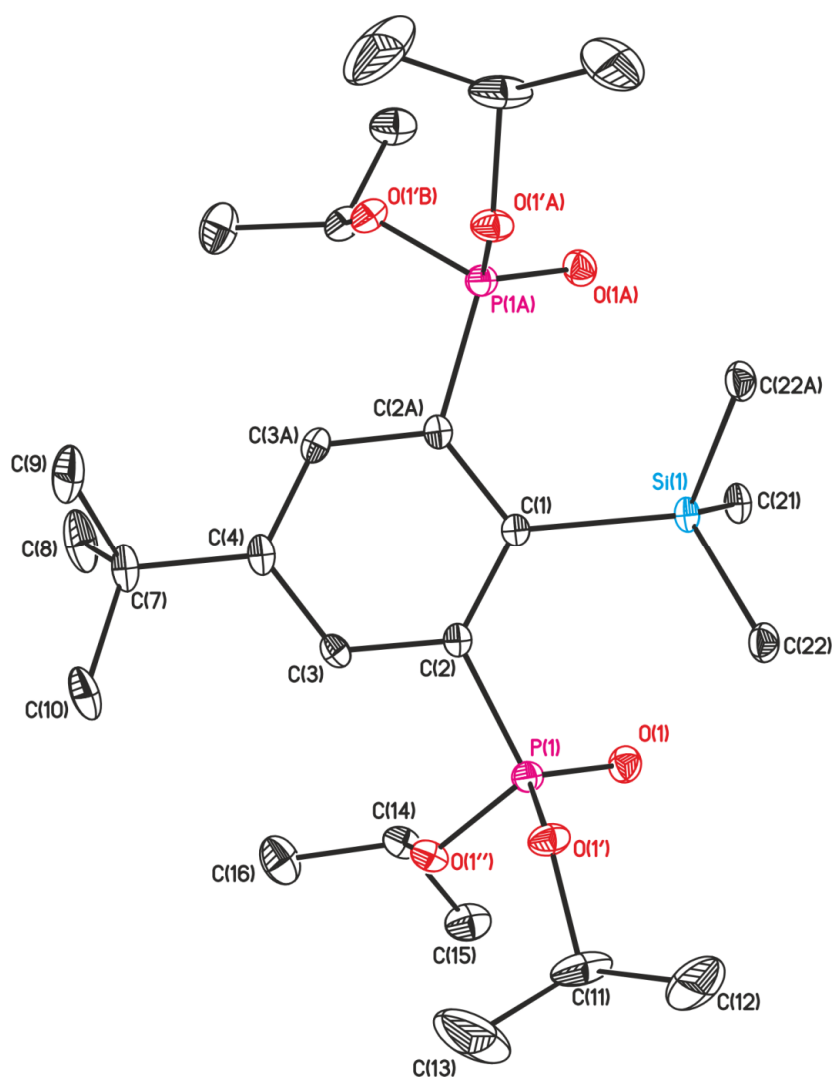


Abbildung 9: Molekülstruktur (SHELXTL) von **10**. Die H-Atome sowie die Fehlordnung der *t*Bu-Gruppe sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Si(1)–C(1) 1.940(2), Si(1)–O(1) 3.2844(11), C(22)–Si(1)–C(22A) 101.13(11), C(22)–Si(1)–C(1) 111.72(6), C(4)–C(1)–Si(1) 169.76(11), O(1)–Si(1)–O(1A) 125.31(3).

Das Siliciumatom in Verbindung **10** zeigt eine tetraedrische Umgebung mit C–Si–C-Bindungswinkeln zwischen 101.13(11) [C(22)–Si(1)–C(22A)] und 111.72(6)° [C(22)–Si(1)–C(1)]. Der Si(1)–O(1)-Abstand von 3.2844(11) Å ist zwar kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff (3.62 Å),⁴⁸ allerdings wird dieses Kriterium mittlerweile kritisch gesehen.⁴⁹ Der Si–O-Abstand ist größer als in 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SiPh₃ mit 3.091(2)/3.113(2) Å.⁴⁴ Die Trimethylsilylgruppe

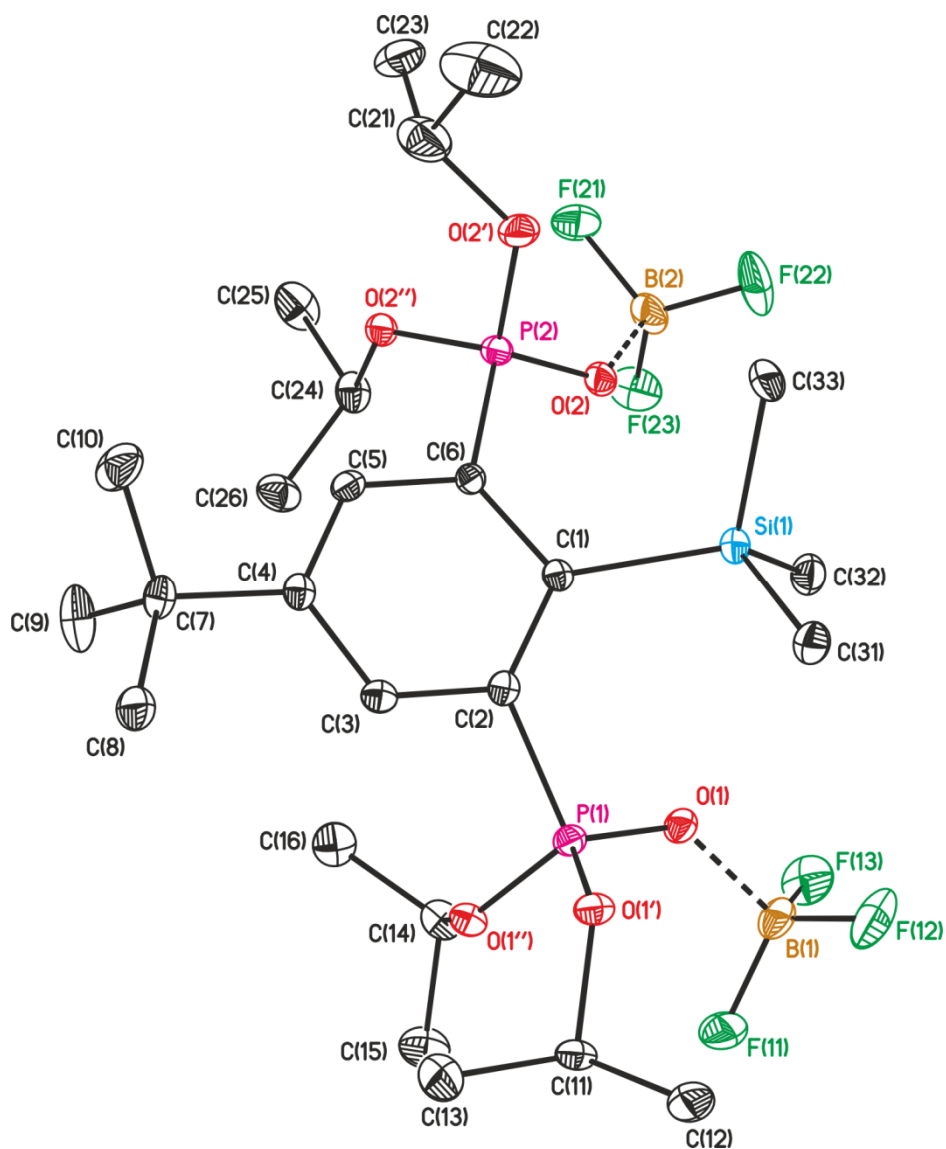


Abbildung 9: Molekülstruktur (SHELXTL) von **11**. Die H-Atome sowie die Fehlordnung von drei Fluoratomen sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Si(1)–C(1) 1.928(2), Si(1)–O(1) 3.1819(15), Si(1)–O(2) 3.1477(13), C(31)–Si(1)–C(33) 102.78(10), C(32)–Si(1)–C(1) 116.81(9), C(4)–C(1)–Si(1) 158.27(11), O(1)–Si(1)–O(1A) 111.90(4), P(1)–O(1)–B(1) 130.93(15).

Ähnlich wie in Verbindung **10** zeigt das Siliciumatom in Verbindung **11** eine tetraedrische Umgebung mit C-Si-C-Bindungswinkeln von 102.78(10) [C(31)-Si(1)-C(33)] bis 116.81(9)° [C(32)-Si(1)-C(1)]. Beide P=O-Funktionen koordinieren je ein BF₃-Molekül mit B-O-Abständen von 1.538(3)/1.549(3) Å. Die Si(1)–O(1)-/Si(1)–O(2)-Abstände von 3.1477(13)/3.1819(15) Å sind ähnlich wie in Verbindung **10** zu lang für

eine Koordination. Besonders interessant an der Struktur von Verbindung **11** ist die starke Verzerrung des aromatischen Gerüsts aufgrund der sterischen Überfrachtung (Abbildung 10).

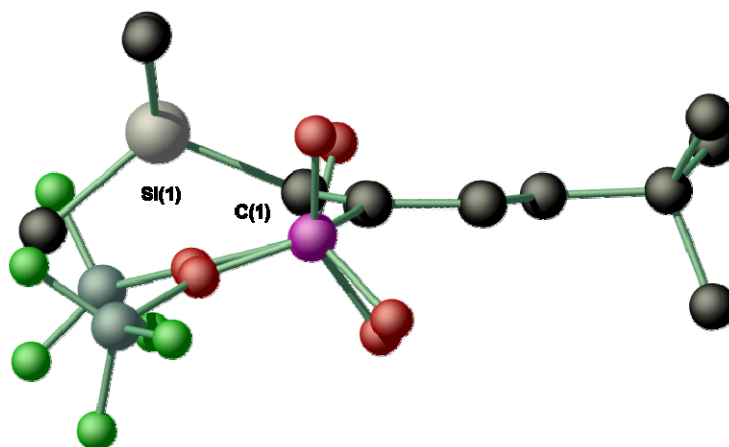


Abbildung 10: Vereinfachte Diamond-Abbildung⁵⁰ von Verbindung **11** zur Darstellung der Aromatenverzerrung. Die *iso*-Propylgruppen sind nicht abgebildet.

Der C(4)–C(1)–Si(1)-Winkel beträgt $158.27(11)^\circ$. In [6]-Paracyclophan-8,9-dicarbonsäuredimethylester beträgt der analoge Winkel $141.96(11)^\circ$.⁵¹ Berechnungen zeigen, dass Verzerrungen des aromatischen Rings von bis zu 25° die Aromatizität kaum beeinflussen.⁵² Für Phenyl-substituierte Lithiosilane erfolgt auch eine starke Verzerrung des Aromaten, welche allerdings auf die Interaktion des Elektronenpaars des Silylanions mit dem Aromaten zurückgeführt wird.⁵³ Das C(1)-Atom ist leicht pyramidalisiert mit einer Winkelsumme von 358.3° . Der O(1)–Si(1)–O(1A)-Winkel von $111.90(4)^\circ$ ist der bisher kleinste, der für Verbindungen dieses Zangenliganden gefunden wurden. Für 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(OEt)₂}₂C₆H₂SiPh₃ beträgt dieser $116.1(1)^\circ$.⁴⁷

In Lösung ist die P=O→BF₃-Koordination in **10** im Gegensatz zu Verbindung **9** kinetisch inert auf der ¹⁹F-NMR-Zeitskala, was durch ein ¹⁹F-NMR-Spektrum gezeigt wird. Es werden zwei isotopomere Dubletts im Verhältnis 20:80 bei $\delta -142.73$ [³J(¹⁹F–³¹P) = 6.9 Hz] für das ¹⁰B-Isotop sowie bei -142.79 [³J(¹⁹F–³¹P) = 6.9 Hz] für das ¹¹B-Isotop beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wird für Et₃P=O·BF₃ mit einer ³J(¹⁹F–³¹P)-Kopplungskonstante von 5.6 Hz beschrieben.⁵⁴ Die ³¹P-NMR-Verschiebung von Verbindung **11** mit $\delta 17.2$ ($\nu_{1/2} = 15$ Hz) ist kaum gegenüber der von Verbindung **10** verschoben. Für Et₃P=O·BF₃ wird eine Koordinationsverschiebung des ³¹P-NMR-Signals um 23 ppm beobachtet.⁵⁴ Ebenso

zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11** leicht verbreiterte Signale, was auf eine gewisse Dynamik hinweisen könnte. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann keine starke Verschiebung der Signale von Verbindung **11** gegenüber **10** beobachtet werden. So wird z. B. das C(1)-Kohlenstoffatom als Triplett bei δ 151.9 [$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 24.8$ Hz, **11**] gegenüber δ 150.1 [$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 23.3$ Hz, **10**] detektiert, was auf einen sehr geringen Einfluss der Verzerrung der Aromatenstruktur, beobachtet im Festkörper, auf die Aromatizität in Lösung hinweist.

5.8 Experimentelles

5.8.1 Allgemeines

TASF ($[\text{Me}_3\text{SiF}_2][\text{S}(\text{NMe}_2)_3]$), $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, Me_3SiCF_3 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, PhPCl_2 , Et_2S_2 , ZnEt_2 in Hexan, Naphthalin sowie Schwefel und Selen wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die Zuordnung von NMR-Signalen wurde durch ^1H - ^{13}C -gHSQC (**11**), ^1H - ^{13}C -gHMBC (**10**, **11**) unterstützt.

5.8.2 Details zu den Berechnungen

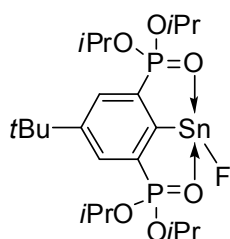
DFT-Berechnungen für Verbindung **9** wurden mit dem Programm TURBOMOLE⁵⁵ mit dem BP86-Funktional⁵⁶⁻⁵⁸ und Def2-TZVP-Basissatz^{59,60} durchgeführt. Für Zinn wurde das ECP-28-mwb-Pseudopotential mit zusätzlichen d-Funktionen herangezogen.⁶¹ Für die J_{ij} -Term-Annäherung wurde ein zusätzlicher Hilfsbasissatz benutzt.^{55,62} Energieminima wurden durch Frequenzrechnungen, welche keine negativen Eigenschwingungen aufwiesen, bestätigt.

5.8.3 Synthese der Edukte

- 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$ ^{1,2}
- Phenylphosphan⁶³

5.8.4 Durchgeführte Synthesen

Alternative Darstellung von **RSnF (1)**

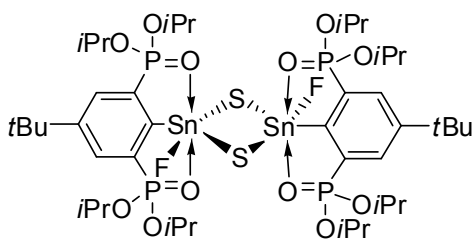


Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$ (1.457 g, 2.21 mmol) in THF (15 mL) wird $[\text{Me}_3\text{SiF}_2][\text{S}(\text{NMe}_2)_3]$ (1.577 g, 5.72 mmol) gegeben und 2 Tage gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 81.02 MHz): $\delta = 37.6$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112$ Hz, **RSnF**, Integral 79), 16.4 (s, **RH**, Integral 21); ^{19}F -NMR (THF/ C_6D_6 , 188.29 MHz): $\delta = -86.7$ (s, Integral 16), -141.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 3100$ Hz, **RSnF**, Integral 34), -158.1 (s, Integral 50).

Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Nach Filtration und Kristallisation bei 4°C wird 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂SnF (**1**, 377 mg, 28%) erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.90 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 4.51-4.65 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 5.01-5.14 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 8.00-8.07 (m, 2H, CH_{Aryl}); ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 282.37 MHz): δ = -138.6 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 3049/3196 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 37.9 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 108/112 Hz, ¹*J*(³¹P-¹³C) = 193 Hz, *J*(³¹P-¹³C) = 37.9 Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1181 (PO, Schulter), 1178 (P=O), 1169 (PO, Schulter), ESI-MS (+): *m/z* = 1777.4 [RSnOSnR + H]⁺ (Hydrolyse unter den ESI-Bedingungen).

**[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl]phenylzinn(fluorid)sulfid,
[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂Sn(F)S]₂ (**2**)**



Zu 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl (993 mg, 1.61 mmol) in THF wird [Me₃SiF₂][S(NMe₂)₃] (479 mg, 1.73 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei -90°C wird

(Me₃Si)₂S (288 mg, 340 μL, 0.85 mmol, 0.6 Äq) hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei es vermutlich zu Luftzutritt kommt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 37.5 (bs, Integral 7), 35.7 (bs, Integral 7), 25.2 (d, *J* = 6.7 Hz, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 87 Hz), (**2**), Integral 57), 21.9 (quint, *J* = 5.8 Hz, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 187 Hz, Integral 12), 16.4 (s, **RH**, Integral 16).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Filtration wird die Verbindung als Toluol-Solvat (**2**·3.5C₇H₈) kristallisiert und mit Toluol gewaschen. Das Toluol wird durch Erhitzen im Feinvakuum entfernt. Ausbeute (137 mg, 13%); ¹H-NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ = 1.11 (br d, ³*J*(¹H-¹H) = 5.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.26 (br d, ³*J*(¹H-¹H) = 5.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.40 (br d, ³*J*(¹H-¹H) = 5.3 Hz, 12H,

CH(CH₃)₂), 1.66 (br d, ³J(¹H-¹H) = 5.3 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 4.74-4.87 (br m, 4H, CH(CH₃)₂), 5.39-5.49 (br m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.86 (*pseudo*-d, ³J(¹H-³¹P) = 14.3 Hz, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 24.8 Hz, 4H, CH_{Aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.61 MHz): δ = 23.1-24.2 (überlappt, CH(CH₃)₂), 31.1 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (s, C(CH₃)₃), 73.2 (bs, CH(CH₃)₂), 74.1 (bs, CH(CH₃)₂), 127.3 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 181 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 18.5 Hz, C_{2/6Aryl}), 130.6 (komplexes Aufspaltungsmuster, C_{3/5Aryl}), 152.4 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{4Aryl}), 173.8 (dtd, ²J(¹³C-³¹P) = 19.9 Hz, ²J(¹³C-¹⁹F) = 61 Hz, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 3.9 Hz, C_{1Aryl}); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.49 MHz): δ = 24.7 (dd, J = 5.8 Hz, J = 2.2 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 93 Hz); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 111.92 MHz): δ = -92.7 (bs, *v*_{1/2} = 18 Hz, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2833/2965 Hz);* ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃, 111.92 MHz): δ = -453 (dtd, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2965 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 95 Hz, ³J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 38 Hz); ESI-MS (+): *m/z* = 1243.5 (M - F⁻)⁺; Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₄H₇₈F₂O₁₂P₄S₂Sn₂ (1262.5): C, 41.9; H, 6.2. Gefunden: C, 40.7; H, 6.15.

* Die ¹H-/¹³C-/¹⁹F-NMR-Spektren zeigen Spuren (ca. 5 %) des Fluorierungsmittels. ¹H: δ 3.04 (s, S{N(CH₃)₂}₃⁺); ¹³C δ 39.3 (s, S{N(CH₃)₂}₃⁺); ¹⁹F: δ -95.3 (Integral 1%), -130.9 (Integral 2%), -155.6 (Integral 1%).

Reaktion von RSnCl (I) mit CsF und Me₃SiCF₃

Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnCl (300 mg, 0.49 mmol) in THF wird ein Überschuss wasserfreies CsF (im Feinvakuum bei 150°C für 2 h getrocknet) und Me₃SiCF₃ (161 mg, 150 µL, 1.13 mmol) gegeben. Die Reaktion wird über 2 Tage am Rückfluss erhitzt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 81.02 MHz): δ = 37.6 (s, Integral 5), 37.2 (s, Integral 8), 35.6 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 112/118 Hz, RSnCF₃, Integral 39), 21.8 (bs, Integral 32), 16.5 (s, RH); ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 282.37 MHz): δ = -49.7 (s, ²J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 36 Hz, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 385 Hz, RSnCF₃, Integral 29), -52 bis -86 (mehrere Signale, Integral 46), -158.2 (Decett, ³J(¹⁹F-¹H) = 7.3 Hz, ¹J(¹⁹F-²⁹Si) = 277 Hz, Me₃SiF, Integral 25); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -137 (qt (nicht völlig aufgelöst), ²J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 37 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 119 Hz, RSnCF₃); ²⁹Si-INEPT-NMR (THF/C₆D₆, 59.63 MHz): δ = 32.3 (d, ¹J(²⁹Si-¹⁹F) = 275 Hz, Me₃SiF), 7.4 (s).

Reaktion von RSnCl (I) mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhPH_2

Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (1.646 g, 2.67 mmol) wird eine Lösung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [hergestellt durch Zutropfen von *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 2 ml, 3.2 mmol) zu einer Lösung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (538 mg, 700 μL , 3.33 mmol) in THF bei 0°C und anschließendem 15 minütigen Rühren] in THF bei -60°C zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 32.0$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 125/130$ Hz, **RSnN(SiMe₃)₂**, Integral 87), 17.1 (s, **RH**, Integral 13).

Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des Toluols im Vakuum ergibt sich eine Rohausbeute von 1.838 g. Das resultierende Öl wird in THF gelöst und es wird PhPH_2 (ca. 200 μL , ca. 1.8 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und es wird ein NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 34.5$ (bs, $v_{1/2} = 60$ Hz, **RSnP(H)Ph**, Integral 2), -85.6 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 897/910$ Hz, **RSnP(H)Ph** Integral 1), 16.6 (s, **RH**, Integral 0.56), -123.9 (s, **PhPH₂**, Integral 0.1); ^1H -NMR (THF/C₆D₆, 300.13 MHz, charakteristische Signale): $\delta = 3.71$ (d, $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/C₆D₆, 111.92 MHz): $\delta = 135$ (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 910$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 99$ Hz, **RSnP(H)Ph**); ^{119}Sn -NMR (THF/C₆D₆, 111.92 MHz): $\delta = 135$ (dtd, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 910$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 99$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 38$ Hz, **RSnP(H)Ph**); ^{29}Si -INEPT-NMR (THF/C₆D₆, 59.63 MHz): $\delta = 1.9$ (s, **HN(SiMe₃)₂**).

Reaktion von RSnCl (I) mit PhPCl_2

Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (70 mg, 0.11 mmol) in Toluol wird PhPCl_2 (66 mg, 50 μL , 0.36 mmol) getropft und die Reaktion für mehrere Stunden gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

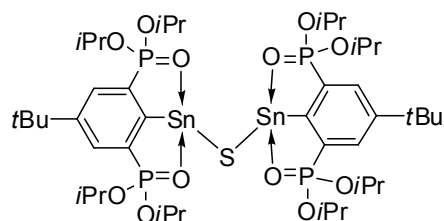
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol/C₆D₆, 81.02 MHz): $\delta = 23.0$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 263/276$ Hz, **RSnCl₃**, Integral 2), -0.5--4.5 (m, **(PhP)₅**, Integral 1), 162.0 (s, PhPCl_2).

Reaktion von RSnCl (I) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$

4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$ (783 mg, 1.27 mmol) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (454 mg, 2.54 mmol, 530 μL , 2 \AA q) werden in THF über Nacht gerührt wobei ein brauner Niederschlag auftritt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 37.1$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 119$ Hz, **RSnCl**, Integral 36), 35.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz, **RSnSSiMe₃**, Integral 48), 16.6 (s, **RH**, Integral 16); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = 20$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 111$ Hz, **RSnSiMe₃**, Integral 56), -98 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 120$ Hz, **RSnCl**, Integral 44).

μ -Sulfido-[bis-2,6-bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*-butylphenylzinn(II)], [[4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Sn}_2\text{S}$] (3)



Methode (a)

Zu einer Suspension von Na_2S in THF (frisch hergestellt aus Natriumnaphthalid [Naphthalin (170 mg, 1.33 mmol, 1.3 \AA q)/Na in THF] was zu einer Lösung von Schwefel (19.7 mg, 0.61 mmol, 0.6 \AA q) in THF gegeben wird] wird 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$ (630 mg, 1.02 mmol) in THF getropft. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 37.1$ (Integral 2), 36.2-35.9 (Integral 2), 35.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 100$ Hz, (3), Integral 72), 16.3 (s, **RH**, Integral 23); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = 151$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz, (3)).

Das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Naphthalin wird im Feinvakuum bei 80°C absublimiert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension filtriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Bei 4°C werden farblose Kristalle von Verbindung 3 neben viel braunem, übel riechendem Öl erhalten.

Methode (b)

Zu einer Lösung von 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}$ (833 mg, 1.35 mmol) in THF (5 mL) wird eine Lösung von Natrium-Naphthalid (hergestellt aus Naphthalin

[182 mg, 1.42 mmol, 1.05 Äq] und Natrium durch Ultraschallbehandlung für 30 Minuten in THF) in THF (10 mL) bei -90°C hinzugefügt. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Minuten gerührt. Dann wird Schwefel (21.7 mg, 0.67 mmol, 0.5 Äq) hinzugefügt, wobei die rote Farbe verschwindet. Es wird über Nacht gerührt und ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 36.0$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 102/107$ Hz, **R****SnOH**, Integral 22), 35.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 100$ Hz, **(3)**, Integral 44), 16.4 (s, **RH**, Integral 34); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = 151$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz, **(3)**).

Tetrakis-2,6-bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutylphenylzinn(II)-selenostannat(IV), [(4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr) $_2$ } $_2$ C $_6$ H $_2$ SnSe) $_4$ Sn] (4)

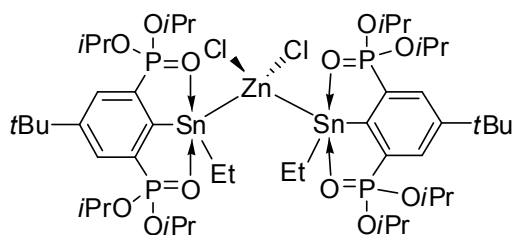
Zu einer Suspension von Na_2Se in THF (frisch hergestellt aus Natriumnaphthalid [Naphthalin (247 mg, 1.92 mmol, 1.1 Äq)/Na in THF] was zu einer Lösung von Selen (69.3 mg, 0.88 mmol, 0.5 Äq) in THF gegeben wird) wird 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr) $_2$ } $_2$ C $_6$ H $_2$ SnCl (1.08 g, 1.75 mmol) in THF getropft. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 34.9$ (s, **(4)**, Integral 5), 34.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz, **(R****Sn) $_2$ Se**, **(VI)**, Integral 65), 26.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 76$ Hz, **(4)**, Integral 5), 16.3 (s, **RH**, Integral 24); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/ C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = 174$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 101$ Hz, **(R****Sn) $_2$ Se**, **(VI)**).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Naphthalin wird im Feinvakuum bei 80°C absublimiert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension filtriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Bei 4°C werden sehr wenige, farblose Kristalle von Verbindung **4**·2C $_4$ H $_8$ O neben viel braunem, extrem übel nach Selenwasserstoff riechendem Öl erhalten. Die Kristalle werden mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 35.4$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96$ Hz, Integral 1), 26.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 77$ Hz, Integral 1). Nach einem Tag im NMR-Röhrchen hat sich die Substanz zersetzt.

Reaktion von 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl mit Et₂Zn

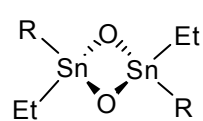


Zu 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl (508 mg, 0.82 mmol) in Hexan (20 ml) wird ZnEt₂ (420 μ l, 1 M in Hexan, 0.51 Äq) getropft. Es wird 2 h gerührt, wobei die Lösung gelb wird und sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Es

wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/Hexan, 121.49 MHz): δ = 37.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112/117$ Hz, **RSnCl**, Integral 13), 31.9 (bs, $\nu_{1/2} = 30$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 126$ Hz, **(RSnCl)₂ZnCl₂** (**5**), Integral 87); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆/Hexan, 111.92 MHz): δ = 73 (br), -100 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 118$ Hz, **RSnCl**).

Es wird vom Feststoff abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert (4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}₂C₆H₂SnCl)₂ZnCl₂ (**5**) in Form dünner farbloser Plättchen. Bei der Lösung der Struktur können nicht alle Atome anisotrop verfeinert werden.



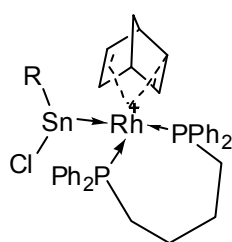
Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei 4°C (unter Luftzutritt) liefert [4-*t*-Bu-2,6-{P(O)(*O*-*i*-Pr)₂}₂C₆H₂Sn(Et)O]₂ (**6**) in Form weniger farbloser Kristalle. ESI-MS (+): $m/z = 627.2$ ($\frac{1}{2}M + H^+$)⁺ [100%, Das Isotopenmuster zeigt ein Zinnatom an], 1251.5 ($M + H^+$)⁺ [Das Isotopenmuster zeigt zwei Zinnatome an].

Reaktion von RSnCl mit Et₂S₂

4-*t*Bu-2,6-[P(O)(*O*iPr)₂]C₆H₂SnCl (637 mg, 1.03 mmol) und Et₂S₂ (2.1 ml, 2.08 g, 17 mmol) werden in THF über 3 Tage zum Rückfluss erhitzt (mit Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR), wobei sich ein widerwärtiger Gestank entwickelt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst. Die Suspension wird filtriert. Durch langsames Abkühlen einer Toluollösung werden bei Raumtemperatur Kristalle (**7**) erhalten, welche mit Hexan gewaschen werden. Es resultiert nach Trocknen im Vakuum ein hochgradig widerwärtig riechendes, farbloses Pulver. Ausbeute (90 mg). Die ³¹P-/¹¹⁹Sn-NMR-Spektren zeigen, dass es sich um eine ca. 1:1 Mischung aus der heterozyklischen Verbindung (als Mischung von Diastereomeren, ca. 4:1) und einem Zyklisierungsvorläufer, vermutlich

RSn(SEt)₂Cl, handelt. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = -442 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 126 Hz, **RSn(SEt)₂Cl**), -475 (ddd, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 189 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 137 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 153 Hz, **Heterozyklus**); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 24.9 (bs, **2. Diastereomer**), 24.6 (d, J(³¹P-³¹P) = 6.7 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 151 Hz, **Heterozyklus**), 24.2 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 123/126 Hz, **RSn(SEt)₂Cl**), 12.2 (bs, **2. Diastereomer**), 11.9 (d, J(³¹P-³¹P) = 6.7 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 135 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 185 Hz, **Heterozyklus**).

Reaktion von RSnCl (I) mit 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan(norbornadien)rhodium(I)-tetrafluoroborat

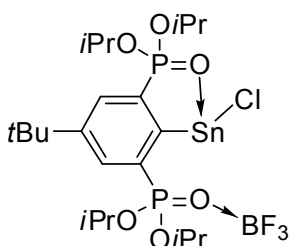


4-*t*Bu-2,6-[P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂SnCl (516 mg, 0.83 mmol) und [Rh(dppb)(nbd)]BF₄ (390 mg, 0.55 mmol) wird in THF über Nacht gerührt. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (THF/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 37.0 (br s, **RSnCl**, Integral 0.93), 32.6 (d, J(³¹P-¹⁰³Rh) = 130 Hz, **[Rh(RSnCl)(dppb)(nbd)]BF₄ (8)**, Integral 2), 30.6 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 215 Hz, **[Rh(RSnCl)(dppb)(nbd)]BF₄ (8)**, Integral 2), 22.3 (s, Integral 0.11), 16.6 (s, **RH**, Integral 0.80).

Das THF wird im Vakuum entfernt und die Verbindung an Luft aus Toluol als Toluol-Solvat (mit 2.5 Äq Toluol) kristallisiert. Die Struktur [Rh(RSnCl)(dppb)(nbd)]BF₄ (**8**) wurde nicht komplett anisotrop verfeinert. Versuche der Umkristallisation an Luft führten zur Bildung von Butan-1,4-(diphenylphosphanoxid). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 121.49 MHz): δ 33.7 (s). Die Reaktion wurde mangels Edukt nicht wiederholt.

[2-(Diisopropoxyphosphonyl-bortrifluorid)-6-(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]zinnchlorid, 4-*t*Bu-2-{P(O·BF₃)(*O*iPr)₂}-6-{P(O·BF₃)(*O*iPr)₂}C₆H₂SnCl (9**)**



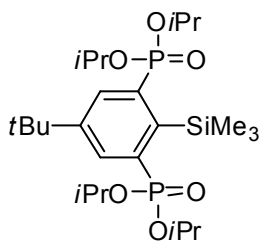
Zu 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂]₂C₆H₂SnCl (1.159 g, 1.86 mmol) in Diethylether (10 ml) wird frisch destilliertes BF₃·OEt₂ (464 µl, 3.76 mmol, 2 Äq) gegeben. Es wird 2 d gerührt und anschließend ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, 81.02 MHz): $\delta = 36.7$ (s, $\nu_{1/2} = 60$ Hz, Integral 92), 14.9 (s, **RH**, Integral 8); ^{19}F -NMR ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, 188.28 MHz): $\delta = -146.1$ (s, $\nu_{1/2} = 210$ Hz, **PO-BF₃**, Integral 8), -152.9 (s, $\nu_{1/2} = 105$ Hz, **BF₃·Et₂O**, Integral 92).

Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, werden bei -20°C erhalten, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): $\delta = 0.3$ (s, $\nu_{1/2} = 60$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 45.8$ (s, $\nu_{1/2} = 630$ Hz), 37.7 (s, $\nu_{1/2} = 580$ Hz, zusammen: Integral 66), 22.0 (s, $\nu_{1/2} = 480$ Hz, Integral 34); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -142.4$ (bs, $\nu_{1/2} = 60$ Hz, nicht zugeordnet, Integral 71), -143.55 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 8.0$ Hz, F- ^{10}B , PO-BF₃), -143.61 (d, $^3J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 8.0$ Hz, F- ^{11}B , PO-BF₃, zusammen Integral 29); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.92 MHz): $\delta = -25$ (s, $\nu_{1/2} = 1050$ Hz, Integral 51), -110 (s, $\nu_{1/2} = 910$ Hz, Integral 49); *

* Die $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen ca. 10% RH.

**[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*butyl-phenyl]trimethylsilan, 4-*t*Bu-2,6-
{P(O)(O*i*Pr)}₂C₆H₂SiMe₃ (10)**

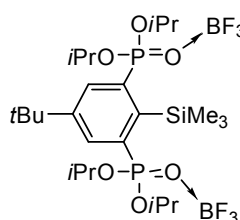


Zu 1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-*tert*butylbenzol (5.15 g, 11.14 mmol) in 35 mL THF wird bei -60°C LDA (15.4 mmol, 1.38 eq) in THF/Hexan hinzugefügt und die Reaktionslösung 8 h bei -30°C gerührt. Nach Abkühlen auf -60°C wird Me_3SiCl (2.13 mL, 1.81 g, 16.7 mmol, 1.5 eq) per Spritze hinzugegeben und die

Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen und wässrig extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende Öl wird per Flash-Chromatografie ($\text{EtOAc} : \text{iso-Hexan } 1:1 \rightarrow 2:1$) aufgereinigt. Es resultiert 4-*t*Bu-2,6- $\{\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SiMe}_3$ (**10**, 3.129 g, 52.5%) als farbloser, kristalliner Feststoff. $R_f(\text{iso-Hexan}/\text{EtOAc} = 1:1) = 0.34$; Smp. 128°C ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): $\delta = 0.55$ (s, 9H, Si- CH_3), 1.13 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.3$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.58-4.69 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.90 (*pseudo*-d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16.1$ Hz, 2H, H_{Aryl}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.63 MHz): $\delta = 3.8$ (s, Si- CH_3), 23.4-23.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0-24.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.4-70.5 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 133.3-133.6 (komplexes Aufspaltungsmuster,

$C_{3/5Aryl}$), 137.8 (dd, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 191$ Hz, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 20.4$ Hz, $C_{2/6Aryl}$), 148.8 (t, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 13.1$ Hz, C_{4Aryl}), 150.1 (t, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 23.3$ Hz, C_{1Aryl}); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 121.49 MHz): $\delta = 18.7$ (s); ^{29}Si -INEPT-NMR ($CDCl_3$, 59.63 MHz): $\delta = -1.0$ (t, $J(^{29}Si-^{31}P) = 5.4$ Hz); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 842, 970, 1230$ (PO, Schulter), 1246 (P=O), 1257 (PO, Schulter), 1372, 1383; ESI-MS (+): $m/z = 519.2$ (M - Me)⁺ [100%], 535.2 (M + H⁺), 1086.6 (2M + NH₄⁺), 1069.6 (2M + H⁺), 1091.5 (2M + Na⁺); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₅H₄₈O₆P₂Si (534.7): C, 56.2; H, 9.05. Gefunden: C, 55.85; H, 9.25.

[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl-bortrifluorid)-4-tertbutyl-phenyl]trimethylsilan, 4-*t*Bu-2,6-{P(O·BF₃)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SiMe₃ (11)



Zu 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SiMe₃ (620 mg, 1.159 mmol) in 5 mL Et₂O wird BF₃·OEt₂ (658 mg, 572 μ L, 4.63 mmol, 4 eq) getropft. Es kommt zu leichter Gasentwicklung. Nach einer Minute entsteht ein farbloser Niederschlag, der mit Et₂O gewaschen und aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert wird. Es resultiert 4-*t*Bu-2,6-{P(O·BF₃)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SiMe₃ (**11**, 420 mg, 54%) als farbloser, kristalliner Feststoff. Smp. 106°C (Zersetzung); 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): $\delta = 0.52$ (s, 9H, Si-CH₃), 1.25 (d, $^3J(^1H-^1H) = 6.0$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.49 (d, $^3J(^1H-^1H) = 6.3$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 5.05-5.15 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 8.11 (*pseudo*-d, $^3J(^1H-^{31}P) = 18.1$ Hz, 2H, H_{Aryl}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.63 MHz): $\delta = 3.3$ (s, $^1J(^{13}C-^{29}Si) = 54.4$ Hz, Si-CH₃), 23.5-23.6 (m, CH(CH₃)₂), 23.9-24.0 (m, CH(CH₃)₂), 30.8 (s, C(CH₃)₃), 35.3 (s, C(CH₃)₃), 78.9-79.2 (m, CH(CH₃)₂), 133.9 (dd, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 213$ Hz, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 23.3$ Hz, $C_{2/6Aryl}$), 135.9-136.3 (komplexes Aufspaltungsmuster, $C_{3/5Aryl}$), 151.3 (t, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 15.6$ Hz, C_{4Aryl}), 151.9 (t, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 24.8$ Hz, C_{1Aryl}); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): $\delta = 0.2$ (s, $\nu_{1/2} = 85$ Hz); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 17.2$ (s, $\nu_{1/2} = 15$ Hz); ^{29}Si -INEPT NMR (C_6D_6 , 59.63 MHz): $\delta = 1.9$ (m); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282.40 MHz): $\delta = -142.73$ (d, $^3J(^{19}F-^{31}P) = 6.9$ Hz, F-¹⁰B), -142.79 (d, $^3J(^{19}F-^{31}P) = 6.9$ Hz, F-¹¹B); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 846, 890, 992, 1008, 1133, 1199$ (PO), 1217 (PO), 1388, 1466; ESI-MS (+): $m/z = 519.2$ (M - Me - 2BF₃)⁺ [100%], 535.2 (M + H⁺ - 2BF₃), 557.2 (M + Na⁺ - 2BF₃), 1069.6 (2M + H⁺ - 2BF₃), 1086.6 (2M + NH₄⁺ - 2BF₃), 1091.5 (2M + Na⁺ - 2BF₃); Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₅H₄₈B₂F₆O₆P₂Si (670.3): C, 44.8; H, 7.2. Gefunden: C, 42.25; H, 7.05 (feuchtigkeitsempfindlich).

5.9 Literatur

- (1) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (2) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (3) Krabbe, S. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (4) Deáky, V. Dissertation **2011**, TU Dortmund.
- (5) Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9463-9467.
- (6) Galiotos, J. K.; Morrison, J. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 2603-2607.
- (7) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839-8848.
- (8) Johnson, B. P.; Almstätter, S.; Dielmann, F.; Bodensteiner, M.; Scheer, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1275-1285.
- (9) West, J. K.; Stahl, L. *Organometallics* **2012**, *31*, 2042-2052.
- (10) Köster, R.; Seidel, G.; Boese, R.; Wrackmeyer, B. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1955-1966.
- (11) Bouška, M.; Dostal, L.; Růžička, A.; Beneš, L.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 450-454.
- (12) Zhang, S.-H.; So, C.-W. *Organometallics* **2011**, *30*, 2059-2062.
- (13) Li, J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Jones, C. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8739-8742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611-8614.
- (14) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560-1572.
- (15) (a) Wang, W.; Inoue, S.; Yao, S.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15890-15892; (b) Brück, A.; Gallego, D.; Wang, W.; Irran, E.; Driess, M.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11645-11649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11478-11482; (c) Wang, W.; Inoue, S.; Irran, E.; Driess, M. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751-3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691-3694; (d) Wang, W.; Inoue, S.; Enthaler, S.; Driess, M. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6271-6275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167-6171; (e) Gallego, D.; Brück, A.; Irran, E.; Meier, F.; Kaupp, M.; Driess, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15617-15626; (f) Breit, N. C.; Szilvási, T.; Suzuki, T.; Gallego, D.; Inoue, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958-17968; (g) Tan, G.; Blom, B.; Gallego, D.; Driess, M. *Organometallics* **2013**, DOI: 10.1021/om4011033.
- (16) z.B. Zabula, A. F.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165-5179.
- (17) Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973-4984.
- (18) (a) Bouška, M.; Dostal, L.; Proft, F.; de Růžička, A.; Lyčka, A.; Jambor, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 455-459; (b) Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K.; Jambor, R. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3535-3540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478-3482.
- (19) z. B. (a) Eußner, J. P.; Barth, B. E. K.; Leusmann, E.; You, Z.; Rinn, N.; Dehnen, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792-13802 und zitierte Eigenzitiierungen; (b) Dehnen, S.; Melullis, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259-1280; (c) You, Z.; Dehnen, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12332-12334.
- (20) Klepp, K. O. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 411-417.
- (21) Jastrzebski, J. T. B. H.; Sypkens, H. A. J.; des Tombe, F. J. A.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, van Koten, G.; Spek, A. L.; Duisenberg, A. J. M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 25-31.

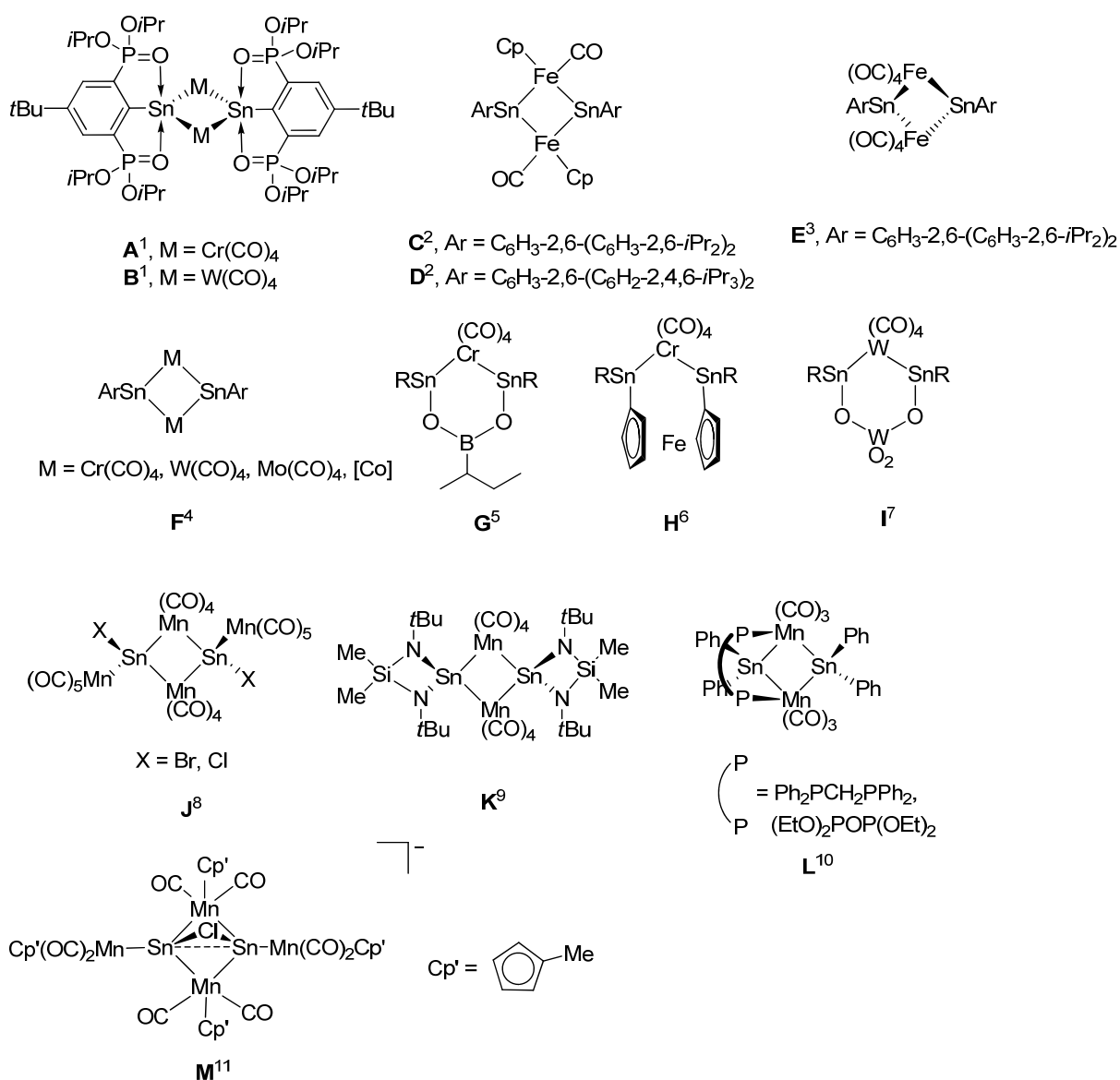
- (22) Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925-8927.
- (23) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J.-M.; Protchenko, A. V.; Uiterweerd, P. G. H. *Dalton Trans.* **2009**, 4578-4585.
- (24) Mairychová, B.; Dostál, L.; Růžička, A.; Beneš, L.; Jambor, R. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 1-4.
- (25) Mehring, M. Dissertation **1998**, Universität Dortmund.
- (26) für weitere Beispiele siehe Kapitel 2; Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887-898.
- (27) z.B. (a) Uson, R.; Oro, L. A.; Pinillos, M. T.; Arruebo, A.; Starzewski, K. A. O.; Pregosin, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 227-233; (b) Garralda, M. A.; Pinilla, E.; Monge, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 193-200.
- (28) Martincová, J.; Dostálová, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Jambor, R. *Organometallics* **2009**, *28*, 4823-4828.
- (29) Cotton, J. D.; Davidson, P. J.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275-2286.
- (30) Hawkins, S. M.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1592-1593.
- (31) Veith, M.; Stahl, L.; Huch, V. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3278-3280.
- (32) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martincová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695-6708.
- (33) Harrison, P. G.; Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2577-2578.
- (34) Dory, T. S.; Zuckerman, J. J.; Barnes, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C1-C7.
- (35) Dory, T. S.; Zuckerman, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 295-303.
- (36) (a) Hsu, C. C.; Geanangel, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *19*, 110-119; (b) Johnson, M. P.; Shriver, D. F.; Shriver, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1588-1589.
- (37) Al-Rafia, S. M. I.; Malcolm, A. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308-1310.
- (38) (a) Hsu, C. C.; Geanangel, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, 241-247; (b) Tzschach, A.; Scheer, M.; Jurkschat, K.; Zschunke, A.; Mügge, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 158-164.
- (39) Arp, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632-5635.
- (40) Drost, C.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Organometallics* **1998**, *17*, 3838-3840.
- (41) Burford, N.; Spence, R. E. v. H.; Linden, A.; Cameron, T. S. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 92-95.
- (42) Peveling, K. Dissertation **2003**, Universität Dortmund.
- (43) Dannappel, K. Dissertation **2007**, Universität Dortmund.
- (44) Peveling, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 251-252.
- (45) Dannappel, K.; Schürmann, M.; Costisella, B.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1031-1034.
- (46) Peveling, K.; Schürmann, M.; Ludwig, R.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 4654-4663.
- (47) Mehring, M.; Jurkschat, K.; Schürmann, M. *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 635-641.
- (48) Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 5806-5812.
- (49) Schiemenz, G. P. *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 235-243.

- (50) Putz, H.; Brandenburg, K. Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization; Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- (51) Liebe, J.; Wolff, C.; Krieger, C.; Weiss, J.; Tochtermann, W. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4144-4178.
- (52) Feixas, F.; Matito, E.; Poater, J.; Solà, M. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 4513-4521.
- (53) Strohmann, C.; Däschlein, C. *Chem. Commun.* **2008**, 2791-2793
- (54) Myers, E. L.; Butts, C. P.; Aggarwal, V K. *Chem. Commun.* **2006**, 4434-4436.
- (55) (a) TURBOMOLE V6.1, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Turbomole GmbH (seit 2007), 2009; (b) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- (56) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524-4529; (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062.
- (57) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (58) (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406-7406.
- (59) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- (60) Häser, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111.
- (61) Bergener, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- (62) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396-3402.
- (63) Nagel, U.; Bublewitz, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061-1072.

Kapitel 6: Viergliedrige Ringe mit Übergangsmetallen

6.1 Einleitung

Viergliedrige Ringe des Typs $\text{ArSn}([\text{M}]_2)\text{SnAr}$ (M = Metallcarbonyl) wurden sowohl im Arbeitskreis JURKSCHAT wie auch im Arbeitskreis POWER dargestellt (Schema 1). Bekannt sind die durch den Zangenliganden R stabilisierten Vierringe **A** und **B**.¹ Diese entstanden durch UV-Bestrahlung der Organozinnhydride $\text{cis}-(\text{RSnH})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ oder durch Bestrahlung der Übergangsmetall-substituierten Zinn-Zinn-Verbindung $\text{RSn}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{Sn}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{R}$.¹



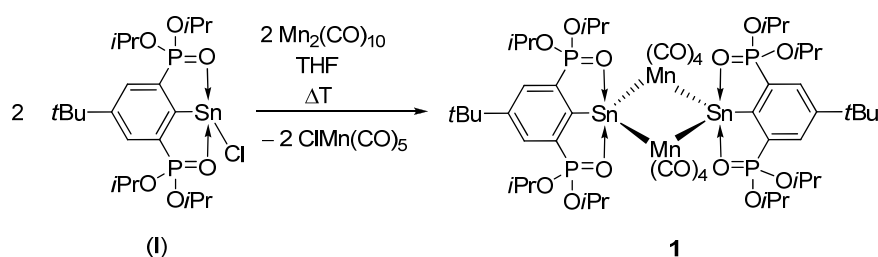
Schema 1: Durch Übergangsmetallcarbonyl-verbrückte ringförmige Zinnverbindungen.

Die ersten publizierten Derivate stellen die Eisenverbindungen **C** und **D** dar. Sie entstehen bei der Bestrahlung der Sn(II)-Carbonylmetallate $\text{ArSnFeCp}(\text{CO})_2$.² Die Verbindungen zeigen einen planaren Ring ähnlich wie **A** und **B**. Die Sn-Sn-Wechselwirkung ($3.1091(6) \text{ \AA}$) wird aufgrund der planaren Koordinationsumgebung am Zinnatom als nicht-bindend beschrieben.² Die analogen Verbindungen **E** und **F** wurden auf Konferenzen präsentiert und durch Bestrahlen der Distannyne ArSnSnAr mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ erhalten.^{3,4} Die Verbindung **F** ($\text{Cr}(\text{CO})_4$, $\text{W}(\text{CO})_4$) wurden als rote, luftstabile kristalline Feststoffe isoliert. Sie zeigen im Festkörper einen planaren Vierling.⁴

Bekannt sind bisher nur Sn(IV)-Derivate **J-L** (Schema 1) mit einem Sn_2Mn_2 -Vierring von HAUPT,⁸ VEITH⁹ und MUIZ.¹⁰ Es handelt sich dabei strukturell um Zinnmangan-Rhomben, wobei das Zinnatom tetraedrisch umgeben ist.⁸⁻¹⁰ Durch HUTTNER wurde allerdings die anionische Clusterverbindung **M** isoliert, der Sn-Sn-Abstand von $2.851(17) \text{ \AA}$ wird als nicht-bindend beschrieben.¹¹

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Erhitzen des Chlorostannylens, (**I**), mit einem Überschuss Dimangandecacarbonyl führt zu einer roten Reaktionslösung, deren ³¹P-NMR-Spektren die Bildung einer Vielzahl von Produkten andeutet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile werden rote Kristalle des Zinn-Mangan-Vierrings **1** als Toluol-Solvat $\mathbf{1} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ in geringer Ausbeute erhalten.



Schema 2: Synthese des Mangan-Zinn-Vierrings **1**.

Die Molekülstruktur von $\mathbf{1} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift angegeben. In Tabelle 1 werden Bindungslängen/-winkel von **1** mit denen von **A** und **B** verglichen.

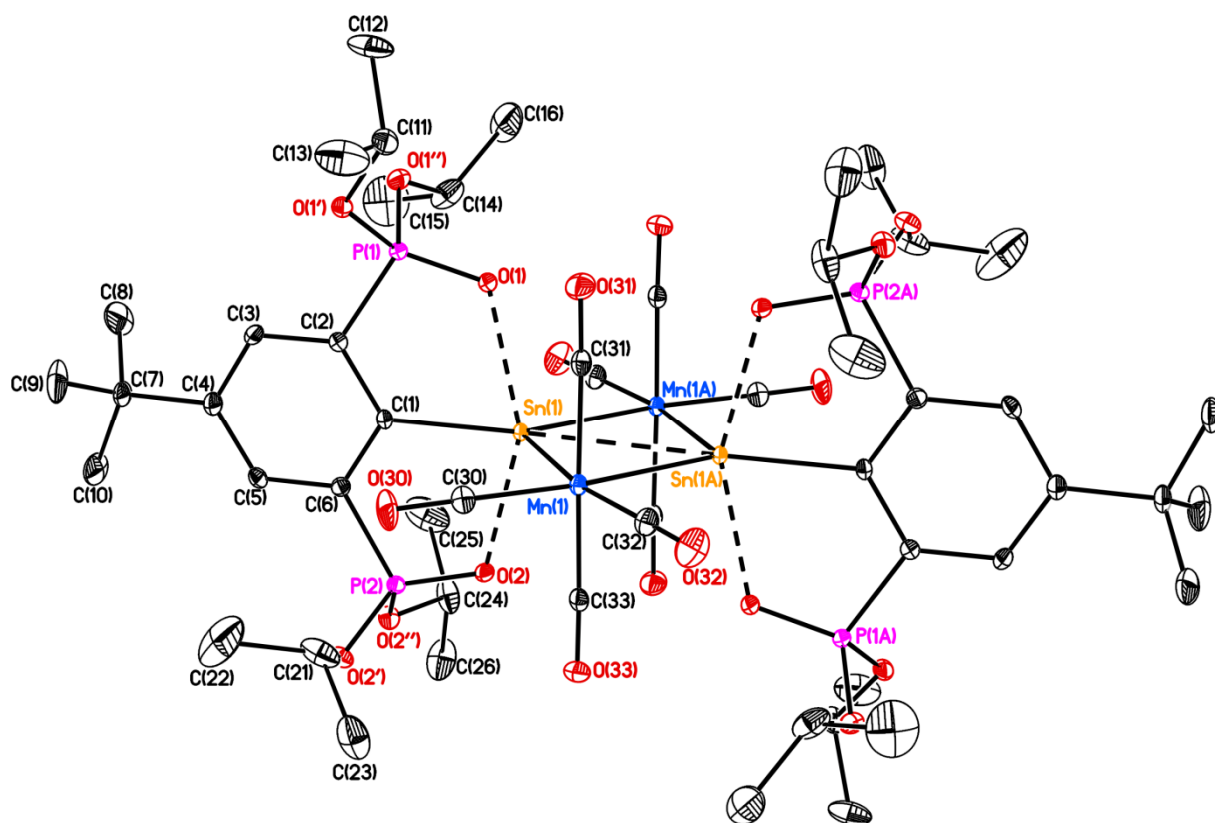


Abbildung 3: Molekülstruktur (SHELXTL) von $1 \cdot C_7H_8$. Die H-Atome sowie das fehlgeordnete Solvatmolekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–C(1) 2.2066(18), Sn(1)–O(1) 2.3815(13), Sn(1)–O(2) 2.4229(12), Sn(1)–Mn(1) 2.6371(3), Sn(1)–Mn(1A) 2.6383(3), O(1)–Sn(1)–O(2) 152.74(4), Mn(1)–Sn(1)–Mn(1A) 106.428(8), Sn(1)–Mn(1)–Sn(1A) 73.572(8), C(1)–Sn(1)–Mn(1) 125.48(5), C(1)–Sn(1)–Mn(1A) 128.09(5).

Verbindung $1 \cdot C_7H_8$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zinnatom ist pentakoordiniert und zeigt eine verzerrte trigonal-bipyramidale Umgebung mit O(1) und O(2) in den axialen Positionen. Die äquatorialen Positionen werden von C(1), Mn(1) und Mn(1A) besetzt. Ähnlich wie in den Verbindungen **C** und **D** bildet sich ein planarer Ring aus, wobei auch die C(1)-Kohlenstoffatome in dieser Ebene liegen.² Die Sn(1)–Mn(1)- und Sn(1)–Mn(1A)-Abstände von 2.6371(3) bzw. 2.6383(3) Å sind sehr ähnlich. Dies deutet Delokalisierung der Elektronendichte an.¹² Sehr ähnliche Sn-Mn-Abstände werden in **J** (X = Br) mit 2.627(1) Å ermittelt.^{8a} Ein kürzerer Sn-Mn-Abstand wurde in 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)₂}C₆H₂Sn(NiPr₂)MnCp(CO)₂ mit 2.4822(5) Å beobachtet.¹³ In $1 \cdot C_7H_8$ wird ein kurzer Sn⋯Sn-Abstand von 3.1590(2) Å beobachtet. Für **C**, **D** und **M**

wurden auch noch kürzere Sn...Sn-Abstände als nicht-bindend beschrieben.^{2,11} Für *cis*-(RSnCl)₂PdCl₂ wurde durch DFT-Rechnungen eine bindende Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall-gebundenen Stannylene bei einem Sn...Sn-Abstand von 3.682(1) Å ermittelt.¹⁴ Der zentrale Mn₂Sn₂-Rhombus zeigt den kleineren Winkel von 73.572(8)° am Manganatom und den größeren Winkel von 106.428(8)° am Zinnatom. Dies ist bei den Chrom- und Wolframcarbonylen **A** und **B** umgekehrt (Tabelle 1). Die Sn-O-Abstände von 2.3815(13), [Sn(1)–O(1)] und 2.4229(12) Å [Sn(1)–O(2)] sind typisch für koordinierende Phosphonylgruppen und unterscheiden sich kaum von denen im Ausgangsstoff RSnCl (2.430(2)/2.427 Å).¹⁵

Zur Untersuchung der Bindungssituation im Rhombus wurden DFT-Rechnungen (BP-86/def2-TZVP) durchgeführt. Die Geometrie nach Geometrieoptimierung ist ähnlich zur Kristallstruktur. Die Analyse der Molekülorbitale mit der Extended-Hückel-Methode ergibt, die in Abbildung 4 dargestellten, Fragmentorbitale.

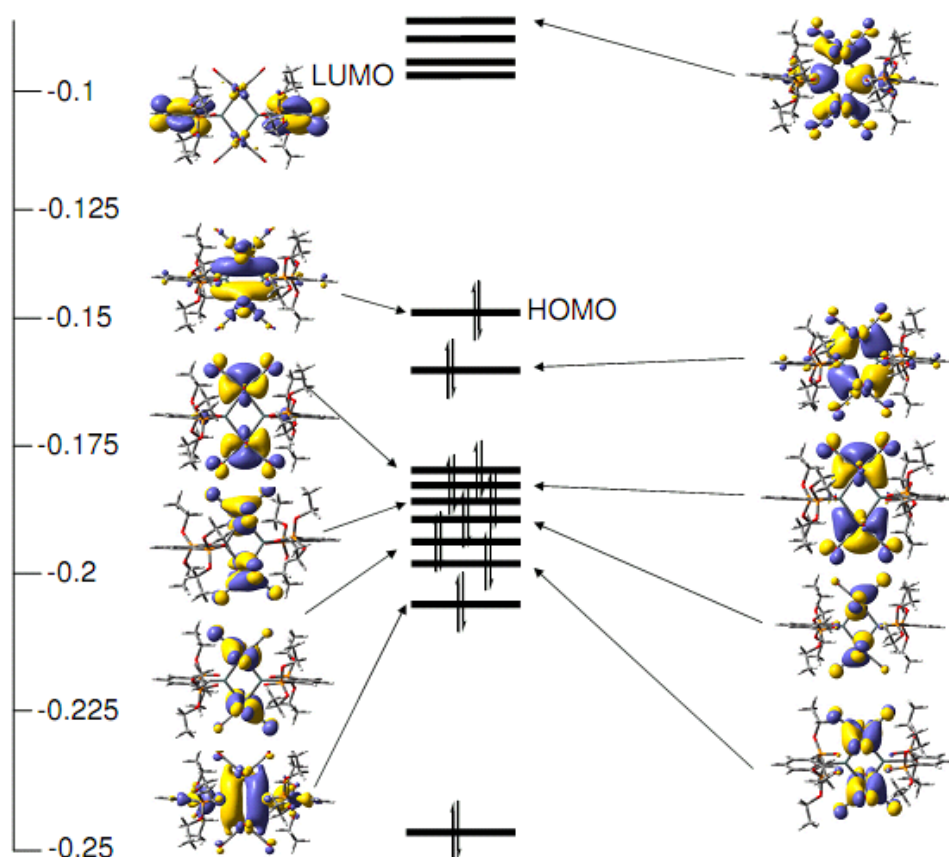


Abbildung 4: Fragmentorbitale von Verbindung **1** (tBu-Gruppen wurden für die Rechnungen durch Protonen ersetzt), Y-Achse: Energie in Hartree.

Das HOMO zeigt antibindenden Mangan-Mangan-Charakter. Dies deutet an, dass eine Zweielektronen-Oxidation von Verbindung **1** einfach möglich sein sollte und erklärt den langen Mangan-Mangan-Abstand. Diese repulsive Wechselwirkung ist auch für den kleinen Sn–Mn–Sn-Winkel von $73.572(8)^\circ$ verantwortlich. Aufgrund der rhombischen Struktur ist dementsprechend der Sn \cdots Sn-Abstand kurz. Das HOMO-8 zeigt eine antibindende Sn \cdots Sn-Wechselwirkung, welche über p-Orbitale realisiert werden, die vom aromatischen Ring wegpolarisiert sind. Beide repulsiven Metall-Metall-Wechselwirkungen werden durch starke Zinn-Mangan- σ -Bindungen (HOMO-1) überkompensiert. In Abbildung 5 sind die Molekülorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-8 detailliert dargestellt.

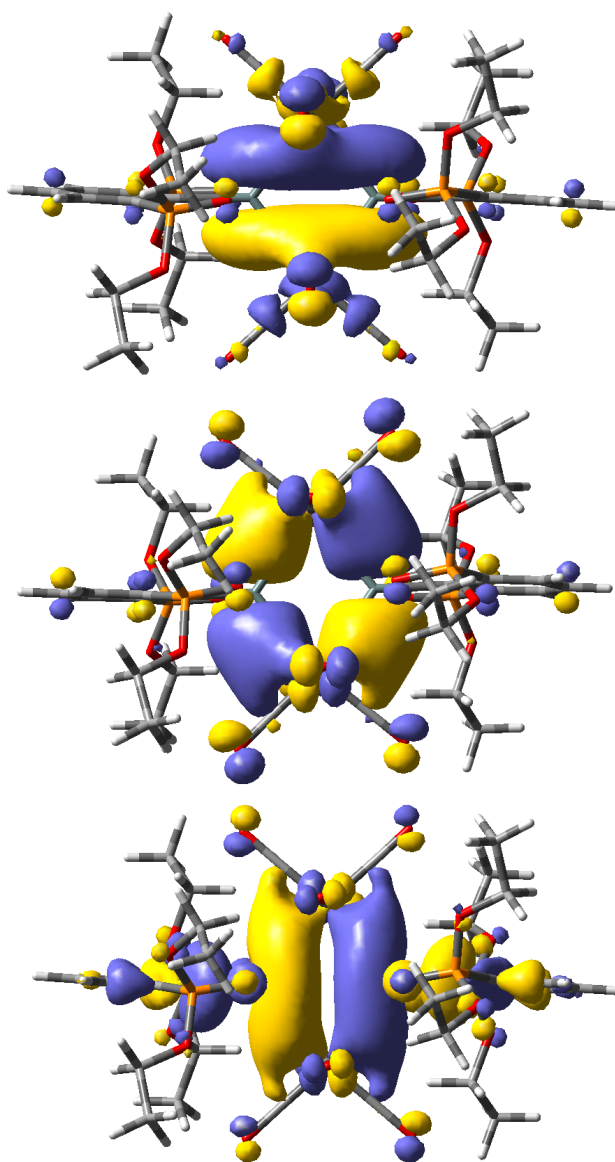


Abbildung 5: Oben: HOMO (antibindend, Mn-Mn); Mitte: HOMO-1 (σ Sn-Mn), Unten: HOMO-8 (σ^* Sn-Sn).

Tabelle 1: Vergleich geometrischer Parameter der Vierringe **1**·C₇H₈, **A**, **B** und **2**·C₄H₈O.

	1 ·C ₇ H ₈ , M = Mn	A , M = Cr *	B , M = W *	2 ·0.5C ₄ H ₈ O, M = Cr
M···M	4.2249(4)	3.2812(17)	3.3214(7)	-
Sn···Sn	3.1590(2)	4.0258(5)	4.3011(8)	3.1105(6)
Sn–M	2.6371(3)/ 2.6383(3)	2.5957(13)/ 2.6047(13)	2.7038(12)/ 2.7345(8)	2.6052(8)/ 2.6153(8)
M–Sn–M	106.428(8)	78.25(4)/ 78.48(4)	75.32(3)/ 75.39(3)	-
Sn–M–Sn	73.572(8)	101.50(4)/ 101.77(4)	104.53(3)/ 104.76(3)	73.14(2)
Cr–Sn–S	-	-	-	104.45(4)/ 103.47(4)

* Aufgrund schlechter Datenqualität wurden die Strukturen nicht anisotrop verfeinert.

Extended-Hückel-Rechnungen an **A** zeigen, dass dort die Chrom-Chrom-Wechselwirkung bindend ist. Dementsprechend ist der Cr-Cr-Abstand in **A** kürzer als der Mn-Mn-Abstand in **1**·C₇H₈ sowie der Sn-Cr-Sn-Winkel größer. Auch für **A** werden starke repulsive Wechselwirkungen zwischen den Zinnatomen gefunden.¹⁶

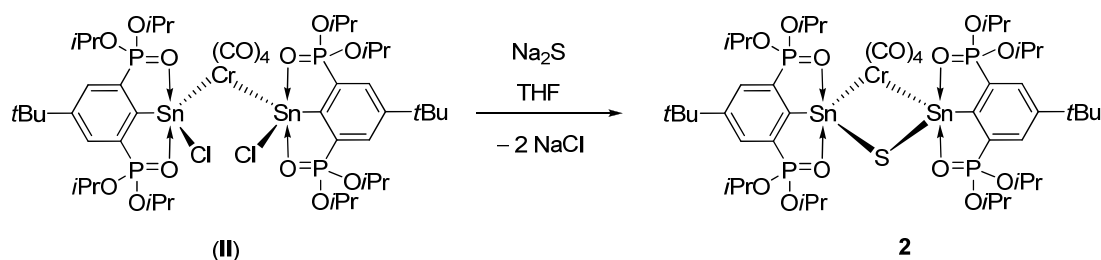
Die Struktur bleibt in Lösung erhalten. Die NMR-Spektren von Verbindung **1**·C₇H₈ weisen auf eine gemittelte symmetrische Konformation hin. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein leicht verbreitertes Singulett bei δ 25.6 [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 145 Hz]. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das C(1)-Kohlenstoffsignal zu höherer Frequenz verschoben als Triplett bei δ 175.1 [²*J*(¹³C–³¹P) = 23.5 Hz], ähnlich wie für RSn(Cl)Cr(CO)₅ (171.7 ppm).¹⁵ Zusätzlich werden zwei Signale gleicher Intensität im Carbonylbereich bei δ 223.0 und δ 228.3 beobachtet. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum wurde keine Resonanz gefunden ähnlich wie für 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*Oi*Pr)₂}C₆H₂Sn(N*i*Pr₂)MnCp(CO)₂.¹³ Für Cp(CO)₂Mn-Sn{N(*t*Bu)CHMe}₂ wurde ein breites ¹¹⁹Sn-NMR-Signal beobachtet, was auf das Quadrupolmoment des Mangans zurückgeführt wird.¹⁷ Im ESI-MS wird das Molekülion [M+H]⁺ bei *m/z* 1495

detektiert. Zusätzlich werden Massencluster beobachtet, die auf den Verlust von CO-Gruppen hindeuten.

Die analoge Reaktion des Chlorostannylens, (I), (Schema 2) mit Dirheniumdecarbonyl führt gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum zu keiner Reaktion.

Die Umsetzung von RSnCl , (I), mit Dicobaltoctacarbonyl führt zu Gasentwicklung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Umsetzung zeigt zwei Singulets bei δ 26.2 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 140/146$ Hz] und δ 25.3 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 130/135$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 20$ Hz] im integralen Verhältnis von 1:4. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Multipllett bei δ 176 beobachtet. Mit Vorsicht wird das intensivere ^{31}P -NMR-Signal einem Komplex mit der Stöchiometrie RSnCl:Co von 2:1, das schwächere einem 1:1-Komplex zugeordnet.

Verbindungen mit zwei Stannyleneinheiten, welche an ein Übergangsmetallcarbonyl koordiniert sind, sind selten. Neben den in Schema 1 aufgeführten Derivaten **G-I**⁵⁻⁷ sind benzannulierte Bisstannylenekomplexe von HAHN bekannt.^{18a,b} Desweiteren sind Distannen-Komplexe des Nickels und des Titans von WESEMANN und SAITO bekannt, welche einen gewissen Bisstannylene-Charakter zeigen.^{18c,d} Die Reaktion der schon von HENN beschriebenen Verbindung *cis*- $(\text{RSnCl})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, (II),⁵ mit frisch hergestelltem Natriumsulfid (Schema 3) liefert den Di-Zinn-Schwefel-Chrom Vierring **2**.



Schema 3: Synthese des Vierringes **2**.

Aus THF/Hexan werden bei 4°C gelbe Einkristalle von Verbindung **2**, als THF-Solvat $2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ erhalten. Die Kristalle färben sich an Luft langsam grün. $2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Geometrische Parameter des Ringes in $2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ sind den anderen Ringverbindungen in Tabelle 1 gegenübergestellt.

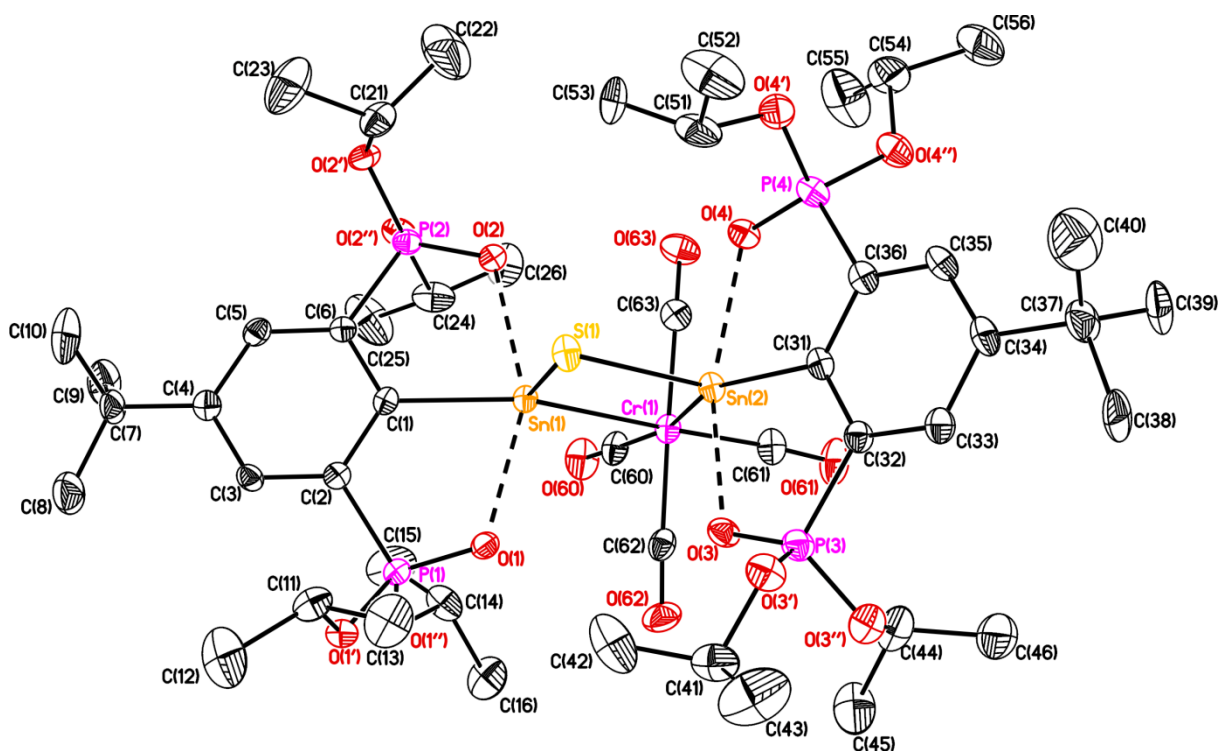


Abbildung 6: Molekülstruktur (SHELXTL) von $2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. H-Atome, Fehlordnungen der *iPr/tBu*-Gruppen sowie das Solvatmolekül sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%.

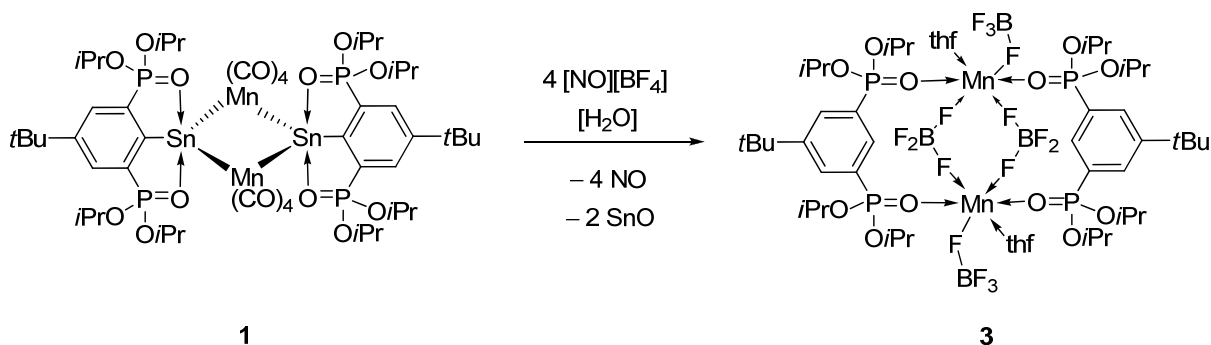
Die Zinnatome in $2 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ sind pentakoordiniert und ähnlich umgeben. Die Koordinationsumgebung kann als verzerrt quadratisch-pyramidal bezeichnet werden mit C(1), Cr(1), O(1), O(2) bzw. C(31), Cr(1), O(3), O(4) in den basalen und S(1) in der apikalen Position. Der zentrale Vierring ist nahezu planar mit einem Sn(1)–Cr(1)–Sn(2)–S(1)-Torsionswinkel von $2.12(4)^\circ$. Die C(1)- und C(31)-Kohlenstoffatome liegen ebenfalls nahezu in dieser Ebene. Die Sn(1)–S(1)- und Sn(2)–S(1)-Abstände von $2.4369(12)$ bzw. $2.4610(13)$ Å sind etwas kürzer als in $(\text{RSn})_2\text{S}$ [$2.4734(18)$ Å, Kapitel 5]. Die Sn(1)–Cr(1)- und Sn(2)–Cr(1)-Abstände von $2.6052(8)$ bzw. $2.6153(8)$ Å sind deutlich länger als im Ausgangsmaterial *cis*-($\text{RSnCl})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ [$2.5595(9)/2.5601(9)$ Å]⁵ aber vergleichbar mit **A**.¹ Die Sn(1)–S(1)–Sn(2)- und Sn(1)–Cr(1)–Sn(2)-Winkel von $78.85(4)$ bzw. $73.14(2)^\circ$ sind aufgrund der Ringspannung deutlich kleiner als die idealen Winkel von 90° . Die Sn–O-Abstände sind im Bereich von $2.382(3)$ [Sn(1)–O(2)] bis $2.424(3)$ Å [Sn(1)–O(1)] und sehr ähnlich zu denen in *cis*-($\text{RSnCl})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, (**II**) [$2.349(3)/2.444(3)$].⁵ Beide aromatischen Substituenten stehen sich nicht direkt gegenüber wie in Verbindung $1 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, sondern sind leicht zueinander geneigt mit einem C(1)–Sn(1)–Sn(2)-Winkel von $161.23(14)^\circ$.

Tabelle 1: Bindungsabstände und –winkel von 2·0.5C₄H₈O.

Abstände (Å)		Winkel (°)	
Sn(1)–S(1)	2.4369(12)	O(1)–Sn(1)–O(2)	152.77(12)
Sn(2)–S(1)	2.4610(13)	O(3)–Sn(2)–O(4)	153.63(12)
Sn(1)–Cr(1)	2.6052(8)	C(1)–Sn(1)–S(1)	110.57(12)
Sn(2)–Cr(1)	2.6153(8)	C(31)–Sn(2)–S(1)	107.18(13)
Sn(1)–C(1)	2.189(5)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)	144.94(11)
Sn(2)–C(31)	2.188(5)	C(31)–Sn(2)–Cr(1)	149.33(12)
Sn(1)–O(1)	2.424(3)	Sn(1)–S(1)–Sn(2)	78.85(4)
Sn(1)–O(2)	2.382(3)	Sn(1)–Cr(1)–Sn(2)	73.14(2)
Sn(2)–O(3)	2.403(3)		
Sn(2)–O(4)	2.390(3)		

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 29.05 [*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 172/178 Hz]. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ 207 [*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 177 Hz], welches gegenüber *cis*-(R₃SnCl)₂Cr(CO)₄ [δ 153, *J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 189 Hz] leicht hochfrequent verschoben ist. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die C-H *iso*-Propyl- und vier Signale für die CH₃ *iso*-Propyl-Protonen, was andeutet, dass der Vierring in Lösung erhalten bleibt.

Die Rechnungen deuteten eine leichte Oxidierbarkeit von Verbindung **1** an. Die Umsetzung von Verbindung **1** mit 5 Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat in THF führt nach Zugabe eines Teils des Oxidationsmittels zur Gasentwicklung (NO) sowie zur vollständigen Entfärbung entsprechend einem größeren HOMO-LUMO-Abstand (Schema 4).



Schema 4: Oxidation von Verbindung **1** und Isolierung der unerwarteten Verbindung **3**.

Nach vollständiger Zugabe des Oxidationsmittels wird ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gemessen, welches zwei Hauptsignale zeigt im Verhältnis 3:1 bei δ 29.4 [$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 149$ Hz] und 28.4. Nach Kristallisation, bei vermutlichem Wasserkontakt, werden Kristalle der paramagnetischen Koordinationsverbindung $[\text{RH}\cdot\text{Mn}(\text{BF}_4)_2\cdot\text{thf}]_2$ (**3**) erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in der Bildunterschrift angegeben. Verbindung **3** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

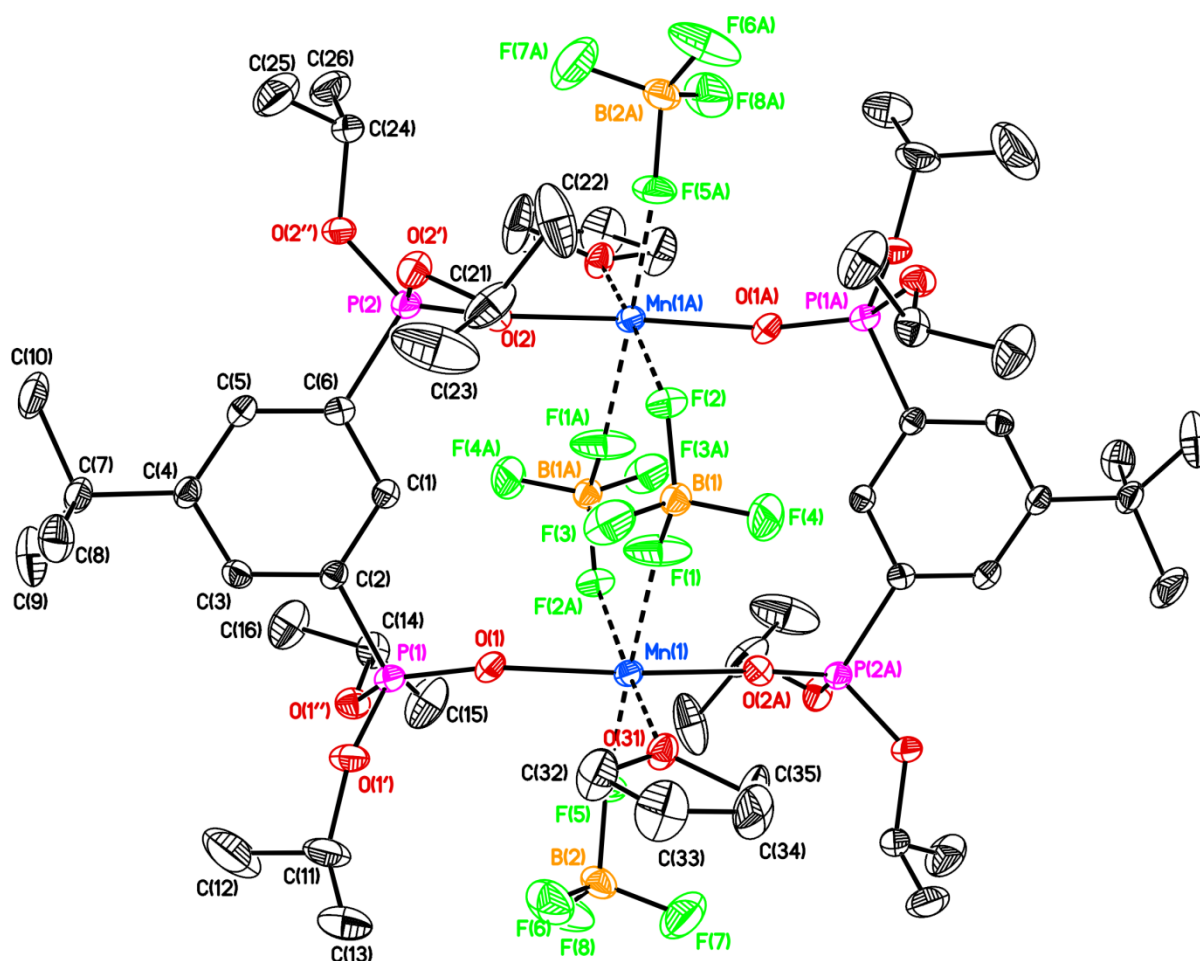


Abbildung 6: Molekülstruktur (SHELXTL) von **3**. Die H-Atome sowie Fehlordnungen des THF-Liganden sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$): Mn(1)–F(1) 2.158(2), Mn(1)–F(2A) 2.2290(19), Mn(1)–F(5) 2.1373(18), Mn(1)–O(1) 2.063(2), Mn(1)–O(2A) 2.071(2), Mn(1)–O(31) 2.145(2), P(1)–O(1) 1.465(2), P(2)–O(2) 1.469(2), O(1)–Mn(1)–O(2A) 171.00(9), F(5)–Mn(1)–F(1) 177.37(11), O(31)–Mn(1)–F(2A) 172.47(8).

Beide Manganzentren werden durch Inversion ineinander überführt. Das Manganatom besitzt die Oxidationszahl +II und ist verzerrt oktaedrisch umgeben mit Bindungswinkeln zwischen $84.95(8)$ [O(1)–Mn(1)–F(2A)] und $95.69(9)^\circ$ [F(5)–Mn(1)–O(31)]. In den axialen Positionen sitzen die überbrückenden Phosphonylgruppen. Die äquatorialen Positionen werden von zwei Tetrafluoroboratanionen, welche zwei Manganzentren verbrücken, einer terminal koordinierenden Tetrafluoroborateinheit sowie einem koordinierendem THF-Molekül besetzt. Verbrückende Tetrafluoroboratanionen sind für Mn(II) außer für die Stammverbindung $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2$ unbekannt.¹⁹ Die koordinierenden F–Mn–Abstände sind im Bereich von $2.1373(18)$ bis $2.2290(19)$ Å und länger als die der zwei kristallographisch charakterisierten Strukturen von Mangan(I)-Tetrafluoroboraten [$2.082(3)/2.070(3)$ Å],²⁰ aber vergleichbar mit denen für $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2$ mit $2.127(4)$ bis $2.276(4)$ Å.¹⁹ Koordinationsverbindungen von Mn(II) mit Phosphorylgruppen sind sehr häufig.²¹ Die P=O–Mn–Abstände betragen zwischen $2.063(2)$ und $2.071(2)$ Å und sind etwas länger als in $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_2\text{MnBr}_2]$ mit $2.027(5)$ bis $2.036(5)$ Å.²² Der Zangenligand liegt protoniert vor. Die Verbindung **3** deutet an, dass der protonierte Zangenligand RH eine reiche Koordinationschemie möglich macht.

6.3 Das Koordinationsverhalten von RH gegenüber Ph_2SnCl_2 im Vergleich zu $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2$

Bisphosphoryl-koordinierte Organozinnverbindungen sind sehr häufig.²³ Koordinationspolymere sind auch bereits bekannt (Schema 5).^{23h, j, l, o} Des Weiteren wurden in unserem Arbeitskreis die 2:1 Verbindung **2** $\text{Ph}_3\text{SnCl} \cdot 5\text{-}t\text{Bu-1,3-}\{\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ sowie das Koordinationspolymer $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{-}t\text{Bu-1,3-}\{\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**R**) dargestellt.

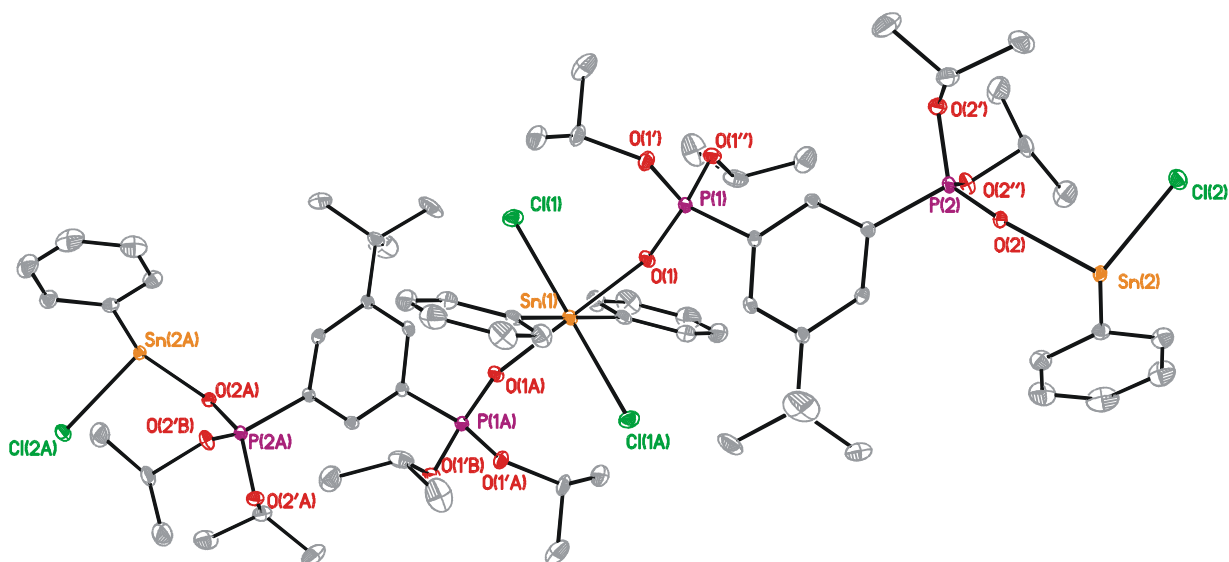


Abbildung 7: Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (SHELXTL) von **4**. Die H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Sn(1)–O(1) 2.2022(15), Sn(1)–O(2) 2.2255(14), P(1)–O(1) 1.4801(16), P(2)–O(2) 1.4791(15), Sn(1)–Cl(1) 2.5323(6), Sn(2)–Cl(2) 2.5416(6), Sn(1)–C(31) 2.138(2), Sn(2)–C(41) 2.129(2), O(2A)–Sn(2)–Cl(2) 88.34(4), O(2)–Sn(2)–Cl(2) 91.66(4), O(1)–P(1)–C(2)–C(3) 25.1(2), O(2)–P(2)–C(6)–C(5) 12.7(2).

Verbindung **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. RH wirkt verbrückend und erzeugt ein 1D-Koordinationspolymer. Die Zinnatome sind nahezu ideal oktaedrisch umgeben von den Sauerstoffatomen, Chloratomen sowie Phenylgruppen jeweils *trans*. Die Sn(1)–O(1)- und Sn(2)–O(2)-Abstände sind leicht unterschiedlich mit 2.2022(15) bzw. 2.2255(14) Å. Diese Bindungslängen sind größer als für das basischere Phosphonsäurediamid in **R** beobachtet wurde [2.189(2)/2.188(2) Å],²⁴ aber kürzer als in den Derivaten **N**, **O** und **Q** [2.230(2) bis 2.313(2) Å].^{23h,k,o} Die Konformation des Bisphosphonsäureesters ist ähnlich wie in der Molekülstruktur der freien Verbindung RH, nämlich mit den P=O-Funktionen von H(1) weggedreht und leicht aus der aromatischen Ebene gekippt.¹⁵ In **R** wird eine *trans*-Konformation beobachtet.²⁴ Im IR-Spektrum des Feststoffes kann die Koordination nachgewiesen werden durch die Beobachtung von zwei P=O-Banden bei 1184 und 1171 cm⁻¹, welche deutlich gegenüber RH (1250 cm⁻¹) verschoben sind.¹⁵ Das ³¹P-CP-MAS-NMR-Spektrum des Kristallpulvers zeigt zwei Resonanzen bei δ_{iso} 13.1 und 12.1. Dies ist im Einklang mit der Kristallstruktur, die zwei kristallografisch unabhängige Phosphoratome zeigt.

In Lösung zeigt sich dynamisches Verhalten, wobei die NMR-Verschiebungen stark konzentrationsabhängig sind. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) wird für konzentrierte Lösungen ein breites Singulett bei $\delta -197$ ($\nu_{1/2} = 100$ Hz) beobachtet, was in Richtung von hexakoordinierten Addukten wie $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2$ Pyridin ($\delta -387$) verschoben ist.²⁵ Für niedrige Konzentrationen wird eine Verschiebung von $\delta -76$ beobachtet, welche sich dem Wert für freies Ph_2SnCl_2 ($\delta -27$)²⁶ annähert. Dies spricht dafür, dass Verbindung **4** in verdünnten Lösungen dissoziiert vorliegt und sich in konzentrierten Lösungen Aggregate bilden, welche dynamisches Verhalten zeigen. Eine Dissoziation in Lösung wird auch für die Komplexe **N** beobachtet.^{23h} Das ^{31}P -NMR-Signal von Verbindung **4** wird sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -55°C zwischen $\delta 15.0$ und 16.2 , kaum unterschiedlich zum protonierten Liganden RH (17.3 ppm), als Singulett beobachtet.¹⁵ Das Fehlen von $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen zeigt wiederum Austauschprozesse, die selbst bei -55°C schnell auf der NMR-Zeitskala sind. Bei hoher Konzentration wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur eine $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 978 Hz ermittelt, welche größer ist als für freies Ph_2SnCl_2 (785 Hz).²⁷ Die Anwendung der Holeček-Gleichung²⁸ führt zu einem C-Sn-C-Winkel von 137° , der deutlich kleiner ist als in der Festkörperstruktur (180°) beobachtet. Die Molmassenbestimmung an verdünnten Toluollösungen per Dampfdruckosmometrie ergibt einen Wert von $M = 393$ g/mol, entsprechend vollständiger Dissoziation. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencluster bei $m/z 771.2$ beobachtet, der $[\text{RH} \cdot \text{Ph}_2\text{SnCl}]^+$ zugeordnet wird.

6.4 Experimentelles

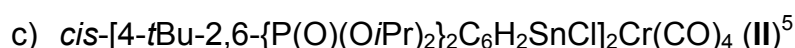
6.4.1 Allgemeines

Dimangandecacarbonyl, Schwefel, NOBF₄ und Diphenylzinndichlorid wurden, wie kommerziell erhalten, eingesetzt. Die Zuordnung von NMR-Signalen wurde durch ¹H-¹H-gCOSY (4), ¹H-¹³C-gHSQC (4), ¹H-¹³C-gHMBC (4) unterstützt. Die Molmassenbestimmung von Verbindung 4 wurde mit einem Knauer K-7000 Dampfdruckosmoter in Toluol bei 60°C durchgeführt. IR-Spektren wurden entweder als KBr-Presslinge an einem Nicolet 5PC oder mit einem ATR Perkin Elmer Spectrum Two gemessen. Das CP-MAS-NMR-Spektrum für 4 wurde an einem Bruker AVIII 400 gemessen und die isotropen Verschiebungen über die Variation der Rotationsgeschwindigkeiten ermittelt.

6.4.2 Details zu den Berechnungen

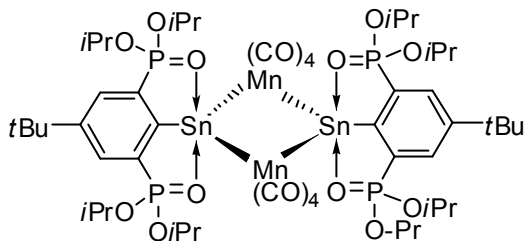
DFT-Berechnungen für Verbindung 1 wurden mit dem Programm TURBOMOLE²⁹ mit dem BP86-Funktional³⁰⁻³² und Def2-TZVP-Basissatz^{33,34} durchgeführt. Zusätzlich wurde die Rij-Näherung von Dunlap benutzt.^{29b,35} Energieminima wurden durch Frequenzrechnungen, welche keine negativen Eigenschwingungen aufwiesen, bestätigt. Orbitalanalysen wurden mit dem Programm CACAO auf Extended-Hückel-Niveau durchgeführt.³⁶

6.4.3 Synthese der Edukte



6.4.4 Durchgeführte Synthesen

[μ -2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-tertbutylphenylzinn(μ -mangantetracarbonyl)]₂·C₇H₈ (1).



Eine Lösung aus 4-*t*Bu-2,6-[P(O)(*O**i*Pr)₂]₂C₆H₂SnCl (1.611 g, 2.617 mmol) und Mn₂CO₁₀ (2.041 g, 5.233 mmol, 2 Äq) wird in THF (30 mL) über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen:

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆/THF, 121.49 MHz): δ = 24.0-25.6 (mehrere überlagerte Signale), 28.7-30.6 (mehrere überlagerte Signale).

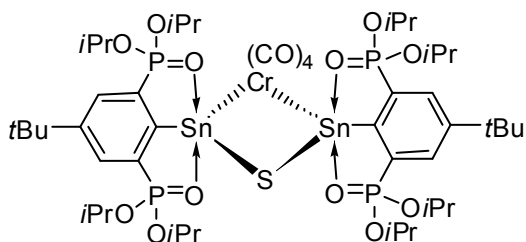
Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die flüchtigen Bestandteile werden bei 70°C im Feinvakuum absublimiert. Der rote Rückstand wird mit Toluol (20 mL) extrahiert. Kristallisation bei 4°C liefert Verbindung 1·C₇H₈ als rote Kristalle, welche mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute (265 mg, 12.8 %); Smp. 250°C (Zersetzung); ¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.06 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.13 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.45 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.11 (s, 3H, CH_{3Toluol}), 5.19-5.37 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 6.98-7.19 (m, 5H, CH_{Toluol}), 8.03 (*pseudo*-d, ³J(¹H-³¹P) = 14.3 Hz, 2H, CH_{Aryl}); ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz): δ = 21.8 (s, CH_{3Toluol}), 24.1-24.6 (m, CH(CH₃)₂), 31.2 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (s, C(CH₃)₃), 72.9-73.0 (m, CH(CH₃)₂), 126.0 (s, CH_{Toluol}), 128.9 (s, CH_{Toluol}), 129.7 (s, CH_{Toluol}), 132.0 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 14.6 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.9 Hz, C_{3/5Aryl}), 135.4 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 185.6 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 20.4 Hz, C_{2/6Aryl}), 138.2 (s, CH_{Toluol}), 157.8 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{4Aryl}), 175.1 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 23.5 Hz, C_{1Aryl}), 223.0 (s, CO_{cis}), 228.3 (s, CO_{trans}); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): *kein Signal gefunden*; ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 25.6 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 145 Hz); ESI-MS (+): *m/z* = 1517 (M + Na⁺)⁺, 1495 (M + H⁺)⁺, 1467 (M + H⁺ - CO)⁺, 1382 (M + H⁺ - 4CO)⁺, 581 (RSn⁺)⁺; Elementaranalyse (%) berechnet für C₅₉H₈₆Mn₂O₂₀P₄Sn₂ (1586.5): C, 44.7; H, 5.7. Gefunden: C, 44.6; H, 5.4.

Reaktion von RSnCl (I) mit Co_2CO_8

Zu einer Mischung aus 4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂SnCl (867 mg, 1.408 mmol) und Co₂CO₈ (1.648 g, 4.8 mmol, 3.4 Äq; rote Kristalle aus Ampulle) wird Toluol gegeben. Unter heftiger Gasentwicklung löst sich die Reaktionsmischung auf. Es wird über Nacht gerührt und ein NMR-Spektrum der Rohlösung aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 26.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 140/146$ Hz, Integral 20), 25.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 130/135$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119/117}\text{Sn}) = 20$ Hz, Integral 80); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (Toluol/C₆D₆, 111.92 MHz): δ = 176 (m).

μ -Sulfido-bis-2,6-bis(diisopropoxyphosphonyl)-4-*tert*-butylphenylzinn-*cis*-(chromtetracarbonyl), *cis*-(μ -S-[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂Sn]}₂)Cr(CO)₄ (2)

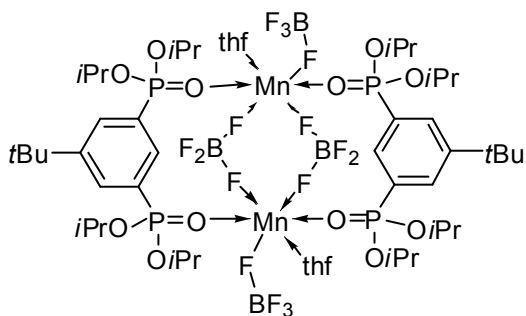


Zu einer Lösung von *cis*-[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O*iPr)}₂C₆H₂SnCl]₂Cr(CO)₄ (970 mg, 0.69 mmol) in THF (10 mL) wird eine Suspension von Na₂S in THF (10 mL) [hergestellt aus Schwefel (22.3 mg,

0.69 mmol) und Natriumnaphthalid (aus Naphthalin (187 mg, 1.45 mmol) und Na). Die Suspension wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Naphthalin wird im Feinvakuum bei 80°C absublimiert. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension filtriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan bei 4°C kristallisiert. Es werden gelbe Einkristalle erhalten. Nach Waschen mit Hexan wird das Solvatmolekül im Vakuum entfernt. Ausbeute (444 mg, 47%); Smp. 183°C (Zersetzung); ¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.98 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.09 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.12 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.41 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.43 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 4.91-5.06 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 8.04-8.04 (m, 4H, CH_{aryl}); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.63 MHz): δ = 24.0-24.3 (nicht aufgelöst, CH(CH₃)₂), 24.3-24.4 (m, CH(CH₃)₂), 24.7-24.8 (m, CH(CH₃)₂), 31.3 (s, C(CH₃)₃), 35.2 (s, C(CH₃)₃), 72.7-72.8 (m, CH(CH₃)₂), 73.9-74.0 (m, CH(CH₃)₂), 131.8 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.5$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.4$ Hz, C_{3/5Aryl}), 134.7 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 185$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.4$ Hz, C_{2/6Aryl}), 152.7 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.0$ Hz, C_{4Aryl}), 175.3 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 25.0$ Hz, C_{1Aryl}), 229.1 (s, CO), 236.4 (s, CO); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 29.05 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 172/178$ Hz); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆,

111.92 MHz): $\delta = 207$ (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 177$ Hz); ESI-MS (+, CH_3CN): $m/z = 581$ (RSn^+), $^+ 1341$ ($\text{M} - \text{CH}_3^-$), $^+ 1968$ ($\text{M} + \text{S} + \text{RSn}^+$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1983$ (CO), 1888 (CO), 1827 (CO), 1195 (P=O); Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{CrO}_{16}\text{P}_4\text{SSn}$ (1356.5): C, 42.5; H, 5.8. Gefunden: C, 42.3; H, 5.85.

Reaktion von $\text{RSn}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_2\text{SnR}$ (1) mit NOBF_4



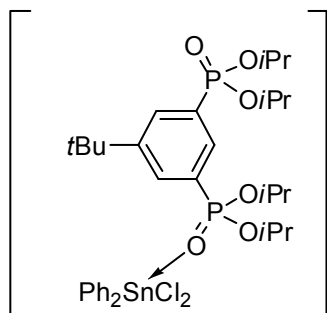
Zu einer Lösung von $1 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (265 mg, 0.17 mmol) in THF wird NOBF_4 gegeben (100 mg, 0.86 mmol). Es kommt zur sofortigen Entfärbung und Gasentwicklung. Es wird ein NMR-Spektrum der Rohlösung gemessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 121.49 MHz):

$\delta = 29.4$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 149$ Hz, Integral 0.33), 28.4 (s, Integral 0.13).

Es wird Hexan hinzugefügt. Nach längerer Lagerung im Kühlschrank (vermutlich unter Wasserzutritt) fallen farblose Kristalle von $[\text{RH} \cdot \text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{thf}]_2$ (**3**) an. NMR: *kein Lock*; ESI-MS (+, CH_3CN): $m/z = 463.2$ ($\text{RH} + \text{H}^+$) $^+$ [100%], 485.2 ($\text{RH} + \text{Na}^+$) $^+$, 504.2 ($\text{RH} + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}^+$) $^+$.

[1,3-Bis(diisopropoxyphosphonyl)-5-tert-butyl]benzol-Diphenylzinndichlorid, $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{-tBu-1,3-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OiPr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**4**)



$5\text{-tBu-1,3-}\{\text{P}(\text{O})(\text{OiPr})_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ und Ph_2SnCl_2 (1:1) wird in CDCl_3 aufgelöst. Einkristalle werden aus Diethylether bei 4°C erhalten. Smp. $101\text{-}102^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1184$ (P=O), 1171 (Schulter, P=O); IR (ATR, Feststoff, abgeschieden aus CDCl_3): $\tilde{\nu} = 1197$ (P=O), 1180 (Schulter, P=O), 1168 (P=O); CP-MAS ^{31}P -NMR (161.99 MHz): $\delta_{\text{iso}} = 13.1, 12.1$; ESI-MS (+): $m/z = 463.2$ ($\text{RH} + \text{H}^+$) $^+$, 504.3 ($\text{RH} + \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$) $^+$, 771.2 ($\text{M} - \text{Cl}^-$) $^+$, 947.5 ($2\text{RH} + \text{Na}^+$) $^+$ [100%]; Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (806.3): C, 50.65; H, 6.25. Gefunden: C, 50.6; H, 6.1.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 111.92 MHz, hohe Konzentration): $\delta = -197$ (br, $\nu_{1/2} = 100$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 111.92 MHz, mittlere Konzentration.): $\delta = -130$ (br, $\nu_{1/2} = 150$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 111.92 MHz, niedrige Konzentration): $\delta = -76$ (br, $\nu_{1/2} = 100$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.49 MHz, hohe

Konzentration): $\delta = 15.0$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.49 MHz, niedrige Konzentration): $\delta = 16.2$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.49 MHz, -55°C , 25 mg/mL): $\delta = 15.75$ (s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 121.49 MHz, -55°C , 175 mg/mL): $\delta = 15.6$ (s); ^1H -NMR (CDCl_3 , 499.79 MHz, hohe Konzentration): $\delta = 1.13$ (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.55-4.64 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.37-7.43 (überlappend, 6H, H_p -Phenyl + H_m -Phenyl), 7.81-8.00 (überlappend, 7H, H_o -Phenyl [$^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 90$ Hz] + H -Aryl); ^1H -NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz, niedrige Konzentration): $\delta = 1.21$ (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.61-4.73 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.46-7.57 (überlappend, 6H, p -Phenyl + Phenyl), 7.75-7.81 (m, 4H, Phenyl), 7.81-8.00 (überlappend, 3H, Aryl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 125.68 MHz, hohe Konzentration): $\delta = 23.4$ -23.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7-23.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.8-71.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 128.7 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 91/95$ Hz, *meta*- C_{Phenyl}), 129.3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 192$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.9$ Hz, $\text{C}_{1/3\text{Aryl}}$), 130.3 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.2$ Hz, *para*- C_{Phenyl}), 131.7 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.8$ Hz, $\text{C}_{2\text{Aryl}}$), 132.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{4/6\text{Aryl}}$), 135.2 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 63/66$ Hz, *ortho*- C_{Phenyl}), 142.4 (s, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 933/978$ Hz, *ipso*- C_{Phenyl}), 151.8 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.4$ Hz, $\text{C}_{5\text{Aryl}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz, niedrige Konzentration): $\delta = 23.7$ -23.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9-24.0 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.3-71.4 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 129.4 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 89/95$ Hz, *meta*- C_{Phenyl}), 129.9 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 190$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.2$ Hz, $\text{C}_{1/3\text{Aryl}}$), 131.2 (s, $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.2$ Hz, *para*- C_{Phenyl}), 132.0 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.6$ Hz, $\text{C}_{2\text{Aryl}}$), 132.4 (komplexes Aufspaltungsmuster, $\text{C}_{4/6\text{Aryl}}$), 135.2 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 63/65$ Hz, *ortho*- C_{Phenyl}), 139.2 (s, *ipso*- C_{Phenyl}), 151.7 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.4$ Hz, $\text{C}_{5\text{Aryl}}$); Molmasse per Dampfdruckosmometrie: $M = 393$ g/mol (bei 5 mg/mL; theoretisch bei vollständiger Dissoziation: 403 g/mol); 430 g/mol (bei 10 mg/mL); 466 g/mol (bei 20 mg/mL).

6.5 Literatur

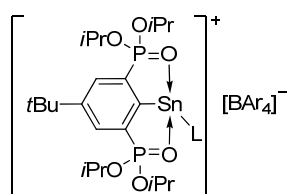
- (1) Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- (2) Lei, H.; Guo, J.-D.; Fettingner, J. C.; Nagase, S.; Power, P. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 6316-6322.
- (3) Caputo, C. A.; Fettingner, J. C.; Power, P. P. „Terphenyl-stabilized Group 13/14 Elements as Ligands for Transition Metal Carbonyls” in 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Calgary, Kanada, 26.5.-30.5.2012, Book of Abstracts 1897; <http://abstracts.csc2012.ca/00001025.htm>.
- (4) Power, P. P. „Reactions of small molecules with main-group compounds under ambient conditions“ in ICHAC-10, Kyoto, Japan, 20.5.-25.5.2012, Plenary Lecture.
- (5) Henn, M. Dissertation **2004**, Universität Dortmund.
- (6) Henn, M.; Schürmann, M.; Mahieu, B.; Zanello, P.; Cinquantini, A.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560-1572.
- (7) Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839-8848.
- (8) (a) Preut, H.; Haupt, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 47-53; (b) Barbieri, R.; Alonzo, G.; Haupt, H.-J.; Preut, H. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, 253-259; (c) Haupt, H. J.; Balsaa, P.; Schwab, B.; Flörke, U.; Preut, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 22-34; (d) Haupt, H. J.; Preut, H.; Wolfes, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *446*, 105-108.
- (9) Veith, M.; Olbrich, M.; Notzel, M.; Klein, C.; Stahl, L., Huch, V. *private Mitteilung* **1999**, CSD Nummer: 118889.
- (10) (a) Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 15-17; (b) Alvarez, M. A.; Alvarez, M. P.; Carreño, R.; Ruiz, M. A.; Bois, C. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1736-1748.
- (11) Schiemenz, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Kircher, P.; Diercks, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 187-191.
- (12) Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Wang, Z.-X.; Wodrich, M. D.; King, R. B.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5701-5705.
- (13) Krabbe, S. Dissertation **2012**, TU Dortmund.
- (14) Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martincová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6695-6708.
- (15) Henn, M.; Deáky, V.; Krabbe, S.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Herres-Pawlis, S.; Mahieu, B.; Jurkschat, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211-223.
- (16) Prosenc, M. H.; Dorogov, K.; Jurkschat, K. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- (17) Mansell, S. M.; Herber, R. H.; Nowik, I.; Ross, D. H.; Russel, C. A.; Wass, D. F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252-2263.
- (18) (a) Hahn, F. E.; Zabula, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Tonner, R.; Haunschild, R.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10716-10721; (b) Zabula, A. F.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165-5179; (c) Kuwabara, T.; Guo, J. D.; Nagase, S.; Saito, M. *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201308565; (d) Henning, J.; Wesemann, L. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13041-13045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12869-12873.
- (19) Cockman, R. W.; Hoskins, B. F.; McCormick, M. J.; O'Donnell, T. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2742-2745.
- (20) (a) Cipot, J.; Wechsler, D.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 1737-1746; (b) Krause-Bauer, J. A.; Becker, T. M.; Orchin, M. J. *Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*, 141-146.
- (21) z. B. (a) Kang, L.-C.; Yao, M.-X.; Chen, X.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2204-2212; (b) Meng, L.; Li, J.; Sun, Z.; Zheng, X.;

- Chen, H.; Dong, D.; Zhu, Y.; Zhao, Y.; Zhang, J. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 2478-2487; (c) Kunnas-Hiltunen, S.; Laurila, E.; Haukka, M.; Vepsäläinen, J.; Ahlgrén, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 710-720.
- (22) Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Huang, P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3576-3578.
- (23) kristallografisch charakterisierte Derivate (a) Pelizzi, G.; Tarasconi, P.; Vitali, F.; Pelizzi, C. *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 1505-1509; (b) Chandrasekhar, V.; Singh, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 114-123; (c) Lorberth, J.; Shin, S.-H.; Otto, M.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Yashina, N. S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 313-318; (d) Freitag, S.; Herbst-Irmer, R.; Richter, F. U.; Weichmann, H. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1588-1590; (e) Richter, F.; Dargatz, M.; Hartung, H.; Schollmeyer, D.; Weichmann, H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 233-241; (f) Lloyd, N. C.; Nicholson, B. K.; Wilkins, A. L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2757-2766; (g) Caldwell, A. M.; Tanski, J. M. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m894; (h) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Pettinari, R.; Drozdov, A.; Troyanov, S. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 125-132; (i) Lo, K. M.; Ng, S. W. *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m717-m719; (j) Ng, S. W.; Das, V. G. K. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1367-1369; (k) Wirth, A.; Moers, O.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 629-634; (l) Chandrasekhar, V.; Singh, P. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3077-3093; (m) Wirth, A.; Lange, I.; Henschel, D.; Moers, O.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1308-1318; (n) Teo, Y. Y.; Lo, K. M.; Ng, S. W. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m790; (o) Lorberth, J.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Grigoriev, E. V.; Yashina, N. S.; Petrosyan, V. S.; Finocchiaro, P. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 287-290; NMR-Studien: (p) Yoder, C. H.; Margolis, L. A.; Horne, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 33-38.
- (24) Piorr, B. Masterarbeit **2011**, TU Dortmund.
- (25) Davies, N. A.; Dillon, K. B.; Harris, R. K.; Hewitson, G. F.; Toms, L. *Polyhedron* **1994**, *13*, 19-22.
- (26) Weber, D.; Hausner, S. H.; Eisengraber-Pabst, A.; Yun, S.; Krause-Bauer, J. A.; Zimmer, H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 125-134.
- (27) Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 189-197.
- (28) Holeček, J.; Hanlíř, K.; Nádvorník, M.; Lyčka, A. *Z. Chem.* **1990**, *30*, 265-266.
- (29) (a) TURBOMOLE V6.1, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Turbomole GmbH (seit 2007), 2009; (b) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- (30) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524-4529; (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062.
- (31) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (32) (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406-7406.
- (33) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- (34) Häser, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104-111.
- (35) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396-3402.
- (36) Mealli, C.; Proserpio, D. M. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399-402.

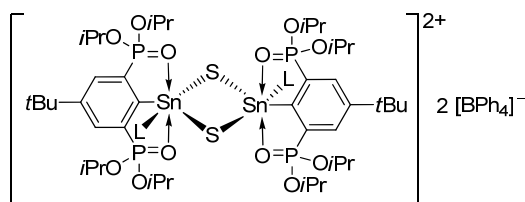
Zusammenfassung

Unter Zuhilfenahme eines bekannten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden, welcher nicht nur kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste sondern auch thermodynamische Stabilisierung durch die Sauerstoff-Elektronenpaare liefert, wurden verschiedene subvalente Zinnverbindungen isoliert.

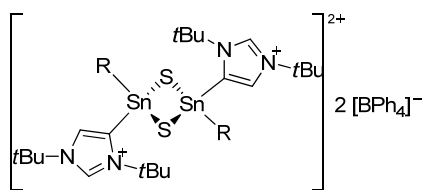
Es wurden die salzartigen Organozinn-Verbindungen **1.1**, **1.2** und **1.3** erhalten. Verbindung **1.1** stellt eines der ersten Beispiele für ein NHC-stabilisiertes Zinn(II)-Kation dar. Zudem wurde der Zinn-Schwefel-Vierring **1.4** mit *a*NHC-Substituenten erhalten, in Lösung ist dieser im Gleichgewicht mit einem monomeren Stannanion. Die ionogen aufgebauten Übergangsmetall-substituierten Verbindungen **1.6-1.8** wurden durch Bildung von Ionenpaaren aus der Perchlorat-Verbindung **1.5** mittels Zugabe von Lewisbasen erhalten.



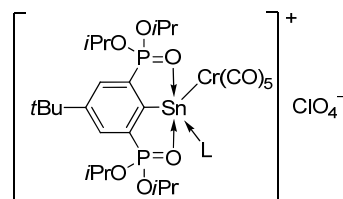
1.1, L = :C(N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH₂)₂ (IPr)
 Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃
1.2, L = DMAP; Ar = Ph



1.3, L = DMAP

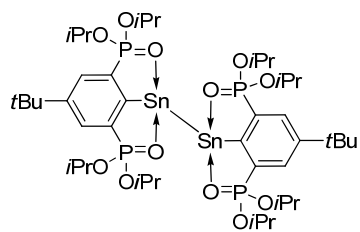


1.4

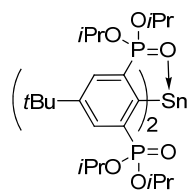


1.6, L = DMAP
1.7, L = OPPh₃
1.8, L = PPh₃

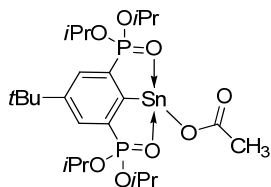
Die Bistannylenverbindung **2.1** wurde dargestellt und erstmalig isoliert. Dieser Verbindungstyp besitzt Potential zur Aktivierung kleiner Moleküle. Verbindung **2.1** disproportioniert in die Diorganozinn(II)-Verbindung **2.2** und elementares Zinn. Durch oxidative Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung in **2.1** mit Iod(III)- bzw. Diorganodichalkogenid-Reagenzien wurden die Zinn(II) und Zinn(IV)-Verbindungen **2.3-2.8**, **2.12** erhalten.



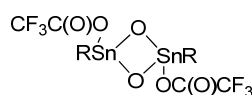
2.1



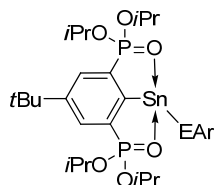
2.2



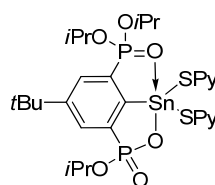
2.3



2.5

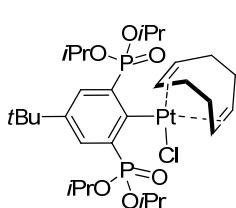


2.6 E = S, Ar = Py
 2.7 E = Se, Ar = Ph
 2.8 E = Te, Ar = Ph

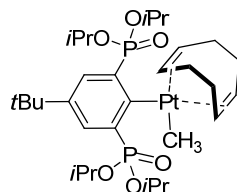


2.12

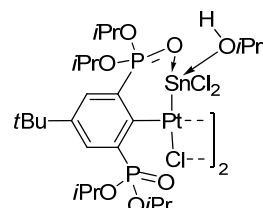
Es wurden Platinderivate des Zangenliganden (3.2 bis 3.4) aus Stannylen-Platindichlorid-Komplexen hergestellt, wobei es zu keiner P=O-Platin-Koordination kommt.



3.2

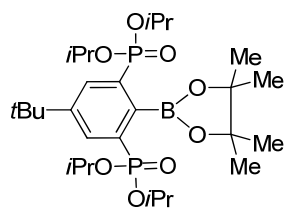


3.3



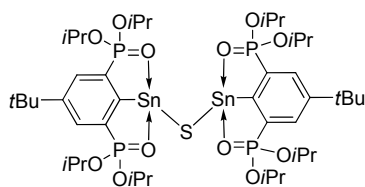
3.4

Das erste Bor-Derivate des phosphorhaltigen O,C,O-Zangenliganden wurde dargestellt. Eine P=O→B-Interaktion wird nicht nachgewiesen.

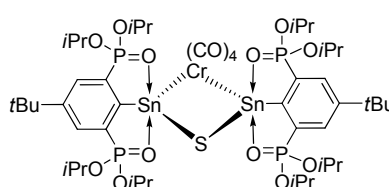


4.1

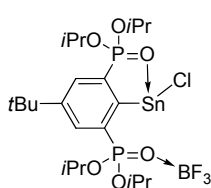
Das Schwefel-verbrückte Bisstannylene **5.3** wurde erhalten. Dieses eignet sich als Chelatligand wie in Verbindung **6.2**. Zudem wurden die BF_3 -Addukte **5.9** und **5.11** erhalten. In Verbindung **5.9** kommt es zur Konkurrenz um das Donoratom durch die Sn(II) - und BF_3 -Lewisäure. Verbindung **6.1** stellt einen der wenigen Beispiele für den Verbindungstyp $\text{RSn[M]}_2\text{SnR}$ dar.



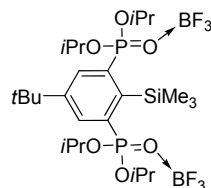
5.3



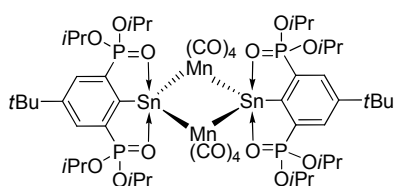
6.2



5.9



5.11



6.1

In dieser Arbeit wurden unter Verwendung des etablierten Zangenliganden R^- Beiträge zur modernen Fragestellungen über niedervalente Organozinnverbindungen erarbeitet. Besonders hervorzuheben sind in diesem Konzept: (i) die Organozinn(I)verbindung RSnSnR und ihre Folgereaktionen und (ii) die salzartigen Verbindungen $[\text{RSnL}]^+$.

Anhang

Angaben zur Strukturbestimmung

Die Intensitätsdaten wurden auf einem XcaliburS CCD (Oxford Diffraction) mit MoK α -Strahlung (0.7107 Å) bei 110 K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter inertem Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit *SHELXS-97* gelöst.¹ Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in *SHELXL-97* durchgeführt.¹ Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die C-H-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Die Ellipsoidenplots wurden mit *SHELXTL* erstellt.¹

Kapitel 1

Die Verbindungen **1**·0.5CH₂Cl₂, **3**·3CH₃CN, **4**, **6**, **7** wurden mit direkten Methoden und Verbindung **2** und **8** mit der Patterson-Methode gelöst.

In Verbindung **1**·0.5CH₂Cl₂ sind die *t*Bu-, mehrere CF₃-Gruppen des Anions sowie das Solvatmolekül fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgeteilt. Der Abstand der C-Cl-Atome im Solvat sowie C-C-Abstände in der *t*Bu-Gruppe wurden fixiert. Die U_{ij} -Anteile des F5'-Atoms wurden auf nahezu isotropes Verhalten fixiert.

In Verbindung **4**·2CH₃CN sind die C8-C10-Atome der *tert*-Butylgruppe und in Verbindung **4**·4C₄H₈O die C22-, C23-, C25- und C26-Atome fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgeteilt. Deren Besetzungsverhältnis wurde solange frei verfeinert bis sich ein konstantes Verhältnis eingestellt hatte (C8–C10: 0.74421; C22, C23: 0.63505; C25, C26: 0.69539). Die THF-Solvatmoleküle in **4**·4C₄H₈O sind stark fehlgeordnet und wurden mit der *Squeeze*-Routine des Programms *Platon* entfernt.²

Drei Sauerstoffatome des Perchlorat-Anions in **6** sind fehlgeordnet mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0.7 für O11-O13 und 0.3 für O11'-O13'. Ebenso ist das C12-Atom mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0.7 für C12 und 0.3 für C12' fehlgeordnet und wurde auf nahezu isotropes Verhalten fixiert.

In Verbindung **7** ist die *tert*-Butylgruppe mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0.5/0.5 fehlgeordnet.

	1 ·0.5CH ₂ Cl ₂	2	3 ·3CH ₃ CN
Summenformel	C _{81.5} H ₈₈ BClF ₂₄ N ₂ O ₆ P ₂ Sn	C ₅₃ H ₆₉ BN ₂ O ₆ P ₂ Sn	C ₁₁₂ H ₁₄₇ B ₂ N ₇ O ₁₂ P ₄ S ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1874.43	1021.54	2230.37
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.50x0.50x0.27	0.27x0.08x0.04	0.30x0.21x0.16
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P1̄</i>
a [Å]	23.1160(6)	10.9435(6)	13.9393(4)
b [Å]	16.7475(3)	36.8643(16)	14.2079(6)
c [Å]	24.0446(6)	13.7959(8)	16.2052(5)
α [°]	90	90	88.653(3)
β [°]	107.030(3)	111.393(7)	79.516(3)
γ [°]	90	90	65.513(3)
V [Å ³]	8900.4(4)	5182.1(5)	2867.15(17)
Z	4	4	1
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.399	1.309	1.292
μ [mm ⁻¹]	0.453	0.604	0.587
F(000)	3828	2136	1166
θ-Bereich [°]	2.43-25.50	2.00-25.50	2.26-25.50
Index-Bereich	-28 ≤ h ≤ 27 -19 ≤ k ≤ 20 -29 ≤ l ≤ 29	-13 ≤ h ≤ 13 -44 ≤ k ≤ 44 -16 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	71267	66923	34031
Vollständigkeit θ _{max} [%]	99.9	100.0	99.9
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	16543 / 0.0418	9641 / 0.0917	10669 / 0.0321
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	11187	5259	9520
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}	1.0/0.97238	1.0/0.84913	1.0/0.95288
Verfeinerungsparameter/Fixierungen	1151/34	588	650
GoF(F ²)	1.001	0.713	1.255
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0517	0.0325	0.0280
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.1550	0.0421	0.0811
(Δ/σ) _{max.}	0.005	0.004	0.004
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.561 / -0.803	0.943 / -0.497	0.520 / -0.479
CCDC-Nummer	928311	928312	928313

	4·4C ₄ H ₈ O	4·2CH ₃ CN	<i>trans</i> - (Ph ₃ P) ₂ Cr(CO) ₄
Summenformel	C ₁₃₀ H ₁₉₀ B ₂ N ₄ O ₁₆ P ₄ S ₂ Sn ₂	C ₁₁₈ H ₁₆₄ B ₂ N ₆ O ₁₂ P ₄ S ₂ Sn ₂	C ₄₀ H ₃₀ CrO ₄ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	2511.86	2305.55	688.58
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.17x0.14x0.13	0.40x0.23x0.08	0.50x0.15x0.08
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	15.1046(4)	14.6717(5)	10.2390(7)
b [Å]	15.2266(5)	14.8353(6)	12.2624(8)
c [Å]	15.9520(4)	16.5591(6)	14.7020(10)
α [°]	75.857(2)	96.224(3)	97.596(6)
β [°]	81.874(2)	109.497(3)	106.237(6)
γ [°]	70.110(2)	113.712(4)	106.466(6)
V [Å ³]	3338.58(16)	2985.28(19)	1654.17(19)
Z	1	1	2
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	1.249	1.282	1.382
μ [mm ⁻¹]	0.514	0.566	0.485
F(000)	1328	1212	712
θ-Bereich [°]	2.35-25.50	2.31-25.50	2.32-25.50
Index-Bereich	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	39686	35574	13819
Vollständigkeit θ _{max} [%]	99.9	99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	12421 / 0.0318	11099 / 0.0323	6167 / 0.0588
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	10762	9808	3876
Absorptions- korrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}	1.0/0.97596	1.0/0.95513	1.0/0.96412
Verfeinerungs- parameter/ Fixierungen	646/6	669	352
GoF(F ²)	1.079	1.144	0.984
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0311	0.0279	0.0516
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.0943	0.0759	0.1111
(Δσ) _{max.}	0.004	0.004	0.001
Restelektronen- dichte [eÅ ⁻³]	0.501 / -0.324	0.544 / -0.518	0.516 / -0.441
CCDC-Nummer	940643	940642	
Interne Messnummer			2522

	6	7	8
Summenformel	C ₃₄ H ₄₉ O ₁₅ N ₂ P ₂ SnCr	C ₄₅ H ₅₄ ClCrO ₁₆ P ₃ Sn	C ₄₅ H ₅₄ ClCrO ₁₅ P ₃ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	993.83	1149.93	1133.93
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.25x0.18x0.11	0.50x0.12x0.09	0.30x0.14 x0.06
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.3683(5)	17.3714(4)	18.2967(7)
<i>b</i> [Å]	10.8110(4)	13.8246(4)	13.3670(5)
<i>c</i> [Å]	33.4626(19)	21.3911(5)	21.9794(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.177(5)	100.826(2)	104.653(4)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4417.1(3)	5045.7(2)	5200.7(4)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.494	1.514	1.448
μ [mm ⁻¹]	1.008	0.925	0.895
<i>F</i> (000)	2032	2352	2320
θ -Bereich [°]	2.23-25.50	2.23-25.50	2.26-25.50
Index-Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -40 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	22063	22700	49117
Vollständigkeit θ_{max} [%]	100.0	99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> _{int.}	8199 / 0.0429	9383 / 0.0441	9672 / 0.0468
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5647	6907	7781
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	1.0 / 0.84045	1.0 / 0.87871	1.0 / 0.95897
Verfeinerungsparameter/Fixierungen	555	609	595
GoF(<i>F</i> ²)	0.881	0.875	1.134
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0424	0.0309	0.0342
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten)	0.0810	0.0730	0.0926
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.485 / -0.667	1.179 / -0.686	1.160 / -1.061
CCDC-Nummer	908665	908666	
Interne Messnummer			2424p

Kapitel 2

Einkristalle von **1** und $1 \cdot C_7H_8$ wurden unter einem Stickstoffstrom in Öl mithilfe des XTemp2-Gerätes aufgesetzt.³ Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst.

In Verbindung $1 \cdot C_7H_8$ sind die *iso*-Propylgruppen an O1' und O2'' fehlgeordnet und wurden auf zwei Positionen aufgespalten und mit Fixierungen der Bindungsabstände belegt.

In Verbindung **3** zeigen die *tert*-Butylgruppe sowie die Atome C13, C16 und C26 Fehlordnungen. Die U_{ij} -Anteile wurden auf nahezu isotropes Verhalten fixiert.

In Verbindungen $1 \cdot C_7H_8$ sowie $2 \cdot C_7H_8$ wurden die Solvatmoleküle aufgrund starker Fehlordnung mit der *Squeeze*-Routine des Programms *Platon* entfernt.²

In Verbindung **5** sind die CF_3 -Gruppen über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 73:27 fehlgeordnet.

In Verbindung $6 \cdot C_7H_8$ wurden die Kohlenstoffatome des fehlgeordneten Solvats nicht anisotrop verfeinert und auf zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 73:27 geteilt.

In Verbindung **8** ist die *tert*-Butylgruppe sowie C12 über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 55:45 bzw. 75:25 fehlgeordnet und wurden auf nahezu isotropes Verhalten fixiert.

In Verbindung **9** sind die C16- und C25-Atome fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 80:20 bzw. 70:30.

	1	1·C ₇ H ₈	2·C ₇ H ₈	3
Summenformel	C ₄₄ H ₇₈ O ₁₂ P ₄ Sn ₂	C ₅₁ H ₈₈ O ₁₂ P ₄ Sn ₂	C ₅₁ H ₈₈ O ₁₂ P ₄ Sn	C ₂₄ H ₄₂ O ₈ P ₂ Sn
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1160.32	1252.46	1133.77	639.21
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]	0.17×0.15×0.15	0.49×0.47×0.31	0.50×0.12×0.04	0.30×0.13×0.12
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	12.4462(4)	26.493(2)	18.0490(6)	10.1722(9)
<i>b</i> [Å]	12.6211(3)	13.9899(4)	24.1798(8)	16.9303(12)
<i>c</i> [Å]	18.0942(5)	24.0375(10)	13.5944(5)	18.0365(13)
α [°]	82.249(2)	90	90	90
β [°]	76.873(2)	117.133(5)	103.039(3)	90
γ [°]	86.797(2)	90	90	90
V [Å ³]	2741.82(13)	7928.7(7)	5779.9(3)	3106.2(4)
Z	2	4	4	4
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	1.405	1.049	1.303	1.367
μ [mm ⁻¹]	1.080	0.751	0.608	0.965
<i>F</i> (000)	1196	2592	2392	1320
θ-Bereich [°]	2.12–25.50	2.74–25.50	2.28–25.50	2.30–25.50
Index-Bereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	39817	31339	16464	18266
Vollständigkeit θ _{max} [%]	100.0	99.9	99.9	99.7
Unabhängige Reflexe / <i>R</i> _{int.}	10184/0.0463	7372/0.0359	5385/0.0454	5713/0.0679
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7236	5814	4245	3023
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	1.0/0.77013	1.0/0.83142	1.0/0.88045	1.0/0.79420
Verfeinerungsparameter/ Fixierungen	581	367/12	287	371/66
GoF(<i>F</i> ²)	1.100	1.417	0.824	0.687
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0570	0.0460	0.0238	0.0370
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (Alle Daten)	0.1662	0.1348	0.0660	0.0495
(Δ/σ) _{max.}	0.001	0.001	0.000	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.469/-1.378	1.239/-0.510	0.335/-0.255	0.511/-0.568
CCDC-Nummer	870443	870442	870444	870445

	5	6·C ₇ H ₈	7
Summenformel	C ₄₈ H ₇₈ F ₆ O ₁₈ P ₄ Sn ₂	C ₃₄ H ₅₁ NO ₆ P ₂ SSn	C ₂₈ H ₄₄ O ₆ P ₂ SeSn
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1418.36	782.45	736.22
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.18 x 0.15	0.50x0.28x0.16	0.30x0.18x0.14
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	12.0407(4)	13.2167(5)	12.0217(5)
b [Å]	12.4347(4)	14.1055(4)	12.3852(5)
c [Å]	13.5554(4)	21.2322(7)	13.9837(5)
α [°]	64.933(3)	90	86.287(3)
β [°]	66.698(3)	103.937(3)	65.992(4)
γ [°]	64.139(3)	90	62.447(4)
V [Å ³]	1598.02(9)	3841.8(2)	1666.52(15)
Z	1	4	2
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	1.474	1.353	1.467
μ [mm ⁻¹]	0.961	0.843	1.990
F(000)	724	1624	748
θ-Bereich [°]	2.24-25.50	2.20-25.50	2.19-25.50
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 16 -25 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	31388	22867	22365
Vollständigkeit	99.9	99.9	99.9
θ _{max} [%]			
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	5937 / 0.0448	7138 / 0.0352	6191 / 0.0334
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	4804	5300	4937
Absorptions- korrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}	1.0/0.92868	1.0/0.83921	1.0/0.86993
Verfeinerungs- parameter/ Fixierungen	362/12	376	343
GoF (F ²)	0.822	0.906	0.886
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0333	0.0304	0.0224
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.0918	0.0666	0.0464
(Δσ) _{max.}	0.001	0.002	0.001
Restelektronen- dichte [eÅ ⁻³]	1.554 / -0.446	0.553 / -0.488	0.468 / -0.425
CCDC-Nummer		941591	941590
Interne Messnummer	A1977		

	8	9	12·0.5C₆H₁₂
Summenformel	C ₂₈ H ₄₄ O ₆ P ₂ TeSn	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ O ₆ P ₂ SeSn	C ₃₂ H ₄₆ N ₂ O ₆ P ₂ S ₂ Sn
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	783.85	807.12	799.46
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.36x0.17x0.16	0.50x0.46x0.40	0.26x0.18x0.09
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	21.2072(8)	10.8311(5)	17.0979(10)
b [Å]	12.3652(4)	17.7548(7)	11.3340(7)
c [Å]	27.3099(12)	18.5429(7)	19.9926(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	107.564(4)	90	113.008(7)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	6827.6(5)	3565.9(3)	3566.1(4)
Z	8	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g·cm ⁻³]	1.525	1.503	1.489
μ [mm ⁻¹]	1.715	2.012	0.967
$F(000)$	3128	1632	1648
θ -Bereich [°]	2.15-25.49	2.29-25.50	2.21-25.50
Index-Bereich	-25 $\leq h \leq$ 25 -14 $\leq k \leq$ 14 -33 $\leq l \leq$ 30	-13 $\leq h \leq$ 13 -21 $\leq k \leq$ 21 -22 $\leq l \leq$ 22	-20 $\leq h \leq$ 20 -13 $\leq k \leq$ 13 -18 $\leq l \leq$ 24
Gemessene Reflexe	17353	34507	17637
Vollständigkeit	99.7	99.9	100.0
θ_{max} [%]			
Unabhängige Reflexe / $R_{\text{int.}}$	6330 / 0.0324	6633 / 0.0517	6639 / 0.0446
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	4764	5016	4408
Absorptions- korrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.82938	1.0/0.79074	1.0/0.90919
Verfeinerungs- parameter/ Fixierungen	382/55	376	415
GoF(F^2)	0.827	0.878	0.807
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0267	0.0308	0.0310
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.0641	0.0601	0.0597
$(\Delta\sigma)_{\text{max.}}$	0.003	0.013	0.001
Restelektronen- dichte [eÅ ⁻³]	0.776 / -0.422	0.802 / -0.552	0.592 / -0.610
CCDC-Nummer	941592	945360	941593

Kapitel 3

In Verbindung 4 wurde das *iPrOH*-Wasserstoffatom nicht gefunden.

	4
Summenformel	C ₅₀ H ₉₄ Cl ₆ O ₁₄ P ₄ Pt ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1883.39
λ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm]	0.29x0.19x0.04
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	10.2005(6)
b [Å]	12.3354(8)
c [Å]	15.7453(9)
α [°]	73.909(5)
β [°]	78.006(5)
γ [°]	75.745(5)
V [Å ³]	1824.12(19)
Z	1
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.714
μ [mm ⁻¹]	4.858
$F(000)$	924
θ -Bereich [°]	2.31-25.50
Index-Bereich	-12 $\leq h \leq$ 12 -14 $\leq k \leq$ 14 -19 $\leq l \leq$ 18
Gemessene Reflexe	17827
Vollständigkeit θ_{max} [%]	99.9
Unabhängige Reflexe / $R_{\text{int.}}$	6780 / 0.0804
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	3323
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.69384
Verfeinerungsparameter	365
GoF(F^2)	0.477
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0335
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.0793
$(\Delta/\sigma)_{\text{max.}}$	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.878 / -1.213
Interne Messnummer	2236

Kapitel 4

In Verbindung **1** ist die *tert*-Butyl- sowie eine *i*Pr-Gruppe mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 fehlgeordnet.

Verbindung **3** wird als Inversionszwillingkristall mit einer Besetzung von 48:52 erhalten. Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$.

	1	3
Summenformel	C ₂₈ H ₅₁ BO ₈ P ₂	C ₂₄ H ₄₄ O ₆ P ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	588.44	490.53
λ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]	0.50x0.16x0.12	0.50x0.35x0.18
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
a [Å]	12.0409(8)	9.9930(2)
b [Å]	21.0143(13)	12.7945(3)
c [Å]	13.7141(10)	21.0976(5)
α [°]	90	90
β [°]	104.725(7)	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	3356.1(4)	2697.44(10)
Z	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.165	1.208
μ [mm ⁻¹]	0.172	0.196
$F(000)$	1272	1064
θ -Bereich [°]	2.47-25.49	2.26-25.50
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-25 \leq k \leq 25$ $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	14837	31845
Vollständigkeit θ_{max} [%]	99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / R_{int}	3133 / 0.0349	5019 / 0.0365
Reflexe mit $ I > 2\sigma(I)$	2132	4383
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.89169	1.0/0.96133
Verfeinerungsparameter/Fixierungen	219/47	302
GoF(F^2)	1.066	0.986
$R_1(F)$ [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0563	0.0293
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.1653	0.0737
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.482 / -0.485	0.234 / -0.278
Interne Messnumer	a2071c	a2072o
absoluter Strukturfaktor		0.53(7)

Kapitel 5

In Verbindung **2**·3.5C₇H₈ sind drei *iso*-Propylgruppen (O6'A, C84', C85' und C86'/C43'/C23') mit einem Besetzungsverhältnis von 60:40 fehlgeordnet. Die fehlgeordneten Solvatmoleküle in **2**·3.5C₇H₈ und **4**·2C₄H₈O wurden mit der *Squeeze*-Routine des Programms *Platon* entfernt.² In Verbindung **3** sind zwei *iso*-Propylgruppen sowie die *tert*-Butylgruppe mit einem Verhältnis von 50:50 fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome sowie die Sauerstoffatome der *iso*-Propylgruppen wurden in Verbindung **5** nicht anisotrop verfeinert, da nicht genug Daten vorhanden waren. In Verbindung **6** sind die *tert*-Butylgruppen sowie eine *iso*-Propylgruppe (C14-C16) mit einer Besetzung von 65:35 bzw. 50:50 fehlgeordnet. In Verbindung **7** ist eine *iso*-Propylgruppe (C12/C13) sowie SEt-Gruppe (C32) mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 bzw. 69:31 fehlgeordnet. Die Struktur von Verbindung **8** wurde nicht vollständig anisotrop verfeinert, da nicht genug Daten zur Verfügung standen. In Verbindung **10** ist die *tert*-Butylgruppe nur zu 50% besetzt, die fehlgeordnete Gruppe ergibt sich durch die Spiegelebene. In Verbindung **11** sind die Fluoratome F21-F23 mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50:50 fehlgeordnet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **5**: Sn(1)–Zn(1) 2.6321(15), Sn(2)–Zn(1) 2.6442(15), Sn(3)–Zn(2) 2.6386(15), Sn(4)–Zn(2) 2.6386(16), Sn(1)–O(1) 2.347(7), Sn(1)–O(2) 2.371(6), Sn(2)–O(3) 2.408(7), Sn(2)–O(4) 2.368(7), Sn(3)–O(5) 2.371(7), Sn(3)–O(6) 2.343(7), Sn(4)–O(7) 2.371(7), Sn(4)–O(8) 2.355(8), Zn(1)–Cl(1) 2.265(3), Zn(1)–Cl(2) 2.244(4), Zn(2)–Cl(3) 2.266(3), Zn(2)–Cl(4) 2.251(3), O(1)–Sn(1)–O(2) 154.6(2), O(3)–Sn(2)–O(4) 152.7(2), O(5)–Sn(3)–O(6) 153.7(2), O(7)–Sn(4)–O(8) 153.7(2), Cl(1)–Zn(1)–Cl(2) 111.22(15), Sn(1)–Zn(1)–Sn(2) 101.91(5), Cl(3)–Zn(2)–Cl(4) 112.80(15), Sn(3)–Zn(2)–Sn(4) 103.05(6).

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **8**: Sn(1)–Rh(1) 2.6698(14), Sn(1)–O(1) 2.382(7), Sn(1)–O(2) 2.411(7), Sn(1)–Cl(1) 2.415(3), Sn(1)–C(1) 2.177(12), O(1)–Sn(1)–O(2) 152.9(3), C(1)–Sn(1)–Cl(1) 94.4(3), C(1)–Sn(1)–Rh(1) 148.0(3).

	2·3.5C ₇ H ₈	3	4·2C ₄ H ₈ O
Summenformel	C ₄₄ H ₇₈ F ₂ O ₁₂ P ₄ S ₂ Sn ₂	C ₄₄ H ₇₈ O ₁₂ P ₄ SSn ₂	C ₉₆ H ₁₇₂ O ₂₆ P ₈ Se ₄ Sn ₅
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1262.44	1192.38	2899.39
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal
Kristallgröße [mm]	0.31x0.19x0.16	0.16x0.07x0.05	0.30x0.07x0.07
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>I</i> $\bar{4}$
a [Å]	10.8064(4)	33.331(8)	24.9558(7)
b [Å]	22.3187(7)	9.256(1)	24.9558(7)
c [Å]	23.7183(8)	23.881(5)	11.0542(13)
α [°]	97.933(3)	90	90
β [°]	97.506(3)	129.57(3)	90
γ [°]	96.654(3)	90	90
V [Å ³]	5564.7(3)	5679(2)	6884.5(9)
Z	3	4	2
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	1.130	1.395	1.399
μ [mm ⁻¹]	0.861	1.080	2.101
F(000)	1944	2456	2924
θ-Bereich [°]	2.14-25.50	2.21-25.50	2.59-25.50
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 13 -27 ≤ k ≤ 27 -28 ≤ l ≤ 28	-40 ≤ h ≤ 39 -10 ≤ k ≤ 11 -28 ≤ l ≤ 28	-30 ≤ h ≤ 30 -30 ≤ k ≤ 29 -13 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	46254	21605	26768
Vollständigkeit θ _{max} [%]	99.9	100.0	99.8
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	20688 / 0.0443	5284 / 0.1469	6429 / 0.0646
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	11585	1973	4037
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}	1.0/0.94122	1.0/0.93542	1.0/0.59182
Verfeinerungsparameter/Fixierungen	940/39	375/120	291/24
GoF(F ²)	0.847	0.811	0.817
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0371	0.0545	0.0319
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.0663	0.0721	0.0575
(Δσ) _{max.}	0.002	0.001	0.000
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.524 / -0.518	1.093 / -0.717	0.468 / -0.418
Absoluter Strukturfaktor			0.028(10)
Interne Messnumer	a1698sr	a1735	1948-sr

	5	6	7
Summenformel	C ₄₈ H ₈₈ Cl ₂ O ₁₂ P ₄ Sn ₂ Zn	C ₄₈ H ₈₈ O ₁₄ P ₄ Sn ₂	C ₄₂ H ₇₄ Cl ₂ O ₁₂ P ₄ S ₂ Sn ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1354.71	1250.44	1267.29
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.18x0.12x0.03	0.29x0.22x0.16	0.41x0.29x0.07
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	20.8517(12)	9.7585(4)	11.5953(4)
b [Å]	25.710(2)	10.7972(5)	11.6063(4)
c [Å]	23.2117(14)	15.0562(6)	12.1828(5)
α [°]	90	99.371(4)	104.017(3)
β [°]	91.366(5)	97.997(3)	107.111(4)
γ [°]	90	105.691(4)	106.455(3)
V [Å ³]	12440.2	1478.61(11)	1404.81(11)
Z	8	1	1
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.447	1.404	1.498
μ [mm ⁻¹]	1.419	1.009	1.224
$F(000)$	5568	648	648
θ -Bereich [°]		2.19-25.50	2.83-25.50
Index-Bereich	-28 $\leq h \leq$ 28 -32 $\leq k \leq$ 33 -31 $\leq l \leq$ 29	-11 $\leq h \leq$ 11 -13 $\leq k \leq$ 13 -18 $\leq l \leq$ 18	-14 $\leq h \leq$ 14 -14 $\leq k \leq$ 14 -14 $\leq l \leq$ 14
Gemessene Reflexe	87610	13224	13812
Vollständigkeit θ_{max} [%]		100.0	99.9
Unabhängige Reflexe / $R_{\text{int.}}$	29207 / 0.3106	5497 / 0.0388	5230 / 0.0338
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	5066	4245	4267
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.96818	1.0/0.97853	1.0/0.85045
Verfeinerungsparameter/Fixierungen	683/1	361/48	317/31
GoF(F^2)	0.444	0.919	0.969
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0531	0.0355	0.0302
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.1163	0.0698	0.0702
$(\Delta/\sigma)_{\text{max.}}$	0.001	0.009	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.252 / - 0.623	1.205 / -0.581	1.299/ -0.344
Interne Messnumer	2059m	2044	1533

	8·2.5C ₇ H ₈	9	10
Summenformel		C ₂₂ H ₃₉ BClF ₃ O ₆ P ₂ Sn	C ₂₅ H ₄₈ O ₆ P ₂ Si
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]		683.42	534.66
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]		173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]		0.18x0.16x0.15	0.50x0.28x0.16
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbcm</i>
a [Å]	15.4858(14)	14.2241(6)	12.0110(4)
b [Å]	15.7213(17)	12.1968(5)	10.0535(3)
c [Å]	16.5090(16)	17.2961(7) A	25.5528(9)
α [°]	87.410(8)	90	90
β [°]	89.802(8)	92.396(4)	90
γ [°]	72.812(9)	90	90
V [Å ³]	3835.6(7)	2998.0(2)	3085.57(18)
Z		4	4
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	0.767	1.514	1.151
μ [mm ⁻¹]	0.678	1.100	0.213
F(000)	848	1392	1160
θ-Bereich [°]		2.20-25.50	2.33-25.49
Index-Bereich		-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 14 -12 ≤ k ≤ 12 -30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	31116	34432	28431
Vollständigkeit θ _{max} [%]		99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	17664 / 0.3122	5591 / 0.0613	2939 / 0.0432
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	3114	3490	2215
Absorptionskorrektur		semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}		0.8524/0.8266	1.0/0.92002
Verfeinerungsparameter/ Fixierungen	391	336	184/12
GoF(F ²)	0.530	0.809	0.812
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0680	0.0289	0.0319
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.2255	0.0535	0.0927
(Δσ) _{max.}	0.015	0.002	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.901 / -0.604	0.952 / -0.611	0.327 / -0.272
Interne Messnumer	A1341	2097	2185o

Summenformel	C ₂₅ H ₄₈ B ₂ F ₆ O ₆ P ₂ Si
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	670.28
λ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.50x0.41x0.20
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	14.6315(7)
b [Å]	15.1346(7)
c [Å]	15.3923(10)
α [°]	90
β [°]	90.256(5)
γ [°]	90
V [Å ³]	3408.5(3)
Z	4
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.306
μ [mm ⁻¹]	0.231
$F(000)$	1416
θ -Bereich [°]	2.35 – 25.50
Index-Bereich	-17 $\leq h \leq$ 17 -18 $\leq k \leq$ 17 -18 $\leq l \leq$ 18
Gemessene Reflexe	20585
Vollständigkeit θ_{max} [%]	96.4
Unabhängige Reflexe / $R_{\text{int.}}$	6122 / 0.0347
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4121
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.92125
Verfeinerungsparameter/	420/36
Fixierungen	
GoF(F^2)	0.904
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0365
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.0852
$(\Delta/\sigma)_{\text{max.}}$	0.000
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.343 / -0.342
Interne Messnummer	2184m

Kapitel 6

In Verbindung **2**·0.5C₄H₈O sind neben zwei *tert*-Butyl- (C8-C10 bzw. C38-C40) auch eine *iso*-Propylgruppe (C51-C53) mit Besetzungsverhältnissen 65:35 bzw. 50:50 bzw. 50:50 fehlgeordnet. In Verbindung **3** sind zwei Kohlenstoffatome (C33, C34) des THF-Liganden über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 fehlgeordnet.

	1·C ₇ H ₈	2·0.5C ₄ H ₈ O	3
Summenformel	C ₅₉ H ₈₆ Mn ₂ O ₂₀ P ₄ Sn ₂	C ₅₀ H ₈₂ CrO _{16.5} P ₄ SSn ₂	C ₅₂ H ₉₆ B ₄ F ₁₆ Mn ₂ O ₁₄ P ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1586.42	1392.48	1526.29
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.50x0.36x0.18	0.50x0.49x0.24	0.34x0.33x0.12
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16.2098(3)	12.0416(4)	11.3706(6)
<i>b</i> [Å]	11.9313(2)	16.3850(5)	13.0631(8)
<i>c</i> [Å]	19.9862(5)	19.3409(5)	14.4468(7)
α [°]	90	114.521(3)	64.151(5)
β [°]	111.261(2)	99.067(2)	86.670(4)
γ [°]	90	92.875(2)	71.228(5)
V [Å ³]	3602.32(13)	3399.96(18)	1819.90(17)
Z	2	2	1
ρ _{calcd.} [g·cm ⁻³]	1.463	1.360	1.393
μ [mm ⁻¹]	1.182	1.067	0.530
F(000)	1620	1428	794
θ-Bereich [°]	2.18-25.50	2.34-25.50	2.28-25.50
Index-Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	39809	40119	17732
Vollständigkeit θ _{max} [%]	99.9	99.9	99.9
Unabhängige Reflexe / R _{int.}	6710 / 0.0308	12663 / 0.0425	6763 / 0.0417
Reflexe mit [I > 2σ(I)]	5784	8821	3979
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
T _{max} /T _{min}	1.0/0.84571	1.0/0.91007	1.0/0.93160
Verfeinerungsparameter/-fixierungen	412	753/72	433/24
GoF(F ²)	1.045	0.906	0.918
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0204	0.0456	0.0490
wR ₂ (F ²) (Alle Daten)	0.0541	0.1396	0.1202
(Δσ) _{max.}	0.024	0.040	0.001
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.487 / -0.604	1.280 / -0.876	0.382/-0.419
Interne Messnumer	A1271	1786	a1468

Summenformel	C ₃₄ H ₅₀ Cl ₂ O ₆ P ₂ Sn
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	806.27
λ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm]	0.35x0.33x0.18
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.7188(4)
b [Å]	9.8820(4)
c [Å]	20.8082(7)
α [°]	92.365(3)
β [°]	90.779(3)
γ [°]	101.452(3)
V [Å ³]	1956.50(13)
Z	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.369
μ [mm ⁻¹]	0.910
$F(000)$	832
θ -Bereich [°]	2.14-25.50
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-25 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	22575
Vollständigkeit θ_{max} [%]	100.0
Unabhängige Reflexe / $R_{\text{int.}}$	7267 / 0.0404
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	5421
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.0/0.98149
Verfeinerungsparameter	409
GoF(F^2)	0.886
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0266
$wR_2(F^2)$ (Alle Daten)	0.0522
$(\Delta/\sigma)_{\text{max.}}$	0.002
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.366 / -0.388
Interne Messnummer	1640

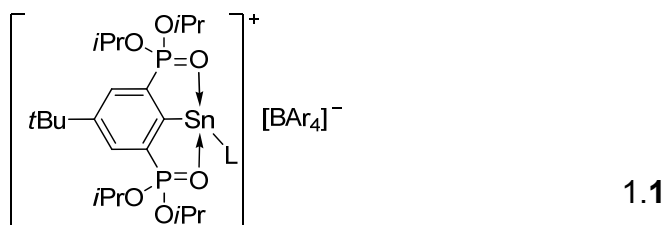
Literatur

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (2) Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148-155.
- (3) (a) Stalke, D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171-178; (b) Kottke, T.; Stalke, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619.

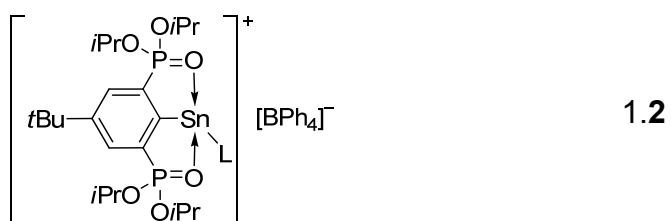
Liste neuer, isolierter Verbindungen

Die erste Zahl gibt das Kapitel an.

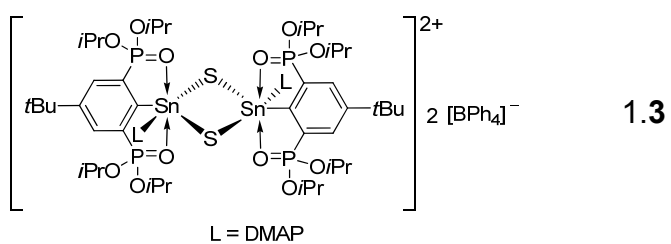
Kapitel 1



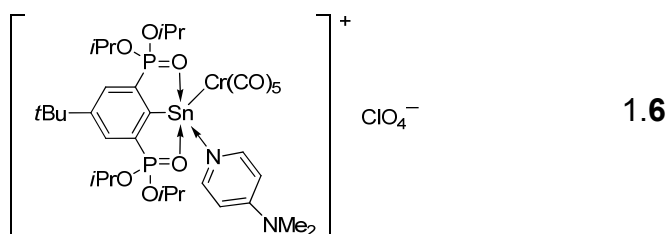
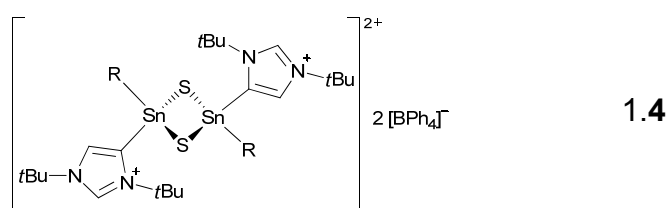
L = :C{N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH}₂ (IPr)
Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

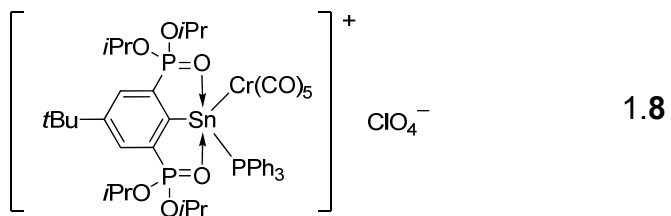
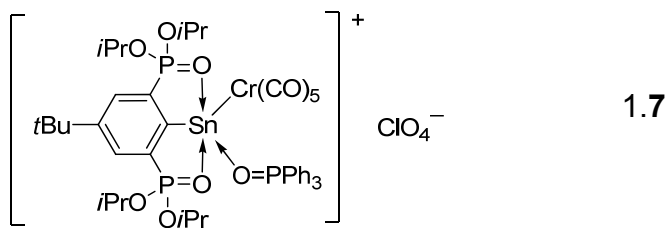


L = DMAP

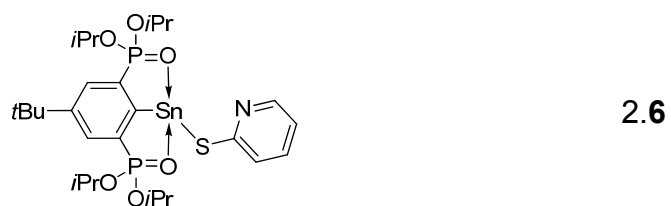
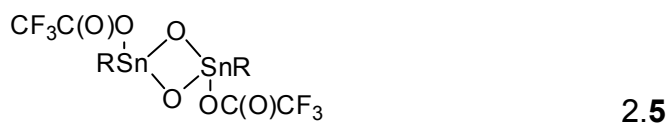
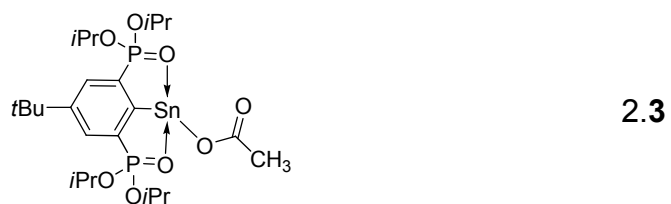
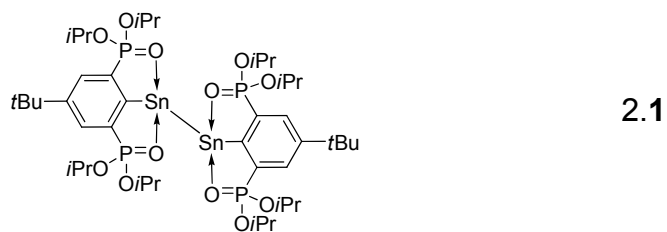


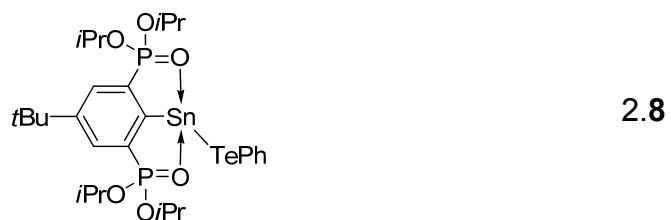
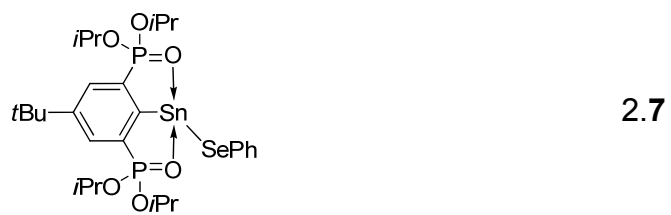
L = DMAP



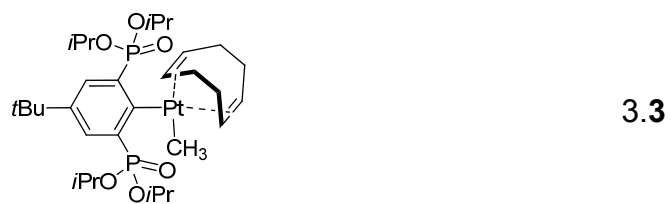


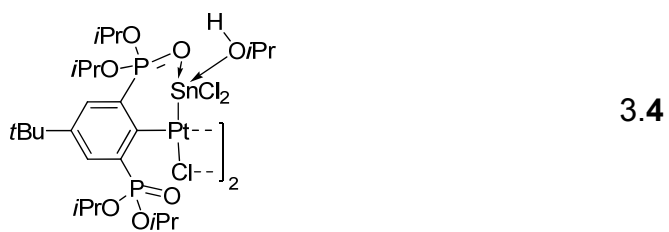
Kapitel 2



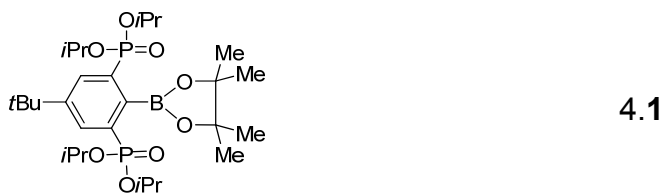


Kapitel 3

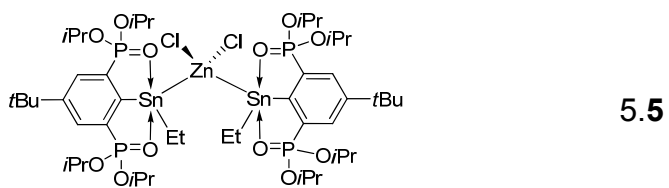
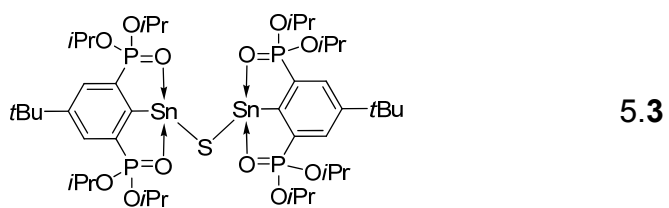
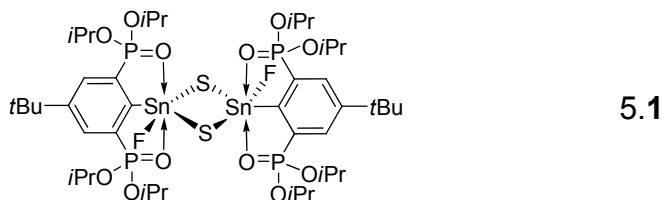


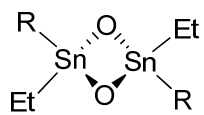


Kapitel 4

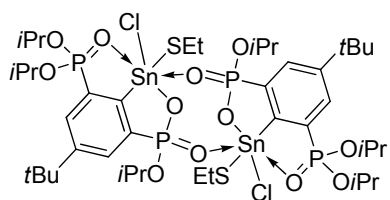


Kapitel 5

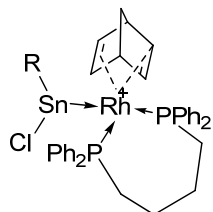




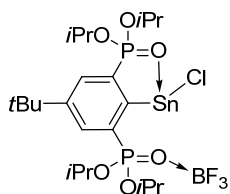
5.6



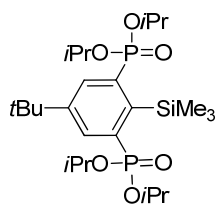
5.7



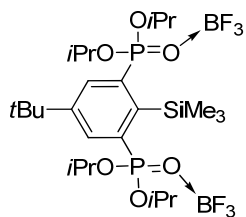
5.8



5.9

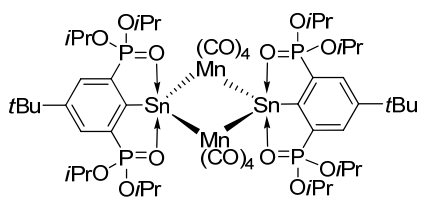


5.10

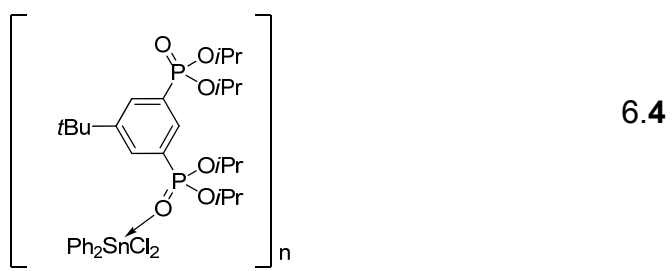
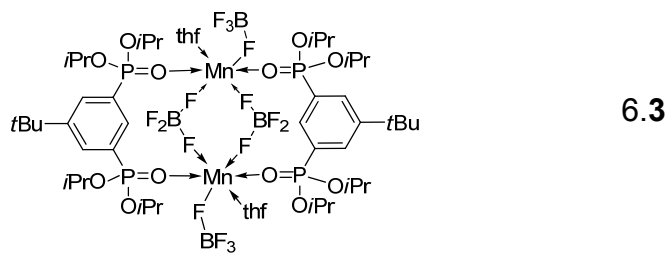
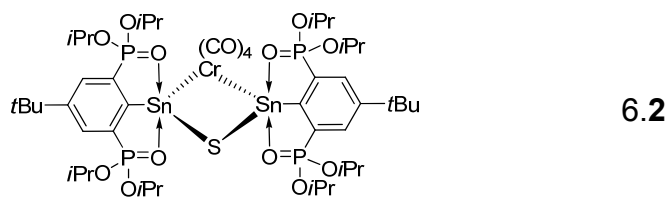


5.11

Kapitel 6



6.1



Tabellarischer Lebenslauf

Michael Wagner

Stockumer Straße 413

44227 Dortmund

Geboren: 24.09.1984 in Wickede-Wimbern

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

1991- Grundschule

1995

1995- Franz-Stock-Gymnasium Arnsberg

2004

10.2004- Grundstudium Chemie, Universität Dortmund

09.2006

10.2006- Hauptstudium, TU Dortmund, Abschluss Diplom Chemie

05.2009

11.2008- Diplomarbeit, Leitung Prof. Dr. Jurkschat, Lehrstuhl ACII, TU Dortmund

05.2009

09.2009- Auslandsaufenthalt, Universität Zürich, Prof. Dr. Nevado, Institut für

04.2010 organische Chemie

07.2010- Beginn der Promotion, Leitung Prof. Dr. Jurkschat

10.2010- Bestenstipendium TU Dortmund

09.2013

10.2013- Wissenschaftlicher Angestellter, Fachbereich Chemie und Chemische Biologie, TU Dortmund

Publikationsliste

1. „Intramolecularly coordinated heteroleptic organostannylene tungsten pentacarbonyl complexes 4-*t*Bu-2,6-[P(O)(O*i*Pr)₂]₂C₆H₂Sn(X)W(CO)₅ (X = Cl, F, PPh₂, PPh₂[W(CO)₅]). Syntheses and reactivity“
Wagner, M.; Dorogov, K.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8839-8848.
2. „{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂C₆H₂Sn}₂: An Intramolecularly Coordinated Organotin(I) Compound with a Sn–Sn Single Bond, Its Disproportionation toward a Diorganostannylene and Elemental Tin, and Its Oxidation with PhI(OAc)₂“
Wagner, M.; Dietz, C.; Krabbe, S.; Koller, S. G.; Strohmann, C.; Jurkschat, K. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6851-6859.
3. „Insights into the Intramolecular Donor Stabilisation of Organostannylene Palladium and Platinum Complexes: Syntheses, Structures and DFT Calculations“
Wagner, M.; Deáky, V.; Dietz, C.; Martincová, J.; Mahieu, B.; Jambor, R.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6695-6708.
4. „Chromium Pentacarbonyl-Substituted Organotin(II) Cation Stabilized by *p*-Dimethylaminopyridine or Triphenylphosphane Oxide“
Wagner, M.; Henn, M.; Dietz, C.; Schürmann, M.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, 32, 2406-2415.
5. „[4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂]₂C₆H₂SnL]⁺: An NHC-Stabilized Organotin(II) Cation and Related Derivatives“
Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9463-9467.
6. „NHC to *a*NHC rearrangement by an organotin sulphide cation“
Wagner, M.; Zöller, T.; Hiller, W.; Prosenc, M. H.; Jurkschat, K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8925-8927.
7. „On the Reactivity of Organotin(I) Dimers RSnSnR (R = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃, 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O-*i*-Pr)₂]₂C₆H₂) with Diaryldichalcogenides, ArEEAr (E = S, Se, Te; Ar = Ph, 2-C₅H₄N): Control of Secondary Sn···Sn Interactions by Intramolecular Coordination and Identity of the Arylchalcogenate“

Wagner, M.; Dietz, C.; Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Jambor, R.,
Jurkschat, K. *Organometallics* **2013**, *32*, 4973-4984.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich keine anderen als die in der Dissertation angegebenen Hilfen benutzt habe und diese Arbeit noch nicht zum Zwecke der Promotion oder einer anderen Prüfung eingereicht wurde.

Michael Wagner