Neue heteroleptische Stannylene und Stannylen-Übergangsmetallkomplexe

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Christian Löw
aus Hamm (Westf.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Dezember 2002 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

möchte ich herzlich für die stets gewährte Diskussionsbereitschaft und die vorbildliche Betreuung danken.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert
danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Außerdem gilt mein Dank

Herrn Dr. M. Schürmann für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen,

Herrn Robert E. Ziegert für sein Engagement während der Anfertigung seiner Wahlpflichtarbeit,

allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Jurkschat, insbesondere den Kollegen des Labors C2-07-178 für die angenehme Zusammenarbeit und stets gewährte Diskussionsbereitschaft,

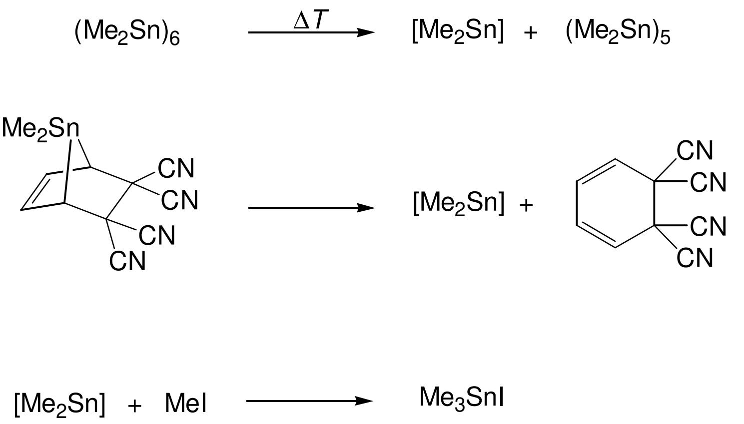
dem technischen Personal der Universität Dortmund für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren, Massenspektren, FT-IR-Spektren, sowie insbesondere Herrn M. Hüffner für sein bemerkenswertes Engagement bei der Anfertigung von Elementaranalysen oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen, und außerdem

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung

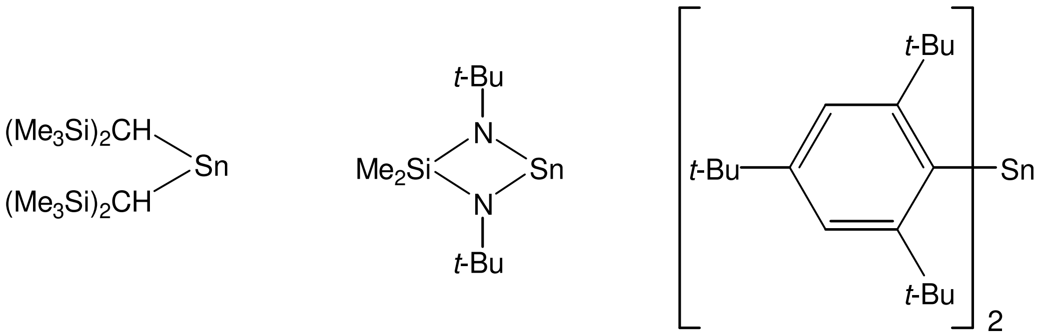
Als Stannylene bezeichnet man die Organometallverbindungen des zweiwertigen Zinns (R^1R^2Sn), wobei zwischen homoleptischen ($R^1=R^2$) und heteroleptischen Stannylenen ($R^1 \neq R^2$) unterschieden wird. Schon in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Stannylene als reaktive Zwischenstufen bei der Umsetzung u.a. von Phenylmagnesiumbromid mit Zinn(II)-chlorid postuliert.[1] Da dieser organische Substituent das niedervalente und hochreaktive Zinnzentrum nicht ausreichend abschirmen kann, konnte eine Bildung von Polystannanen $(Ph_2Sn)_n$ nicht verhindert werden, so daß ein direkter Nachweis der Stannylene nicht geführt werden konnte. Dieser Nachweis gelang auch später nur in Argonmatrices bei tiefen Temperaturen oder durch Folgereaktionen mit Methyliodid als Abfangreagenz, wobei die nachzuweisenden Stannylene thermisch oder lichtinduziert aus geeigneten Vorläufern erzeugt wurden.[12-14,21]



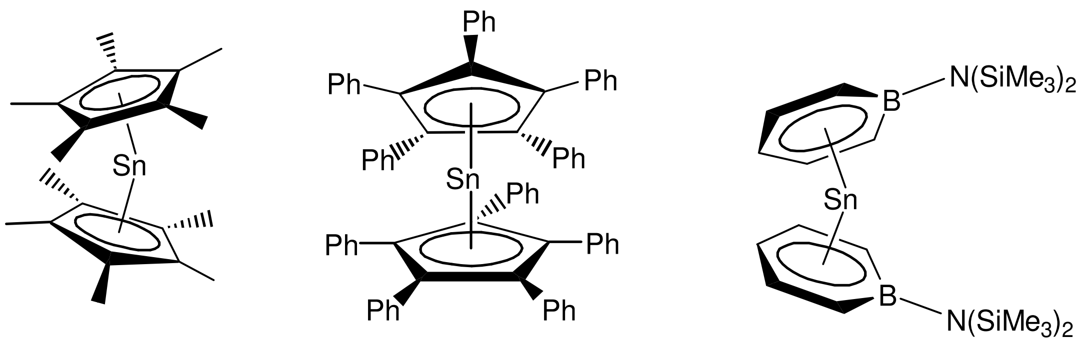
Schema 1

Solche sterisch wenig abgeschirmten Stannylene neigen zur Oligo- und Polymerisation, wobei der Assoziationsgrad von der Art der organischen Liganden bestimmt wird. So bildet Ph_2Sn Hexamere, wogegen für $[2,4,6\text{-}\mathit{iso}\text{-}Pr_3C_6H_3]_2Sn$ ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Trimer nachgewiesen wurde.[15]

Die Substanzklasse der Stannylene erfuhr von Jahr zu Jahr stärkeres Interesse, seit Lappert et al. im Jahre 1976 mit Hilfe des sterisch anspruchsvollen aliphatischen Liganden –CH($SiMe_3$)$_2$ die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Stannylens gelang.[5,16] Dieses Stannylen liegt im Festkörper dimer vor, in Lösung hingegen monomer. Das Konzept der sterischen Abschirmung wurde nachfolgend weiter ausgebaut, wobei auch intramolekular donorstabilisierende Liganden zum Einsatz kamen. Einen großen Bereich an Verbindungen nehmen hier auch die Cylopentadienyl- und andere η-gebundene Komplexe von Sn(II) ein.



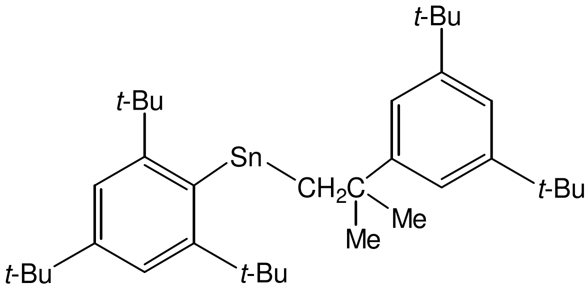
I (Lappert, 1976)[5] **II** (Veith, 1988)[20] **III** (Weidenbruch, 1994)[33]



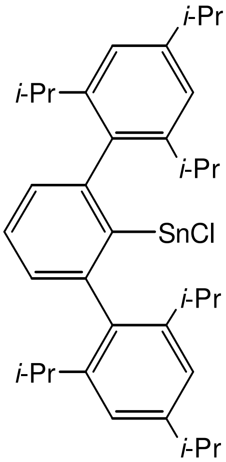
IV (Jutzi, 1979)[128] **V** (Zuckerman, 1988)[130] **VI** (Herberich, 2001)[162]

Abb. 1 *Beispiele für σ- und η-gebundene homoleptische Stannylene.*

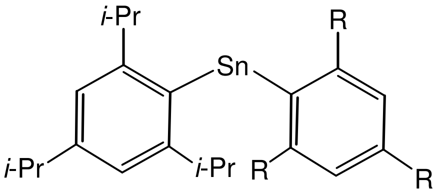
Das Hauptinteresse an den Stannylenen läßt sich heute in mehrere Bereiche einteilen. Wichtigstes Kriterium ist hierbei die Unterteilung in homoleptische und heteroleptische Stannylene. In diesen beiden Gruppen findet sich weiterhin eine Abgrenzung der donorstabilisierten Verbindungen von den rein sterisch stabilisierten Stannylenen. Bei den homoleptischen Stannylenen liegt der Schwerpunkt zum einen auf der Suche nach Verbindungen, die auch im Festkörper monomer vorliegen, zum anderen auf der Verfeinerung des Bindungsmodells im Falle dimerer Stannylene, die formal eine Sn–Sn-Doppelbindung enthalten.

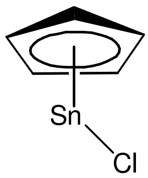


VI (Weidenbruch, 1994)[33]



VII (Power, 2000)[76]





VIII (Okazaki, 1993; R = $CH(SiMe_3)_2$)[63] **IX** (Jutzi, 1979)[128]

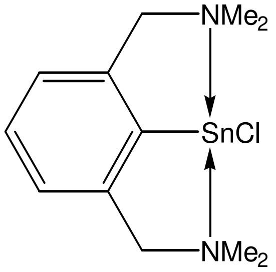
Abb. 2 *Beispiele für heteroleptische Stannylene.*

Bei den heteroleptischen Stannylenen konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Erforschung bislang unbekannter Substitutionsmuster, wie z. B. der Darstellung eines Organozinn(II)-hydrids (vgl. [78]) oder der Reduktion zu (formal) Organozinn(I)-Verbindungen. Insbesondere über die donorstabilisierten heteroleptischen Stannylene ist noch sehr wenig hinsichtlich ihrer diesbezüglichen Reaktivität bekannt.

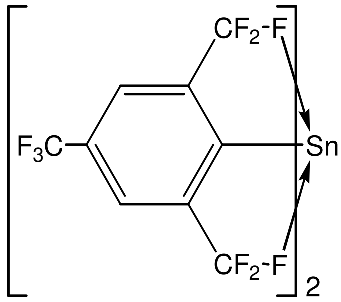
Für einige spezielle Verbindungen wurde inzwischen eine katalytische Aktivität[198-204] und für andere auch eine Antitumoraktivität[206] festgestellt, so daß sich die Untersuchungen auf diesem Gebiet heute nicht nur auf reine Grundlagenforschung beschränken.

Die Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit basiert auf dem erstmals von Mehring[104] dargestellten, intramolekular donorstabilisierten Stannylen {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl (**XV**), dessen Eigenschaften eingehender untersucht werden sollten. Die weitaus meisten Arbeiten über Stannylene des Typs RSnCl waren bisher auf die strukturelle Charakterisierung sowie das Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff oder Wasser beschränkt.

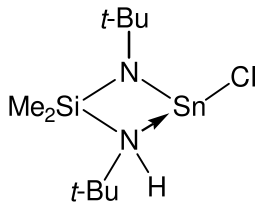
Zudem konzentriert sich die Untersuchung intramolekular donorstabilisierter Stannylene im wesentlichen auf Moleküle mit Stickstoff- und Phosphor-Donoren. Überraschend selten finden sich darüber hinaus Berichte über die Reaktivität der Sn–Cl-Funktion in Verbindungen wie z. B. **X**, **XII**, **XIII** oder **XV**.



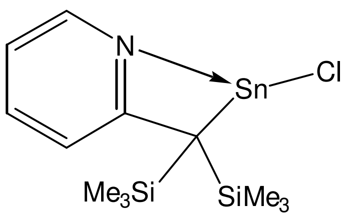
X (van Koten, 1991)[88]



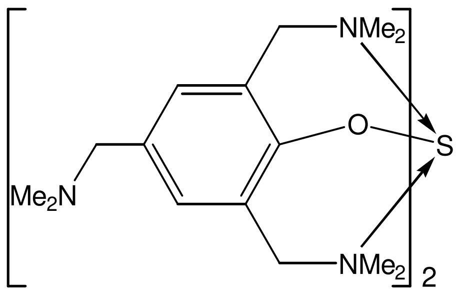
XI (Grützmacher, 1991)[86]



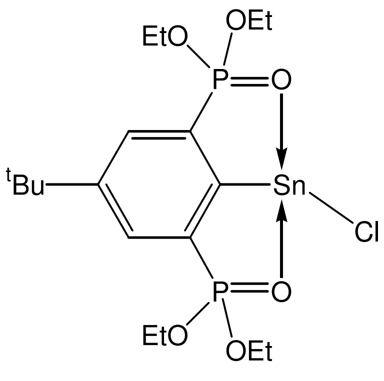
XII (Veith, 1988)[20]



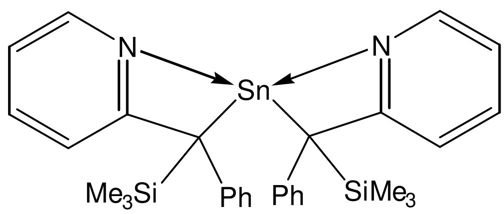
XIII (Cardin, 1998)[107]



XIV (Barrau, 1996)[169]



XV (Mehring, 1998)[123,104]

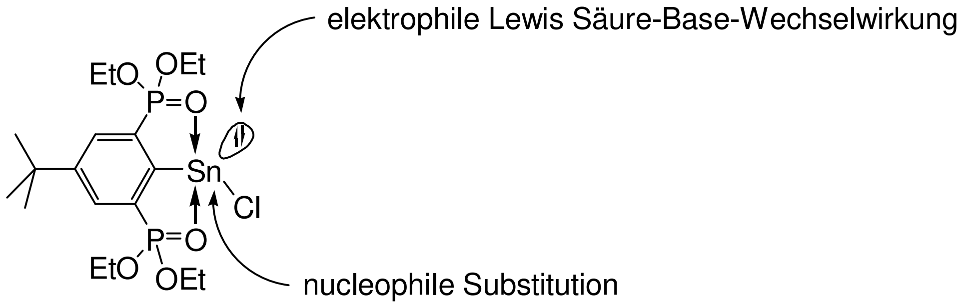


XVI (Leung, 2000)[102]

Abb. 3 *Beispiele für donorstabilisierte Stannylene.*

2 Diskussion und Ergebnisse

Das heteroleptische Stannylen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl besitzt aufgrund des freien Elektronenpaars am Zinn und der Sn–Cl-Funktion zwei prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten (vgl. Abb. 4).



1

Abb. 4

Eine nucleophile Substitution am Zinnatom kann neben dem erwünschten Austausch des Chlorid-Substituenten auch die Abspaltung des organischen Liganden zur Folge haben. Diese Tatsache wurde auch in früheren Untersuchungen schon berichtet,[113] offenbar ist der Bisphosphonat-Ligand selbst ebenfalls eine gute Abgangsgruppe. Dementsprechend sind nur ausgewählte Nucleophile geeignet, selektiv das Chloridion zu substituieren. Eine genauere Beschreibung bzw. Einteilung der Nucleophile erfolgt an anderer Stelle in dieser Arbeit. Überraschend ist allerdings der Befund, daß offensichtlich auch bei Einsatz des Stannylens als Lewis-Base, z. B. als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, die Sn–C-Bindung im Verlauf der Komplexierungsreaktion zu einem merklichen Prozentsatz gespalten wird.

2.1 Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (1)

Da sich das Stannylen **1** aufgrund ungenügender Kristallisationseigenschaften bislang einer röntgenographischen Strukturanalyse entzogen hat, lassen sich

Aussagen bezüglich seiner Struktur im Festkörper nur anhand spektroskopischer Daten treffen. Eine Lösung der Verbindung in organischen Lösungsmitteln zeigt im ^{119}Sn-NMR-Spektrum eine Verschiebung von δ –99.5, im ^{31}P-NMR-Spektrum findet man eine Verschiebung von δ 39.5 bei einer Kopplungskonstanten $J(^{119}Sn–^{31}P)$ von rund 115 Hz. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol beweist, daß die Verbindung in Lösung monomer vorliegt.[104,123]

Die Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit fortgeführt und zunächst ein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen. Im ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung eine breite Resonanz bei δ –160 ($\nu_{1/2}$ = 760 Hz). Diese deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber den Spektren in Lösung macht eine dimere oder polymere Festkörperstruktur durch Bildung intermolekularer Cl···Sn-Kontakte sehr wahrscheinlich (Abb. 5).

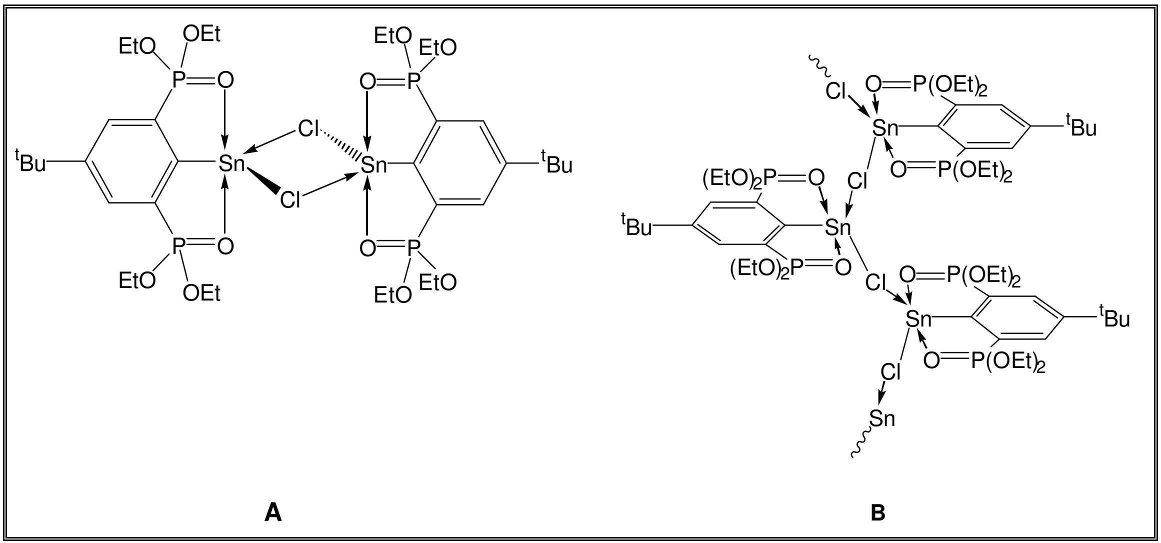


Abb. 5 *Mögliche Strukturen von **1** im Festkörper.*

Dabei erscheint Strukturvorschlag **B** ebenso plausibel, da von der homologen Bleiverbindung bekannt ist, daß sie im Festkörper eine zu **B** analoge Struktur einnimmt.†

Die ^{119}Sn-NMR-chemische Verschiebung von **1** ist temperaturabhängig und wird stark durch die Anwesenheit von Chloridionen beeinflußt. Setzt man einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 portionsweise $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ zu, so ändert sich die chemische Verschiebung (vgl. Tab. 1). Die ^{31}P-NMR-chemische Verschiebung (δ 38.8) ist weder temperaturabhängig, noch wird sie durch die Zugabe von Chlo-

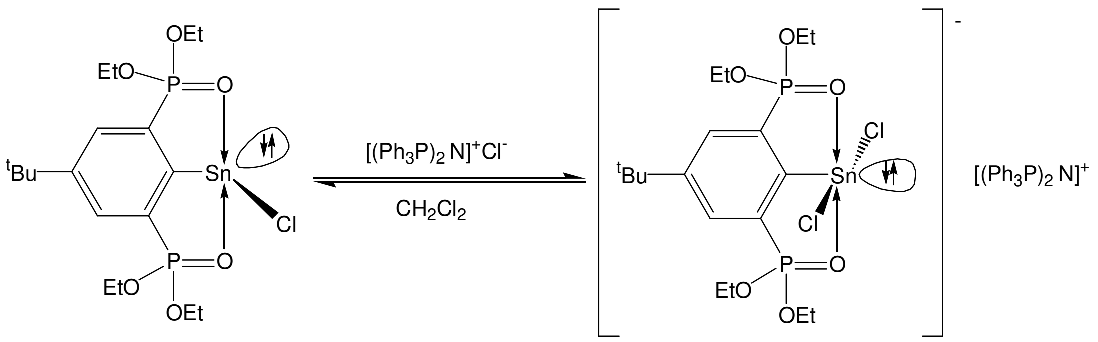
† K. Peveling, pers. Mitteilung.

ridionen beeinflußt. Dies zeigt, daß bei der durch Cl^--Austausch ausgelösten Inversion am Sn-Zentrum die koordinative P=O···Sn-Wechselwirkung nicht geschwächt wird.

Tab. 1 *Einfluß der Chloridionenkonzentration auf die ^{119}Sn-NMR-chemische Verschiebung von **1** (CH_2Cl_2)*

ϑ/°C	**1** : $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$	δ/ppm
20	1:0	–99.5
–10	1:0	–106
	1:1	–125
	1:2	–163
–50	1:1	–158
	1:2	–212

Demzufolge liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Stannylen **1** und einem anionischen Dichlorostannat(II)-Komplex vor (Gl. (1)). Betrachtet man das ^{1}H-NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur, so findet man für die CH_3-Resonanzen der Ethoxygruppen ein breites Signal, das bei –20 °C in zwei Signale gleicher Intensität aufspaltet.[104]



(1)

1

Weiterführende Untersuchungen zeigen, daß im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 72 °C sowohl in DMSO-d_6 als auch in $C_2D_2Cl_4$ (c = 0.089 mol l^{-1} **1**) nur ein einzelnes Triplett für die CH_3-Gruppen der Phosphonat-Einheiten beobachtet wird. Diese Daten lassen auf eine Konfigurationsinversion am Zinnzentrum schließen. Da **1** in CH_2Cl_2 keine und in CH_3CN nur eine geringe Leitfähigkeit von 55 S cm^2 mol^{-1} aufweist, kann die Verbindung als Nichtelektrolyt aufgefaßt werden, so daß die Inversion mit hoher Wahrscheinlichkeit über Dimere des Typs **A** (Abb. 5) abläuft, wohingegen die Anwesenheit von Lewis-Basen die Bildung eines Stannatkomplexes begünstigt.

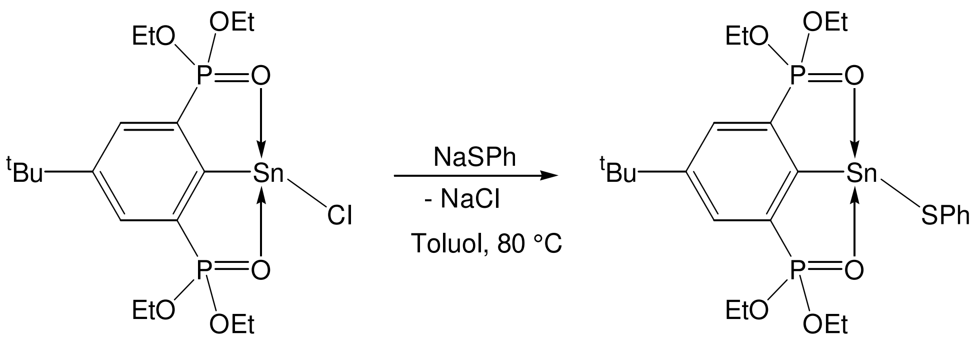
2.2 Nucleophile Substitutionen an der Sn–Cl-Funktion

2.2.1 Umsetzungen mit Chalkogenid-Nucleophilen

Für erste orientierende Arbeiten wurden die einfachen Nucleophile *tert*-BuONa, 4-*tert*-Bu-C_6H_4-ONa sowie PhSNa ausgewählt. Die Umsetzungen mit den Alkoholaten als harten Lewis-Basen verliefen wenig erfolgreich unter rund 95%iger Abspaltung des protonierten Liganden in Form von 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_3. In den ^{119}Sn-NMR-Spektren der entsprechenden Reaktions-Rohprodukte ließen sich geringfügige Mengen nicht identifizierter Produkte nachweisen, die ^{31}P-NMR-Spektren zeigten einen Anteil an 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_3 von 90-95%.

Eine mögliche Ursache für die schnelle und nahezu quantitative Ligandenabspaltung könnte die bevorzugte Bildung von Zinn(II)-alkoholaten sein, die eine hohe Tendenz zur Assoziation aufweisen.[167] Zusätzlich zeichnet sich das Zinn durch eine ausgeprägte Oxophilie aus, so daß eine Sn–O- gegenüber einer Sn–C-Bindung energetisch begünstigt ist. Da mit diesen Reaktionen aber kein isolierbares Produkt erhalten wurde, konzentrierten sich die folgenden Untersuchungen auf weichere Nucleophile.

Setzt man z.B. Natriumthiophenolat als Nucleophil ein, erhält man in Ausbeuten von 50–60% {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}Sn(SPh) (**2**) als erstes Beispiel eines heteroleptischen Organozinn(II)-thiophenolates (Gl. (2)).

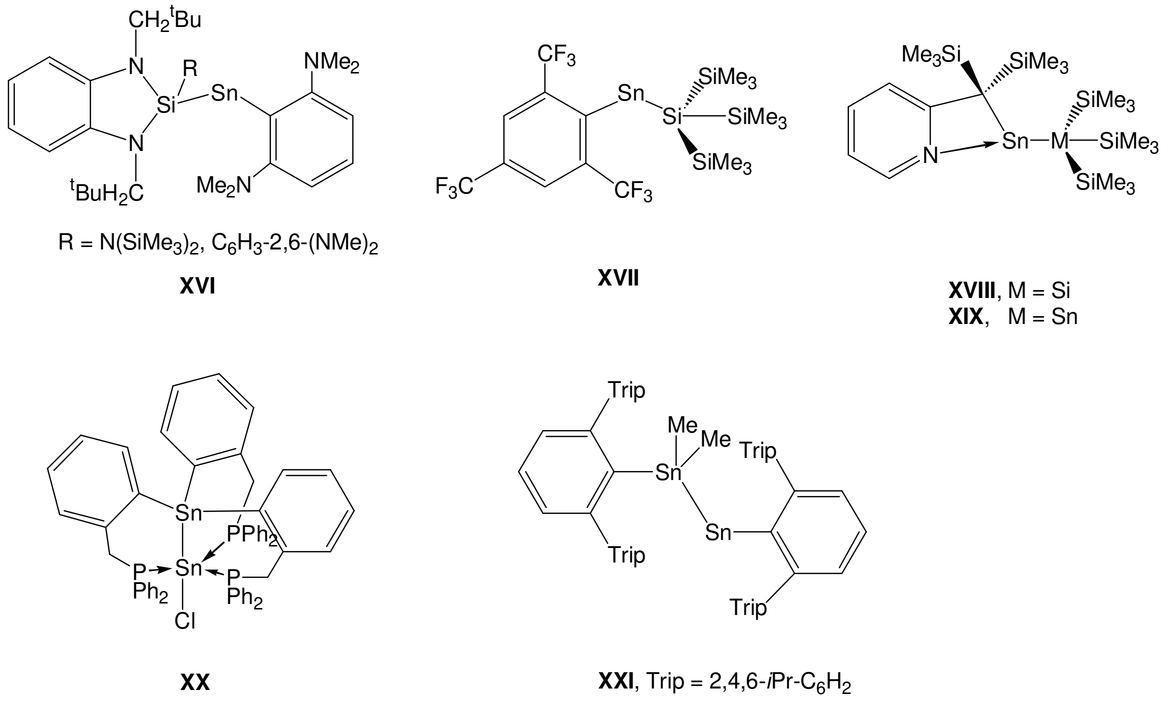


1 **2** (2)

Die Tatsache, daß diese Reaktion nur bei erhöhter Temperatur in nennenswertem Maße abläuft, zeigt deutlich den Unterschied zwischen Sauerstoff- und Schwefel-Nucleophilen. Bei ersteren verlaufen die Substitutionsreaktionen schon bei Raumtemperatur (*tert*-BuONa) oder leicht erhöhter Temperatur (4-*tert*-Bu-C_6H_4-ONa, 40 °C) unter nahezu vollständiger Abspaltung des organischen Liganden, wohingegen im Fall des NaSPh ^{31}P-NMR-spektroskopisch lediglich 15% 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3 nachgewiesen wurden.

2.2.2 Reaktionen mit metallzentrierten Nucleophilen der 14. Gruppe

Die ersten silylsubstituierten Stannylene wurden kürzlich von Lappert (RSn{Si-[(-NCH_2-*tert*-Bu)$_2$-1,2-C_6H_4]} (R = C_6H_3-2,6-$(NMe_2)_2$ oder $N(SiMe_3)_2$, **XVI**)[69], Klinkhammer ([2,4,6-$CF_3(C_6H_2)$]Sn[Si$(SiMe_3)_3$], **XVII**)[71] und Cardin ([2-$(Me_3Si)_2$-C-C_5H_4N]Sn[Si$(SiMe_3)_3$], **XVIII**)[109] dargestellt (Schema 2).

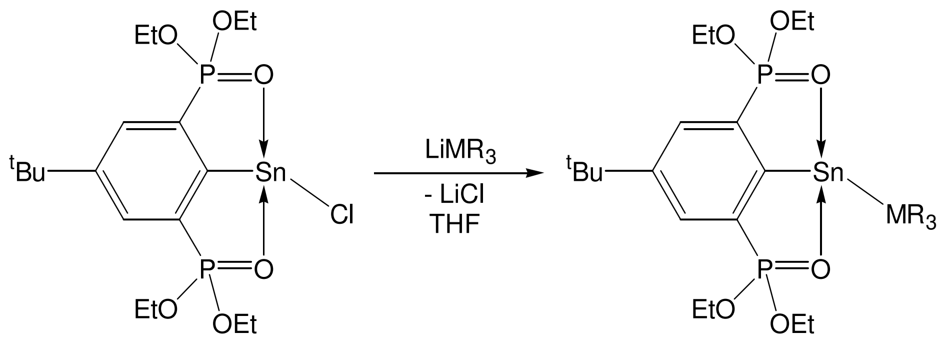


Schema 2

Auch Verbindungen mit direkter Sn(II)–Sn(IV)-Bindung stellen eine noch wenig untersuchte Substanzklasse dar, aus der erst wenige Beispiele bekannt waren ([(2-$C_6H_4CH_2PPh_2$)$_3$Sn-SnCl][83] (**XX**), [2-$(Me_3Si)_2$C-C_5H_4N]Sn[Sn-$(SiMe_3)_3$][109] (**XIX**) und 2,6-Trip$_2C_6H_3$Sn(Me)$_2$–SnC_6H_3Trip$_2$-2,6 (**XXI**)[75,76]).

Durch Umsetzung des Stannylens **1** mit Alkalimetallsilaniden wie z. B. $LiSiPh_3$ erhält man das heteroleptische Silylstannylen {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_2}Sn–$SiPh_3$ (Gl. (3)) als intensiv gelbgefärbten, kristallinen

Feststoff. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abb. 6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 aufgelistet. Kristallographische Daten finden sich in Anhang A.1.



(3)

1

3, M = Si, R = Ph
4a, M = Sn, R = Me
4b, M = Sn, R = Ph

Die Koordinationsgeometrie des Zinnatoms in **3** kann als verzerrt trigonal bipyramidal beschrieben werden, wobei O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen und C(1), Si(1) sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Posi tionen. Der C(1)–Sn(1)–Si(1)-Bindungswinkel von 96.46(11)° ist signifikant kleiner als in den vergleichbaren Verbindungen [2,6-$(NMe_2)_2$-C_6H_3]Sn{Si[(-NCH_2-*tert*-Bu$)_2$-1,2-C_6H_4]} **A** (107.0(2)°)[69] und [2-$(Me_3Si)_2$C-C_5H_4N]Sn[Si$(SiMe_3)_3$] **C** (113.5(2)°).[109] Der Sn(1)–Si(1)-Bindungsabstand ist mit 2.748(1) Å deutlich länger als die entsprechenden Abstände von 2.636(2) und 2.724(2) Å in **A** bzw. **C**. Der Winkel O(1)–Sn(1)–O(2) ist mit 150.97(9)° kleiner als in allen bisher publizierten Verbindungen, die den Liganden {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}$^-$ enthalten (im Mittel 160.7°). Dieser Effekt hat seine Ursache in der mit 2.229(3) Å gegenüber vergleichbaren Verbindungen ungewöhnlich langen Sn(1)–C(1)-Bindung. Daß beide Bindungen so deutlich verlängert sind, kann der hohen sterischen Belastung durch den $SiPh_3$-Substituenten zugeschrieben werden, die zusätzlich durch den kleinen C(1)–Sn(1)–Si(1)-Winkel verstärkt wird.

Tab. 2 *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von* ***3****.*

Sn(1)–C(1)	2.228(4)	C(1)–Sn(1)–O(2)	76.74(12)
Sn(1)–O(2)	2.443(3)	C(1)–Sn(1)–O(1)	74.67(12)
Sn(1)–O(1)	2.546(3)	C(1)–Sn(1)–Si(1)	96.46(11)
Sn(1)–Si(1)	2.748(1)	O(1)–Sn(1)–Si(1)	88.43(9)
Sn(1)–Sn(1a)	4.4985(7)	O(2)–Sn(1)–O(1)	150.81(11)
P(1)–O(1)	1.460(4)	O(2)–Sn(1)–Si(1)	89.03(8)
P(2)–O(2)	1.481(3)		

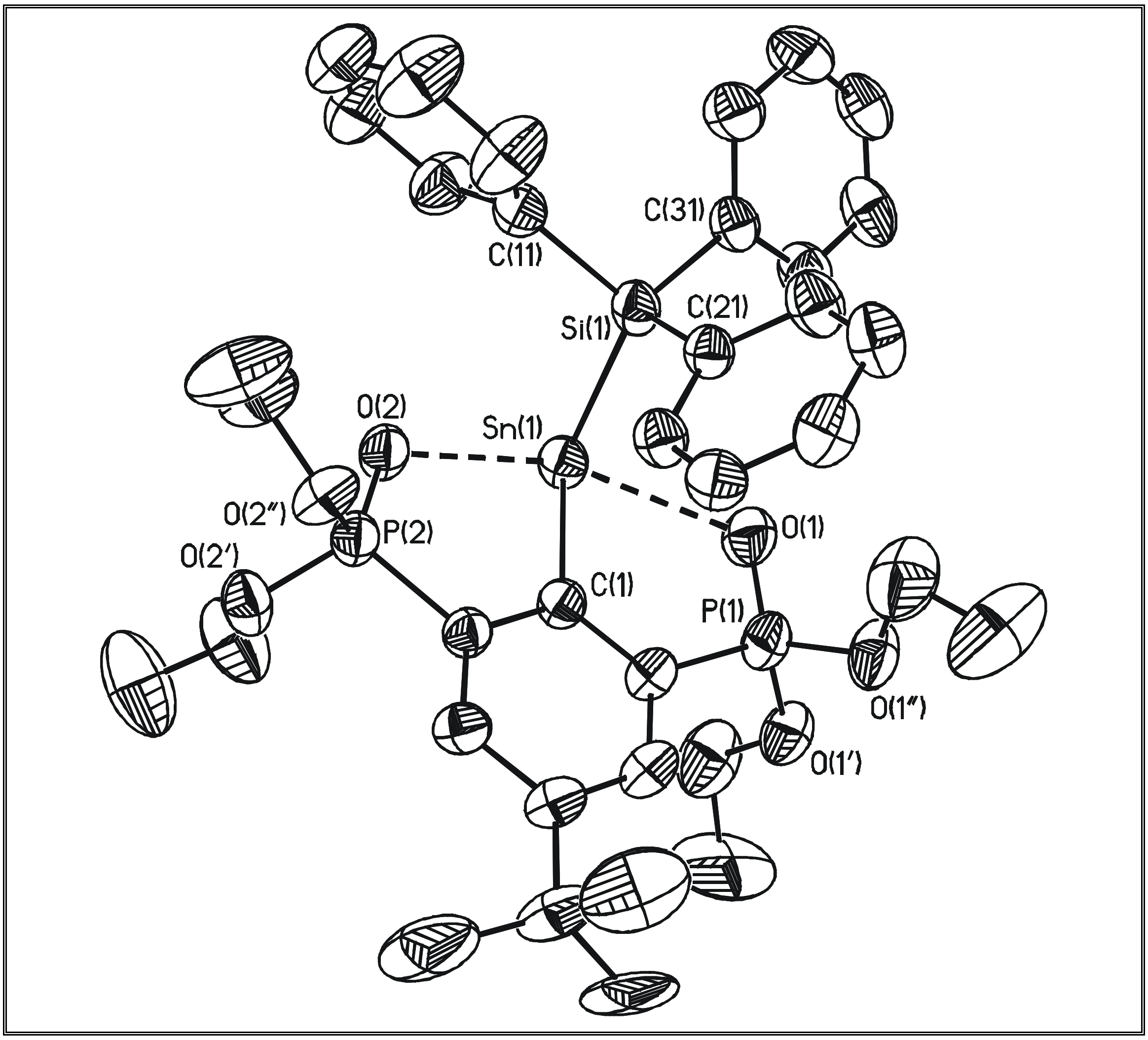


Abb. 6 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von* **3**. *Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Struktur von **3** in Lösung (THF) der Festkörperstruktur ähnlich sein muß. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt eine Singulett-Resonanz bei δ 34.5 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 95 Hz, J(^{31}P–^{29}Si) = 64 Hz), im ^{119}Sn-NMR-Spektrum findet sich ein Triplett bei δ 192 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 96 Hz). Die Existenz der direkten Sn(II)–Si(IV)-Bindung wird durch das Signal bei δ 7.6 im ^{29}Si-NMR-Spektrum bewiesen, das eine Kopplungskonstante ^{1}J(^{29}Si–$^{117/119}$Sn) von 674/708 Hz aufweist.

Das ^{119}Sn-NMR-Rohproduktspektrum (vgl. Abb. 7) der Reaktion von **1** mit $LiSnMe_3$ (Gl. (3)) zeigt zwei Triplett-Resonanzen von gleicher integraler Intensität bei δ 217 (Sn(II)-Einheit, J(^{119}Sn–^{31}P) = 93 Hz) und δ 10 (Sn(IV)-Einheit, J(^{119}Sn–^{31}P) = 21 Hz), die **4b** zugeordnet werden. Die direkte Sn(II)–Sn(IV)-Bindung kann wie im Fall von **3** anhand der Kopplungskonstante ^{1}J(^{119}Sn–$^{117/119}$Sn) von rund 7970 bzw. 8350 Hz nachgewiesen werden, das Aufspaltungsmuster des Satelliten-Subspektrums entspricht dem eines $ABXY_2$-Systems. Der AB-Teil des Spektrums entsteht durch die Kopplung ^{119}Sn-^{119}Sn, der AX-Teil durch die Kopplung ^{119}Sn-^{117}Sn und der AY_2-Anteil durch die Kopplung ^{119}Sn-^{31}P. Die Zuordnung der Signale erfolgt hauptsächlich aufgrund der spektralen Kopplungsinformationen. Zusätzlich zeigt das Spektrum Signale bei δ –75 und –108, die RSnSnR (**15**, s. S. 37) bzw. $Me_3SnSnMe_3$ zugeordnet werden.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigt Signale bei δ 39.3 (**1**), 35.6 (**4b**) und 18.1, letzteres wird 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3 zugeordnet. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Umsetzung von **1** mit $LiSnPh_3$ zu **4a** gefunden, detaillierte spektroskopische Daten hierzu finden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 4). Versuche, analytisch reines **4a** oder **4b** zu isolieren, scheiterten an der hohen Licht- und Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen. Ebenso war die alternative Synthese von **4a** durch Umsetzung von **1** mit Ph_3SnCl in THF in Gegenwart von Magnesium nicht im gewünschten Sinn erfolgreich, hier findet man hauptsächlich die Abspaltung der Ligandenvorstufe 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3.

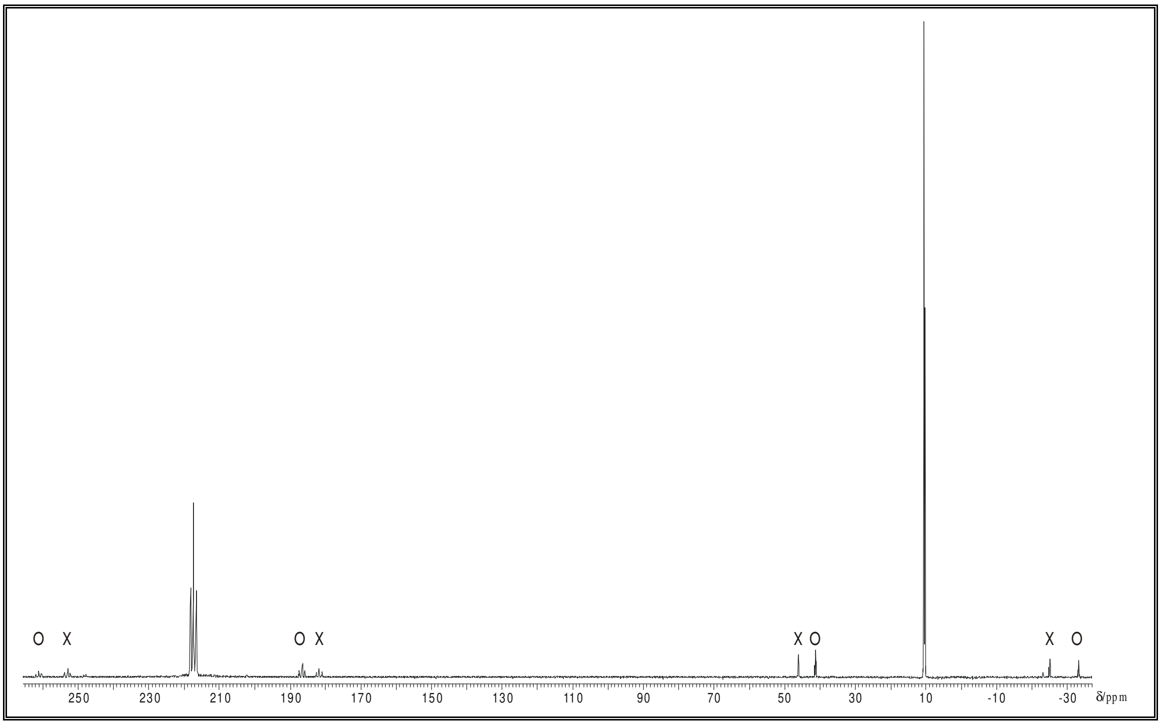
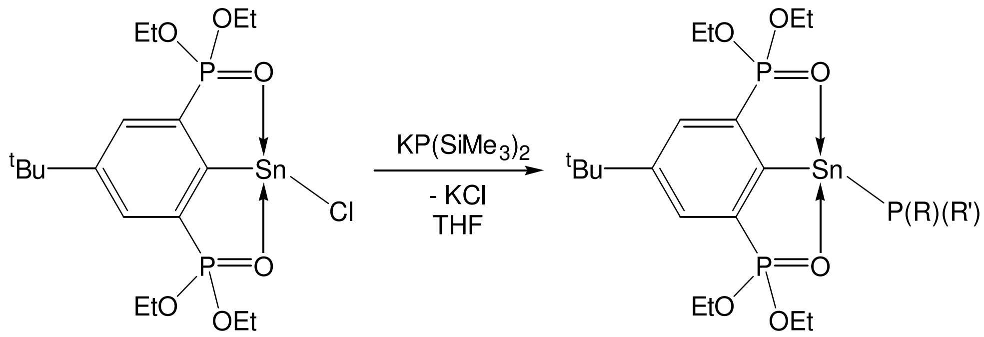


Abb. 7 *Ausschnitt aus dem ^{119}Sn-NMR-Rohprodukt-Spektrum von **4b** (x: $^1J(^{119}Sn–^{117}Sn)$ = 7970 Hz, o: $^1J(^{119}Sn–^{119}Sn)$ = 8350 Hz).*

2.2.3 Umsetzung mit Nucleophilen der 15. Gruppe

Als Beispiele von Nucleophilen aus der Gruppe der Pnictide wurden Lithium-diethylamid, Kalium-bis(trimethylsilyl)phosphid sowie Kalium-diphenylphosphid gewählt. Das $LiN(Et)_2$ wurde durch Umsetzung von $HN(Et)_2$ mit Butyllithium dargestellt, die Phosphide durch Reaktion von $P(SiMe_3)_3$ mit *tert*-BuOK bzw. von $HPPh_2$ mit KH. Alle drei Reagenzien wurden hierbei in situ als Lösung in THF hergestellt und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.



(4)

1

5a, R, R'= $SiMe_3$
5b, R = $SiMe_3$, R' = H
5c, R, R' = Ph

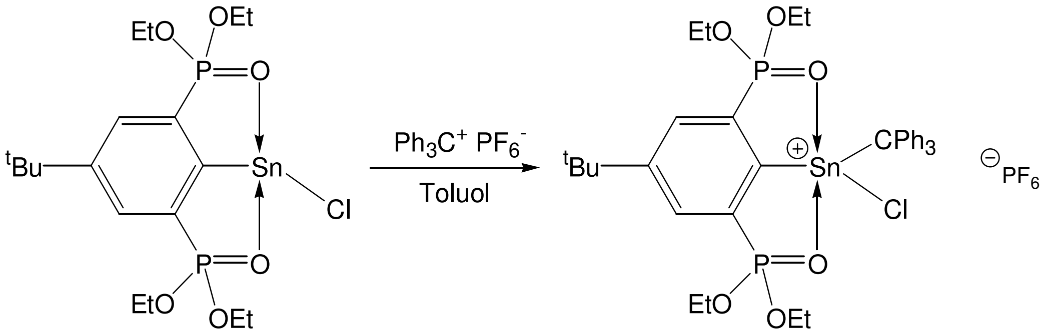
Außer einem kleinen Anteil (6%) an 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3 als Produkt der Sn–C-Bindungsspaltung reagiert das Stannylen **1** nicht in der gewünschten Weise mit $LiN(Et)_2$. ^{31}P-NMR-spektroskopisch konnte lediglich die Umsetzung zu einem komplexen Produktgemisch aus 7 Spezies nachgewiesen werden, wobei 40% **1** unumgesetzt waren. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion mit $KP(SiMe_3)_2$ (Gl. (4)) glatt mit nur rund 5% Ligandabspaltung. In diesem Verhalten zeigt sich eine Analogie zu den Reaktionen mit Sauerstoff- und Schwefelnucleophilen (Abschn. 2.2.1). Bedingt durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit liegen das Hauptprodukt **5a** und das partielle Hydrolyseprodukt **5b** nebeneinander vor. Das Produktgemisch aus dieser Reaktion zeigt im ^{119}Sn-NMR-Spektrum Triplett-Resonanzen u.a. bei δ 220 ($^1J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 1338 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 109 Hz, **5a**) und δ 176 ($^1J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 874 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 107 Hz, **5b**) und im ^{31}P-NMR-Spektrum Signale bei δ 39.6 (8%, **1**), 36.2 und –212.0 (30%, **5b**), 34.5 und –208.1 (57%, **5a**), sowie 18.2 (4%, 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3). Verbindung **5b** wird hier eindeutig anhand der Kopplungskonstanten $^1J(^{31}P–^1H)$ = 163 Hz nachgewiesen, der Beweis der Existenz direkter Sn–P-Bindungen gelingt über die entsprechenden Kopplungskonstanten von 1277/1338 Hz (**5a**) bzw. 890/851 Hz (**5b**) sowohl im ^{31}P- als auch im ^{119}Sn-NMR-Spektrum.

Für das nicht in Substanz isolierte Stannylen **5c** gelingt der Nachweis auf analoge Weise (^{119}Sn-NMR: δ 104, $^1J(^{119}Sn-^{31}P)$ = 1151 Hz; ^{31}P-NMR: δ 35.7 (P=O), −11.1, $^1J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 1100/1151 Hz). Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in allen Fällen deutlich kleiner als in monomeren Stannylenen ohne Donorstabilisierung, wie z. B. $Sn[(PR^1R^2)_2]_2$ ($R^1=Si^iPr_3$, $R^2=Si(F)(^iPr)(C_6H_2-^iPr_3-2,4,6)$) ($^1J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 1628/1682 Hz)[193]. Für verbrückte Stannylene des Typs $(R_2P)Sn(\mu^2-PR_2)M$ (M = $Sn(PR_2)$, $Li(THF)_3$ oder $Ca(PR_2)$) werden hingegen Werte von 1250–1388 Hz gefunden.[188,190,191] Für einen von Drieß et al. dargestellten Sn_6P_6-Cluster wird ein Wert von 793 Hz gefunden, ein ähnlicher $Sn_3P_2Cl_2$-Cluster mit höher koordinierten Sn-Atomen zeigt einen Wert von 1037 Hz.[194] Diese Vergleichsdaten legen den Schluß nahe, daß die Stannylen-Phosphide **5** als donorstabilisierte Verbindungen in Lösung sehr wahrscheinlich monomer vorliegen. Es gelang aufgrund der hohen Hydrolyse-Empfindlichkeit von **5a–c** allerdings nicht, eine der Verbindungen analysenrein zu isolieren, so daß sich der Nachweis auf die angeführten NMR-spektroskopischen Daten stützt.

2.3 Reaktionen mit Elektrophilen – das Zinn(II)-Zentrum als Lewis-Base

2.3.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (1) mit Ph$_3$C$^+$PF$_6^-$

Die Reaktion von **1** mit $Ph_3C^+PF_6^-$ (Gl. (5)) liefert ein unerwartetes Produkt, das der erste Vertreter einer bislang unbekannten Substanzklasse darstellt. Es handelt sich formal um das Ergebnis einer oxidativen Addition am Zinnatom als Folge einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Zinn(II)-Zentrums und dem Methylkohlenstoff des Tritylkations. Dieser Reaktionstyp ist in der Stannylenchemie bisher nicht beschrieben worden.



(5)

1 **6**

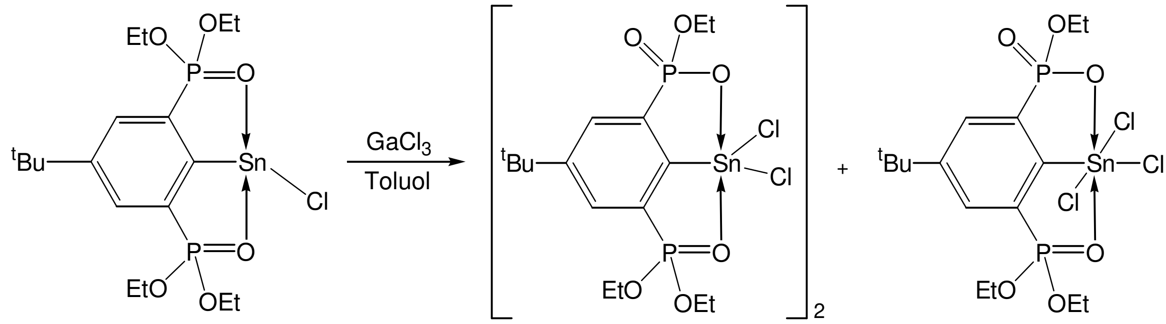
Das Produkt **6**, das in Form eines feinen, beigefarbenen Pulvers anfällt, zeigt im ^{119}Sn-NMR-Spektrum eine Triplett-Resonanz bei δ -322 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 52 Hz). Diese starke Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zu **1** (δ –100) gibt einen ersten Hinweis auf die Bildung einer Sn(IV)-Spezies. Mößbauerspektroskopisch läßt sich diese Vermutung bestätigen, **6** zeigt eine für R_2Sn(IV)-Verbindungen typische Isomerieverschiebung von 1.44 mm s^{-1} und eine Quadrupolaufspaltung von 2.99 mm s^{-1} (für Sn(II)-Verbindungen werden Werte von I.S. > 2.0 mm s^{-1} erwartet). In Lösung beobachtet man die ^{31}P-NMR-Resonanz von **6** bei δ 24.8 (J(^{31}P–^{119}Sn) = 52 Hz), wobei das Signal des PF_6^--Anions bei δ –143.5 (^1J(^{31}P–^{19}F) = 706 Hz) gefunden wird. Das IR-Spektrum von **6** zeigt eine ν(P=O) von 1178 cm^{-1}, ein Wert, der mit den für {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnX_3 (X = Cl, Br) publizierten Werten von 1174 bzw. 1169 cm^{-1} vergleichbar ist.[104] Da keine zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, liefert die ^{13}C-NMR-Spektroskopie den Nachweis für die in Gl. (5) angegebene Struktur. Man findet für das quartäre aliphatische Kohlenstoffatom der CPh_3-Einheit eine Triplett-Resonanz bei 79.8 (J(^{13}C–^{31}P) = 4 Hz, ^1J(^{13}C–$^{117/119}$Sn) = 758/788 Hz)‡. Versuche, das isoelektronische Addukt von **1** mit BPh_3 zu synthetisieren, scheiterten jedoch. Interessanterweise ist **6** als Feststoff bei Luftkontakt stabil, nicht jedoch in Lösung halogenierter Kohlenwasserstoffe wie z. B. CH_2Cl_2. Hier findet eine Spaltung des Adduktes statt und es wurde Bis(triphenylmethyl)peroxid, Ph_3C-O-O-CPh_3, isoliert und röntgenographisch identifiziert. In inert präparierten Lösungen von **6** trat eine Gelbfärbung auf, die sich später nach rot änderte. Ob diese Farbänderungen durch Verunreinigungen

‡ Vergleichbar mit dem Wert von δ 81.2 für Ph_3CCl.[298]

oder Reaktionen des Hauptproduktes verursacht werden, konnte nicht geklärt werden.

2.3.2 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl mit Halogeniden der 13. Gruppe

Abgesehen von der im vorigen Abschnitt beschriebenen ungewöhnlichen Reaktion mit dem Ph_3C^+-Kation sollte es grundsätzlich möglich sein, mit einer Lewis-Säure, wie z. B. einem Halogenid der Borgruppe, das Chlorid vom Zinnatom unter Bildung eines Zinn(II)-Kations zu abstrahieren (Schema 4).



1

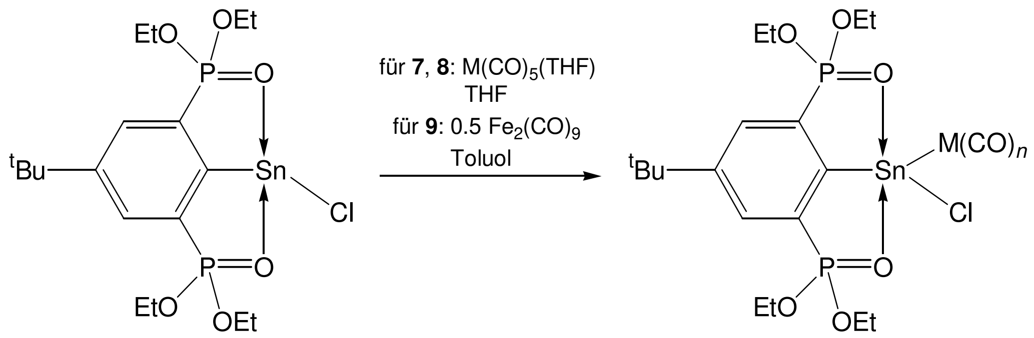
Schema 3

Als Produkte der Umsetzung wurden im ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die schon bekannten Verbindungen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl$_3$[104] (δ –517) und {[1(Sn),3(P)-Cl$_2$SnOP(O)(OEt)-5-*tert*-Bu-7-P(O)(OEt)]C$_6$H$_2$}$_2$[113] (δ –547, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 331, 317 und 131 Hz) nachgewiesen. Demzufolge bildet sich weder ein Zinn(II)-Kation noch ein zu {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cl}{Ph$_3$C}Sn$^+$PF$_6^-$ (**6**) analoges Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern das Zinn(II)-Zentrum geht offenbar eine Redox-Reaktion mit dem Gallium(III)-chlorid unter Bildung des Organozinntrichlorids ein. Analoges Redoxverhalten wurde bereits für MeN(CH$_2$CH$_2$N(R))$_2$Sn (R = ^{i}Pr, SiMe$_3$) in der Reaktion mit BiCl$_3$ berichtet,[58] hier bildet sich unter Reduktion des Bismuthalogenids das Diaminozinndichlorid MeN(CH$_2$CH$_2$N(R))$_2$SnCl$_2$. Die Entstehung des heterocyclischen Produkts {[1(Sn),3(P)-Cl$_2$SnOP(O)(OEt)-5-*tert*-Bu-7-P(O)(OEt)]C$_6$H$_2$}$_2$ erfordert eine O–C-Bindungsspaltung an einer der Phosphonylgruppen, die in der Regel durch die Anwesenheit von Halogenidionen ausgelöst wird.[113] Andererseits ist die Fähigkeit zur Etherspaltung aber auch als

Eigenschaft von Halogeniden der Borgruppe bekannt,[205] so daß hier von einer Überlagerung beider Reaktionsarten auszugehen ist.

2.3.3 Übergangsmetallkomplexe des heteroleptischen Stannylens 1

Die Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl **1** mit M(CO)$_5$(THF) (M = Cr, W) in THF ergibt die Komplexe {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}-{M(CO)$_5$}SnCl **7** (M = Cr) und **8** (M = W) als hellgrüne bzw. hellgelbe, kristalline Feststoffe. {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Fe(CO)$_4$}SnCl (**9**) wurde hingegen durch Reaktion von **1** mit Fe$_2$(CO)$_9$ in Toluol bei 80 °C dargestellt (Gl. (6)).



(6)

1

7, M = Cr, *n* = 5
8, M = W, *n* = 5
9, M = Fe, *n* = 4

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen der Verbindungen sind im Vergleich zu **1** (δ 39.5, $J(^{31}\text{P}–^{119}\text{Sn})$ = 113 Hz) signifikant hochfeldverschoben (**7**, δ 32.8, $J(^{31}\text{P}–^{119}\text{Sn})$ = 175 Hz; **8**, δ 33.9, $J(^{31}\text{P}–^{119}\text{Sn})$ = 160 Hz; **9**, δ 30.5, $J(^{31}\text{P}–^{119}\text{Sn})$ = 161 Hz). In den ^{119}Sn-Spektren der Stannylen-Komplexe **7**, **8** und **9** werden Triplett-Resonanzen bei δ 131 ($J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 179 Hz), δ –74 ($J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 161 Hz) bzw. δ 54 ($J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 165 Hz) beobachtet. Die chemische Verschiebung des Wolfram-Komplexes ist nur leicht tieffeldverschoben gegenüber dem Signal des freien Stannylens **1** (δ –100, $J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 116 Hz), wohingegen der Chromkomplex **7** und der Eisenkomplex **9** deutlich tieffeldverschobene Signale zeigen. Ein ähnlicher Einfluß des Übergangsmetallfragments auf die chemische Verschiebung im ^{119}Sn-NMR-Spektrum findet sich für andere Metall–Stannylen-Addukte in einem Übersichtsartikel von Petz,[253] z. B. für [M(CO)$_5$]SnCl$_2$·THF$_x$ (M = Cr, δ 55; M =

W, δ –209) im Vergleich zu $Cl_2Sn\cdot THF_x$ (δ –238). Die für **8** beobachtete Kopplungskonstante $^1J(^{119}Sn–^{183}W)$ beträgt 1372 Hz. Dieser Wert liegt zwischen denen, die für Verbindungen des Typs $[W(CO)_5]SnX_2\cdot THF_x$ (X = Cl, Br, $^1J(^{119}Sn–^{183}W)$ = 1440–1610 Hz)[247] und intramolekular donorstabilisierte Diorganostannylen-Wolfram-Komplexe wie $[W(CO)_5]SnR_2$ ($^1J(^{119}Sn–^{183}W)$ = 892–976 Hz)[83,256,258] publiziert wurden.

Die Molekülstruktur von {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_4}{$Cr(CO)_5$}SnCl (**7**) ist in Abb. 8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgelistet. Der O,C,O-Ligand liegt im Molekül η^3-gebunden vor mit C(1)–Sn(1)-, Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abständen von 2.174(3), 2.335(2) bzw. 2.354(2) Å. Die Zinn–Sauerstoff-Abstände sind gegenüber den entsprechenden Werten im silylsubstituierten Stannylen **3** (2.546(3), 2.443(3) Å) leicht verkürzt. Die Koordinationsgeometrie am Sn(II)-Zentrum kann als verzerrt trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der die Sauerstoffatome O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen, und C(1), Cr(1) sowie Cl(1) die äquatorialen. Das Zinnatom befindet sich hierbei nahezu perfekt in der äquatorialen Ebene (Auslenkung Δ = 0.014(1) Å). Die Winkel Cr(1)–Sn(1)–Cl(1) und Cr(1)–Sn(1)–C(1) weichen mit 139.2(1)° bzw. 100.8(8)° deutlich vom Theoriewert 120° ab, was zum einen dem sterischen Anspruch des Chrom-Fragmentes zugeschrieben werden kann. Zum anderen ist im Silylstannylen **3** der Winkel C(1)–Sn(1)–Si(1) mit 96.46(1)° ebenfalls signifikant von 120° verschieden, wobei allerdings das Zinnatom einen Substituenten weniger trägt als in {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_4}{$Cr(CO)_5$}SnCl (**7**). Daher liegt der Schluß nahe, daß in **3** vor allem das freie Elektronenpaar am Zinn für die beobachtete Verzerrung verantwortlich ist. Dieses geht in **7** die Koordination zum Chrombaustein ein und weist in beiden Verbindungen, erkennbar an den genannten Winkeln, einen hohen *s*-Orbital-Anteil auf, so daß der Winkel zwischen den kovalenten Bindungen C(1)–Sn(1) und Cl(1)–Sn(1) durch den erhöhten *p*-Orbital-Anteil näher an 90° als am Erwartungswert von 120° liegt. Die hohe *s*-Elektronendichte wird auch durch entsprechende Rechnungen belegt.[219]

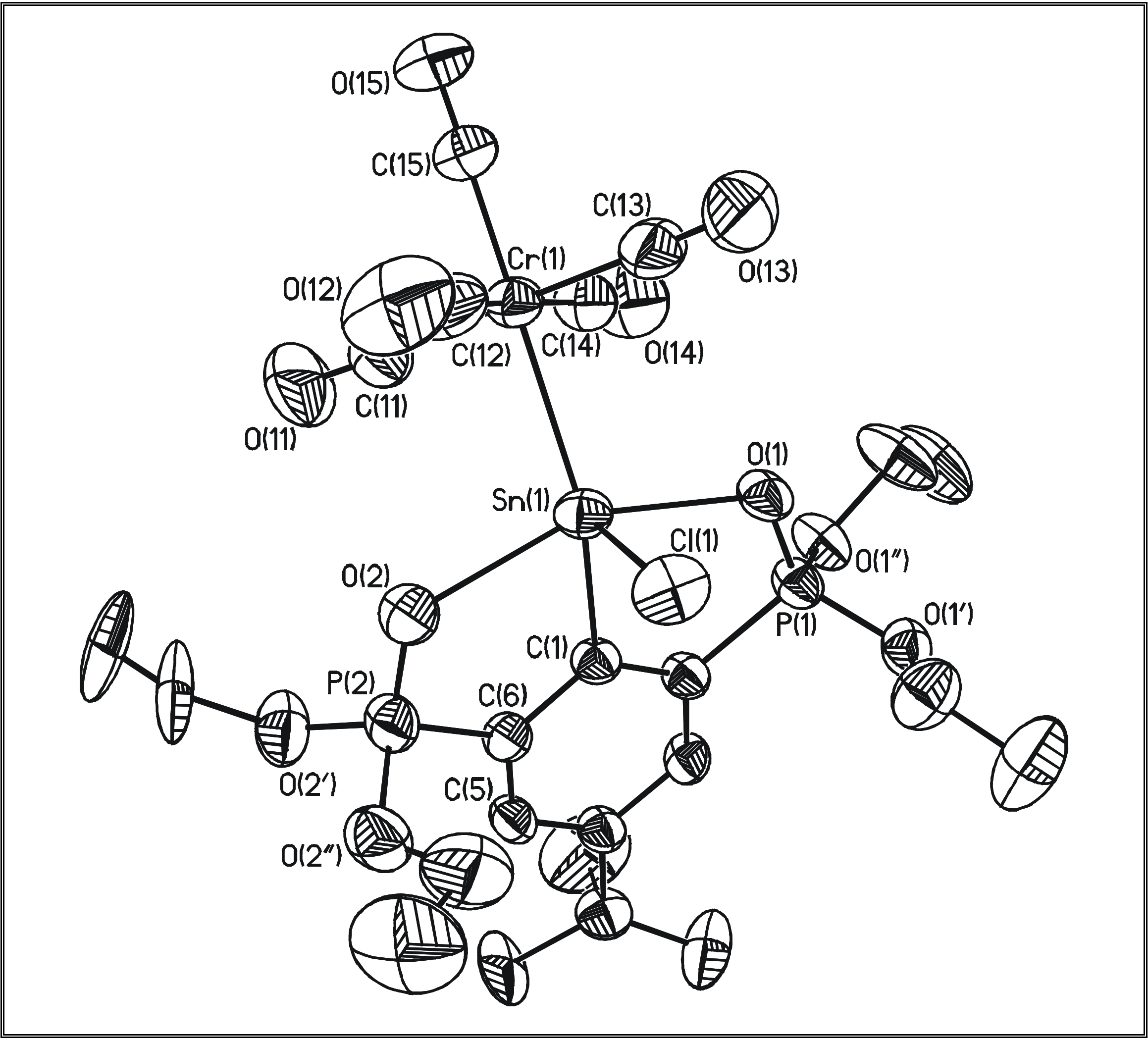


Abb. 8 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von* **7**. *Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

Die Cr(1)–Sn(1)-Bindung ist mit 2.5835(6) Å in Relation zu einer Sn-Cr-Einfachbindung (2.85 Å)[240] vergleichsweise kurz, aber sehr ähnlich den Sn–Cr-Bindungsabständen in den Komplexen $(CO)_5CrSn[CH(SiMe_3)_2]_2$[7] (2.562(2) Å) und $(CO)_5CrSn[C_6H_2$-*tert*-Bu_3-2,4,6]$[CH_2C(CH_3)_2$-3,5-*tert*-Bu_2-$C_6H_3]$[272] (2.614(1)Å). Geringfügig längere Abstände wurden für $(CO)_5CrSn$(*tert*-$Bu)_2$·Pyridin (2.653(3) Å)[243], $(CO)_5CrSn(SCH_2CH_2)_2N$-*tert*-Bu (2.62(1) Å)[251] und $(CO)_5CrSn(S$-$CH_2CH_2)_2PPh$·Pyridin (2.618(1) Å)[257] berichtet. Dies wird den zusätzlichen intramolekularen N→Sn- bzw. P→Sn-Donorwechselwirkungen zugeschrieben. Ein kurzer Sn–Cr-Abstand wurde für (salen)$SnCr(CO)_5$ gefunden (2.558(8) Å),[182] in dem das Zinnatom von einen tetradentaten Liganden verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert wird.

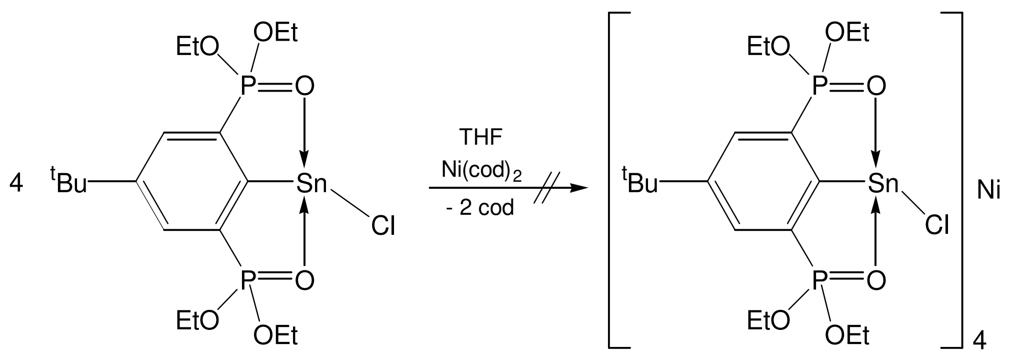
Tab. 3 *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von* **7**.

Sn(1)–C(1)	2.174(3)	C(1)–Sn(1)–O(1)	77.65(9)
Sn(1)–O(1)	2.335(2)	C(1)–Sn(1)–O(2)	78.08(9)
Sn(1)–O(2)	2.354(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	154.93(7)
Sn(1)–Cl(1)	2.3935(9)	C(1)–Sn(1)–Cl(1)	100.76(8)
Sn(1)–Cr(1)	2.5835(6)	O(1)–Sn(1)–Cl(1)	89.25(6)
Cr(1)–C(15)	1.844(4)	O(2)–Sn(1)–Cl(1)	89.17(6)
Cr(1)–C(13)	1.858(4)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)	139.23(8)
Cr(1)–C(14)	1.861(4)	O(1)–Sn(1)–Cr(1)	100.24(5)
Cr(1)–C(12)	1.862(5)	O(2)–Sn(1)–Cr(1)	102.19(5)
Cr(1)–C(11)	1.862(4)	Cl(1)–Sn(1)–Cr(1)	119.99(3)
P(1)–O(1)	1.492(2)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(12)	42.67(2)
P(2)–O(2)	1.481(2)		

Beide ^{13}C-NMR-Resonanzen der Carbonylgruppen mit δ 219.9 und 226.3 sowie die Schwingungsfrequenzen *ν*(CO) von 1927 bzw. 2051 cm^{-1} zeigen, daß das Stannylenfragment in **7** eine ähnliche π-Akzeptorwirkung besitzt wie für die Stanna(II)-bicyclooctane $RN(CH_2CH_2X)_2Sn$ (R = Me, *tert*-Bu; X = O, S; $\bar{\nu}$ (CO) = 1943 bzw. 2059 cm^{-1})[254] und (salen)Sn[182] (*ν*(CO) = 1917 bzw. 2047 cm^{-1}) berichtet.

2.3.4 Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit Ni(cod)$_2$

Bei der Umsetzung einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) bei Raumtemperatur mit festen Ni^0(cod)$_2$ (Gl. (7)) bildete sich zunächst eine intensiv orange gefärbte Reaktionsmischung, die nach einer Reaktionszeit von 15 h ein graues Metallpulver ausschied, wobei die Lösung selbst eine schwach gelbe Farbe zeigte.



(7)

1

In den ^{119}Sn- und ^{31}P-NMR-Spektren dieser Lösung zeigten sich ausschließlich die Signale des Eduktes **1** (δ –100 bzw. 39.5), die erwartete Bildung eines stabilen Zinn(II)–Nickel(0)-Komplexes kann daher ausgeschlossen werden.

Die bei Raumtemperatur stabilen Tetrastannylen-Nickel(0)-Komplexe $Ni(SnR_2)_4$ (R = $CH(SiMe_3)_2$, C_6H-Me_3-3,4,5-*tert*-Bu-6),[290] dargestellt aus den freien Stannylenen und Bis(toluol)-nickel(0), sowie Ni(Sn*NN*)$_4$ (*NN* = (N-*tert*-Bu)$_2$SiMe$_2$,[261] dargestellt aus $Ni(cod)_2$ und Sn(*NN*)), sind intensiv rot gefärbt, so daß angesichts der beschriebenen Farbe der Reaktionslösung davon auszugehen ist, daß bei der Reaktion von **1** mit $Ni(cod)_2$ zumindest als Zwischenstufe ein Nickel–Stannylen-Komplex gebildet wird.

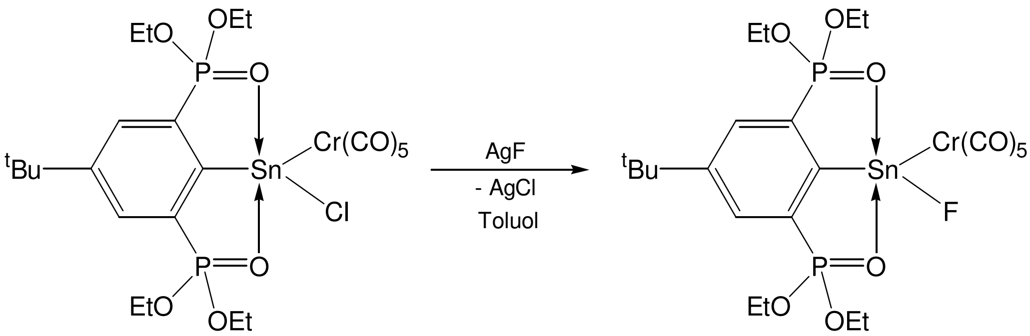
Weidenbruch et al. finden für den Komplex $(CO)_3Ni{=}Sn(RR')$ (R = 2,4,6-*tert*-Bu-C_6H_2, R' = $CH_2C(Me)_2C_6H_2$-3,5-*tert*-Bu)[273] bei Bestrahlung mit UV-Licht einen Niederschlag von elementarem Zinn, nicht jedoch von Nickel. Diese Beschreibung der Lichtempfindlichkeit läßt den Schluß zu, daß ein möglicher Nickel(0)-Komplex des Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) zusätzlich zu der thermischen Labilität auch lichtinduziert zersetzt wird.

2.4 Nucleophile Substitutionen an der Sn–Cl-Funktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (7)

2.4.1 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnF (10)

Die Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) mit Silbersalzen wie z. B. Ag(OTf) resultiert in der Abscheidung elementaren Silbers, sowie in der Bildung verschiedener nicht identifizierter Zinn(IV)-Spezies und 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$.[104,123] Ebenso findet man bei der Reaktion von **1** mit einer Suspension von CsF oder Bu_4NF auf Kieselgel in Toluol ausschließlich Produkte der Abspaltung der Ligandenvorstufe, jedoch nicht die Bildung eines Fluorstannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF. Die Spaltung von Sn(IV)–Ph-Bindungen durch Fluoridionen wurde bereits in der Literatur beschrieben.[299] Dagegen gelang die Darstellung von $[Sn(NR_2)(OTf)]_n$ (R = $SiMe_3$) durch Reaktion von Ag(OTf) mit $[Sn(NR_2)(Cl)]_2$,[77] da in diesem Fall keine Sn–Ph-Bindung vorhanden ist. Interessanterweise reagiert das Dialkylstannylen $Sn(CH(SiMe_3)_2)_2$ mit

Silbersalzen AgX (X = NCS, CN, NCO oder I^-) auch unter Oxidation des Zinnatoms, allerdings in der Mehrzahl der Fälle unter Ausbildung von heterodimetallischen Ag-Sn-Komplexen.[44] Dementsprechend liegt die Vermutung nahe, daß das Zinn(II)-Zentrum in **1** aufgrund der durch die Donorstabilisierung höheren Elektronendichte auch ein höheres Reduktionsvermögen besitzt. Daher wurde {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) mit AgF (Gl. (8)) und AgOTf umgesetzt, weil hier das freie Elektronenpaar durch die Koordination an das Übergangsmetall nur noch in geringem Maße für eine Redox-Reaktion zur Verfügung steht.



(8)

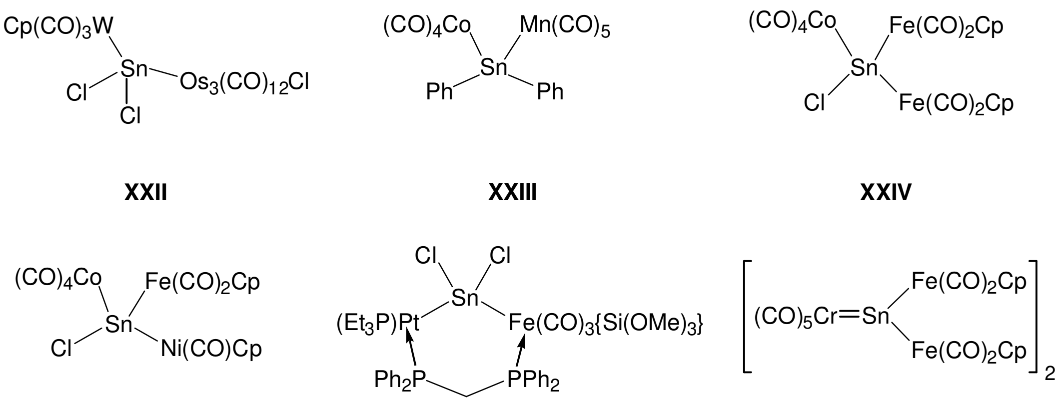
7 **10**

Das Organofluorstannylen **10** zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum eine Singulett-Resonanz bei δ 33.5, im ^{119}Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei δ 43.2 in Form eines Dubletts von Tripletts (J(^{119}Sn–^{31}P) = 183 Hz). Die Kopplungskonstante ^1J(^{119}Sn–^{19}F) liegt mit 3357 Hz im Erwartungsbereich: für {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF wird bei tiefer Temperatur ein Wert von 3140 Hz beobachtet.[123] Die Änderung in der chemischen Verschiebung im Vergleich zu **7** beträgt Δδ –88 ppm, im Falle des Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF im Vergleich zu **1** Δδ –105 ppm, auch diese Werte liegen damit in der gleichen Größenordnung. Verbindung **10** ist das erste in Substanz isolierte Beispiel aus der Substanzklasse der heteroleptischen Fluorstannylene.

Die Reaktion mit AgOTf resultierte in der Bildung eines AgCl-Niederschlags, im ^{119}Sn-NMR-Spektrum der filtrierten Rohproduktlösung fand sich eine Triplett-Resonanz bei δ 67 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 192 Hz), im ^{31}P-NMR-Spektrum Signale bei δ 33.0 (J(^{31}P–^{119}Sn) = 188 Hz, 95%) und δ 18.6 (5-^{t}Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$, 5%), die Hauptsignale konnten jedoch nicht zugeordnet werden.

2.4.2 Darstellung eines heterotrimetallischen Stannylen-Übergangsmetallkomplexes

Bislang sind nur wenige Beispiele kristallographisch charakterisierter Verbindungen bekannt, die ein an mehrere *unterschiedliche* Übergangsmetallfragmente koordiniertes Zinnatom enthalten (Schema 4), darüberhinaus findet sich unter diesen lediglich eine Verbindung, die ein Zinn(II)-zentrum enthält.



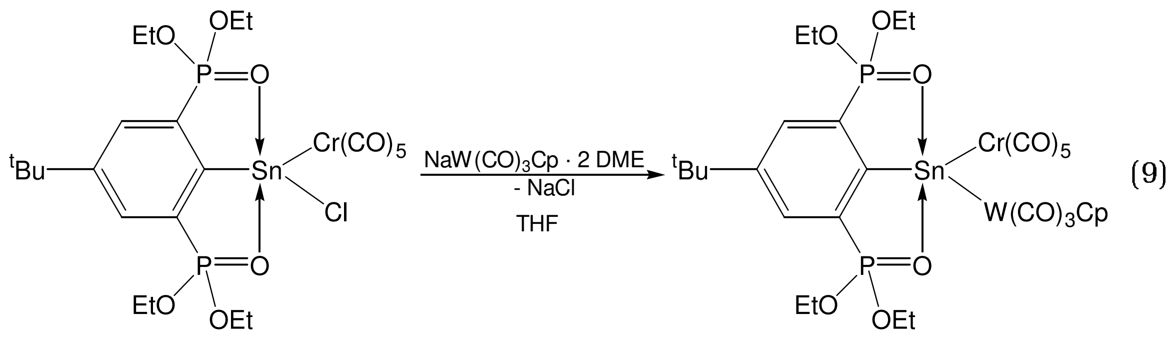
XXII **XXIII** **XXIV**

XXV **XXVI** **XXVII**

Schema 4

Die schon im Jahr 1968 publizierte Verbindung **XXIII**, $[(CO)_4Co](SnPh_2)$-$[Mn(CO)_5]$,[242] stellt unter diesen als älteste bekannte auch die einzige dar, die zusätzlich zu den Zinn–Übergangsmetall-Bindungen auch Bindungen zwischen Zinn und Kohlenstoff enthält. Neben **XXIII** sind auch **XXII**,[259] **XXIV**,[248] **XXV**[250] und **XXVI**[268] Zinn(IV)-Verbindungen. Verbindung **XXVII**[260] nimmt als einziges Stannylen eine Sonderstellung ein, zumal es im Festkörper unter Ausbildung von Isocarbonyl–Zinn-Bindungen (Sn–O=C–Cr) zu zentrosymmetrischen achtgliedrigen Ringen dimerisiert.

Ausgehend von $\{4\text{-}tert\text{-Bu-}2,6\text{-}[P(O)(OEt)_2]_2\text{-}C_6H_4\}\{Cr(CO)_5\}SnCl$ (**7**) war das Ziel, durch geeignete, milde Übergangsmetallnucleophile eine Substitution der Sn–Cl-Funktion durchzuführen und somit erste Stannylene mit dem Substitutionsmuster C–Sn(M)(M') zu synthetisieren. Zunächst wurde **7** mit $Na[W(CO)_3Cp] \cdot 2\ DME$ in THF bei –40 °C umgesetzt (Gl. (9)).



7 **11**

Das Stannylen **11**,§ das sich durch eine heterotrimetallische Cr–Sn–W-Kette als zentralen Baustein auszeichnet, bildet sich in guter Ausbeute von rund 53% als orange-brauner Feststoff, der sich bei 160 °C ohne zu schmelzen zersetzt. Die Verbindung ist, stärker noch als die anderen bisher vorgestellten, an Chrom koordinierten Stannylene **7–10**, weitgehend unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Das Verhalten bei thermischer Belastung wurde aufgrund der beobachteten Zersetzung mittels DTA/TG verfolgt. Im Temperaturbereich 154–226 °C beobachtet man ein Masseverlust von rund 11.5 Gew.-% (120 g mol^{-1}), was vier Molekülen CO entspricht. Der Temperaturbereich zu Beginn dieser ersten Zersetzungsvorgänge entspricht den bei der Bestimmung der Zersetzungstemperatur gemachten Beobachtungen. Der weitere Verlauf des Masseverlustes bei steigender Temperatur ist nahezu kontinuierlich, wobei die Bereiche zwischen 226–391 °C sowie 391–553 °C aufgrund verschieden schneller Abspaltung von Molekülteilen unterscheidbar sind. Der erstgenannte Bereich zeigt einen Masseverlust von 15.8 Gew.-% (166 g mol^{-1}), der der Abspaltung einer Diethoxyphosphonylgruppe zugeordnet wird. Der zweite Bereich ist mit einem Verlust von 4.8 Gew.-% (45 g mol^{-1}) weniger eindeutig, es handelt sich hier wahrscheinlich um Ethanol oder um ein Gemisch aus CO und leichten Kohlenwasserstoffen.

§ Auf die Verwendung des systematischen Namens dieser Verbindung, {[2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert.*-butyl]phenyl-2κC}-(cyclopentadienyl-1κ^5C)-(octacarbonyl-1κ^3C,3κ^5C)-3-chrom-1-wolfram-2-zinn(*Cr–Sn–W*), soll in dieser Arbeit zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet werden.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet sich für **11** eine gegenüber {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**, δ 32.8) leicht hochfeldverschobene Resonanz bei δ 29.1, die Kopplungskonstante J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) beträgt 121 Hz. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei δ 408, das eine unerwartete Aufspaltung zeigt (Abb. 9). Klar erkennbar ist die Kopplung J(^{119}Sn–^{31}P) mit 127 Hz x], die erwartete Kopplungskonstante ^1J(^{119}Sn–^{183}W) (o) ist entweder mit 131 Hz sehr klein im Vergleich zu den Erwartungswerten von rund 1300 Hz (vgl. 2.3.2, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{W(CO)$_5$}SnCl (**8**)), oder es liegt ein komplexes Spinsystem vor, dessen Kopplungseigenschaften mit einfachen Methoden nicht mehr eindeutig bestimmbar sind. Die IR-Schwingungen hingegen sind mit ν 1189 cm^{-1} (P=O) sowie 1891, 1975 und 2035 cm^{-1} (C=O) denen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) vergleichbar, die zusätzliche Schwingung bei 1891 cm^{-1} wird den Carbonylgruppen des W(CO)$_3$Cp-Fragmentes zugeordnet.

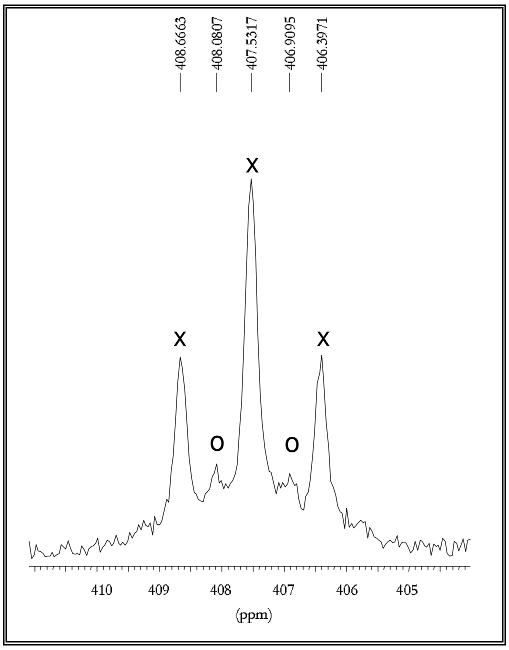


Abb. 9 *^{119}Sn-NMR-Signal von* ***11***

Die Molekülstruktur des heterotrimetallischen Stannylenkomplexes **11** ist in Abb. 10 dargestellt, in Tab. 4 sind ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und Torsionswinkel aufgelistet. Die Koordinationsgeometrie am Zinnatom ist verzerrt trigonal bipyramidal, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) eingenommen werden. Die äquatoriale Ebene wird von C(1), Cr(1) und W(1) aufgespannt. Die Winkelsumme C(1)–Sn(1)–Cr(1), C(1)–Sn(1)–W(1) und Cr(1)–Sn(1)–W(1) beträgt 359.99°, so daß das Zinnatom keine Auslenkung aus dieser Ebene aufweist.

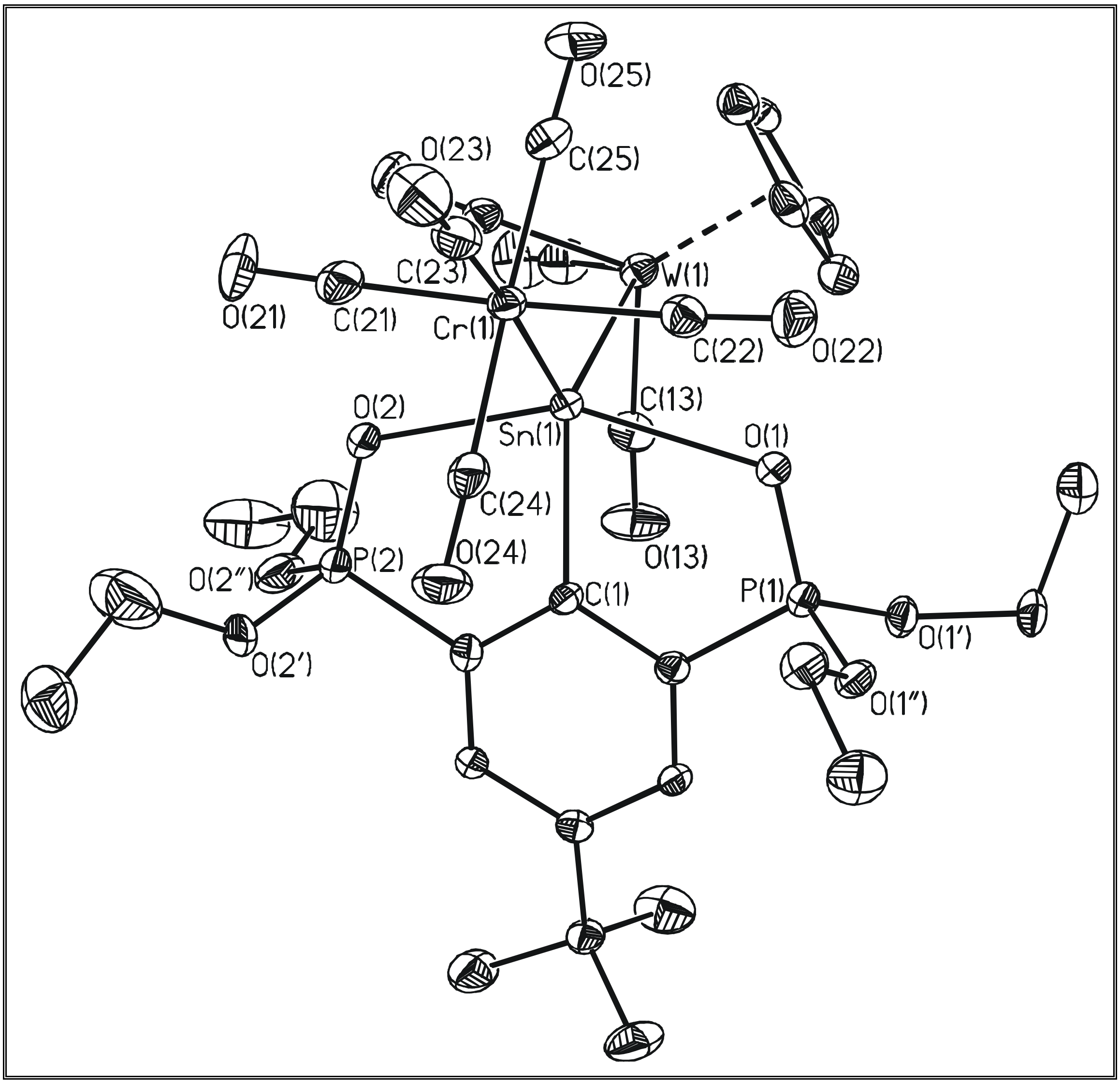


Abb. 10 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von* ***11****. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

Allerdings weichen die einzelnen Winkel mit 125.97(12)°, 110.23(12)° bzw. 123.787(19)° vom Theoriewert von 120° ab, jedoch nicht so stark wie bei {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**, C(1)–Sn(1)–Cr(1) 139.23°). Der hohe sterische Anspruch des W(CO)$_3$Cp-Substituenten zeigt sich in der Verkleinerung des Winkels C(1)–Sn(1)–Cr(1) gegenüber **7**, in der Verkleinerung des Winkels C(1)–Sn(1)–W(1) (110.23°) im Vergleich zu C(1)–Sn(1)–Cl(1) in **7** (100.76°), sowie in der Verlängerung der Bindungen C(1)–Sn(1) von 2.174(3) auf 2.212(4) Å und Sn(1)–Cr(1) von 2.5835(6) auf 2.6397(8) Å. Weiterhin wird durch das Wolframfragment eine Drehung der Cr(CO)$_5$-Gruppe um die Sn–Cr-Bindung erzwungen, so daß der Torsionswinkel C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(24) 4.07(3)° beträgt, also eine CO-Gruppe des Chromfragmentes auf das Wolframatom ausgerichtet ist und dort in den Freiraum zwischen der Cp- und einer CO-Gruppe weist. In {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_4}{$Cr(CO)_5$}SnCl (**7**) beträgt der analoge Torsionswinkel C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(12) rund 42°. Der axiale Winkel O(1)–Sn(1)–O(2) weist mit 153.28(10)° eine für Verbindungen dieser Klasse typische Verzerrung auf (vgl. 2.3.2).

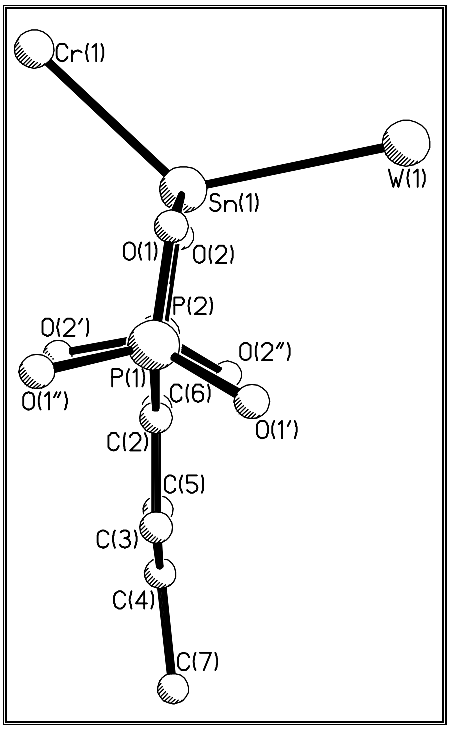


Abb. 11 *Blick entlang der aromatischen Ringebene in* ***11***

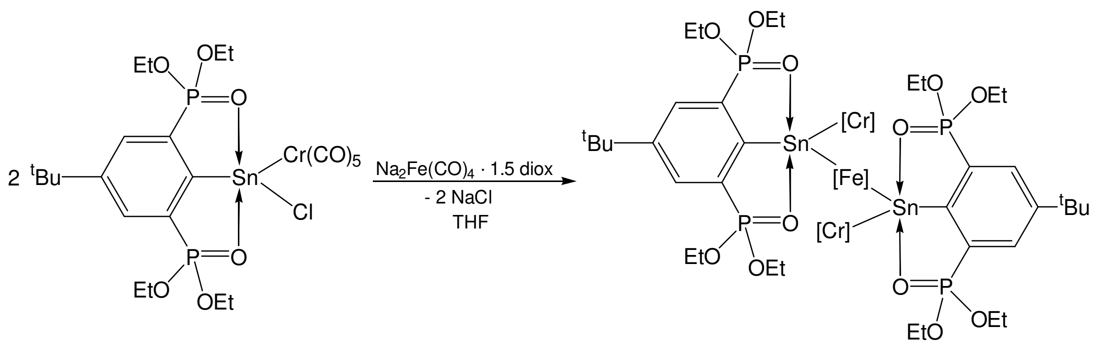
Bedingt durch die sterische Abstoßung der Substituenten am Zinn, findet man eine starke Krümmung des organischen Ligandengerüstes in Längsrichtung zwischen dem Zinnatom und der *tert*-Butylgruppe (Abb. 11). Anders als in {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_2}$SnPh_3$[104] sind hier die Phosphonylgruppen nicht entgegengesetzt zum Zinnatom aus der Ringebene ausgelenkt, sondern folgen der Verzerrung.

Tab. 4 *Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel (°) und Torsionswinkel (°) von* ***11***.

Sn(1)–W(1)	2.8883(4)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)	125.0(1)
Sn(1)–Cr(1)	2.6397(8)	C(1)–Sn(1)–W(1)	110.2(1)
Sn(1)–C(1)	2.212(4)	Cr(1)–Sn(1)–W(1)	123.79(2)
Sn(1)–O(1)	2.406(3)	O(1)–Sn(1)–O(2)	153.3(1)
Sn(1)–O(2)	2.415(3)	C(1)–Sn(1)–O(1)	76.63(13)
W(1)–C(11)	1.957(6)	C(1)–Sn(1)–O(2)	76.66(14)
W(1)–C(13)	1.959(6)	O(1)–Sn(1)–Cr(1)	98.46(7)
W(1)–C(12)	1.981(6)	O(2)–Sn(1)–Cr(1)	96.39(8)
Cr(1)–C(23)	1.840(6)	O(1)–Sn(1)–W(1)	92.91(7)
Cr(1)–C(24)	1.858(6)	O(2)–Sn(1)–W(1)	97.13(8)
Cr(1)–C(21)	1.881(6)	C(21)–Cr(1)–C(22)	175.7(2)
Cr(1)–C(25)	1.890(6)	C(23)–Cr(1)–Sn(1)	175.5(2)
Cr(1)–C(22)	1.890(6)	C(1)–Sn(1)–W(1)–C(13)	3.35(2)
		C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(24)	4.07(3)

2.4.3 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl mit Na$_2$[Fe(CO)$_4$] · 1.5 diox (Collmans Reagenz)

Die Ergebnisse, die bei der im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Reaktion gewonnen wurden, lassen den Schluß zu, daß die Sn–Cl-Funktion im Chromkomplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) insbesondere durch weiche Nucleophile mit wenig Nebenreaktionen substituiert werden kann. Daher wurde für weitergehende Untersuchungen Na$_2$Fe(CO)$_4$·1.5 C$_4$H$_8$O („Collmans Reagenz“) eingesetzt, um einen zweifach stannylenkoordinierten Eisenkomplex darzustellen (Gl. (10)).



(10)

7

12, [Fe] = Fe(CO)$_4$
[Cr] = Cr(CO)$_5$

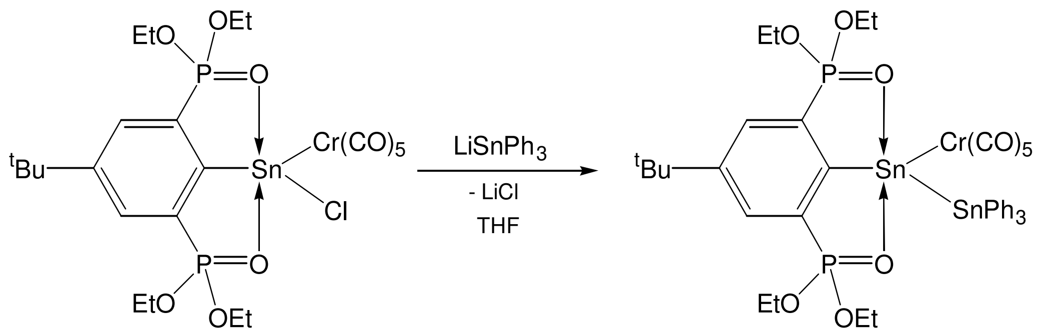
Das ^{31}P-NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Reaktion zeigt Signale bei δ 32.8 und 29.7. Ersteres wird dem Edukt **7** zugeordnet, letzteres trägt eine Kopplung $J(^{31}\text{P}–^{119}\text{Sn})$ von 114 Hz und ist gegenüber dem Signal von **7** wie erwartet signifikant hochfeldverschoben. Dieser Einfluß des zweiten Übergangsmetall-Substituenten findet sich auch schon in Verbindung **11**, dort beträgt die chemische Verschiebung δ 29.1. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigt sich eine Triplett-Resonanz bei δ 707 mit einer Kopplung $J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 117 Hz. Das Signal ist damit noch stärker tieffeldverschoben als das von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}Sn{W(CO)$_3$Cp} (δ 408). Hier liegt der Vergleich mit den Komplexen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{W(CO)$_5$}SnCl **8** und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Fe(CO)$_4$}SnCl **9** nahe, die mit δ –74 bzw δ 54 ein ähnliches Verhalten zeigen, wobei auch hier der Eisenkomplex **9** ein Signal bei tieferem Feld zeigt als der Wolframkomplex **8**.

Die Besonderheit der Verbindung **12** zeigt sich daran, daß nach Isolierung und erneutem Auflösen im ^{13}C-NMR-Spektrum keine Signale für die CO-Gruppen am Eisen und Chrom zu detektieren waren. Weiterhin war der isolierte Feststoff aus für diese Substanz charakteristischen Gründen, z. B. durch die Bildung von Eisencarbid während der Messung, einer Elementaranalyse nicht zugänglich. Mit den verfügbaren Methoden konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden. Allerdings ist aus den oben diskutierten NMR-Daten sowie aus der EDX-Analyse, die die Anwesenheit aller erforderlichen Elemente nachweist, ersichtlich, daß es sich um die in Gl. (10) dargestellte Verbindung **12** handelt.

2.4.4 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl mit LiSnPh$_3$

Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, ist die geringe Stabilität der Sn–M-Bindung für Verbindungen des Typs RSn–MR′$_3$ (**3**, **4**; M = Si, Sn; R = 4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$; R′ = Ph, Me) charakteristisch, sie zerfallen unter Bildung der entsprechenden Hexaorganodimetallane. Die Verbindungen RSn–MR′$_3$ (**4a**, R‘ = Ph; **4b**, R‘ = Me) lassen sich als Derivate des Stannyl-stannylens (HSn–SnH$_3$) auffassen. Dieses wiederum stellt in der Reihe der Sn_2H_4-Isomere nicht die Struktur mit der niedrigsten Energie dar,[218] wodurch sich die geringe Stabilität erklärt. Eine Verringerung der Dissoziationsneigung dieser Verbindungen sollte durch Bindung des freien Elektronenpaars am Zinnatom möglich sein, z. B. an ein Übergangsmetallfragment, wie es in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl **7** vorliegt.

Ein Beispiel für eine solche drastische Änderung in der Reaktivität findet sich bereits in Abschnitt 2.4.1. Es lag daher nahe, die Umsetzung beispielhaft mit LiSnPh$_3$ und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) zu wiederholen (Gl. (11)).



(11)

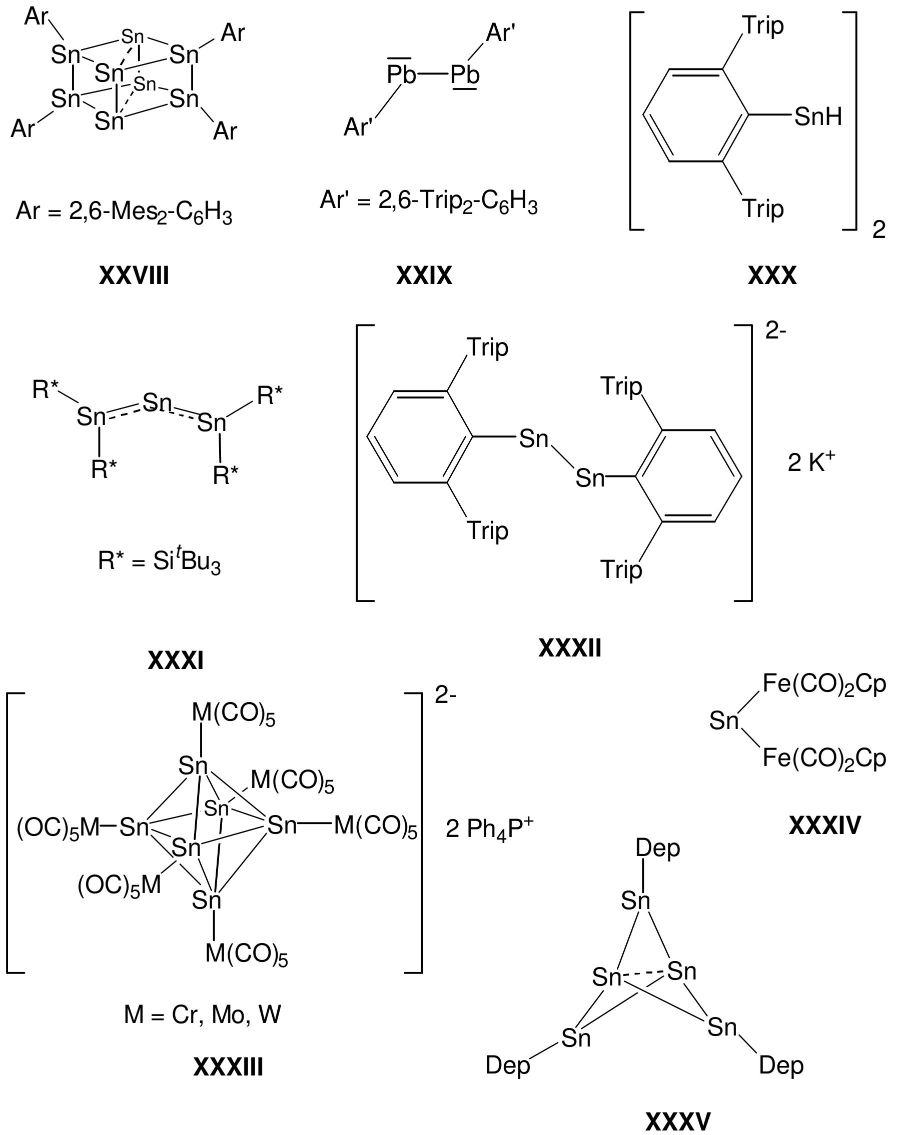
7 **13**

Die Reaktion wurde in THF bei –40 °C durchgeführt und anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neben $Ph_3SnSnPh_3$ (δ –144) und Ph_4Sn (δ –128) zwei Signale bei δ –85 und 301 mit Kopplungen $J(^{119}Sn–^{31}P)$ von 19 bzw. 114 Hz. Dies und die die Kopplungskonstante $^1J(^{119}Sn–^{117/119}Sn)$ = 917 Hz belegen eindeutig die Existenz von Verbindung **13**. Allerdings ist die Stabilisierung des Moleküls durch die Übergangsmetallkoordination nicht ausgeprägt genug. Versucht man, **13** durch Kristallisation auch bei –30 °C zu isolieren, fällt lediglich $Ph_3SnSnPh_3$ aus.

2.5 Versuche zur Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (1) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (7)

Die Reduktion von Stannylenen ist ein vor allem in den letzten Jahren verstärkt bearbeitetes Feld der Stannylenchemie, insbesondere in Kombination mit Übergangsmetallkomplexen. Das Hauptinteresse liegt dabei auf der Bildung von Metall–Metall-Bindungen verschiedener Art, die den entscheidenden Reaktionsschritt bei der Synthese von Clusterverbindungen darstellt. Frühe vorläufige Ergebnisse[31] deuten darauf hin, daß vielkernige heterometallische clusterartige Verbindungen interessante katalytische Eigenschaften haben und sich zur Synthese katalytisch aktiver Mischoxide eignen. Weiterhin erhofft man sich von den Vorstufen neue Erkenntnise zur Chemie der Clusterverbindungen.

Zur Reduktion selbst werden sowohl hetero- als auch homoleptische Stannylene eingesetzt, wobei als Reduktionsmittel bislang meist Alkalimetalle oder Hydride verwendet wurden, z. B. in Form von KC_8 oder $LiAlH_4$. In Schema 5 sind einige interessante Verbindungen des beschriebenen Typs sowie Produkte von Reduktionsreaktionen dargestellt (Mes = C_6H_2-Me_3-2,4,6; Trip =C_6H_2-$^iPr_3$-2,4,6; Dep = C_6H_3-Et_2-2,6). Verbindung **XXXIV**[262] ist seit 1991 bekannt und wurde von Hampden-Smith et al. durch Reduktion von $Cl_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$ mit Li dargestellt. Trotz des eingesetzten Überschusses an Li berichten die Autoren keine weitere Reduktion des erzeugten Stannylen–Übergangsmetallkomplexes, der allerdings auch mit Ethyliodid keine oxidative Addition eingeht. Die Reduktion des Cyclotristannans $(Dep_2Sn)_3$, entstanden durch Dimerisierung des monomeren Stannylens, mit einem Überschuß an Lithium ergibt hingegen Verbindung **XXXV**, ein Perstanna[1.1.1]propellan.[27] Setzt man $[(Me_3Si)_2CH]_2Sn$ mit dem reaktiveren Natrium um, so erhält man das Radikalanion $[(Me_3Si)_2CH]_2Sn^{\bullet -}$.[37]



Schema 5

Ein häufig verwendetes Reduktionsmittel ist KC_8. Die Darstellung des Radikalanions $[2,6\text{-Trip}_2\text{-}C_6H_3Sn]_2^{\bullet-}[K(THF)_6]^+$ gelang durch Umsetzung von 1 Äquivalent 2,6-Trip$_2$-C_6H_3SnCl mit 1 Äquivalent KC_8.[66] Mit dieser Reaktion ist es allerdings nicht möglich, das ungeladene Distannylen $[2,6\text{-Trip}_2\text{-}C_6H_3Sn]_2$ zu erzeugen, welches demzufolge offenbar extrem leicht zu reduzieren ist.[66] Das Dianion **XXXII**, formal ein zweifach reduziertes Alkinhomologes, läßt sich aus dem gleichen Edukt nur durch Reduktion mit einem Überschuß feinverteilten Kaliums erzeugen.[72] Im Gegensatz dazu führt der Versuch der Reduktion des Zinn(II)-Amids [Sn(Cl){L–L‘}] (L–L‘ = N(R)C(Ph)N–C(Ph)=CR_2; R = $SiMe_3$) mit KC_8 überraschenderweise nicht zu einer (formalen) Sn(I)-Verbindung, sondern ergibt den Kaliumkomplex [K(L–L‘)$_2$].[105]

Interessanterweise kann eine Reduktion nicht nur mit rein anorganischen Alkalimetall-Verbindungen durchgeführt werden. Wiberg et al. [51] zeigten 1999, dass die Reduktion von $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ mit 6 Äquivalenten NaR* (R* = Si-*tert*-Bu_3) das Tristannaallen **XXXI** sowie $NaN(SiMe_3)_2$ und $(R^*)_2$ ergibt. Eine ähnliche Reaktion wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit noch diskutiert werden.

Der noch metallreichere Cluster $[Sn_8Ar_4]$ (Ar = 2,6-Mes$_2$-C_6H_3) **A** wurde 2001 von Power[59] durch Reduktion von $[2,6\text{-Mes}_2\text{-}C_6H_3Sn(\mu\text{-Cl})]_2$ mit geschmolzenem Kalium dargestellt. Die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung werden so interpretiert, dass eine zentrale Sn_4-Einheit von zwei Distannylene „side-on“ koordiniert wird. Die übergangsmetallsubstituierten Cluster $\{Sn_6[M(CO)_5]_6\}^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) **XXXIII** entstehen demgegenüber durch Reduktion von $SnCl_2$ mit $Na_2[M_2(CO)_{10}]$.[79]

Eine Reduktion von 2,6-Trip$_2$$C_6H_3$SnCl mit Di-isobutylaluminiumhydrid (DIBAL) liefert mit **C** das erste Beispiel eines Organozinn(II)-hydrids, welches im Festkörper dimer, über H-Atome verbrückt, vorliegt.[73] Im Unterschied dazu wurde für die Umsetzung des schwereren Homologen 2,6-Trip$_2$$C_6H_3$PbBr mit $LiAlH_4$ die Kondensation unter Abspaltung von H_2 zu $[2,6\text{-Trip}_2C_6H_3Pb]_2$ **XXIX** berichtet.[56]

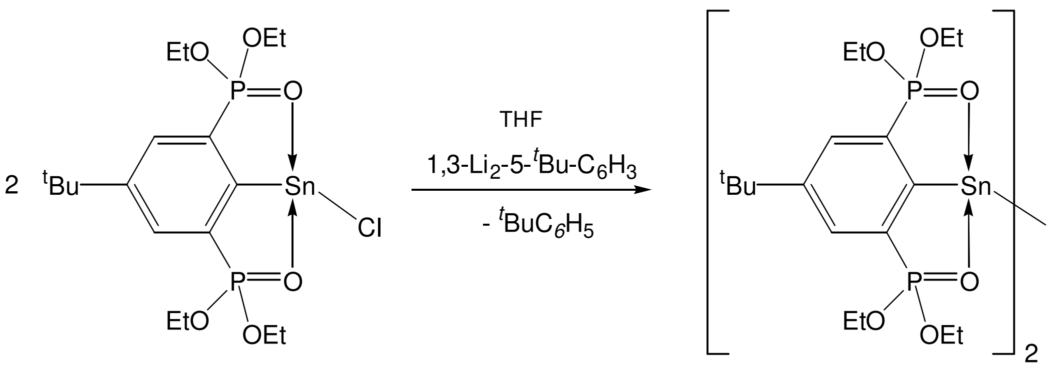
2.5.1 Versuche zur Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (1)

Erste Hinweise auf die praktische Durchführbarkeit der Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) gaben die Reaktionen mit Natrium-Naphthalin[104] sowie mit der Organolithiumverbindung {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Li. In den ^{119}Sn-NMR-Spektren der Rohprodukte dieser Umsetzungen finden sich hier Triplett-Resonanzen bei rund –70 bis –80 ppm mit Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ von rund 105 Hz, die damit nur geringfügig kleiner sind als die des Stannylens **1** (rund 115 Hz).

Signale im genannten Verschiebungsbereich lassen sich als Nebenprodukte auch in Rohproduktspektren vieler anderer Reaktionen von **1** nachweisen, die Signale werden unter Vorbehalt dem Distannylen [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn]$_2$ (**15**) zugeordnet. Die Reaktionen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl mit KPPh$_2$ bzw. mit LiNEt$_2$ liefern neben dem Sn(II)-Phosphid ebenfalls Verbindung **15** (δ –79, $J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 102 Hz).

Umsetzung mit 1,3-Dilithio-5-*tert*-butyl-benzol.

Die Bestätigung, daß Aryllithiumverbindungen als Reduktionsmittel dienen können, erbringt die Reaktion von **1** mit 1,3-Li$_2$-5-*tert*-Bu-C$_6$H$_3$, das aus 1,3-Br$_2$-5-*tert*-Bu-C$_6$H$_3$ durch Umsetzung mit *n*-BuLi dargestellt wird (Gl. (12)).



1 **15** (12)

Im ^{31}P-NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Reaktion finden sich zwei Singulett-Resonanzen bei δ 39.8 und 39.5. Erstere wird aufgrund der Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}–^{117/119}\text{Sn})$ von 113 Hz dem Edukt {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**), was sich mit dem ^{119}Sn-NMR-Spektrum deckt (δ

–99, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 116 Hz). Das zweite Signal wird in Analogie zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen z. B. der Phosphid-Reaktion dem Distannylen **15** zugeordnet, welches im ^{119}Sn-NMR-Spektrum eine Triplett-Resonanz bei δ –68 zeigt. Die Kopplungskonstanten, die an beiden Signalen von **15** (im ^{31}P- und ^{119}Sn-NMR) beobachtet werden, sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich (102 bzw. 105 Hz).

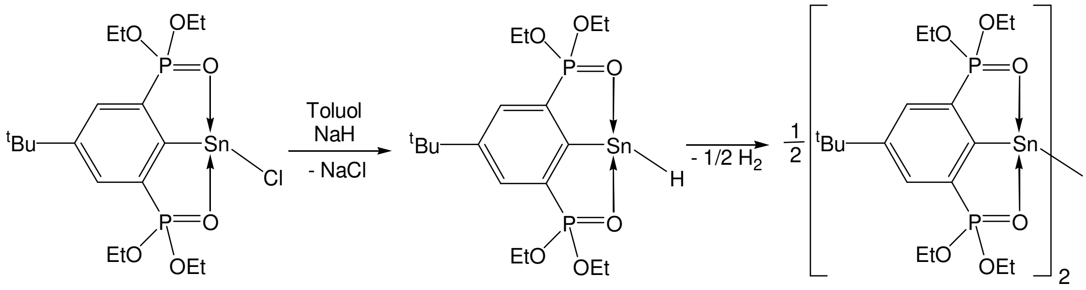
Umsetzung mit Kalium-tri-*sec*-butylborhydrid.

Als mildes Reduktions- und Hydrierungsmittel, welches bislang vornehmlich in der organischen Chemie verwendet wurde, sollte K[*sec*-Bu_3BH] seine Eignung für den Einsatz in der Metallorganik zeigen. Die Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit diesem Reagenz bei Raumtemperatur gibt allerdings ein sehr uneinheitliches Bild. Es kann zwar im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Rohproduktes ein Triplett-Signal identifiziert werden, das **15** zugeordnet werden könnte (δ –76, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 102 Hz, 30%), allerdings liegt noch mindestens ein weiteres Signal ähnlichen Aussehens sehr dicht an diesem und es ex istiert im gesamten Spektrum eine Anzahl von fünf unterschiedlichen Resonanzen, von denen eine dem Edukt **1** zugeordnet wird (δ –101). Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet sich zusätzlich die durch nucleophile Substitution abgespaltene Ligandenvorstufe 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3. Obwohl aus der beobachteten Gasentwicklung geschlossen werden kann, daß eine Substitution des Chlorids gegen ein Hydrid und nachfolgend eine Kondensation unter H_2-Abspaltung stattgefunden hat, kann in den NMR-Spektren das gewünschte Produkt nicht identifiziert werden. Somit gibt diese Reaktion keine zweifelsfreie Auskunft über die Existenz eines Hydrids {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnH (**14**) oder Distannylens [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn]$_2$ (**15**).

Umsetzung mit Natriumhydrid.

Setzt man hingegen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) mit Natriumhydrid in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C um, so erhält man eine Lösung, deren NMR-Spektren nach 15 h Reaktionszeit den Nachweis der Existenz sowohl des gesuchten Hydrids **14** als auch des Kondensationsproduktes **15** liefern (Gl. (13)). Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei δ 38.4

(J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 101 Hz), 35.9 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 88 Hz) und 18.2. Letzteres ist dem protonierten Liganden 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$ zuzuordnen. Im ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-Spektrum finden sich zwei Triplett-Resonanzen bei δ 62 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 90 Hz) und –79 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 102 Hz). Ersteres läßt sich aufgrund seiner aus einem protonen-gekoppelten ^{119}Sn-NMR-Spektrum erhaltenen Kopplungskonstante ^1J(^{119}Sn–^{1}H) = 160 Hz zweifelsfrei dem Organozinn(II)-Hydrid {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**14**) zuordnen.



1 **14** **15**

(13)

Nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur zeigt ein von dieser Lösung aufgenommenes ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-Spektrum ausschließlich ein Signal bei δ –79 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 102 Hz), das zugehörige ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt außer 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$ (δ 18.2) ein Signal bei δ 38.4 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 104 Hz), im ^{119}Sn-NMR-Spektrum wird eine Triplett-Resonanz bei δ 62 mit einer Kopplung ^1J(^{119}Sn–^{117}Sn) von 2420 Hz detektiert. Mit diesen Daten ist die Existenz sowohl des Hydrids **14** als auch des Distannylens **15** nachgewiesen.

Die Kopplung ^1J(^{119}Sn–^{1}H) in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)-(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**14**) ist mit 160 Hz für ein Zinnhydrid unerwartet klein (vergleiche nebenstehende Abbildung), ebenso die Kopplungskonstante ^1J(^{119}Sn–^{117}Sn) von 2420 Hz in [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn]$_2$ (**15**). Für das nicht intramolekular donorstabilisierte Stannylen [2,6-Trip$_2$-C$_6$H$_3$SnH]$_2$ wurde die Kopplungskonstante ^1J(^{119}Sn–^{1}H) zu rund 590 Hz bestimmt.[73]

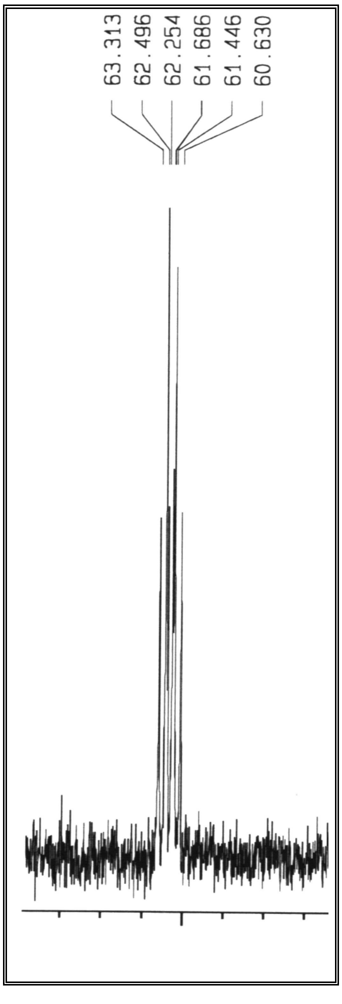


Abb. 12 *^{119}Sn-NMR-Signal von* ***14***.

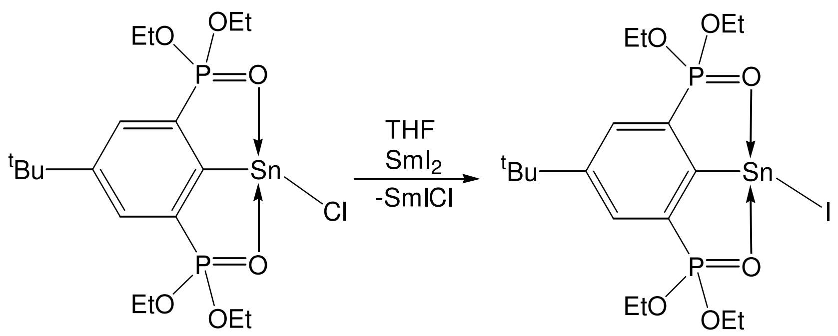
Distannane(IV) weisen in der Regel ebenfalls deutlich größere Kopplungen auf (z. B. $Ph_3SnSnPh_3$, $J(^{119}Sn–^{117}Sn) \approx 4400$ Hz). Berücksichtigt man die allgemeine Regel, daß die Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen um so kleiner wird, je kleiner der *s*-Orbitalcharakter der sie verknüpfenden Bindungselektronen ist, und weiterhin, daß freien Elektronenpaaren an Atomen derselben Gruppe mit steigender Periode ein höherer Raumbedarf aufgrund höheren *s*-Charakters zugesprochen wird, so fügen sich die beobachteten Kopplungskonstanten für die Systeme **14** und **15** nahtlos in dieses Schema ein: Das freie Elektronenpaar am Sn(II)-Zentrum besitzt einen relativ hohen *s*-Orbitalcharakter, so daß für die σ–Bindungen zu den Nachbaratomen hauptsächlich *p*-Orbitale betätigt werden müssen. Die P=O-Donorfunktionen des Ligandengerüsts sättigen das p_z-Orbital am Zinnatom ab. Damit haben die Bindungselektronen der Bindungen Sn–H (**14**) sowie Sn–Sn (**15**) nur geringen *s*-Charakter, womit gleichzeitig wie beobachtet die Kopplungskonstanten geringer werden als in vergleichbaren Verbindungen.

Umsetzung mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Li.

Ein weiterer Nachweis der Existenz des Distannylens **15** ist die Reaktion der Ausgangsverbindung {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) mit der Ligandenvorstufe {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Li. Bei dieser Reaktion wird nach der Aufarbeitung im ^{119}Sn-NMR-Spektrum (THF) ein Gemisch zweier Verbindungen beobachtet, deren Signale als Tripletts bei δ –80 ($J(^{119}Sn–^{31}P) = 100$ Hz) und –100 ($J(^{119}Sn–^{31}P) = 120$ Hz) auftreten. Letzteres wird dem Edukt **1** zugeordnet, ersteres aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten dem Distannylen **15**. Die korrespondierenden Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum werden bei δ 39.3 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn) = 122$ Hz), 38.3 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn) = 108$ Hz) und 18.6 beobachtet, wobei letzteres (5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)-(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$) das Hauptsignal mit rund 82% integraler Intensität darstellt. Die Beobachtung, daß in zwei Reaktionen vollkommen unterschiedlicher Art Produkte entstehen, deren NMR-spektroskopische Daten sich sehr ähneln, kann als Hinweis gewertet werden, daß in beiden Reaktionen nichts anderes als das Distannylen **15** entstanden sein kann.

Versuch der Reduktion mit SmI_2.

Ein alternatives Reagenz, das bislang noch keine Anwendung in der Organozinnchemie gefunden hat, ist Samarium(II)-iodid. Es handelt sich hierbei um ein mildes Reduktionsmittel, das als 0.1 M Lösung in THF eingesetzt wird. Die Reaktion mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) wurde in THF bei Raumtemperatur durchgeführt (Gl. (14)), wobei sich die anfänglich hellgelbe Lösung von **1** durch die Zugabe der dunkelblauen SmI$_2$-Lösung nach dunkelgrün verfärbte. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h wurde inzwischen ausgefallenes Samariumpulver durch mehrfache Filtration über Kieselgur entfernt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde eingeengt und durch Extraktion mit Toluol von entstandenen Samarium(III)-Verbindungen befreit.

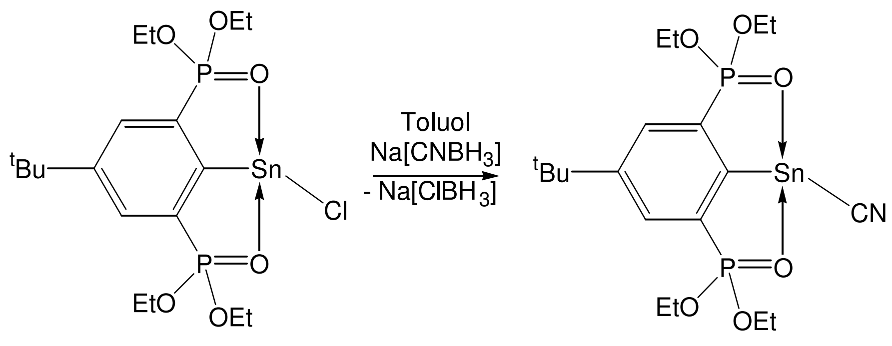


1 **16** (14)

Die ^{119}Sn- und ^{31}P-NMR-spektroskopische Analyse des resultierenden Filtrates zeigt die Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes, δ –20 ($J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 113 Hz) bzw. δ 38.9 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 111 Hz). Diese chemischen Verschiebungen lassen sich keiner der bislang bekannten Verbidungen ähnlichen Typs zuordnen, vor allem unterscheiden sie sich drastisch von den bekannten Daten des Distannylens [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn]$_2$ (**15**) (δ –68 bzw. 38.4), welches das eigentliche Ziel der Umsetzung mit SmI$_2$ war. Versuche, das vermutete Organozinn(II)-iodid zu isolieren, schlugen jedoch fehl. Es liegt der Schluß nahe, daß in dieser Reaktion überraschenderweise keine Reduktion stattgefunden hat, sondern tatsächlich eine Substitution. Insbesondere im Vergleich zu der im Folgenden beschriebenen Reaktion (vgl. Seite 45) von SmI$_2$ mit dem Chrom-Komplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) wird dieser Schluß plausibel. Hierbei ist allerdings anzumerken, daß sowohl der Mechanismus als auch die exakte Stöchiometrie dieser Substitutionsreaktion noch nicht geklärt sind. Der Versuch der Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnI (**16**) durch Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) mit Kaliumiodid, um zumindest die NMR-chemischen Verschiebungen verifizieren zu können, schlug fehl. Es wurde ^{31}P-NMR-spektroskopisch nahezu ausschließlich die Spaltung der Sn–C-Bindung gefunden.

Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCN (17).

Als weiteres mildes Reduktionsmittel ist Natrium-cyanoborhydrid, Na[CNBH$_3$], bekannt, das leicht und selektiv Hydrierungsreaktionen eingeht. Bei der Umsetzung dieses Reagenzes mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) (Gl. (15)), wurde nach Beendigung der Reaktion und anschließender Filtration eine Lösung erhalten, deren ^{119}Sn-NMR-Spektrum eine Triplett-Resonanz bei δ –300 mit einer Kopplung von $J(^{119}\mathrm{Sn}–^{31}\mathrm{P})$ = 134 Hz zeigte.



(15)

Im ^{31}P-NMR-Spektrum derselben Lösung wurde ein Hauptsignal bei δ 39.7 gefunden (88%, $J(^{31}\mathrm{P}–^{117/119}\mathrm{Sn})$ = 130 Hz), als Nebenprodukt entstand auch hier wieder 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$ (δ 19.0, 12%). Im IR-Spektrum (KBr) der isolierten Substanz zeigt eine Bande bei 2182 cm^{-1}, die im typischen Bereich für C≡N-Valenzschwingungen liegt. Die bekannten spektroskopischen Daten für das eigentlich erwartete Produkt {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**14,** δ(^{119}Sn) 62), das vollständige Fehlen einer $^1J(^{119}\mathrm{Sn}–^1\mathrm{H})$-Kopplung in den NMR-Spektren sowie die eindeutige Elementaranalyse des farblosen, kristallinen und ausgesprochen oxidations- und hydrolyseempfindlichen Produktes führen zu der überraschenden Erkenntnis, daß auch das Natrium-cyanoborhydrid in diesem Zinn(II)-System keine Reduktion induziert, sondern in diesem Fall eine Substitution der Sn–Cl-Funktion durch Cyanid stattfinden läßt.

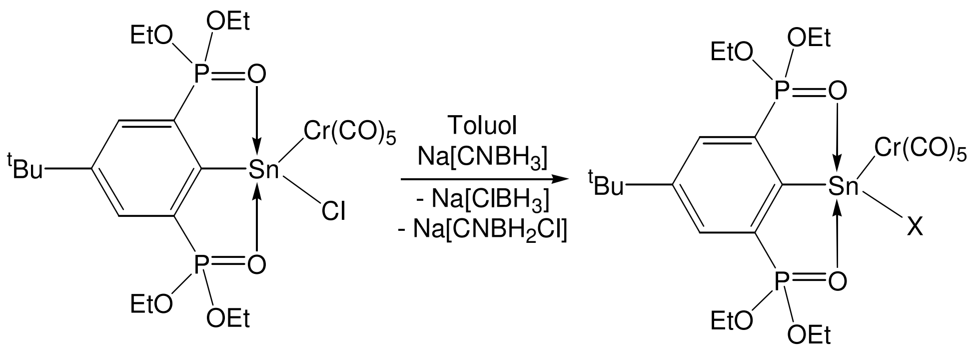
Die Änderung in der ^{119}Sn-NMR-chemischen Verschiebung gegenüber Verbindung **1** zu hohem Feld (Δδ –200) ist im Vergleich zu {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**14**, Δδ 160), {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[CH-(SiMe$_3$)$_2$][104] (Δδ 359) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF[123] (Δδ –108) stark ausgeprägt. Dies läßt auf eine elektronische Wechselwirkung der π-Elektronenwolke der Dreifachbindung des CN-Liganden mit der Elektronenhülle des Sn(II)-Atoms schließen, hierdurch wird dessen Abschirmung erhöht. Die geringe Änderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P-NMR-Spektrum gegenüber **1** (δ 39.5, Δδ 0.2) deutet auf eine vergleichbar starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Phosphonyl-Sauerstoffatomen und dem Zinnzentrum (P=O···Sn) hin.

2.5.2 Versuche zur Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}-{Cr(CO)$_5$}SnCl (7)

Die Reaktionen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) mit verschiedenen Reduktionsmitteln verliefen mit sehr unterschiedlichem Erfolg (vgl. vorherige Abschnitte), so daß im Folgenden aufgrund der schon zuvor beobachteten höheren Stabilität und Selektivität in bezug auf nucleophile Substitutionen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) als zu reduzierende Verbindung eingesetzt wurde.

Umsetzung mit Na[CNBH$_3$].

Die Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) mit Na[CNBH$_3$] (Gl. (16)) wurde bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde vom entstandenen dunkelgrünen Niederschlag abfiltriert und das eingeengte Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht.



(16)

7

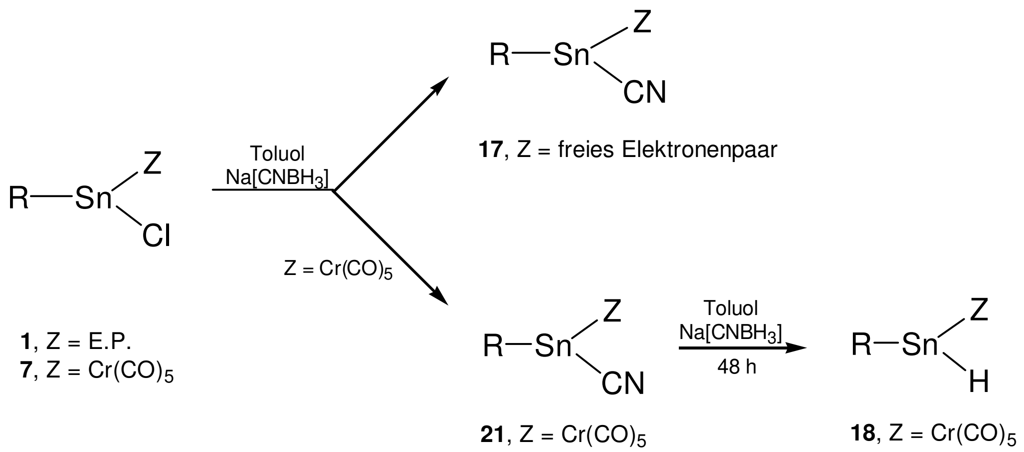
18, X = H
21, X = CN

In den ^{31}P- und ^{119}Sn-NMR-Spektren finden sich die Signale von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**) bei δ 31.7 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 108 Hz) bzw. δ 191 (^1J(^{119}Sn–^{1}H) = 1245 Hz, J(^{119}Sn–^{31}P) = 112 Hz), {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) bei δ 32.6 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 178 Hz) bzw. δ 131 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 181 Hz) sowie die Signale einer bislang unbekannten Verbindung bei δ 32.8 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 163 Hz) bzw. δ –2 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 175 Hz), die aufgrund der Erkenntnisse aus Abschnitt 2.5.1 dem Stannylen-Komplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCN (**21**) zugeordnet werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Na[CNBH$_3$] nicht nur die Substitution von Chlorid gegen Cyanid, sondern auch von Chlorid gegen Hydrid auszuführen imstande ist, was angesichts der hohen Selektivität bezüglich der Cyanid-Einführung im Fall von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) erstaunlich ist.

Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde zu dem Filtrat ein Überschuß an Na[CNBH$_3$] gegeben und das Gemisch erneut 3 Tage gerührt. Anschließend wurde nochmals filtriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht. Gegenüber den oben beschriebenen Signalen ergaben sich dabei einige interessante Veränderungen: das Signal von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCN (**17**) war im ^{119}Sn-NMR-Spektrum dieses Gemisches nicht mehr nachweisbar, die Intensität des Signals von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) sank von zuvor 24% auf 14%, die des Signals von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCN (**21**) sank von 56% auf 42%. Die Signalintensität von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**) hingegen stieg von 13% auf 44%.

Bemerkenswert an diesen Beobachtungen ist der Vergleich mit der entsprechenden Reaktion von Na[$CNBH_3$] mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl (**1**). Hier fand selektiv ein Austausch des Chlorids gegen Cyanid statt. In der oben beschriebenen Reaktion von Na[$CNBH_3$] mit dem Chromkomplex **7** dominierte zunächst auch die Substitution Cl gegen CN, die nach Fortsetzung der Reaktion nach Zugabe weiteren Natriumborats jedoch zugunsten der Bildung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_4}{$Cr(CO)_5$}SnH (**18**) zurückgedrängt wurde. Das Zinn(II)-cyanid **21** reagierte also zum Hydrid **18** (vgl. Schema 6).

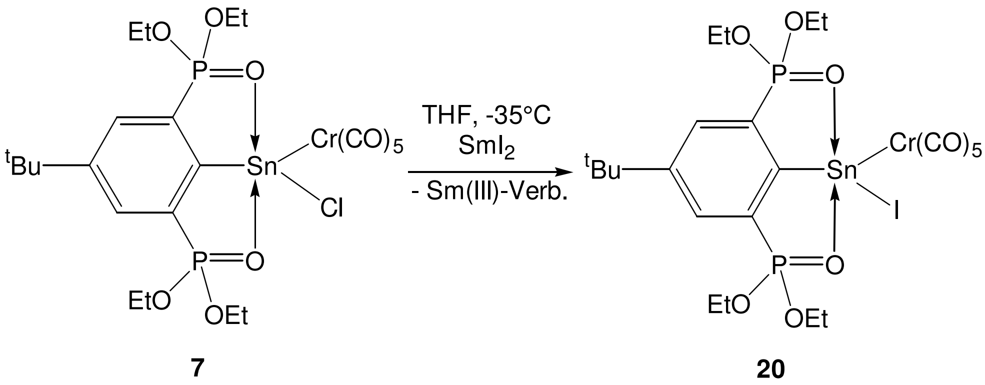


Schema 6 *(R = {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}$^-$).*

Es fällt weiterhin auf, daß das chromkomplexierte Hydrid in der vorliegenden Toluol-Lösung offenbar nicht spontan unter H_2-Eliminierung dimerisiert. Aus dieser Lösung konnte aufgrund der Komplexität des Gemisches jedoch keine der neu entstandenen Verbindungen isoliert werden – weitere Erkenntnisse zu Reaktivität und Eigenschaften des Hydrids finden sich in den nachfolgenden Abschnitten.

Umsetzung mit SmI_2.

Zunächst soll an dieser Stelle auf die Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_4}{$Cr(CO)_5$}SnCl (**7**) mit Samarium(II)-iodid eingegangen werden, das ebenso, wie schon im Fall des unkomplexierten Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) versucht, zur schonenden Reduktion eingesetzt werden sollte (Schema 7).



Schema 7

Die Reaktion verläuft selektiv unter Bildung eines einzigen Produktes. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt eine Triplett-Resonanz bei δ 93 (Edukt: δ 131) mit einer Kopplung von $J(^{119}\text{Sn}–^{31}\text{P})$ = 175 Hz zeigt. Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ 32.5 (Edukt: 32.8). Die Kopplung $J(^{31}\text{P}–^{117/119}\text{Sn})$ wurde zu 167/174 Hz bestimmt. Überraschenderweise wurde in diesem ^{31}P-NMR-Spektrum im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen kein Hinweis auf die Freisetzung der Ligandenvorstufe 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$ gefunden – dies belegt die hohe Selektivität der Reaktion.

Im Verlauf der Umsetzung veränderte sich die anfangs grüne Farbe der Lösung durch Zugabe der dunkelblauen SmI_2-Lösung nach blaugrün. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur geht diese Einfärbung zurück. Nach dem Einengen zur Trockne und Aufdestillieren von Toluol konnte ein gelber Feststoff abfiltriert werden. Da Samarium(III)-Verbindungen eine gelbe Farbe aufweisen, ist davon auszugehen, daß im Laufe der Reaktion oder der Aufarbeitung eine Oxidation des SmI_2 stattgefunden hat. Nach derzeitigem Kenntnisstand läßt sich jedoch die Frage, welches der im Gegenzug reduzierte Reaktionspartner ist, nicht beantworten. Aus dem Filtrat kann durch Einengen und Kristallisation des Rückstandes aus Diethylether der hellgrüne, kristalline Feststoff **20** erhalten werden.

Die aus Diethylether erhaltenen Einkristalle wurden röntgenographisch untersucht, die ermittelte Molekülstruktur von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnI (**20**) ist in Abb. 13 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 aufgelistet.

Tab. 5 *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von* ***20****.*

Sn(1)–I(1)	2.7553(4)	C(1)–Sn(1)–I(1)	100.18(9)
Sn(1)–Cr(1)	2.5800(6)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)	139.88(9)
Sn(1)–C(1)	2.179(3)	Cr(1)–Sn(1)–I(1)	119.85(2)
Sn(1)–O(1)	2.371(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	155.57(8)
Sn(1)–O(2)	2.357(2)	C(1)–Sn(1)–O(1)	77.9(1)
P(1)–O(1)	1.490(2)	C(1)–Sn(1)–O(2)	78.0(1)
P(2)–O(2)	1.490(3)	Cr(1)–Sn(1)–O(1)	98.12(5)
		Cr(1)–Sn(1)–O(2)	102.77(6)
		I(1)–Sn(1)–O(1)	90.16(6)
		I(1)–Sn(1)–O(2)	90.32(6)
		I(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(12)	46.1(2)

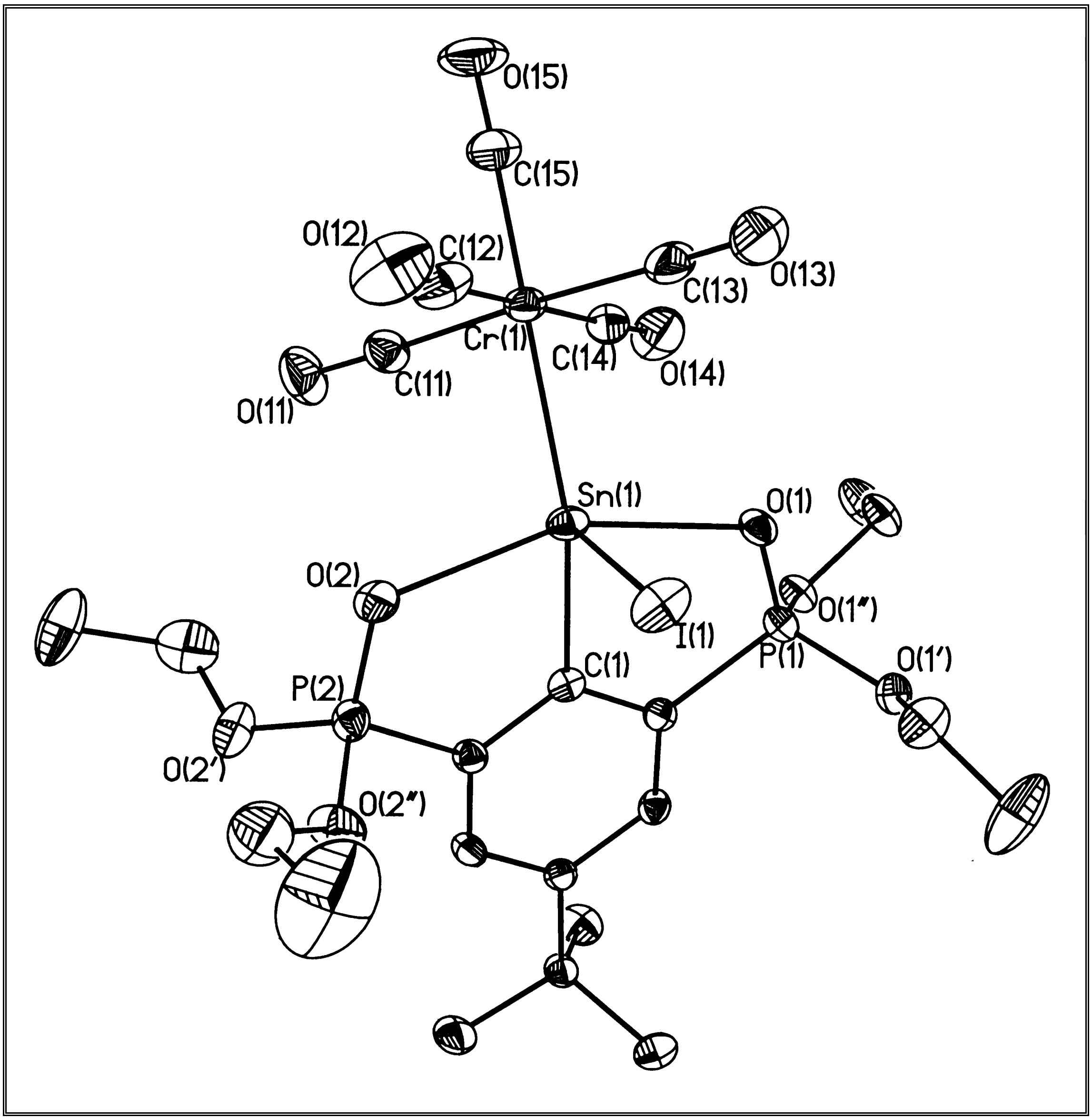


Abb. 13 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von* ***20****. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

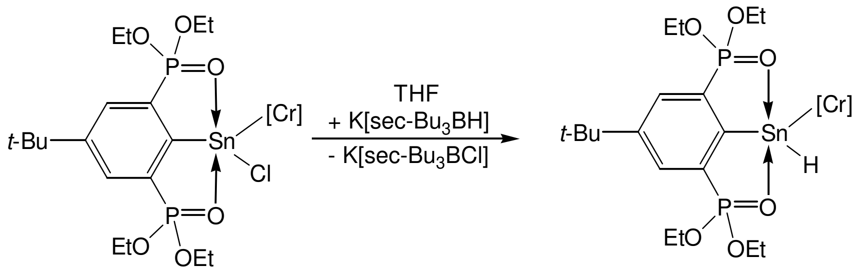
Das Zinnatom in dieser Verbindung ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Phosphonyl-Sauerstoffatome die axialen Positionen besetzen und die äquatorialen Positionen von C(1), Cr(1) und I(1) besetzt werden. Die Abweichung von den für die vorliegende Koordinationsgeometrie idealen Winkeln zeigt sich in den Winkeln O(1)–Sn(1)–O(2), C(1)–Sn(1)–I(1) und C(1)–Sn(1)–Cr(1) von 155.57(8)°, 100.18(9)° bzw. 139.23(8)°. Der strukturelle Aufbau des Moleküls ist dem in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) gefundenen sehr ähnlich, dort betragen die Winkel O(1)–Sn(1)–O(2), C(1)–Sn(1)–Cl(1) und C(1)–Sn(1)–Cr(1) 154.93(7)°, 100.76(8)° und 139.88(9)°.

Die Summe der äquatorialen Winkel am Zinnatom beträgt 359.9°, die entsprechenden Substituenten liegen somit in einer Ebene. Mit 2.7553(4) Å ist der Abstand Sn(1)–I(1) mit dem von Power et al. bestimmten Sn–I-Abstand von 2.766(2) Å in [2,6-Trip$_2$C$_6$H$_3$]SnI (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl)[70] bis auf 0.01 Å identisch und damit etwa 0.025 Å länger als die 2.73 Å in SnI$_2$.[301] Die Bindung C(1)–Sn(1) von 2.179(3) Å ist vergleichbar mit dem analogen Wert in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) von 2.174(3) Å und liegt damit im typischen Bereich für Verbindungen dieser Klasse.

Die Sn–O-Abstände der Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen P=O···Sn liegen mit 2.371(2) und 2.357(2) Å ebenfalls im Erwartungsbereich, sind aber gegenüber den entsprechenden Abständen in **7** (2.335(2) bzw. 2.354(2) Å) etwas verlängert, was durch den größeren sterischen Anspruch des Iodatoms im Vergleich zum Chlor verursacht wird. Ebenso ist der Winkel C(1)–Sn(1)–Halogen von knapp 101° in beiden Verbindungen nahezu identisch, allerdings rund 2° kleiner als der Winkel C(1)–Sn(1)–I(1) in [2,6-Trip$_2$C$_6$H$_3$]SnI (102.6(3)°);[70] hier kommt die zusätzliche sterische Belastung in **20** durch das Cr(CO)$_5$-Fragment zum Tragen.

2.5.3 Hydrierung und Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}-{Cr(CO)$_5$}SnCl mit K[*sec*-Bu$_3$BH]

Die Reaktion des Stannylen-Komplexes {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}-SnCl (**7**) mit Kalium-tri-*sec*-butylhydridoborat K[*sec*-Bu$_3$BH] bei –78 °C liefert den entsprechenden Organozinnhydrid-Komplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**) (Gl. (17)). Vermißt man die Reaktionslösung unmittelbar nach der Umsetzung ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch (THF), so findet man als Hauptsignal von etwa 95% Intensität ein Dublett von Tripletts bei δ 186 ($^{1}J(^{119}Sn–^{1}H)$ = 1251 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 112 Hz), das Verbindung **18** zugeordnet wird. Im IR-Spektrum von **18** zeigt die Bande bei 1760 cm^{-1} eindeutig die Anwesenheit einer Sn–H-Funktion an (Abb. 18, S. 55). Dieser Wert ist vergleichbar mit den für H(*tert*-Bu)$_2$Sn-Si(*i*-Pr)$_2$-Sn(*tert*-Bu)$_2$H (1771 cm^{-1}) und MeSi(SiMe$_2$-Sn(*tert*-Bu)$_2$H)$_3$ (1777 cm^{-1}) gefundenen Werten.[306]



(17)

7 **18**

Die nach Einengen der Reaktionslösung und Extraktion des Rückstandes mit Toluol durch Kristallisation bei –20 °C erzeugten gelben Einkristalle wurden röntgenographisch untersucht. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abb. 15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 6 aufgelistet.

Das Zinnatom in **18** zeigt in erster Näherung eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit O(1) und O(2) in den axialen sowie C(1), Cr(1) und H(1) in den äquatorialen Positionen. Die Verzerrung wird an dem axialen Winkel O(1)–Sn(1)–O(2) von 153.88(6)° sowie den äquatorialen Winkeln C(1)–Sn(1)–Cr(1) und C(1)–Sn(1)–H(1) von 129.69(6)° bzw. 100.9(6)° deutlich. Die Abstände für die P=O···Sn-Koordination, Sn(1)–O(1) und Sn(1)–O(2), liegen mit 2.377(2) und 2.380(2) Å zwischen den entsprechenden Abständen, die für den chlorsubstituierten Stannylenkomplex **7** und das trimetallische Derivat **11** gefunden wurden.

Interessanterweise bildet das Hydrid {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}-{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**) im Unterschied zu [(2,6-Trip$_2$-C$_6$H$_3$)SnH]$_2$[73] ($d_{Sn\cdots Sn}$ = 3.1192(3) Å) im Festkörper kein zentrosymmetrisches Dimer durch Ausbildung intermolekularer Sn–H···Sn-Verbrückungen. Verbindung **18** ist damit das erste im Festkörper monomere Zinn(II)-Hydrid.

Formal handelt es sich bei {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**) um ein Derivat des Stannylens SnH$_2$. Für Verbindungen des Typs M$_2$H$_4$ zeigen Berechnungen, daß für Silicium und Germanium die M–M-gebundene Form **A** (Abb. 14) die stabilste ist, wohingegen für Zinn und Blei die über Wasserstoff trans-verbrückte Form **B** (Abb. 14) bevorzugt ist.[217,218] Offenbar wird die Bildung eines Dimers durch den sterischen Anspruch des Liganden und des Chrom-Fragmentes verhindert.

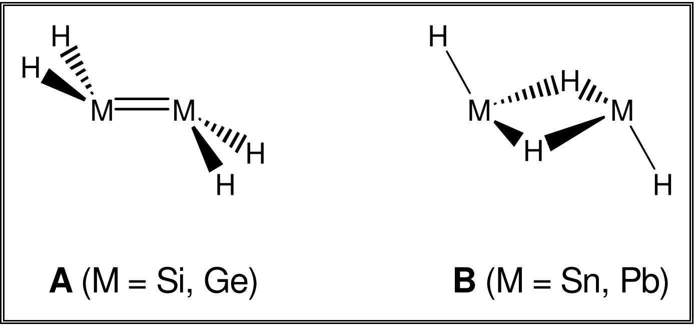


Abb. 14 *M–M-gebundenes (A) und Wasserstoff-verbrücktes (B) M$_2$H$_4$.*

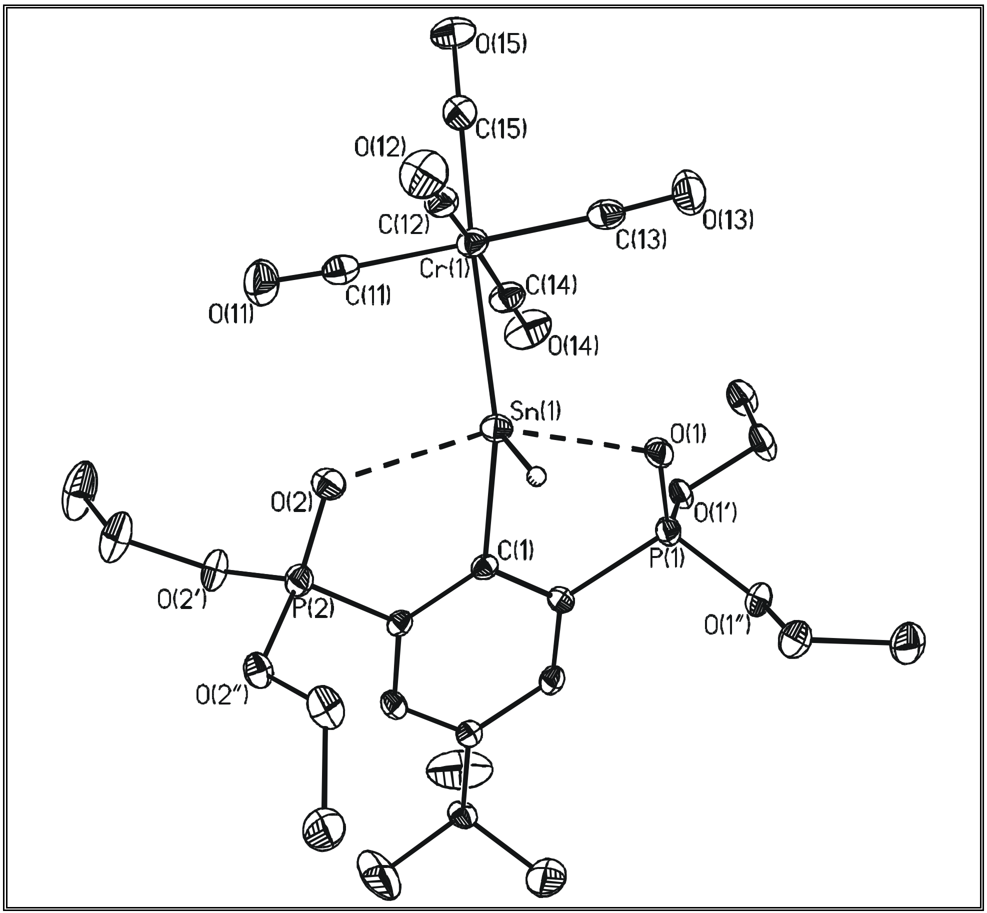
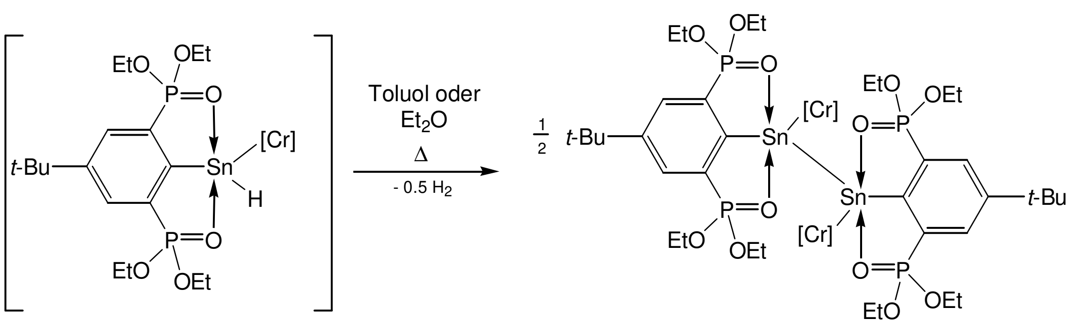


Abb. 15 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **18**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

Tab. 6 *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18**.*

Sn(1)–H(1)	1.73(2)	C(1)–Sn(1)–O(1)	77.45(8)
Sn(1)–C(1)	2.183(2)	C(1)–Sn(1)–O(2)	77.47(8)
Sn(1)–O(1)	2.377(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	153.88(6)
Sn(1)–O(2)	2.380(2)	C(1)–Sn(1)–Cr(1)	129.69(6)
Sn(1)–Cr(1)	2.6049(5)	O(1)–Sn(1)–Cr(1)	98.48(4)
P(1)–O(1)	1.492(2)	O(2)–Sn(1)–Cr(1)	103.09(4)
P(2)–O(2)	1.486(2)	P(1)–O(1)–Sn(1)	116.20(9)
		P(2)–O(2)–Sn(1)	116.26(9)
		C(1)–Sn(1)–H(1)	100.9(6)
		O(1)–Sn(1)–H(1)	88.3(7)
		O(2)–Sn(1)–H(1)	89.4(7)

Weitere unerwartete Ergebnisse erbrachte eine Änderung des Aufarbeitungsverfahrens. Die Rohproduktlösung einer bei Raumtemperatur durchgeführten, analogen Reaktion wurde in zwei Portionen aufgeteilt, diese eingeengt und die Rückstände mit Diethylether bzw. warmem Toluol extrahiert. Hierbei wurde in beiden Fällen nicht das Hydrid zurückerhalten, sondern es fiel stattdessen jeweils eine geringe Menge grüner (**19b**, Toluol) bzw. orangefarbener (**19a**, Et_2O) Kristalle von $[\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-}[P(O)(OEt)_2]_2\text{-}C_6H_4\}\{Cr(CO)_5\}\text{-Sn}]_2$ an (Gl. (18)), deren ^{119}Sn-NMR-Spektren übereinstimmend eine einzelne Triplett-Resonanz bei δ 252 zeigten ($J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 124 Hz). Diese Spektren belegen gemeinsam mit dem IR-Spektrum von **19b** (Abb. 18) zweifelsfrei die Abwesenheit einer Sn–H-Funktion, da im ^{1}H-gekoppelten ^{119}Sn-NMR-Spektrum keine Kopplung $^1J(^{119}Sn–^1H)$ auftritt. Das Verhalten von **18** in der Wärme zeigt eindrucksvoll die thermische Instabilität des Hydrids.



18 **19a, 19b** (18)

Die ^{31}P-NMR-Spektren von **19a** bzw. **19b** zeigen eine Singulett-Resonanz bei δ 32.8 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 122 Hz). Die geringe Löslichkeit der Komplexe **19a**/**19b** verhinderte eine exakte Bestimmung der $^1J(^{119}Sn–^{117}Sn)$-Kopplung. Allerdings konnten nach verlängerter Datenakkumulation (ca. 30k Experimente) $^{1}J(^{119}Sn–^{117}Sn)$-Satelliten von rund 3800 Hz abgeschätzt werden.

Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Verbindungen wird im Festkörper sichtbar. Beide Moleküle besitzen eine ähnliche Struktur, jedoch sind die Abstände Sn(1)–Sn(1a) deutlich voneinander verschieden. Die Molekülstruktur von $[\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-}[P(O)(OEt)_2]_2\text{-}C_6H_4\}\{Cr(CO)_5\}Sn]_2$ (**19a**) ist in Abb. 16 dargestellt, in Abb. 17 findet sich die Molekülstruktur von **19b**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen sind in Tab. 7 aufgelistet.

Die Verbindungen **19a** und **19b** bilden im Festkörper zentrosymmetrische Moleküle, in denen jedes Zinnatom eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie aufweist. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) besetzen hierbei in beiden Verbindungen die axialen, C(1), Cr(1) und Sn(1a) die äquatorialen Positionen. Die starke Abweichung von der idealen Geometrie zeigt sich in den Winkeln O(1)–Sn(1)–O(2), C(1)–Sn(1)–Sn(1a) und Cr(1)–Sn(1)–Sn(1a) von 154.5(1)°, 101.55(2)° bzw. 132.45(1)° (**19a**) bzw. 154.4(1)°, 103.2(1)° bzw. 135.09(2)° (**19b**).

Tab. 7 *Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **19a** und **19b**.*

	19a	**19b**
Sn(1)–Sn(1a)	*3.3505(9)*	*2.9910(8)*
Sn(1)–C(1)	2.194(4)	2.197(4)
Sn(1)–O(1)	2.367(3)	2.390(3)
Sn(1)–O(2)	2.372(3)	2.384(3)
Sn(1)–Cr(1)	2.6294(9)	2.6542(8)
P(1)–O(1)	1.481(4)	1.492(3)
P(2)–O(2)	1.481(4)	1.491(3)
C(1)–Sn(1)–O(1)	77.5(1)	77.2(1)
C(1)–Sn(1)–O(2)	77.3(1)	77.5(1)
O(1)–Sn(1)–O(2)	154.5(1)	154.4(1)
C(1)–Sn(1)–Cr(1)	126.0(1)	121.7(1)
O(1)–Sn(1)–Cr(1)	100.04(8)	97.81(8)
O(2)–Sn(1)–Cr(1)	97.92(8)	99.06(8)
P(1)–O(1)–Sn(1)	116.3(2)	117.0(2)
P(2)–O(2)–Sn(1)	117.4(2)	115.7(2)
C(1)–Sn(1)–Sn(1a)	101.55(2)	103.2(1)
O(2)–Sn(1)–Sn(1a)	90.1(7)	89.12(8)
O(1)–Sn(1)–Sn(1a)	90.98(8)	92.41(8)
Cr(1)–Sn(1)–Sn(1a)	132.45(1)	135.09(2)

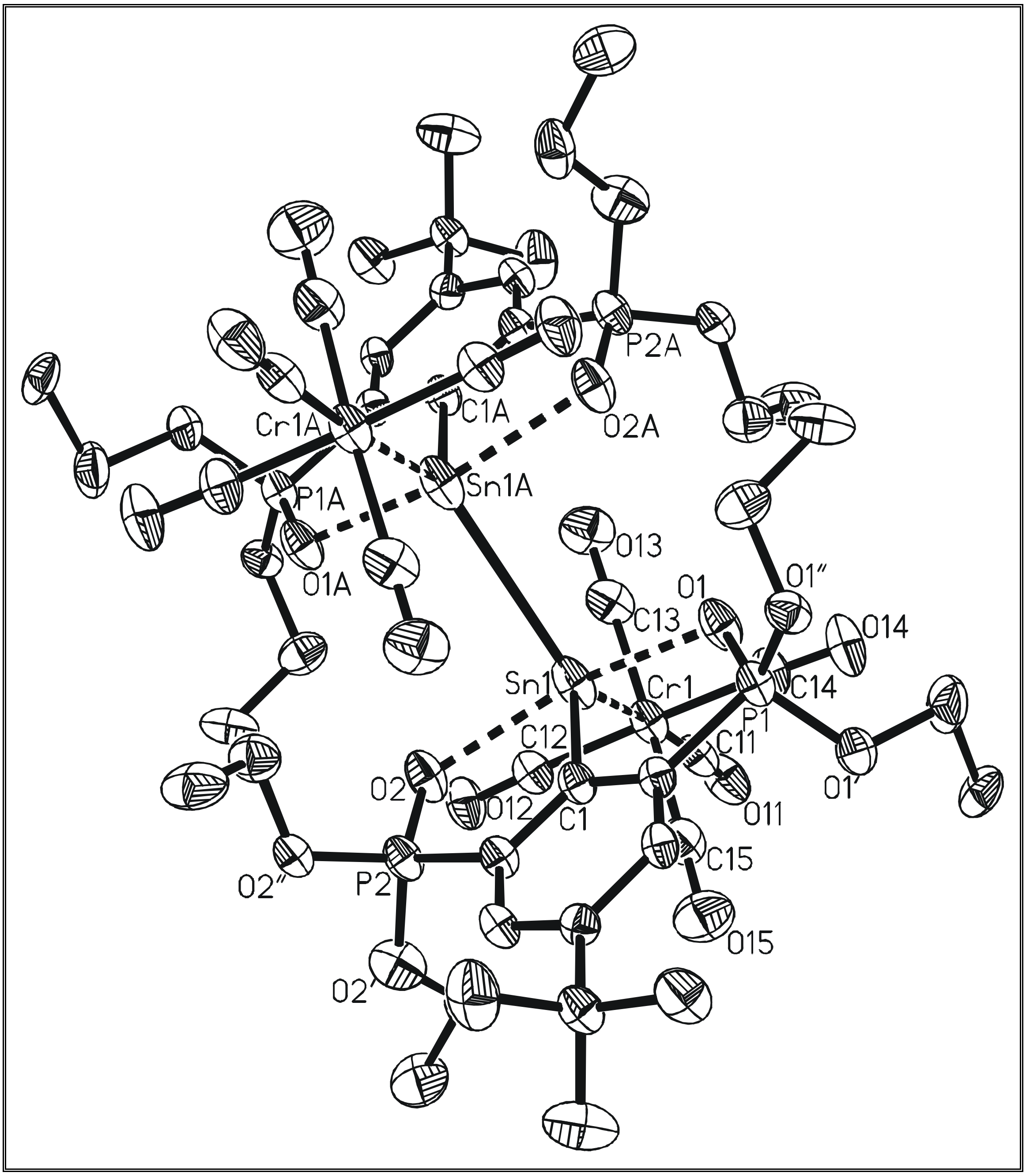


Abb. 16 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **19a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

Der Abstand Sn(1)–Sn(1a) beträgt 3.3505(2) Å (**19a**) bzw. 2.9910(8) Å (**19b**) und ist damit länger als die Sn–Sn-Bindungslängen in grauem Zinn (2.81 Å), in (2,6-Trip$_2$-C$_6$H$_3$)Sn–Sn(Me)$_2$C$_6$H$_3$-2,6-Trip$_2$ (2.8909(2) Å)[75], und in [C$_5$H$_4$N-2-(Me$_3$Si)$_2$C]Sn–Sn(SiMe$_3$)$_3$ (2.8689(5) Å).[109,116] Der Sn(1)–Sn(1a)-Abstand in **19b** ist vergleichbar dem Sn–Sn-Abstand in R$^N{}_2$Sn–SnCl$_2$ [R^N = CH(SiMe$_3$)C$_9$H$_6$N-8] (2.961 Å),[97] jedoch kleiner als die Sn–Sn-Bindungslängen in den Verbindungen Ar$_2$Sn–Sn[1,8-(NR)$_2$C$_{10}$H$_6$] (Ar = 2,6-(Me$_2$N)$_2$C$_6$H$_3$; R = *tert*-BuCH$_2$)

(3.087(2) Å)[117] und [{1,2-[N(*tert*-Bu)C(SiMe$_3$)C(H)]-2-[N(*tert*-Bu)(SiMe$_3$)CC(H)-C$_6$H$_4$}Sn→Sn{1,2-N(*tert*-Bu)(SiMe$_3$)CC(H)]$_2$C$_6$H$_4$}] (3.0087(3) Å).[121]

Der Unterschied in den Sn(1)–Sn(1a)-Bindungslängen läßt sich unter Vorbehalt mit der Annahme erklären, daß in **19a** eine partiell biradikaloide Struktur vorliegt, so daß sich die Bindungsordnung verringert und damit die Bindung verlängert. Der Komplex [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}Sn]$_2$ kann formal als das Produkt der Addition zweier Chromfragmente an ein schweres Alkin-Homologes (R-Sn≡Sn-R) betrachtet werden. Die für eine Verbindung die-

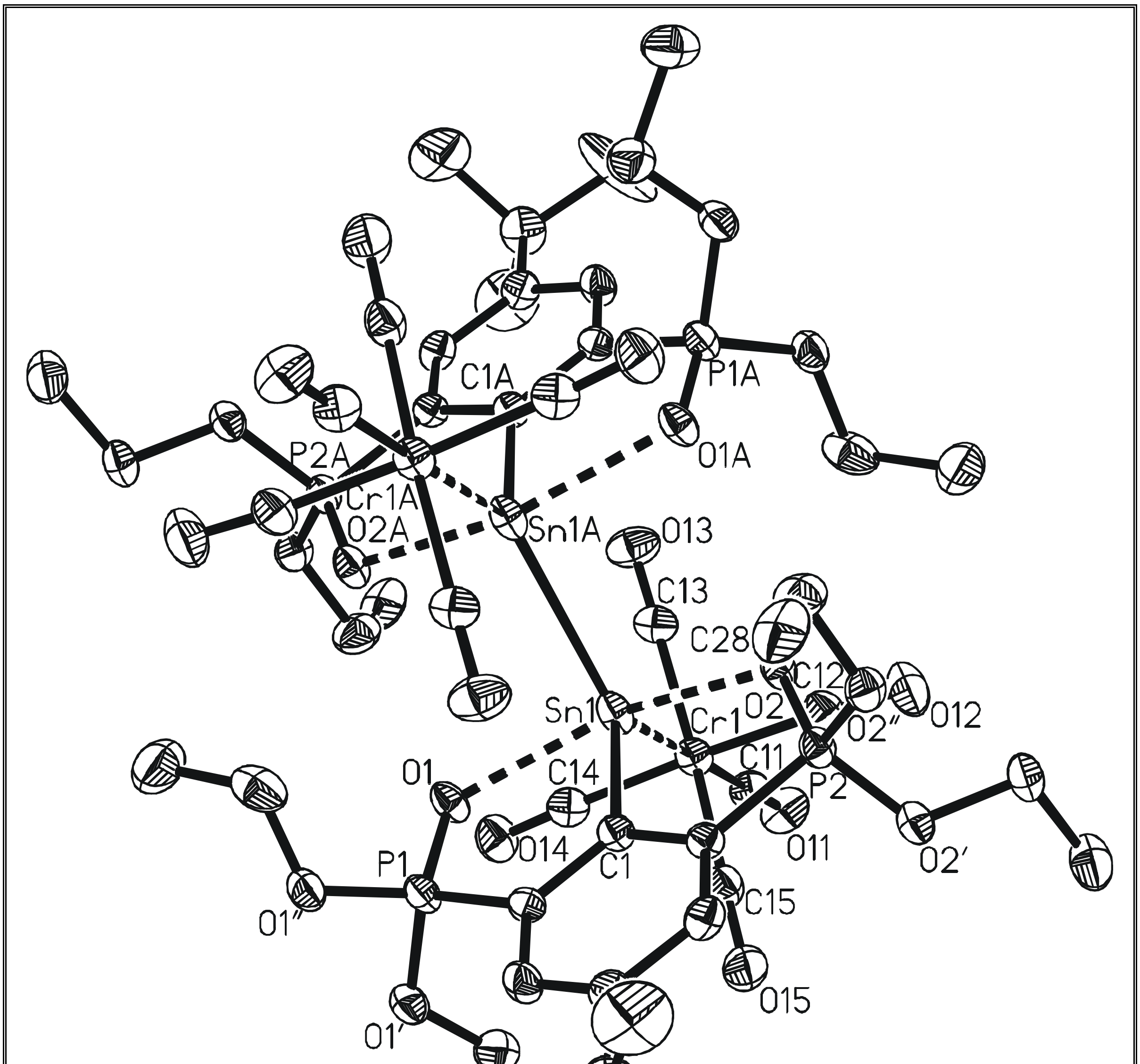


Abb. 17 *Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **19b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.*

ses Typs hohe Stabilität erklärt sich aus dem Umstand, daß die beiden freien Elektronenpaare des Zinns durch die Chromfragmente koordiniert sind, die die Sn–Sn-Bindung zusätzlich abschirmen. Denn Berechnungen für entsprechende Homologe des Bleis (Ar-$\overline{\text{Pb}}$–$\overline{\text{Pb}}$-Ar, Ar = 2,6-Trip$_2$C$_6$H$_3$)[55] haben gezeigt, daß keineswegs eine Metall-Metall-Dreifachbindung ausgebildet würde, sondern die freien Elektronenpaare nach wie vor ungebunden vorliegen.

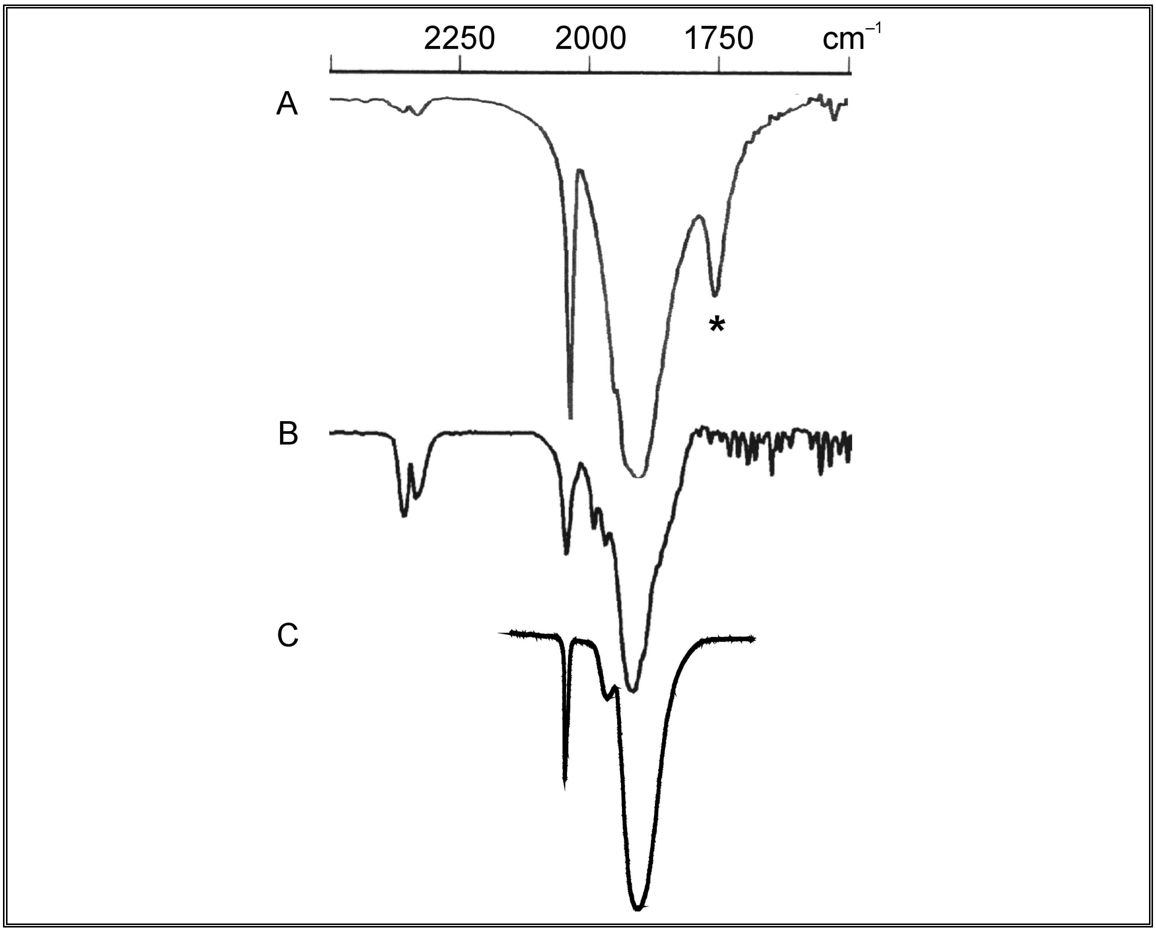
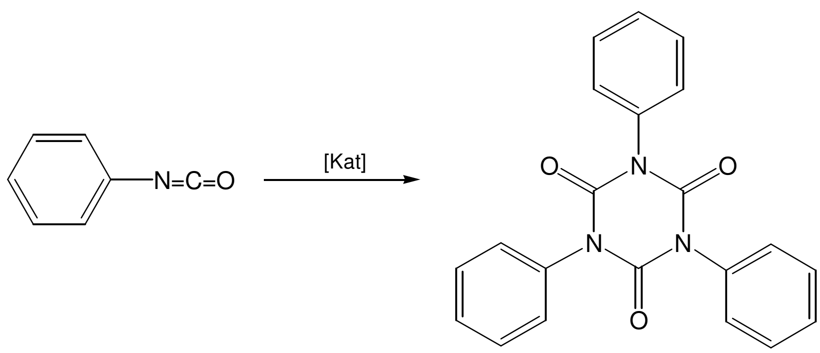


Abb. 18 *Ausschnitte aus den IR-Spektren von* ***18*** *(A, KBr, * markiert die Sn–H-Schwingung bei 1760 cm^{-1},* ***19b*** *(B, KBr) und tert-BuN(CH$_2$CH$_2$S)$_2$Sn-W(CO)$_5$ (C, CHCl$_3$)*[249].

2.6 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Es ist bekannt, daß verschiedene Klassen von Zinn(II)-Verbindungen als (Co-) Katalysatoren eingesetzt werden können. Chien und Rausch[198] berichten über beeindruckende Ergebnisse bei der Verwendung von $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Sn]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ als Cokatalysator bei der Polymerisation von Ethylen oder Propylen. Als Katalysator kommt hierbei $(C_5H_5)_2TiCl_2$ zum Einsatz, aktiviert durch $^iBu_3Al$ als zweitem Cokatalysator. Dieses System zeigt in Abwesenheit der Zinnkomponente nur eine geringe Aktivität bei der Ethylenpolymerisation, Propylen kann nicht polymerisiert werden. Setzt man die kationische Sn(II)-Verbindung zu, werden Umsätze von bis zu $1.5 \cdot 10^7$ g Polypropylen pro Mol Sn(II)-Komponente und Stunde beobachtet.

Richeson und Mitarbeiter untersuchten die katalytische Aktivität von Verbindungen des Amidinat-Typs L(L')Sn (L=[R-NC(R')N-R]$^-$, L' = L oder $[N(SiMe_3)_2]^-$; R = $SiMe_3$, C_6H_{11}, R' = *tert*-Bu, Me) bezüglich der Cyclotrimerisierung von Arylisocyanaten.[201-204] Die beschriebenen Sn(II)-Verbindungen katalysieren die in Schema 8 beispielhaft dargestellte Reaktion noch in Konzentrationen unterhalb von 2 Mol-%. Triaryl-isocyanurate sind dafür bekannt, daß sie die Stabilität von Polyurethanen und aus ihnen hergestellten Beschichtungen bezüglich thermischer und chemischer Belastung erhöhen sowie deren Filmbildungseigenschaften verbessern.[202]



Schema 8

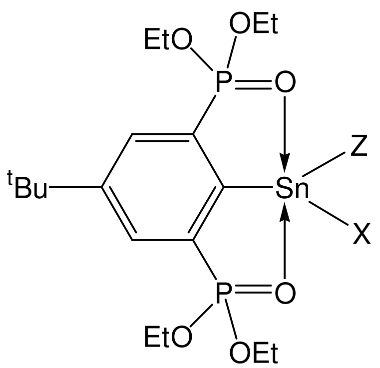
Für erste orientierende Untersuchungen wurde $\{4\text{-}tert\text{-}Bu\text{-}2,6\text{-}[P(O)(OEt)_2]_2\text{-}C_6H_2\}SnCl$ (**1**) als Katalysator in einer Konzentration von 2 Mol-% bezogen auf Phenylisocyanat eingesetzt. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt. Nach etwa 30 Minuten war eine leichte Eintrübung der Reaktionsmischung zu beobachten, welche sich nach 3 h Reaktionszeit vollständig verfestigte. Mechanische Zerkleinerung des Feststoffes und Extraktion mit Toluol lieferte nach Filtration und Trocknung des erhaltenen farblosen Feststoffes Triphenyl-isocyanurat in einer Ausbeute von 88%. Der eingesetzte Katalysator **1** konnte nahezu vollständig wiedergewonnen werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich $\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-}[P(O)(OEt)_2]_2\text{-}C_6H_2\}SnCl$ (**1**) zumindest prinzipiell als Katalysator zur Oligomerisierung von Aryl-isocyanaten eignet. Für eine allgemeingültige Aussage bezüglich der einsetzbaren Isocyanate, der minimalen Katalysatorkonzentration und der Wiederverwendbarkeit des Katalysators müssen detailliertere Untersuchungen folgen. Eine generelle Einschränkung für eine etwaige praktische Anwendung dieses Systems ist in der aufwendigen Darstellung von **1** zu sehen, eine Einschränkung, unter der allerdings auch die Systeme von Chien und Rausch leiden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung der Kenntnisse über die Reaktivität intramolekular donorstabilisierter heteroleptischer Stannylene am Beispiel der Verbindung {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**).

Zunächst wurden Untersuchungen zur Struktur des Stannylens **1** durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl im Festkörper als auch bei tiefer Temperatur in Lösung eine Assoziation mehrerer Moleküle über Sn–Cl···Sn-Brücken stattfindet. Eine Dimerisierung erscheint wahrscheinlich, da dies auch für literaturbekannte Verbindungen die häufigste Art der Assoziation ist. Einen weiteren Hinweis auf die Fähigkeit des Stannylens **1** zur Aufnahme eines zusätzlichen Liganden lieferte die Zugabe von Chloridionen zu einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan-d_2. Hier wurde eine Abhängigkeit der ^{119}Sn-NMR-



1, Z = freies Eektronenpaar, X = Cl
7, Z = Cr(CO)$_5$, X = Cl
8, Z = W(CO)$_5$, X = Cl
9, Z = Fe(CO)$_4$, X = Cl

[Cr] = Cr(CO)$_5$

Z = freies Elektronenpaar	Z = Cr(CO)$_5$
2, X = SPh	**10**, X = F
3, X = SiPh$_3$	**11**, X = [W(CO)$_3$Cp]
4a, X = SnPh$_3$	**12**, X = [(OC)$_4$Fe]{Sn[Cr]R}
4b, X = SnMe$_3$	**13**, X = SnPh$_3$
5a, X = P(SiMe$_3$)$_2$	**18**, X = H
5b, X = P(H)(SiMe$_3$)	**19**, X = R[Cr]Sn
5c, X = PPh$_2$	**20**, X = I
14, X = H	**21**, X = CN
15, X = SnR	
16, X = I	
17, X = CN	
6, R(Cl)(Ph$_3$C)Sn$^+$PF$_6^-$	

chemischen Verschiebung sowohl von der Cl^--Ionen-Konzentration als auch von der Temperatur festgestellt, so daß die Bildung von Stannatkomplexen wahrscheinlich ist.

Da {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) hauptsächlich zwei Reaktionsmöglichkeiten besitzt – zum einen die nucleophile Substitution des Cl^--Substituenten, zum anderen die Reaktion als Lewis-Base unter Betätigung des freien Elektronenpaares – konzentrierten sich die Experimente im Rahmen dieser Arbeit auf diese Themenbereiche. Daneben wurden erste orientierende Studien zur katalytischen Aktivität des Systems durchgeführt.

Zur Untersuchung der Reaktivität der Sn–Cl-Funktion gegenüber nucleophiler Substitution kamen Nucleophile der 14., 15. und 16. Gruppe des Periodensystems zum Einsatz. Es wurden bei den Verbindungen aus der 15. und 16. Gruppe zum Teil gravierende Unterschiede zwischen der zweiten und dritten Periode festgestellt. Die Reaktion mit PhSNa beispielsweise lieferte in guter Ausbeute das erste Organozinn(II)-thiophenolat {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnSPh (**2**).

Als Nucleophil der 15. Gruppe zeigte $LiNEt_2$ keine einheitliche Reaktion mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**), $KPPh_2$ und $KP(SiMe_3)_2$ reagierten jedoch ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden Zinn(II)-phosphiden **5a–c**, die NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert wurden.

Durch Umsetzung des Stannylens **1** mit metallzentrierten Nucleophilen der 14. Gruppe konnten neue Mitglieder der seltenen Gruppe von Verbindungen mit kovalenter Sn(II)–M(IV)-Bindung dargestellt werden (M = Si und Sn, **3–4**). Im Falle von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn–$SiPh_3$ (**3**) konnte die Struktur röntgenographisch bestimmt werden.

Um die Reaktivität des Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) gegenüber Elektrophilen festzustellen, wurden Reaktionen mit den Übergangsmetallreagenzien $M(CO)_5$(THF) (M = Cr, W) und [Fe_2CO_9] durchgeführt. Die Verbindungen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}{$M(CO)_n$}SnCl (**7**, M = Cr, n = 5; **8**, M = W, n = 5; **9**, M = Fe, n = 4) wurden analysenrein synthetisiert, von **7** wurde die Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt.

Überraschend war das Ergebnis der Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) mit $Ph_3C^+PF_6^-$. Dieses Reagenz wird häufig eingesetzt, um Halogenidsubstituenten von Metallatomen zu abstrahieren. In diesem Fall reagierte es jedoch in Analogie zu einer oxidativen Addition an das Sn(II)-Zentrum, wobei das Sn(IV)-Kation {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cl}{Ph$_3$C}-Sn$^+$PF$_6^-$ (**6**) entstand.

Der Übergangsmetallkomplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}-SnCl (**7**) ist ebenfalls nahezu vollständig luftstabil, so daß diese Verbindung als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen diente.

Die Darstellung des Organozinn(II)-fluorids {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnF (**10**) gelang durch Umsetzung von **7** mit AgF. Durch die Koordination des freien Elektronenpaars an das Chromfragment ist eine Redoxreaktion, wie sich auch an der erhöhten Luftstabilität zeigt, stark eingeschränkt, was erstmals den Einsatz von Silbersalzen ermöglichte.

Als erstes Beispiel eines heterotrimetallischen Organozinn(II)-Übergangsmetallkomplexes wurde {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}Sn{W(CO)$_3$Cp} (**11**) synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum von **11** zeigt eine gegenüber den Erwartungswerten von rund 1300Hz eine sehr kleine Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}–^{183}\text{W})$ von nur 131 Hz.

Besonders interessante Ergebnisse lieferten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche, die Stannylene {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) zu reduzieren. Umsetzungen mit K[*sec*-Bu$_3$BH] und NaH lieferten den Nachweis, daß eine Reduktion des Stannylens unter Bildung des Zinn(II)-Hydrids {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**14**) und anschließender H$_2$-Eliminierung möglich ist.

Die Umsetzung des Chromkomplexes {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}-{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) mit K[*sec*-Bu$_3$BH] lieferte als erstes isoliertes Reaktionsprodukt das Zinn(II)-Hydrid {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnH (**18**), dessen Molekülstruktur röntgenographisch ermittelt wurde. Die Verbindung liegt im Festkörper als erstes Zinn(II)-Hydrid monomer vor.

Unter leichter thermischer Belastung spaltet das Hydrid **18** molekularen Wasserstoff ab. Die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen von [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}Sn]$_2$ (**19a**/**19b**) zeigen, daß die Verbindungen im Festkörper zentrosymmetrische Dimere mit unterschiedlich langen

Sn–Sn-Bindungen bilden. Dieser Unterschied wird durch die Lösungsmittelwahl bei der Kristallisation hervorgerufen.

Die Reduktionsversuche mit Na[$CNBH_3$] und SmI_2 verliefen nicht wie erwartet unter Hydrierung bzw. Knüpfung einer Sn–Sn-Bindung. Aus der Umsetzung von Na[$CNBH_3$] mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl (**1**) wurde das erste bekannte Organozinn(II)-cyanid {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCN (**17**) analysenrein isoliert. Die Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}-{$Cr(CO)_5$}SnCl (**7**) mit SmI_2 resultierte überraschend in einer nucleophilen Substitution. Es wurde {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)$(OEt)_2]_2$-C_6H_2}{$Cr(CO)_5$}SnI (**20**) analysenrein isoliert und dessen Molekülstruktur röntgenographisch aufgeklärt.

Hinsichtlich der katalytischen Aktivität wurde, gestützt auf die Arbeiten von Richeson et al., der Einsatz von **1** als Katalysator für die Cyclotrimerisation von Phenylisocyanat zu Triphenyl-isocyanurat untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß in dieser Reaktion eine Katalysator-Konzentration von 2 Mol-% ausreicht, um einen nahezu vollständigen Umsatz zu erreichen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre. Als Schutzgase dienten Argon oder Stickstoff, die in Gasreinigungsapparaturen unter Verwendung von Molekularsieb 4 Å getrocknet wurden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und vor der Verwendung jeweils frisch destilliert.[302,303]

4.2 Analytik und Meßmethoden

Die *NMR-Spektren in Lösung* wurden mit den Spektrometern Mercury 200 der Firma Varian sowie den Geräten DPX-300, DRX-400 und DRX-500 der Firma Bruker aufgenommen. Die ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei Me_4Si bzw. Me_4Sn als Standard verwendet werden. Die ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen werden gegen eine 85%ige wäßrige Lösung von *ortho*-Phosphorsäure als externer Standard referenziert.

^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer MSL-400 der Firma Bruker aufgenommen. Dabei dient Cy_4Sn (δ_{iso} –97.35) als sekundärer Standard und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen für die Kreuzpolarisation (Recycle-Delay 4.0 s, 90°-Puls 5.0 µs, Kontaktzeit 3.5 ms). Die Messungen wurden bei mindestens zwei unabhängigen Rotationsfrequenzen durchgeführt, um die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} zweifelsfrei zu ermitteln.

Elementaranalysen wurden mit einem LECO-CHNS-Analyzer durchgeführt, *Massenspektren* wurden mit den Geräten MAT-CH5 der Firma Varian und MAT-8200 der Firma Finnigan aufgenommen.

Die Aufnahme der *IR-Spektren* erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}. *Molekulargewichte* wurden osmometrisch auf einem Knauer Dampfdruckosmometer ermittelt. Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* wurde ein Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden verwendet. *Mössbauerspektren* wurden bei konstanter Beschleunigung am Institut voor Kernen Stralingsfysica (IKS), Leuven (Belgien) auf einem dort selbstentwickelten Instrument aufgenommen. Die Isomerieverschiebungen werden referenziert auf $Ca^{119m}SnO_3$ (Fa. Amersham, UK), die Proben wurden auf 90 ± 2 K temperiert. Die erhaltenen Daten wurden mit einem Iterationsprogramm für kleinste Fehlerquadrate in ein Spektrum in Form einer Summe von Lorentzkurven umgewandelt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten mit Enraf-Nonius KappaCCD oder Siemens SMART CCD Diffraktometern.

4.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Verbindungen waren kommerziell erhältlich (Firmen Acros, Aldrich, Fluka oder Merck). 1,3-Bis(diethoxyphosphonyl)-5-*tert*.-butyl-benzol und [2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*.-butyl-phenyl]zinn(II)-chlorid wurden nach literaturbekannten bzw. leicht modifizierten Verfahren dargestellt.[104]

4.4 Reaktionen mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl

4.4.1 Umsetzung mit *tert*-BuONa

Eine Mischung aus *tert*-BuONa (85 mg, 0.9 mmol) und {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (0.4 g, 0.7 mmol) wird in Toluol (15 ml) gelöst und 15 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 18.5 (5-^{t}Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3, 90%), 38.3 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 37 Hz, 10%).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ –150 (J($^{117/119}$Sn–^{31}P) = 37 Hz).

4.4.2 Umsetzung mit 4-*tert*-Bu-C_6H_4-ONa

Zu einer Lösung von {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (0.4 g, 0.7 mmol) in Toluol (15 ml) gibt man 4-*tert*-Bu-C_6H_4-ONa (155 mg, 0.9 mmol; dargestellt aus 4-*tert*-Bu-C_6H_4-OH und Natrium). Die Mischung wird 17 h bei 40 °C gerührt und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in 80 ml Hexan aufgenommen und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 10 ml eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Hexan/D_2O-Kapillare): δ 18.7 (5-^{t}Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3, 96%), 39.5 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 102 Hz, 4%).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O-Kapillare): δ –172 (J($^{117/119}$Sn–^{31}P) = 102 Hz).

4.4.3 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn(SPh)

Eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (550 mg, 0.98 mmol) in Toluol (25 ml) wird mit NaSPh (220 mg, 1.67 mmol) versetzt und 17 h bei 80 °C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum vollständig und extrahiert den erhaltenen Rückstand zwei Mal mit je 25 ml heißem Hexan (ca. 60 °C). Das

Filtrat wird auf ein Volumen von etwa 15 ml eingeengt, Kristallisation bei –25 °C ergibt 450 mg (72%) (**2**) als hellgelben Feststoff, Schmp. >250 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.22 (t, 6H, CH_3), 1.28 (t, 6H, CH_3), 3.94 – 4.34 (m, 8H, CH_2), 6.92 (t, 1H, $H_{Ph,para}$), 7.04 (t, 2H, $H_{Ph,meta}$), 7.45 (d, 2H, $H_{Ph,ortho}$), 7.79 (d, $^{3}J(^{1}H–^{31}P)$ = 14 Hz, 2H, H_{aryl}).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 16.7 (d, $^{3}J(^{13}C–^{31}P)$ = 9 Hz, 2C, CH_3), 16.8 (d, $^{3}J(^{13}C–^{31}P)$ = 9 Hz, 2C, CH_3), 31.6 (s, 3C, CH_3), 35.3 (s, 1C, C_q), 63.2 (d, $^{2}J(^{13}C–^{31}P)$ = 6 Hz, 2C, CH_2), 64.2 (d, $^{2}J(^{13}C–^{31}P)$ = 5 Hz, 2C, CH_2), 124.1 (s, 1C, $C_{Ph,para}$), 128.4 (s, 2C, $C_{Ph,meta}$), 131.9 (dd, $^{1}J(^{13}C–^{31}P)$ = 193 Hz, $^{3}J(^{13}C–^{31}P)$ = 24 Hz, 2C, $C_{2,6}$), 132.2 (dd, $^{2}J(^{13}C–^{31}P)$ = 17 Hz, $^{4}J(^{13}C–^{31}P)$ = 4 Hz, 2C, $C_{3,5}$), 133.2 (s, 2C, $C_{Ph,ortho}$), 142.0 (s, 1C, $C_{Ph,ipso}$), 151.5 (t, $^{3}J(^{13}C–^{31}P)$ = 13 Hz, 1C, C_4), 182.7 (t, $^{2}J(^{13}C–^{31}P)$ = 35 Hz, 1C, C_1).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 37.4 (s, $J(^{31}P–^{119}Sn)$ = 95 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 2 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 96 Hz).

IR (Nujol): *ν* 1164 cm^{-1} (P=O).

Elementaranalyse ber. für $C_{24}H_{36}O_6P_2SSn$ (633.3 g mol^{-1}) C 45.5, H 5.7, gef. C 45.5, H 5.7.

4.4.4 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnSiPh$_3$ (3)

Eine Lösung von Ph_3SiLi (2.70 mmol) in THF (40 ml) wird bei –40 °C zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (1.50 g, 2.69 mmol) in THF (15 ml) getropft. Die rot-braune Reaktionsmischung wird 15 h bei –40 °C gerührt und anschließend im Vakuum bei –20 °C zur Trockne eingeengt. Man extrahiert den erhaltenen braunen Feststoff vier Mal mit je 25 ml kaltem Hexan (ca. – 25 °C). Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum auf ein Volumen von rund 25 ml redziert, Kristallisation bei –25 °C ergibt 300 mg (14%) (**3**) als orangefarbenen, kristallinen Feststoff, Schmp. 77 – 79 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, THF-d_8): δ 0.94 (t, 6H, CH_3), 1.22 (t, 6H, CH_3), 1.42 (s, 9H, CH_3), 3.07 (m, 2H CH_2), 3.33 (m, 2H, CH_2), 3.96 (m, 2H, CH_2), 4.05 (m, 2H, CH_2), 7.05 – 7.30 (m, 15H, Ph_3Si), 7.77 (d, $^{3}J(^{1}H–^{31}P)$ = 13 Hz, 2H, H_{aryl}).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 15.6 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 7 Hz, 2C, CH_3), 15.7 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 7 Hz, 2C, CH_3), 30.7 (s, 3C, CH_3), 34.4 (s, 1C, C_q), 62.0 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 6 Hz, 2C, CH_2), 62.3 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 5 Hz, 2C, CH_2), 126.8 (s, 6C, $C_{Ph,meta}$), 127.1 (s, 3C, $C_{Ph,para}$), 131.0 (dd, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 17 Hz, $^4J(^{13}C–^{31}P)$ = 4 Hz, 2C, $C_{3,5}$), 131.7 (dd, $^1J(^{13}C–^{31}P)$ = 194 Hz, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 24 Hz, 2C, $C_{2,6}$), 136.6 (s, 6C, $C_{Ph,ortho}$), 141.7 (s, 3C, $C_{Ph,ipso}$), 149.4 (t, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 13 Hz, 1C, C_4), 185.5 (t, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 36 Hz, 1C, C_1).

^{31}P{^{1}H}-NMR (161.98 MHz, Toluol-d_8): δ 34.5 (s, $J(^{31}P–^{119}Sn)$ = 95 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 192 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 96 Hz).

^{29}Si{^{1}H}-NMR (59.63 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 7.9 (s, $^1J(^{29}Si–^{117/119}Sn)$ = 674/708 Hz).

Elementaranalyse ber. für $C_{36}H_{46}O_6P_2SiSn$ (783.5 g mol^{-1}) C 55.2, H 5.9, gef. C 55.9, H 6.7.

4.4.5 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit Ph_3SnCl und Magnesium

In ein Schlenkgefäß werden Mg (260 mg, 10.7 mmol) und Ph_3SnCl (410 mg, 1.1 mmol) eingewogen. Zu dieser Mischung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (600 mg, 1.1mmol) in THF (5 ml) getropft. Es tritt sofort eine Verfärbung der Lösung nach gelbgrün ein; nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Suspension wird zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe von Diethylether (15 ml) filtriert man vom Niederschlag und nicht umgesetztem Mg ab. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand in THF aufgenommen. Der Filterkuchen wird ebenfalls soweit möglich in THF gelöst.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare; Filtrat): δ 17.4 (s, $\nu_{1/2}$ = 50 Hz, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare; Rückstand): δ 30.1 ($\nu_{1/2}$ = 280 Hz, 3%**), 19.5 ($\nu_{1/2}$ =660 Hz, 29%), 16.5 ($\nu_{1/2}$ = 140 Hz, 1%), 13.1 ($\nu_{1/2}$ = 540 Hz, 41%), 5.5 ($\nu_{1/2}$ =840 Hz, 26%).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare; Rückstand): δ –97 (s, $J(^{119}Sn–^{117}Sn)$ = 774 Hz).

4.4.6 In-Situ-Synthesen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnSnPh$_3$, und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnSnMe$_3$

Eine Lösung von R_3SnLi (**4**, R = Ph; **4a**, R = Me; 2.70 mmol) in THF (15 ml) wird bei –40 °C zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (15 ml) getropft und 15 h bei –40 °C gerührt. Die erhaltene rot-braune Lösung wird im Vakuum bei –20 °C bis auf ca. 5 ml eingeengt. Diese Lösungen werden ^{31}P- und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung 4a. **$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR** (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 198 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 98 Hz, $^1J(^{119}Sn–^{117/119}Sn)$ = 9130/9550 Hz, Sn^{II}), –43 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 21 Hz, $^1J(^{119}Sn–^{117/119}Sn)$ = 9125/9545 Hz, Sn^{IV}), –94 ($\nu_{1/2}$ = 400 Hz, **1**), –143.3 ($Ph_3SnSnPh_3$).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 39.2 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 112 Hz, **1**), 35.4 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 99 Hz, **4a**), 18.5 (1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-5-*tert*-Bu-C_6H_3).

Verbindung 4b. **$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR** (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 217 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 93 Hz, $^1J(^{119}Sn–^{117/119}Sn)$ = 7976/8346 Hz, Sn^{II}), 11 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 21 Hz, $^1J(^{119}Sn–^{117/119}Sn)$ = 7969/8350 Hz, Sn^{IV}), –75 ($\nu_{1/2}$ = 122 Hz, nicht zugeordnet), –106 ($Me_3SnSnMe_3$).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 37.7 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 21, 95 Hz, **4b**), 20.9 (1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-5-*tert*-Bu-C_6H_3).

** Daten für $\nu_{1/2}$ und integrale Intensität ermittelt aus Lorentzkurven-Anpassung des Spektrums.

4.4.7 Umsetzung von {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl mit LiNEt$_2$

Zu einer Lösung von Et_2NH (75.1 mg, 1.03 mmol) in THF (5 ml) gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (c = 1.62 mol l^{-1}, 0.55 ml, 0.89 mmol). Die Lösung wird bei dieser Temperatur 90 min gerührt.

Bei –60 °C gibt man die so hergestellte Lösung von $LiNEt_2$ zu einer Lösung von {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (0.6 g, 0.89mmol) in THF (10 ml). An der Eintropfstelle findet eine Verfärbung nach orange statt, nach Beendigung der Zugabe ist die Lösung vollständig gelb und klar. Die Lösung wird zur Trockne eingeengt, mit Diethylether versetzt (3 ml) und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Et_2O/D_2O-Kapillare): δ 19.0 (s, 5-^{t}Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$, 6%), 34.6 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 90 Hz, 18%, nicht zugeordnet), 38.1 (breit, 25%, evtl. **15**), 39.5 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 116 Hz, 40%, **1**), 43.1 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 115 Hz, 9%, nicht zugeordnet), 45.3 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 127 Hz, 2%, nicht zugeordnet).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Et_2O/D_2O-Kapillare): δ –95 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 112 Hz, 60%, **1**), –82 ($W_{1/2}$ ≈ 300 Hz, 20%, **15**), 68 ($W_{1/2}$ ≈ 200 Hz, 20%, nicht zugeordnet).

4.4.8 In-Situ-Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[P(SiMe$_3$)R], (5a, R = SiMe$_3$; 5b, R = H)

Eine Lösung von KO*tert*-Bu (838 mg, 7.46mmol) in THF (10.5 ml) wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zu einer Lösung von P(SiMe$_3$)$_3$ (1.87 g, 7.46 mmol) in THF (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich zunächst erwärmt und später gelborange färbt (Farbe des KP(SiMe$_3$)$_2$).

Von dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur 2.35 ml (1.46 mmol) mit einer Spritze innerhalb von etwa 5 min zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (**1**) (0.81 g, 1.45 mmol) in THF (10 ml). Nachdem sich zunächst eine leichte Trübung zeigt, wird die Reaktionslösung weitere 15 h bei

Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum werden ^{31}P-, $^{31}P\{^1H\}$- sowie $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-Spektren aufgenommen.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 38.6 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 112 Hz, 9%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl), 36.2 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 105 Hz, 21%, **5b**), 34.5 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 106 Hz, 42%, **5a**), 18.2 (s, 4%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3}), –208.1 (s, $^1J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 1278/1340 Hz, 15%, **5a**), –212.1 (s, $^1J(^{31}P–^1H)$ = 163 Hz, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 891/851 Hz, 9%, **5b**).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 220 (dt, $^1J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 1338 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 109 Hz, 67%, **5a**), 176 (dt, $^1J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 888 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 106 Hz, 15%, **5b**), –138 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 114 Hz, 18%, nicht zugeordnet).

4.4.9 In-Situ-Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn-PPh$_2$ (5c)

Zu einer Suspension von KH (220 mg, 7.1 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur mittels einer Spritze Ph_2PH (480 mg, 2.6 mmol) in einer Portion. Die Suspension färbt sich sofort gelb-orange, nach rund 5 h Reaktionszeit ist die überstehende Lösung intensiv rot-orange gefärbt. Der Umsatz wird ^{31}P-NMR-spektroskopisch bestimmt (94%). Einen Teil dieser Lösung tropft man nach Filtration in stöchiometrischem Verhältnis zu einer Lösung von **1** (0.5 g, 0.89 mmol) in THF (10 ml). Die zugegebene Phosphid-Lösung entfärbt sich spontan, so daß nach beendeter Zugabe eine intensive Gelbfärbung zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung wird auf ein Volumen von 5 ml eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 35.7, –11.1, $^1J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 1100/1151 Hz.

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 104 (dt, $^1J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 1151 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 102 Hz, **5c**, 74%), –79 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 102 Hz, **15**, 8%), –160 (18%, $\nu_{1/2}$ = 350 Hz, nicht zugeordnet).

4.4.10 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Ph$_3$C}{Cl}Sn$^+$ PF$_6^-$ (6)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (720 mg, 1.29 mmol) in Toluol (25 ml) gibt man $Ph_3C^+PF_6^-$ (600 mg, 1.54 mmol). Die Suspension wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene Feststoff abfiltriert. Trocknung im Vakuum liefert 870 mg (71%) **6** als cremefarbenen Feststoff, Schmp. 130 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d_6): δ 1.17 (t, 6H, CH$_3$), 1.35 (t, 6H, CH$_3$), 1.45 (s, 9H, CH$_3$), 3.79 – 3.94 (m, 4H, CH$_2$), 4.20 – 4.39 (m, 4H, CH$_2$), 7.26 – 7.44 (m, 15H, H$_{Ph}$), 8.49 (d, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 15 Hz, 2H, H$_{aryl}$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, Acetond_6): δ 15.3 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 3 Hz, 2C, CH$_3$), 15.4 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 2 Hz, 2C, CH$_3$), 301. (s, 3C, CH$_3$), 35.6 (s, 1C, *C*Me$_3$), 66.5 (d, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 19 Hz, 4C, CH$_2$), 79.8 (t, $J(^{13}C–^{31}P)$ = 4 Hz, $^1J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 758/788 Hz, 1C, *C*Ph$_3$), 127.9 (s, 3C, C$_{Ph,para}$), 128.8 (s, $^4J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 17Hz, 6C, C$_{Ph,meta}$), 130.0 (dd, $^1J(^{13}C–^{31}P)$ = 185 Hz, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 17 Hz, 2C, C$_{2,6}$), 130.5 (s, $^3J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 68 Hz, 6C, C$_{Ph,ortho}$), 133.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, C$_{3,5}$), 141.5 (2, $^2J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 65 Hz, 3C, C$_{Ph,ipso}$), 156.3 (t, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 13 Hz, 1C, C$_4$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, CH$_2$Cl$_2$/D$_2$O-Kapillare): δ 24.8 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 52 Hz, P(O)(OEt)$_2$), –143.7 (sept, $^1J(^{31}P–^{19}F)$ = 706 Hz, PF$_6$).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, CH$_2$Cl$_2$/D$_2$O-Kapillare): δ –322 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 52 Hz).

IR (Nujol): ν = 1178 cm^{-1} (P=O).

Mössbauer-Spektroskopie: QS = 2.99 mm s^{-1}, IS = 1.44 mm s^{-1}.

Elementaranalyse ber. für $C_{37}H_{46}ClF_6O_6P_3Sn$ (947.8 g mol^{-1}) C 46.9, H 4.9, gef. C 46.6, H 4.5.

4.4.11 Umsetzungen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl mit GaCl$_3$

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl **1** (0.5 g, 0.89 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur GaCl$_3$ (160 mg, 0.91 mmol). Man rührt 16 h, engt die Lösung anschließend im Vakuum auf 3 ml ein und untersucht sie NMR-spektroskopisch.

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ –517 ($W_{1/2}$ = 750 Hz, 34%), –547 (ddd, J(^{119}Sn–^{31}P) = 331, 317, 131 Hz, 66%).

4.4.12 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}{Cr(CO)$_5$}SnCl (7)

Eine Lösung von $Cr(CO)_6$ (1.00 g, 4.54 mmol) in THF (270 ml) wird bestrahlt (UV-Licht, Hg-Hochdrucklampe), bis 100 ml (4.1mmol) CO entstanden sind (Dauer: 1.5 h). Von dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 140 ml (2.35 mmol $Cr(CO)_5$(THF)) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (30 ml) getropft.

Die Lösung wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das überschüssige $W(CO)_6$ im Ölpumpenvakuum ($5\cdot10^{-3}$ Torr, 40 °C) absublimiert. Kristallisation des Rückstandes aus Hexan/Toluol (15:1) ergibt 310 mg (23%) **7** als fahlgrünen Feststoff, Schmp. 163–165 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, C_6D_6): δ 0.91 (t, 6H, CH_3), 1.01 (komplexes Aufspaltungsmuster, 15H, CH_3), 3.86 – 4.18 (m, 8H, CH_2), 8.01 (d, ^{3}J(^{1}H–^{31}P) = 14 Hz, 2H, H_{aryl}).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, C_6D_6): δ 16.1 (d, ^{3}J(^{13}C–^{31}P) = 3 Hz, 2C, CH_3), 16.2 (d, ^{3}J(^{13}C–^{31}P) = 3 Hz, 2C, CH_3), 30.9 (s, 3C, CH_3), 35.2 (s, 1C, C_q), 64.6 (s, 2C, CH_2), 65.1 (s, 2C, CH_2), 131.1 (dd, ^{1}J(^{13}C–^{31}P) = 189 Hz, ^{3}J(^{13}C–^{31}P) = 20 Hz, 2C, $C_{2,6}$), 132.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, $C_{3,5}$), 154.6 (t, ^{3}J(^{13}C–^{31}P) = 12 Hz, 1C, C_4), 172.8 (t, ^{2}J(^{13}C–^{31}P) = 25 Hz, 1C, C_1), 219.9 (s, ^{2}J(^{13}C–$^{117/119}$Sn) = 130 Hz, 4C, CO_{eq}), 226.3 (s, 1C, CO_{ax}).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 32.8 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 175 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 131 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 179 Hz).

IR (Nujol): ν = 1180 cm^{-1} (P=O), 1927 cm^{-1} (C=O), 2051 cm^{-1} (C=O).

Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{31}ClCrO_{11}P_2Sn$ (751.6 g mol^{-1}) C 36.8, H 4.2, gef. C 36.6, H 4.3.

4.4.13 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{W(CO)$_5$}SnCl (8)

Eine Lösung von $W(CO)_6$ (1.50 g, 4.26 mmol) in THF (270 ml) wird bestrahlt (UV-Licht, Hg-Hochdrucklampe), bis 95 ml (3.90 mmol) CO entstanden sind (Dauer: 1.5 h). Von dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 140 ml (2.20 mmol $W(CO)_5(THF)$) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (30 ml) getropft.

Die Lösung rührt man 17 h bei Raumtemperatur, anschließend entfernt man das Lösungsmittel und sublimiert das überschüssige $W(CO)_6$ im Ölpumpenvakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr, 40 °C) ab. Kristallisation des Rückstandes aus Hexan/Toluol (15:1) ergibt 130 mg (10%) **8** als fahlgelben Feststoff, Schmp. 165–167 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, C_6D_6): δ 0.91 (t, 6H, CH$_3$), 0.99 (t, 6H, CH$_3$), 1.01 (s, 9H, CH$_3$), 3.87 – 4.19 (m, 8H, CH$_2$), 8.01 (d, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 14 Hz, 2H, H$_{aryl}$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, C_6D_6): δ 14.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4C, CH$_3$), 29.4 (s, 3C, CH$_3$), 33.6 (s, 1C, C$_q$), 63.0 (s, 2C, CH$_2$), 63.7 (s, 2C, CH$_2$), 129.6 (dd, $^1J(^{13}C–^{31}P)$ = 188 Hz, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 19 Hz, 2C, C$_{2,6}$), 130.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, C$_{3,5}$), 152.9 (t, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 12 Hz, 1C, C$_4$), 170.4 (t, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 25 Hz, 1C, C$_1$), 197.3 (s, $^2J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 124 Hz, $^1J(^{13}C–^{183}W)$ = 66 Hz, 4C, CO$_{eq}$), 200.3 (s, 1C, CO$_{ax}$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 33.9 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 160 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ –74 (t, $^1J(^{119}Sn–^{183}W)$ = 1372 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 161 Hz).

IR (Nujol): ν = 1179 cm^{-1} (P=O), 1910 cm^{-1} (C=O), 2064 cm^{-1} (C=O).

Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{31}ClO_{11}P_2SnW$ (883.4 g mol^{-1}) C 31.3, H 3.5, gef. C 31.5, H 3.4.

4.4.14 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Fe(CO)$_4$}SnCl (9)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (420 mg, 0.74 mmol) in Toluol (10ml) gibt man Fe_2CO_9 (136 mg, 0.37 mmol). Die Mischung wird 15 h bei 80 °C gerührt, filtriert und das Filtrat mit Hexan versetzt

(10 ml). Kristallisation bei –30 °C ergibt 210 mg (39%) **9** als orange-braunen, kristallinen Feststoff, Schmp. >250 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.23 (t, 6H, CH_3), 1.30 (t, 6H, CH_3), 1.34 (s, 9H, CH_3), 3.90 – 4.30 (m, 8H, CH_2), 7.93 (d, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 12 Hz, 2H, H_{aryl}).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 16.5 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 3 Hz, 2C, CH_3), 16.6 (d, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 4 Hz, 2C, CH_3), 31.5 (s, 3C, CH_3), 35.8 (s, 1C, C_q), 65.2 (s, 4C, CH_2), 130.5 (dd, $^1J(^{13}C–^{31}P)$ = 187 Hz, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 19 Hz, 2C, $C_{2,6}$), 132.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, $C_{3,5}$), 155.4 (t, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 13 Hz, 1C, C_4), 168.4 (t, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 22 Hz, 1C, C_1), 215.0 (s, $^2J(^{13}C–^{117/119}Sn)$ = 180 Hz, 4C, CO).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 30.5 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 161 Hz).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 54 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 165 Hz).

IR (Nujol): *ν* = 1154 cm^{-1} (P=O), 1923 cm^{-1} (C=O), 2026 cm^{-1} (C=O).

Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{31}ClFeO_{10}P_2Sn$ (727.4 g mol^{-1}) C 36.3, H 4.3, gef. C 36.3, H 4.2.

4.4.15 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit Ni(cod)$_2$

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (570 mg, 1.02 mmol) in Toluol (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur Ni(cod)$_2$ (140 mg, 0.51 mmol). Es tritt zunächst eine Verfärbung von hellgelb nach orange auf. Die Lösung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene schwarzgraue Metallpulver entfernt man durch Filtration über Kieselgur, engt das hellgelbe Filtrat im Vakuum ein und untersucht die erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 40.0 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 113 Hz, $^1J(^{31}P–^{13}C)$ = 193 Hz, 87%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl), 19.2 (s, 13%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ –100 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 117 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl).

4.5 Reaktionen mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnCl

4.5.1 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnF (10)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**1**) (510 mg, 0.68 mmol) in Toluol (5 ml) gibt man AgF (90 mg, 0.71 mmol). Die Mischung wird 17 h bei 40 °C gerührt. Der entstehende braune Niederschlag wird durch mehrfache Filtration über Kieselgur abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum gibt man Diethylether zu (ca. 10 ml), filtriert die Mischung erneut über Kieselgur und engt das Filtrat anschließend im Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 ml ein. Nach der Zugabe von Hexan (5 ml) und Lagerung für 15 h bei –25 °C werden 180 mg (36%) **10** als hellgelber Feststoff isoliert, Schmp. > 250 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, C$_6$D$_6$): δ 1.21 (t, 6H, $^3J(^1H–^1H)$ = 7.2 Hz, CH$_3$), 1.31 (t, 6H, $^3J(^1H–^1H)$ = 6.8 Hz, CH$_3$), 1.33 (s, 9H, CH$_3$), 3.9 – 4.3 (m, 8H, CH$_2$), 7.91 (d, 2H, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 14.1 Hz, C-H$_{arom}$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, C$_6$D$_6$): δ 15.6 (d, 2C, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 5.8 Hz, CH$_3$), 15.7 (d, 2C, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 5.8 Hz, CH$_3$), 30.4 (s, 3C, CH$_3$), 34.7 (s, 1C, C), 64.1 (d, 2C, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 5.8 Hz, CH$_2$), 64.6 (d, 2C, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 4.8 Hz, CH$_2$), 131.0 (dd, 2C, $^1J(^{13}C–^{31}P)$ = 188.6 Hz, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 20.4 Hz, C$_{2,6}$), 131.7 (dd, 2C, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 14.1 Hz, $^4J(^{13}C–^{31}P)$ = 4.4 Hz, C$_{3,5}$), 154.1 (t, 1C, $^3J(^{13}C–^{31}P)$ = 13.9 Hz, C$_4$), 172.3 (t, 1C, $^2J(^{13}C–^{31}P)$ = 23.1 Hz, C$_1$), 219.6 (s, 4C, CO), 225.5 (s, 1C, CO).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 33.5 (s, $J(^{31}P–^{119}Sn)$ = 177 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 43.2 (dt, $^1J(^{119}Sn–^{19}F)$ = 3357 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 183 Hz).

Elementaranalyse ber. für C$_{23}$H$_{31}$FCrO$_{11}$P$_2$Sn (735.15 g mol^{-1}): C 37.6, H 4.3, gef. C 35.6, H 4.7.

4.5.2 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}-{W(CO)$_3$Cp}Sn (11)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**1**) (1.22 g, 1.62 mmol) in THF (15 mL) gibt man bei –40 °C NaW(CO)$_3$Cp · 2 DME (950 mg, 1.77 mmol). Die Lösung wird 15 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, gibt Toluol zu (15 ml) und filtriert die entstandene Suspension. Das Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeengt und Hexan (20 ml) aufdestilliert. Kristallisation bei –30 °C ergibt 0.9 g (53%) **11** als orange-braunen Feststoff, Schmp. 160 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (200.13 MHz, C$_6$D$_6$): δ 1.04 (s, 9H, CH$_3$), 1.12 (t, $^{3}J(^{1}$H–^{1}H) = 6.3 Hz, 12H, CH$_3$), 3.91 – 4.24 (m, 8H, CH$_2$), 5.32 (s, 5H, C$_5$H$_5$), 8.01 (d, $^{3}J(^{1}$H–^{31}P) = 14.1 Hz, 2H, H$_{aryl}$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.63 MHz, C$_6$D$_6$): δ 14.7 (d, $^{3}J(^{13}$C–^{31}P) = 6.8 Hz, 2C, CH$_3$), 14.9 (d, $^{3}J(^{13}$C–^{31}P) = 5.8 Hz, 2C, CH$_3$), 29.4 (s, 3C, CH$_3$), 33.3 (s, 1C, C$_q$), 62.3 (d, $^{2}J(^{13}$C–^{31}P) = 4.9 Hz, 2C, CH$_2$), 62.5 (d, $^{2}J(^{13}$C–^{31}P) = 5.9 Hz, 2C, CH$_2$), 89.2 (s, 5C, C$_5$H$_5$), 130.4 (dd, $^{2}J(^{13}$C–^{31}P) = 14.6 Hz, $^{4}J(^{13}$C–^{31}P) = 3.9 Hz, 2C, C$_{3,5}$), 130.5 (dd, $^{1}J(^{13}$C–^{31}P) = 191.0 Hz, $^{3}J(^{13}$C–^{31}P) = 21.9 Hz, 2C, C$_{2,6}$), 150.6 (t, $^{3}J(^{13}$C–^{31}P) = 12.6 Hz, 1C, C$_4$), 174.4 (t, $^{2}J(^{13}$C–^{31}P) = 26.7 Hz, 1C, C$_1$), 220.4 (s, 3C, CO), 221.7 (s, 4C, CO), 227.1 (s, 1C, CO).

^{31}P{^{1}H}-NMR (81.01 MHz, C$_6$D$_6$): δ 29.1 (s, $J(^{31}$P–$^{117/119}$Sn) = 120.7 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, thf/D$_2$O cap.): δ 407.5 (t, $J(^{119}$Sn–^{31}P) = 127.0 Hz).

IR (KBr): ν 1189 cm^{-1} (P=O), 1891 cm^{-1} (breit, C=O), 1975 cm^{-1} (C=O), 2035 cm^{-1} (C=O).

Elementaranalyse ber. für C$_{31}$H$_{36}$CrO$_{14}$P$_2$SnW (1049.1 g mol^{-1}): C 35.5, H 3.5; gefunden C 35.3, H 3.5.

4.5.3 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl mit Na$_2$Fe(CO)$_4$ · 1.5 diox

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl **1** (520 mg, 0.69 mmol) in THF (20 ml) wird bei –40 °C Na$_2$Fe(CO)$_4$·1.5 diox (90 mg, 0.26 mmol) gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich sofort von grün nach hellbraun. Die Suspension läßt man während ca. 17 h auf Raumtemperatur erwärmen, anschließend filtriert man. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, Toluol (5 ml) zugegeben und erneut filtriert. Das so erhaltene Extrakt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 32.8 (15%, **7**), 29.7 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 114 Hz, 85%).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (112.02 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 707 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 117 Hz).

Zu dem Toluol-Extrakt gibt man Hexan (5 ml) und läßt den entstehenden rotbraunen Niederschlag über Nacht bei –25 °C kristallisieren. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, man erhält 175 mg (32%) **12**, Schmp. 230 °C (Zers.).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, C$_6$D$_6$): δ 1.23 (^3J(^{1}H,^{1}H) = 7.0 Hz, 6H, CH$_3$), 1.29 (^3J(^{1}H,^{1}H) = 6.8 Hz, 6H, CH$_3$), 1.31 (s, 9H, CH$_3$), 3.93 – 4.24 (m, 8H, CH$_2$), 7.88 (d, ^3J(^{1}H,^{31}P) = 14.1 Hz, 2H, CH$_{arom}$).

IR (Nujol): ν 1188 cm^{-1} (P=O), 1897 (C=O), 1920 (C=O), 1972 (C=O), 2046 (C=O).

Elementaranalyse substanzspezifisch nicht durchführbar.

EDX-Analyse: gefundene Elemente Cl, Cr, Fe, Na, O, P, Sn.

4.5.4 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl mit LiSnPh$_3$

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl **7** (0.81 g, 1.08 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei –40 °C tropfenweise eine Lösung von LiSnPh$_3$ in THF (ca. 15 ml, hergestellt aus 0.38 g/0.54 mmol Ph$_6$Sn$_2$ und Li-Folie in THF). Es wird 17 h bei dieser Temperatur gerührt, die Lösung anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum auf 3 ml eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, CH_2Cl_2/D_2O-Kapillare): δ 33 (10%, **7**) 31.4 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 16 und 113 Hz, 75%, **13**) 18.7 (15%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 301 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 114 Hz, ^{1}J(^{119}Sn–$^{117/119}$Sn) = 907 Hz, Sn^{II}), –84 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 18 Hz, Sn^{IV}), –128 (8%, Ph_4Sn), –143 (7%, Ph_6Sn_2).

Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, Toluol zugegeben (5 ml) und filtriert. Das Filtrat wird mit Hexan versetzt (5 ml) und bei –25 °C kristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff mit Schmp. 228–230°C ($Ph_3SnSnPh_3$).

4.6 Versuche zur Reduktion von {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (1)

4.6.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit 1,3-Li_2-5-*tert*-Bu-C_6H_3

Eine Lösung von 1,3-Br_2-5-*tert*-Bu-C_6H_3 (1.02 g, 3.49 mmol) in THF (10 ml) wird bei –78 °C tropfenweise mit einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan (c = 1.48 mol l^{-1}, 2.3 ml, 3.40 mmol) versetzt. Die Lösung rührt man 3 h bei dieser Temperatur. Von dieser Lösung werden tropfenweise 2.1 ml (0.59 mmol) bei –78 °C zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl **1** (0.66 g, 1.18 mmol) in THF (15 ml) gegeben. Die entstandene gelbe Reaktionslösung wird 17 h bei –70 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird sorgfältig getrocknet und in 100 ml Hexan aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, engt das Filtrat auf ein Volumen von 10 ml ein und kühlt zur Kristallisation auf –20 °C. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 139 mg (11%) eines farblosen bis schwach gelblichen Feststoffes, Schmp. 104 °C (Zers. oberhalb von 160 °C).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, CH_2Cl_2/D_2O-Kapillare): δ 39.5 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 102 Hz, 57%, **15**), 39.8 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 113 Hz, 43%, **1**).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ –67 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 105 Hz), 99 (J(^{119}Sn–^{31}P) = 117 Hz).

4.6.2 Umsetzung von $\{$4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-$C_6H_2\}$SnCl mit K[*sec*-Bu_3BH]

Zu einer Lösung von $\{$4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-$C_6H_2\}$SnCl (330 mg, 0.59 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min K[*sec*-Bu_3BH] (0.59 mmol; 0.59 ml einer 1.0 M Lösung in THF). Es tritt Gasentwicklung und sofortige Verfärbung der Lösung ein, die innerhalb von 5 min von hellgelb über orange nach dunkel-rotbraun verläuft. Die Lösung wird weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend im Vakuum eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 40.2 (s, 10%), 39.2 (s, 20%), 39.1 (s, 30%), 38.4 (s, 20%), 36.4 (s, 5%), 19.0 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3, 15%).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ –4 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 93 Hz, 23%), –70 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 104 Hz, 30%), –76 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 100 Hz, 23%), –95 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 108 Hz, 20%), –148 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 112 Hz, 4%).

Anschließend engt man die Lösung bis zur Trockne ein und extrahiert mit Hexan. Das Extrakt wird vom Rückstand abfiltriert, eingeengt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, Hexan/D_2O-Kapillare): δ 40.0 (s, 15%), 38.6 (s, 15%), 38.4 (s, 10%), 38.2 (s, 5%), 37.9 (s, 5%), 18.5 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3, 50%).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O-Kapillare): δ –76 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 102 Hz, 16%), –78 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 98 Hz, 12%), –34 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 98 Hz, 20%), –101 ($\nu_{1/2} \approx$ 100 Hz, 30%, $\{$4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-$C_6H_2\}$SnCl), –155 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 114 Hz, 9%).

4.6.3 Umsetzung von $\{$4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-$C_6H_2\}$SnCl mit M^IH (M^I = Na, K)

A. Kaliumhydrid: Zu einer Suspension von KH (50 mg, 1.25 mmol) in THF (ca. 3 ml) wird eine Lösung von $\{$4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-$C_6H_2\}$SnCl (610 mg, 1.11 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom entstandenen grauen, öligen Rückstand abgetrennt. Das Filtrat wird eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ 39.5 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 116 Hz, 97%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl), 18.0 (s, 3%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ –99 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 118 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl).

B. Natriumhydrid: In ein Schlenkgefäß werden NaH (120 mg, 5 mmol) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (550 mg, 0.98 mmol) eingewogen. Nach Zugabe von THF (10 ml) rührt man die Suspension 15 h bei 40 °C, anschließend filtriert man und untersucht das Filtrat ^{31}P- und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ 38.4 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 101 Hz, 21%), 35.9 (s, ^{1}J(^{31}P–^{13}C) = 199 Hz, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 88 Hz, 55%), 18.2 (s, 22%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ 62 (t, ^{1}J(^{119}Sn–^{1}H) = 160 Hz, J(^{119}Sn–^{31}P) = 90 Hz, 73%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH), –79 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 102 Hz, 25%, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn]$_2$).

Nach weiteren 24 h bei Raumtemperatur ohne weitere Zugabe von NaH wird die Lösung erneut untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ 38.4 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 101 Hz, 45%), 18.2 (s, 55%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D$_2$O-Kapillare): δ 62 (t, ^{1}J(^{119}Sn–^{117}Sn) = 2420 Hz, J(^{119}Sn–^{31}P) = 104 Hz, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn]$_2$).

4.6.4 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Li

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (650 mg, 1.16 mmol) in Diethylether (35 ml) gibt man bei –40 °C portionsweise innerhalb von 90 min {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Li (460 mg, 1.12 mmol, im Gemisch mit Kieselgur). Die Mischung wird 15 h gerührt, wobei man sie auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Nach Abtrennen vom Kieselgur wird die Lösung im Vakuum eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (121.49 MHz, Et_2O/D_2O-Kapillare): δ 39.3 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 122 Hz, 7%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl), 38.3 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 108 Hz, 8%, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn]$_2$), 18.6 (s, 85%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_3).

$^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR (111.92 MHz, Et_2O/D_2O-Kapillare): δ –80 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 100 Hz, 50%, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}Sn]$_2$), –100 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 120 Hz, 50%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl).

4.6.5 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit SmI_2

Eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (520 mg, 0.93 mmol) in THF (10 ml) wird bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 30 min mit einer Lösung von SmI_2 in THF (c = 0.1 mol l^{-1}, 0.98 mmol, 9.75 ml) versetzt. Die Farbe der zugegebenen Lösung ist dunkelblau, die nach Zugabe resultierende Lösung ist dunkelgrün gefärbt. Innerhalb von 2 h wird die Reaktionslösung dunkler und trübt sich. Ausgefallenes Metallpulver wird durch mehrfache Filtration über Kieselgur entfernt. Die nunmehr gelbe Lösung engt man im Vakuum bis zur Trockne ein. Nach Zugabe von Toluol (10 ml) und erneuter Filtration wurde das so erhaltene Filtrat eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 38.9 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 111 Hz, 92%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnI), 27.8 (s, 6%), 25.3 (s, 2%).

$^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ –20 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 113 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnI).

4.6.6 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl mit KI

Bei Raumtemperatur wird KI (520 mg, 3.2 mmol) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_2}SnCl (180 mg, 0.32mmol) in Aceton gegeben. Die Suspension rührt man 16 h bei Raumtemperatur. Nach Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung dekantiert und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, Aceton/D_2O-Kapillare): δ 28.6 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 148 Hz, 16%), 22.0, 18.5 (5-*tert*-Bu-1,3-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_3), 16.0, 15.7, 12.5 (zusammen 84%), sowie weitere kleine, nicht zugeordnete Signale.

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, Aceton/D_2O-Kapillare): kein Signal beobachtet.

4.6.7 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl mit Na$[(CN)BH_3]$

In einem Schlenkgefäß wird {4-*tert*-Bu-2,6-$[P(O)(OEt)_2]_2$-C_6H_2}SnCl (1.26 g, 2.25 mmol) in Toluol (10 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur gibt man Na$[(CN)BH_3]$ (250 mg, 3.98 mmol) zu und rührt die Suspension 17 h. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 2 h auf 40 °C erwärmt, wobei ein grauer Feststoff ausfällt. Dieser wird zusammen mit überschüssigem Na$[(CN)BH_3]$ abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingeengt. Zugabe von Hexan (10 ml) und erneute Filtration ergibt (**17**) als ausgesprochen oxidations- und hydrolyseempfindlichen, farblosen Feststoff (450 mg, 36%).

^1H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.12 (t, 12H, $^3J(^1H–^1H)$ = 7.0 Hz, CH_3), 1.16 (s, 9H, CH_3), 3.82 – 4.05 (m, 8H, CH_2), 7.86 (d, 2H, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 13.6 Hz, C-H_{arom}).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (121.49 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 39.7 (s, $^1J(^{31}P–^{13}C)$ = 192 Hz, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 130 Hz).

$^{119}Sn\{^1H\}$-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ –300 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 134 Hz).

IR (KBr): *ν* 1179 cm^{-1} (P=O), 2182 cm^{-1} (C≡N).

Elementaranalyse ber. für $C_{19}H_{31}NO_6P_2Sn$ (550.12 g mol^{-1}): C 41.5, H 5.7, N 2.6; gef. C 41.4, H 6.3, N 2.4.

4.7 Versuche zur Reduktion von {4-^{t}Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (7)

4.7.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (7) mit [NaCNBH$_3$]

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**) (1.00 g, 1.33 mmol) in Toluol (ca. 15ml) gibt man bei Raumtemperatur Na[CNBH$_3$] (0.12 g, 1.9 mmol). Die Suspension wird bei dieser Temperatur 3 d gerührt. Man filtriert von dem entstandenen dunkelgrünen Niederschlag ab (beim Öffnen des Reaktionsgefäßes ist ein deutlicher Geruch nach HCN wahrnehmbar), engt das gelbe Filtrat auf ein Volumen von 3 ml ein und untersucht es NMR-spektroskopisch.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 39.7 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 128 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCN **17**, 12%), 32.8 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 163 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCN **21**, 50%), 32.6 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 178 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl **7**, 12%), 31.7 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 108 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH **18**, 11%), 18.8 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$, 15%).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 191 (dt, ^1J(^{119}Sn–^{1}H) = 1245 Hz, J(^{119}Sn–^{31}P) = 112 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnH **18**, 13%), 131 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 181 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCl **7**, 24%), 45 (m, nicht zugeordnet, 7%), –2 (t, J(^{119}Sn–^{31}P) = 175 Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}SnCN **21**, 56%).

Es werden 10 ml Toluol und ein Überschuß Na[CNBH$_3$] (400 mg, 6.4 mmol) zugegeben und diese Suspension für weitere 3 d gerührt. Nach Filtration und Einengen auf ein Volumen von 3 ml wird erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 32.9 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 167 Hz, **21**, 40%), 32.7 (s, J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 174 Hz, **7**, 15%), 31.8 (J(^{31}P–$^{117/119}$Sn) = 111 Hz, **18**, 30%), 18.7 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_3$, 15%).

^{119}**Sn{^{1}H}-NMR** (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 194 (dt, $^1J(^{119}Sn–^1H)$ = 1245 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 112 Hz, **18**, 44%), 131 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 178 Hz, **7**, 14%), –0.5 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 172 Hz, **21**, 42%).

4.7.2 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnI (20)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnCl (330 mg, 0.44 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei –35 °C innerhalb von ca. 30 min eine Lösung von SmI_2 in THF (c = 0.1 mol l^{-1}, 5.4 ml, 0.54 mmol) und rührt 1 h, wobei sich die Lösung blaugrün verfärbt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur (ca. 3 h) ist ein Rückgang dieser Einfärbung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, Toluol (5 ml) aufdestilliert und die Suspension filtriert. Das Filtrat engt man erneut zur Trockne ein, versetzt mit Diethylether (10 ml) und filtriert wiederum. Aus dem nunmehr gelbgrünen Filtrat wird durch Abdampfen im Stickstoffstrom **20** als hellgrüner, kristalliner Feststoff gewonnen (200 mg, 54%), Schmp. 138-140 °C.

^{1}**H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.01 (t, $^3J(^1H–^1H)$ = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.04 (s, 9H, CH_3), 1.05 (t, $^3J(^1H–^1H)$ = 7.3 Hz, 6H, CH_3), 4.00 – 4.24 (m, 8H, CH_2), 8.05 (d, $^3J(^1H–^{31}P)$ = 14 Hz).

^{31}**P{^{1}H}-NMR** (121.49 MHz, CH_2Cl_2/D_2O-Kapillare): δ 32.5 (s, $J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 167/174 Hz).

^{119}**Sn{^{1}H}-NMR** (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 93 (t, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 175 Hz).

IR (KBr): ν = 1182 cm^{-1} (P=O), 1926 (C=O_{eq}), 2050 (C=O_{ax}).

Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{31}CrIO_{11}P_2Sn{\cdot}0.5\ Et_2O$ (880.11 g mol^{-1}): C 34.1 H 4.1; gefunden: C 34.6, H 4.0.

4.7.3 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnH (18)

Eine Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**, 2.06 g, 2.74 mmol) in THF (30 mL) wird auf –78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von K[*sec*-Bu_3BH] in THF (c = 1.0 mol l^{-1}, 2.75 ml, 2.75 mmol) mittels einer Spritze zugegeben. Nach 30 min Rühren bei –78 °C wird die Lösung langsam auf –35 °C aufgewärmt, wobei sich die Farbe von grün nach gelb ändert. Die Lösung wird bei dieser Temperatur zur Trockne eingeengt. Man gibt Toluol zu (20 ml, –30 °C) und filtriert die gelbe Lösung in der Kälte. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum bei –20 °C eingeengt. Kristallisation bei –30 °C ergibt **18** als gelben, kristallinen Feststoff (0.75 g, 1.04 mmol, 38%), Schmp. 142-144 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, C_6D_6): δ 0.83 (t, $^{3}J(^{1}H–^{1}H)$ = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.05 (s, 9H, CH_3), 1.06 (t, $^{3}J(^{1}H–^{1}H)$ = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 3.56 – 3.66 (m, 2H, CH_2), 3.72 – 3.82 (m, 2H, CH_2), 4.03 – 4.17 (m, 4H, CH_2), 8.02 (d, $^{3}J(^{1}H–^{31}P)$ = 13.6 Hz), 11.19 (t, $^{1}J(^{1}H–^{117/119}Sn)$ = 1161/1216 Hz, $^{4}J(^{1}H–^{31}P)$ = 3.6 Hz).

^{31}P{^{1}H}-NMR (149.62 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 31.9 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 112 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D_2O-Kapillare): δ 186 (t, $^{1}J(^{119}Sn–^{1}H)$ = 1251 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 112 Hz).

IR (KBr): *ν* 1185 (P=O), 1760 (Sn-H), 1908, 2038 (C=O).

Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{32}CrO_{11}P_2Sn$ (717.15 g mol^{-1}): C 38.5, H 4.5; gef. C 38.1, H 4.3.

4.7.4 Darstellung von [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}Sn]$_2$ (19a/19b)

Eine Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnCl (**7**, 1.04 g, 1.38 mmol) in THF (10 mL) wird auf –35 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von K[*sec*-Bu_3BH] in THF (*c* = 1.0 mol l^{-1}, 1.4 ml, 1.4mmol) mittels einer Spritze zugegeben. Nach 30 min Rühren bei –35 °C wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sich die Farbe von grün nach dunkelgelb ändert. Die Lösung wird langsam auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P{^{1}H}-NMR (149.62 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 32.2 ($J(^{31}P–^{117/119}Sn)$ = 110 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, THF/D_2O-Kapillare): δ 186 (t, $^{1}J(^{119}Sn–^{1}H)$ = 1251 Hz, $J(^{119}Sn–^{31}P)$ = 112 Hz).

Die Lösung wird in zwei gleich große Fraktionen geteilt, beide werden separat im Vakuum zur Trockne eingeengt, wobei ein braungelber, öliger Rückstand zurückbleibt.

Die erste Fraktion wird aus Diethylether umkristallisiert, man erhält {4-*t*-Bu-[2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}Sn]$_2$ (**19a**) als orangefarbene, transparente Einkristalle (50 mg, 5%), Schmp. 230–240 °C (Zers.). Die Kristalle färben sich bei Raumtemperatur unter Lichteinwirkung nach einiger Zeit grün.

IR (KBr): ν 1188 cm^{-1} (P=O), 1872, 1893, 1988, 2048 (C=O).

Die zweite Fraktion wird aus warmem Toluol (ca. 50 °C) umkristallisiert, man erhält [{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_4$}{Cr(CO)$_5$}Sn]$_2$ (**19b**) in Form grüner, transparenter Einkristalle (70 mg, 10%) Schmp. >250 °C.

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 32.8 (J(^{31}P,$^{117/119}$Sn) = 122 Hz).

^{119}Sn{^{1}H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D$_2$O-Kapillare): δ 251 (t, J(^{119}Sn, ^{31}P) = 124 Hz).

IR (KBr): ν 1188 (P=O), 1918, 1973, 1995, 2049 (C=O).

4.8 Katalytische Cyclotrimerisation von Phenylisocyanat

Zu Phenylisocyanat (1.28 g, 10.7 mmol) gibt man bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl (120 mg, 0.21mmol, 1.96 mol-%). Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich vollständig verfestigt. Durch Zugabe von Toluol (10 ml) und Filtration wird das {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl extrahiert. Trocknung im Vakuum ergibt 1.12 g Triphenylisocyanurat (PhNCO)$_3$ (88%) als farblosen, extrem schwerlöslichen Feststoff, Schmp. 279 °C.

5 Literatur

Homoleptische Stannylene

[1] E. Krause, R. Becker, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 173.

[2] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1426.

[3] H. G. Kuivila, E. J. Jakusik, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1430.

[4] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.

[5] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261.

[6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.

[7] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275.

[8] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286.

[9] Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2369.

[10] M. F. Lappert, *Adv. Chem. Ser.* **1976**, *150*, 256.

[11] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2009.

[12] B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 37.

[13] P. Bleckmann, H. Maly, R. Minkwitz, W. P. Neumann, B. Watta, G. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4655.

[14] L. W. Gross, R. Moser, W. P. Neumann, K. H. Scherping, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 635.

[15] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.

[16] F. El-Farargy, H. Fobbe, R. Marx, W. P. Neumann, *Silicon, Germanium, Tin, and Lead Compd.* **1986**, *9*, 71.

[17] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387.

[18] M. F. Lappert, *Silicon, Germanium, Tin Lead Compd.* **1986**, *9*, 129.

[19] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.

[20] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 347.

[21] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5208.

[22] P. G. Harrison in *Chemistry of Tin*, P. G. Harrison (Hrsg.), Blackie, London **1989**.

[23] L. R. Sita, I. Kinoshita, S. P. Lee, *Organometallics* **1990**, *9*, 1644.

[24] G. Billeb, K. Bootz, W. P. Neumann, G. Steinhoff, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 303.

[25] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, W. P. Leung, A. K. Rai, R. E. Taylor, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1203.

[26] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976.

[27] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024.

[28] V. D. Romanenko, A. O. Gudima, A. N. Chernega, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3493.

[29] M. Weidenbruch, *Stud. Inorg. Chem.* **1992**, *14*, 51.

[30] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 4.

[31] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics* **1993**, *12*, 1914.

[32] M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, *17*, 183.

[33] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1938.

[34] T. Ohtaki, W. Ando, *Chem. Lett.* **1994**, 1061.

[35] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 313.

[36] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245.

[37] M. P. Egorov, O. M. Nefedov, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1995**, *14*, 1539.

[38] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157.

[39] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448.

[40] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900.

[41] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 37.

[42] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 351.

[43] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.

[44] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Organometallics* **1998**, *17*, 2686.

[45] A. Schmidpeter, H.-P. Schrödel, J. Knizek, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 103.

[46] M. K. Denk, K. Hatano, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1067.

[47] F. Schager, R. Goddard, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, *17*, 1546.

[48] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1409.

[49] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10856.

[50] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.

[51] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211.

[52] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531.

[53] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.

[54] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3094.

[55] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2108.

[56] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.

[57] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Sclesclkewitz, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 554.

[58] J.-L. Fauré, H. Gornitzka, R. Réau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2295.

[59] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818.

Heteroleptische Stannylene

[60] H.-P. Abicht, K. Jurkschat, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 222.

[61] M. Veith, P. Hobein, R. Roesler, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1067.

[62] H. Grützmacher, W. Deck, H. Pritzkow, M. Sander, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 467.

[63] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, *14*, 3620.

[64] M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 67.

[65] P. D. Lickiss, *Organometallic compounds of bivalent tin*, in P. J. Smith (Hrsg.), *Chemistry of Tin*, 2. Auflage, London, Blackie **1996**, S. 176 ff.

[66] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705.

[67] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1733.

[68] J. J. Schneider, J. Kuhnigkh, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 109.

[69] Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.

[70] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602.

[71] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114.

[72] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682.

[73] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785.

[74] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49.

[75] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444.

[76] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5450.

[77] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, G. M. De Lima, L. J.-M. Pierssens, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 142.

[78] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785.

[79] G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 973.

Donorstabilisierte Stannylene

[80] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, C43.

[81] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *431*, 250.

[82] M. P. Bigwood, P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7643.

[83] K. Jurkschat, H. P. Abicht, A. Tzschach, B. Mahieu, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, C47.

[84] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336.

[85] K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 122.

[86] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23.

[87] J. T. B. H. Jastrzebski, P. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 301.

[88] J. T. B. H. Jastrzebski, D. M. Grove, J. Boersma, G. Van Koten, J.-M. Ernsting, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S25.

[89] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, M. De Wit, Y. Wang, D. Heijdenrijk, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 301.

[90] J. E. Anderson, S. M. Sawtelle, J. S. Thompson, S. A. K. Nguyen, J. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2778.

[91] H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 459.

[92] K. Jurkschat, C. Krüger, J. Meunier-Piret, *Main Group Met. Chem.* **1992**, *15*, 61.

[93] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260.

[94] B. S. Jolly, M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2653.

[95] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2409.

[96] C. Eaborn, K. Izod, P. B. Hitchcock, S. E. Sözerli, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1829.

[97] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1145.

[98] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1997**, 1141.

[99] F. T. Edelmann, M. Belay, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *84*, 29.

[100] P. Poremba, W. Brüser, F. T. Edelmann, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 43.

[101] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920.

[102] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L.-H. Weng, L. T. C. Law, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4301.

[103] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5653.

[104] M. Mehring, Dissertation, Universität Dortmund, **1998**.

[105] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3113.

[106] C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 371.

[107] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, M. G. B. Drew, H. Rashid, M. A. Convery, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2749.

[108] M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, *17*, 5206.

[109] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. K. Todd, S. J. Teat, S. Coles, *Organometallics* **1998**, *17*, 2144.

[110] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1998**, *17*, 3838.

[111] W.-P. Leung, L.-H. Weng, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, *18*, 1482.

[112] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Metal Chem.* **1999**, *22*, 385.

[113] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.

[114] I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, R. Cea-Olivares, *Main Group Metal Chem.* **1999**, *22*, 5.

[115] U. Fooken, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 280.

[116] S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389.

[117] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1113.

[118] M. Mehring, C. Löw, I. Vrasidas, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1999**, *150-151*, 311.

[119] S. Wingerter, H. Gornitzka, R. Bertermann, S. K. Pandey, J. Rocha, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 3890.

[120] S. P. Constantine, D. J. Cardin, B. G. Bollen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 329.

[121] W.-P. Leung, H. Cheng; R.-B. Huang, Q.-C. Yang, T C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2000**, 451.

[122] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251.

[123] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, *19*, 4613.

[124] S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel, J. D. Smith, *Organometallics* **2001**, *20*, 1223.

η-gebundene Stannylene, Stannocene

[125] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, C13.

[126] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 397.

[127] P. G. Harrison, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 35.

[128] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141.

[129] Z. Lin, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1987**, *8*, 1001.

[130] H. Schumann, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 207.

[131] M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, H. Schumann, W. F. Manders, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 321.

[132] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745.

[133] P. Jutzi, R. Dickbreder, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 301.
[134] P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 287.
[135] E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 722.
[136] E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **1990**, *102*, 379.
[137] B. Wrackmeyer, A. Sebald, L. H. Merwin, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 260.
[138] B. Wrackmeyer, E. Kupče, G. Kehr, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 964.
[139] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265.
[140] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1465.
[141] D. Stalke, M. A. Paver, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 445.
[142] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1465.
[143] D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russel, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1807.
[144] R. H. Lowack, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 25.
[145] M. Tacke, *Organometallics* **1994**, *13*, 4124.
[146] T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452.
[147] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1587.
[148] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1995**, *14*, 11.
[149] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, 2337.
[150] S. P. Constantine, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, G. M. De Lima, *Chem. Commun.* **1996**, 1101.
[151] M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2858.
[152] H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 751.
[153] M. Tacke, R. Teuber, *J. Mol. Struct.* **1997**, *408-409*, 507.

[154] P. S. Tanner, J. S. Overby, M. M. Henein, T. P. Hanusa, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 155.

[155] D. R. Armstrong, M. J. Duer, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russell, C. Stourton, A. Steiner, D. Stalke, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 3340.

[156] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 117.

[157] M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1999**, *18*, 1148.

[158] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969.

[159] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143.

[160] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207.

[161] S. P. Constantine, H. Cox, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *Organometallics* **2000**, *19*, 317.

[162] X. Zheng, G. E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3013.

[163] J. D. Smith, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2001**, *20*, 3056.

[164] A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175.

Zinn(II)-Chalcogenolate

[165] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088.

[166] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492.

[167] T. Fjeldberg, P. B. Hitchock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939.

[168] U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 107.

[169] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 9.

[170] M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 995.

[171] D. Agustin, G. Rima, J. Barrau, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 791.

[172] A. K. Varshney, S. Varshney, M. Sharma, H. L. Singh, *Main Group Metal Chem.* **1998**, *21*, 495.

[173] M. A. Beswick, N. Choi, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 1341.

[174] D. J. Teff, C. D. Minear, D. V. Baxter, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2547.

[175] J. Barrau, G. Rima, T. El-Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 167.

[176] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 163.

[177] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Organometallics* **1998**, *17*, 607.

[178] M. C. Kuchta, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3559.

[179] N. Stock, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2000**, 2277.

[180] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Organometallics* **2000**, *19*, 4276.

[181] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5492.

[182] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693.

[183] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214.

Zinn(II)-Phosphide

[184] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404.

[185] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1664.

[186] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1986**, *5*, 2159.

[187] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, W. W. Du Mont, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1317.

[188] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160.

[189] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109.

[190] H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1243.

[191] M. Westerhausen, M. M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 83.

[192] M. Westerhausen, H. D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 877.

[193] M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1997**, *107*, 1746.

[194] M. Drieß, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1982.

[195] B. Kaufmann, H. Nöth, M. Schmidt, R. T. Paine, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 101.

[196] M. E. G. Mosquera, A. D. Hopkins, P. R. Raithby, A. Steiner, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 327.

[197] A. D. Bond, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 525.

Stannylene in der Katalyse

[198] B. Rhodes, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 1931.

[199] R. Xi, L. R. Sita, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 118.

[200] S. G. Nelson, *Tetrahedron Asym.* **1998**, *9*, 357.

[201] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1999**, *18*, 4700.

[202] S. R. Foley, Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924 und dort angegebene Referenzen.

[203] S. R. Foley, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2000**, 1391.

[204] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1663.

Praktische Anwendungsbeispiele

[205] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249.

[206] P. Köpf-Maier, *Prog. Clin. Biochem. Med.* **1989**, *10*, 151.

[207] N. Akira, Matsushita Electric Ind. Co. Ltd., Pat.-Nr. JP 02,109,208 [90,109,208], *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1990**

[208] S. Kobayashi, Y. Tsuchiya, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 541.

[209] H. Samain, J. F. Carpentier, A. Mortreux, F. Petit, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 367.

[210] C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5063.

[211] A. Cabrera, L. Velasco, M. L. Christ, M. Salmon, J. L. Arias, *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, 279.

[212] L. A. Smith, W.-B. Wang, C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *Synlett* **1993**, 850.

[213] Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 342.

[214] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3746.

Theoretische Untersuchungen

[215] C. Glidewell, *Chem. Scr.* **1987**, *27*, 437.

[216] A. Selmani, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1529.

[217] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731.

[218] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.

[219] I. A. Abronin, N. A. Avdyukhina, L. V. Morozova, G. K. Magomedov, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *228*, 19.

[220] A. Márquez, J. Fernandez Sánz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10019.

[221] G. Trinquier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 775.

[222] V. Y. Lee, A. A. Basova, I. A. Matchkarovskaya, V. I. Faustov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 27.

[223] M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 367.

[224] M. A. San Miguel, A. Márquez, J. F. Sánz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 429.

[225] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 775.

[226] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414.

[227] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger, *Thin Solid Films* **1997**, *304*, 144.

[228] J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4241.

[229] A. L. Chistyakov, V. Stankevich, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 2087.

[230] S. Sakai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 291.

[231] W. W. Schoeller, A. Sundermann, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 29.

[232] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 264.

[233] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.

[234] A. J. Bridgeman, N. A. Nielsen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 107.

[235] J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4150.

[236] W.-C. Chen, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Organometallics* **2001**, *20*, 564.

[237] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 5498.

Zinn(II)-Übergangsmetallkomplexe

[238] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1960**, *82*, 3833.

[239] R. M. Sweet, C. J. Fritchie, R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 749.

[240] Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov, *Proc. Acad. Sci. (USSR)*, **1967**, *172*, 15.

[241] B. P. Bir'yukov, Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, *Chem. Commun.* **1968**, 1193.

[242] B. P. Bir'yukov, O. P. Solodowa, Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1968**, *9*, 171.

[243] M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4529.

[244] A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1608.

[245] A. B. Cornwell, C. A. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1612.

[246] H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 1105.

[247] W. W. Du Mont, H. J. Kroth, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 700.

[248] M. Moll, H. Behrens, P. Merbach, K. Görting, G. Liehr, R. Böhme, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 1115.

[249] M. Scheer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1982**.

[250] F. Carré, R. J. P. Corriu, B. J. L. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 139.

[251] A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret, M. van Meersche, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 165.

[252] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 863.

[253] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.

[254] A. Zschunke, A. Jurkschat, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 325.

[255] V. Sriyunyongwat, R. Hani, T. A. Albright, R. Geanangel, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *122*, 91.

[256] H. P. Abicht, A. Tzschach, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 357.

[257] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meersche, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *349*, 143.

[258] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, D. Heijdenrijk, K. Goubitz, D. J. A. De Ridder, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 55.

[259] D. B. Firfiray, A. Irving, J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 377.

[260] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. J. McGeary, *Organometallics* **1990**, *9*, 884.

[261] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359.

[262] Z. Duan, D. Lei, M. J. Hampden-Smith, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2105.

[263] R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9867.

[264] W. E. Piers, R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsman, *Organometallics* **1992**, *11*, 4015.

[265] S. L. Ellis, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, M. J. Slade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 95.

[266] C. J. Cardin, M. B. Power, D. J. Cardin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C27.

[267] B. Schiemenz, B. Antelmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1760.

[268] P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampfer, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 3038.

[269] C. Pluta, R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 489.

[270] M. Akita, R. Hua, T. Oku, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1996**, *15*, 4162.

[271] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, Z. Dauter, D. Fenske, M. M. Devereux, M. B. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1133.

[272] M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 534.

[273] M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. Von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1565.

[274] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848.

[275] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 1337.

[276] M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 3868.

[277] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, B. Twamley, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1145.

[278] P. G. Antonov, I. A. Agapov, V. P. Kotel'nikov, *Russ. J. Appl. Chem.* **1997**, *70*, 1339.

[279] P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 687.

[280] R. E. Allan, A. Bashall, J. S. Palmer, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. M. Rawson, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1975.

[281] P. Braunstein, C. Charles, G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Commun.* **1997**, 2093.

[282] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4626.

[283] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, C. Krüger, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 53.

[284] M. Weidenbruch, A. Stilter, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *560*, 125.

[285] M. P. Egorov, A. A. Basova, A. M. Gal'minas, O. M. Nefedov, A. A. Moiseeva, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 279.

[286] L. Wesemann, T. Marx, U. Englert, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1563.

[287] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 338.

[288] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, F. Fabrizi De Biani, P. Zanello, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1987.

[289] K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1999**, *18*, 4785.

[290] J. J. Schneider, N. Czap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 595.

[291] J. J. Schneider, N. Czap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1025.

[292] S. Hermans, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **2000**, 1955.

[293] H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 349.

[294] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. De Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 237.

[295] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, J. Ensling, P. Gütlich, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 468.

[296] J. J. Schneider, J. Hagen, N. Czap, C. Krüger, S. A. Mason, R. Bau, J. Ensling, P. Gütlich, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 625.

[297] P. Braunstein, M. Veith, J. Blin, V. Huch, *Organometallics* **2001**, *20*, 627.

Weitere relevante Literatur

[298] J. Elguero, R. M. Claramunt, R. Garcerán, S. Julià, L. Avila, J. M. de Mazo, Magn. Res. Chem. **1987**, *25*, 260.

[299] D. Dakternieks, H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 3820; ders. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *196*, 19.

[300] W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley & Sons (Interscience Publishers), London **1970**.

[301] M. W. Lister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, *37*, 406.

[302] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 20. Aufl., Berlin **1996**.

[303] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press **1988**.

[304] G. M. Sheldrick, Acta Cryst. 1990, A46, 467.

[305] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.

[306] I. Prass, Dissertation, Universität Dortmund **2000**.

A Anhang

A.1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von {2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}triphenylsilyl-zinn(II) (**3**), {2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}-chrompentacarbonyl-zinn(II)-chlorid (**7**), „{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}octacarbonyl-cyclopentadienyl-chrom-zinn-wolfram(*Cr*-*Sn*-*W*)" (**11**), Bis[{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}hydrido-zinn(II)] (**18**), Bis[{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}zinn(II)] (**19a**/**19b**) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)$_2$]$_2$-C_6H_4}{Cr(CO)$_5$}SnI (**20**) sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Fehlgeordnete Ethoxygruppen wurden in den Strukturen der Verbindungen **7**, **11**, **18** und **19**, zusätzliche Fehlordnungen von *tert*-Butylgruppen wurden in den Strukturen der Verbindungen **7**, **19a** und **19b** gefunden. In den Strukturen von **3** und **19** wurden Wasser (**3**) bzw. Toluol (**19**) als weitere fehlgeordnete Gruppierungen gefunden. Das Hydrid-Wasserstoffatom in **18** wurde in der Differenzfourieranalyse gefunden und mit einem vorgegebenen Abstand verfeinert, wobei der isotrope Temperaturfaktor das 1,2-fache des zugehörigen Zinnatoms beträgt.

Die Beugungsdaten der orangefarbenen (**3**, **19a**), gelb-grünen (**7**, **11**, **19b**, **20**) bzw. gelben Kristalle (**18**) wurden auf einem Nonius KappaCCD oder Siemens SMART CCD-Diffraktometer mit Mo*K*α-Strahlung (λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator) bei 291(1) K (**3**, **7**) bzw. 173(1) K (**11**, **18**, **19a**, **19b**, **20**) bestimmt. Für Verbindung **3** wurde ein Zerfall des Kristalls von 24.6% über den Meßzeitraum durch Wiederholung der Anfangsmessungen und anschließenden Vergleich der Daten festgestellt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97)[304] und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97)[305] verfeinert.

Tabelle A.1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **3** (Abschn. 2.2.2), **7** (Abschn. 2.3.3) und **11** (Abschn. 2.4.2).

	3	**7**	**11**
Summenformel	$C_{36}H_{48}O_7P_2SiSn$	$C_{23}H_{31}ClCrO_{11}P_2Sn$	$C_{31}H_{26}CrO_{14}P_2SnW$
Molekulargewicht/g mol^{-1}	801.46	751.56	1049.08
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Kristallgröße/mm×mm×mm	0.25×0.15×0.13	0.15×0.12×0.12	0.15×0.15×0.13
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c	P-1
a/Å	11.958(1)	10.692(1)	10.1285(3)
b/Å	13.058(1)	17.372(1)	10.6090(3)
c/Å	15.948(1)	17.794(1)	20.5949(6)
α/°	73.454	90	76.506(2)
β/°	75.448	90.684(1)	80.402(2)
γ/°	67.725	90	61.598(2)
V/Å^3	2180.0(3)	3304.8(4)	1888.86(9)
Z	2	4	2
$\rho_{ber.}$/Mg m^{-3}	1.221	1.510	1.845
$\rho_{gem.}$/Mg m^{-3}	n.b.	n.b.	n.b.
μ/mm^{-1}	0.726	1.311	4.124
F(000)	828	1512	1024
θ-Meßbereich/°	3.43 – 25.37	3.63 – 27.57	2.97 – 27.46
h, k, l-Werte	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 19$	$-13 \leq h \leq 13$ $-22 \leq k \leq 22$ $-22 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 13$ $-25 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	28128	7543	18531
unabhängige Reflexe / R_{int}	7405 / 0.0220	7543 / 0.0300	8397 / 0.0490
Reflexe mit $I>2\sigma(I)$	4449	2851	5774
Anzahl der Verfeinerungsparameter	451	399	460
GooF, F^2	0.925	0.841	0.972
$R_1(F)$, $I>2\sigma(I)$	0.0435	0.0301	0.0362
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0.1226	0.0631	0.0765
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.001	0.001
minimaler/maximaler Differenzpeak e/Å^3	0.924 / –0.374	0.331 / –0.291	1.134 / –1.471

Tabelle A.2 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **18** und **19a** (S. 48 und 53).

	18	**19a**
Summenformel	$C_{23}H_{32}CrO_{11}P_2Sn$	$C_{46}H_{62}Cr_2O_{22}P_4Sn_2$
Molekulargewicht/g mol^{-1}	717.12	1432.39
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Kristallgröße/mm×mm×mm	0.25×0.23×0.23	0.10×0.10×0.08
Raumgruppe	C2/c	P(1)/c
a/Å	19.0027(4)	12.8055(5)
b/Å	9.7785(2)	18.9225(8)
c/Å	32.7714(8)	12.3817(7)
α/°	90	90
β/°	96.4346(7)	97.286(2)
γ/°	90	90
V/Å^3	6051.2(2)	2976.0(2)
Z	8	4
$\rho_{ber.}$/Mg m^{-3}	1.574	1.601
$\rho_{gem.}$/Mg m^{-3}	n.b.	n.b.
μ/mm^{-1}	1.342	1.365
F(000)	2896	1448
θ-Meßbereich/°	2.93 – 27.47	3.66 – 25.36
h, k, l-Werte	$-24 \le h \le 24$ $-12 \le k \le 12$ $-42 \le l \le 41$	$-15 \le h \le 15$ $-22 \le k \le 22$ $-14 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	21935	17568
unabhängige Reflexe / R_{int}	6743 / 0.051	5394 / 0.036
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4293	2893
Anzahl der Verfeinerungsparameter	354	370
GooF, F^2	0.893	0.892
$R_1(F)$, $I > 2\sigma(I)$	0.0328	0.0409
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0.0743	0.1063
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.001
minimaler/maximaler Differenzpeak e/Å^3	0.445 / –0.474	2.140 / –0.730

Tabelle A.3 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **19b** (S. 54) und **20** (Abschn. 2.5.2).

	19b	**20**
Summenformel	$C_{46}H_{62}Cr_2O_{22}P_4Sn_2 \cdot C_7H_8$	$C_{23}H_{31}CrO_{11}P_2SnI$
Molekulargewicht/g mol^{-1}	1524.36	843.01
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Kristallgröße/mm×mm×mm	0.12×0.12×0.10	0.23×0.21×0.21
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/c
a/Å	12.888.4(3)	10.5444(2)
b/Å	13.2541(3)	17.1383(3)
c/Å	19.6010(5)	18.1016(4)
α/°	90	90
β/°	96.9700(9)	90.4315(5)
γ/°	90	90
V/Å^3	3323.6(1)	3271.1(1)
Z	2	4
$\rho_{ber.}$/Mg m^{-3}	1.523	1.712
$\rho_{gem.}$/Mg m^{-3}	n.b.	n.b.
μ/mm^{-1}	1.227	2.187
F(000)	1544	1656
θ-Meßbereich/°	3.07 – 27.00	2.96 – 27.48
h, k, l-Werte	$-15 \le h \le 15$ $-15 \le k \le 15$ $-23 \le l \le 23$	$-13 \le h \le 13$ $-22 \le k \le 22$ $-23 \le l \le 23$
gemessene Reflexe	27017	27412
unabhängige Reflexe / R_{int}	5819 / 0.039	7460 / 0.039
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4038	4730
Anzahl der Verfeinerungsparameter	421	361
GooF, F^2	1.073	0.897
$R_1(F)$, $I > 2\sigma(I)$	0.0472	0.0340
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0.1019	0.0664
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.001
minimaler/maximaler Differenzpeak e/Å^3	2.521 / –1.221	0.911 / –0.759

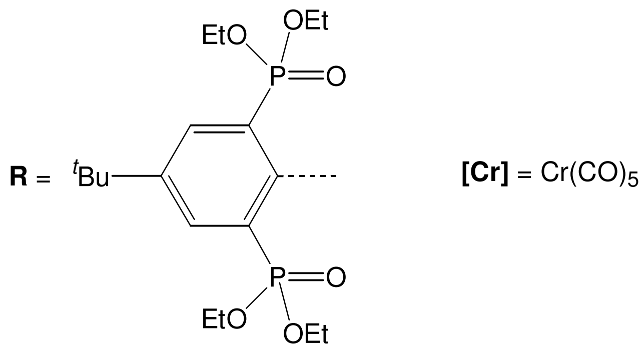
A.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen			
R	organischer Substituent	L	Ligand
Me	Methyl	Trip	2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl
Et	Ethyl	Tbt	2,4,6-Tris(bis(trimethylsilyl)-methyl)phenyl
Pr	Propyl	Dep	2,6-Diethylphenyl
Bu	Butyl	n.b.	nicht bestimmt
Ph	Phenyl	THF	Tetrahydrofuran
Sdp.	Siedepunkt	DMSO	Dimethylsulfoxid
Schmp.	Schmelzpunkt	cod	Cycloocta-1,5-dien
Abb.	Abbildung	Trityl	Triphenylmethyl
Tab.	Tabelle	diox	1,4-Dioxan
TG	Thermogravimetrie	DTA	Differentialthermoanalyse

Spektroskopie			
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie	IR	Infrarot-Spektroskopie
MAS	Magic Angle Spinning	δ	chemische Verschiebung
ppm	parts per million	ν	Wellenzahl
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite	I.S.	Isomerieverschiebung
s	Singulett	Q.S.	Quadrupolaufspaltung
d	Dublett	dd	Dublett von Dubletts
t	Triplett	dt	Dublett von Tripletts

A.3 Verzeichnis der neuen Verbindungen

Im „Verzeichnis der neuen Verbindungen“ werden Verbindungen aufgeführt, die entweder isoliert oder durch spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen wurden.



Verbindung	**Nr.**	**Seite**
RSn–SPh	**2**	11
RSn–$SiPh_3$	**3**	12
RSn–SnR‘$_3$	**4a**, R‘ = Ph **4b**, R‘ = Me	15
RSn–P(R‘)(R“)	**5a**, R‘ = R“ = $SiMe_3$ **5b**, R‘ = $SiMe_3$, R“ = H **5c**, R‘ =R“ = Ph	16
R(Cl)(Ph_3C)Sn^+ PF_6^-	**6**	17
R[Cr]Sn–Cl	**7**	20
R[W(CO)$_5$]Sn–Cl	**8**	20
R[Fe(CO)$_4$]Sn–Cl	**9**	20
R[Cr]Sn–F	**10**	25
R[Cr]Sn–[W(CO)$_3$Cp]	**11**	27
{**R[Cr]**Sn}$_2$[Fe(CO)$_4$]	**12**	32
R[Cr]Sn–$SnPh_3$	**13**	33

Verbindung	Nr.	Seite
RSn–H	**14**	39
RSn–Sn**R**	**15**	37
RSn–I	**16**	41
RSn–CN	**17**	42
R[Cr]Sn–H	**18**	48
{**R[Cr]**Sn}$_2$	**19a, 19b**	48
R[Cr]Sn–I	**20**	45
R[Cr]Sn–CN	**21**	43

A.4 Verzeichnis der Abbildungen

Tabellarischer Lebenslauf

Christian Löw
Widumestraße 15
44787 Bochum

Persönliche Daten

geboren am	6. Mai 1972 in Hamm (Westf.)
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1978 – 1982	Grundschule in Hamm
1982 – 1991	Beisenkamp-Gymnasium in Hamm (Abitur)

Berufsausbildung

Wintersemester 1992/93	Immatrikulation an der Universität Dortmund, Fachrichtung Chemie
November 1997	Diplomhauptprüfung
Januar – Juli 1998	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat
August 1998	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat

Bochum, den 20. Dezember 2002