

**Darstellung, Struktur und Reaktivität intramolekular
koordinierter Organozinnverbindungen unter Fokussierung
auf Organozinn(II)amide als Bausteine zur Darstellung
neuer heteroleptischer Organostannylene**

DISSERTATION

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Von Diplom-Chemiker Stefan Krabbe
aus Welper-Schwefe

Referent: Prof. Dr. K. Jurkschat
Korreferent: Prof. Dr. M. Mehring

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2008 bis Mai 2011 am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie II an der TU Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. JURKSCHAT

durchgeführt,

dem ich an dieser Stelle herzlich für die interessante Aufgabenstellung, praktische
Anregungen und die Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit danke.

Herrn Prof. Dr. M. MEHRING

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ferner möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Angehörigen der Fakultät Chemie für die durchgeführten Messungen und Analysen bedanken

Ein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. Jurkschat für ein jederzeit offenes Ohr und Hilfe bei bürokratischen Dingen sowie den Kollegen für viele fröhliche Stunden in Büro und Labor (und natürlich für das Ertragen meiner gelegentlichen Launen).

Weitere Danksagungen gehen an

Herrn Dr. Markus Schürmann, Frau Dr. Lyuba Iovkova-Behrends und Frau M. Sc. Christina Dietz für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen;

Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis für die DFT-Rechnungen;

alle Mitarbeiter mit Zutritt zum NMR-Labor für abendliche NMR-Messungen;

Herrn Dipl.-Chem. Bernd Wagner und Herrn M. Sc. Benedikt Piorr für die in ihren Forschungspraktika geleisteten Arbeiten, die eine wertvolle Hilfe waren.

Der größte Dank gilt der Familie, besonders meinen Eltern für jegliche Unterstützung während des gesamten Studiums und meiner Schwester für die kleine Extra-Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Literatur	4
2.	Reaktivität schwerer Carben-Analogue gegenüber Cyclopentadienyltricarbonyl-Verbindungen des Wolframs	9
2.1	Einleitung	9
2.2	Reaktion des Stannylens {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1) mit HW(CO) ₃ Cp	11
2.3	Darstellung des Benzoxaphosphastannols [1(P),3(Sn)- Sn[W(CO) ₃ Cp] ₂ OP(O)(<i>Oi</i> -Pr)-6- <i>t</i> -Bu-4-P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂]-C ₆ H ₂ (6)	16
2.4	Reaktion des Stannylens {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1) mit ClW(CO) ₃ Cp	18
2.5	Versuche zur Darstellung eines Wolfram-substituierten Metallostannylens	23
2.6	Reaktivität des Organozinn(IV)dichlorids {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ - C ₆ H ₂ }Cl ₂ Sn[W(CO) ₃ Cp] (7) gegenüber Luft	28
2.7	Experimenteller Teil	31
2.7.1	Allgemeines	31
2.7.2	Standardsynthesen der eingesetzten Edukte	31
2.7.3	Durchgeführte Reaktionen	33
2.8	Literatur	37
3.	Übergangsmetall-Stannylen-Komplexe als Vorstufen zur Synthese von Distannin-Komplexen	38
3.1	Einleitung	38
3.2	Darstellung und Struktur eines Eisen-komplexierten Organostannylens	41
3.3	Darstellung und Struktur eines Molybdän-komplexierten Organohydridostannylens	45
3.4	Darstellung und Struktur von Übergangsmetall-komplexierten Distannin-Derivaten	49
3.5	Reaktivität des Organostannylens 1 gegenüber K-Selectride [®]	59
3.6	Experimenteller Teil	63
3.6.1	Allgemeines	63
3.6.2	Standardsynthesen der eingesetzten Edukte	63
3.6.3	Durchgeführte Reaktionen	63

3.7	Literatur	66
4.	Organozinn(II)amide als Bausteine zur Darstellung heteroleptischer Organostannylene	68
4.1	Einleitung	68
4.2	Darstellung und Charakterisierung des O,C,O-koodinierten Organozinn(II)amids {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn[N(<i>i</i> -Pr) ₂]	71
4.3	Reaktivität des Organozinn(II)amids {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn[N(<i>i</i> -Pr) ₂] (8) gegenüber Sauerstoff	76
4.4	Reaktivität des Organozinn(II)amids {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn[N(<i>i</i> -Pr) ₂] (8) gegenüber Diphenylphosphan	82
4.5	Organozinn(II)amide als Ausgangsverbindungen zur einfachen Synthese von Fluorstannylene	93
4.5.1	Synthese und Molekülstruktur des Organofluoridostannylens {4- <i>t</i> -Bu-2,6-[P(O)(<i>Oi</i> -Pr) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnF (20)	93
4.5.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen des Organofluoridostannylens 20	97
4.6	Organozinn(II)amide – Edukte zur Darstellung von Organozinn(II)hydroxiden und -thiolen?	103
4.6.1	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit Dieisennonacarbonyl	103
4.6.2	Reaktionen des Organozinn(II)amids 8 mit Wasser und Schwefelwasserstoff	109
4.7	Darstellung von Alkoholat-, Carboxylat- und Amid-substituierten Organostannylene aus Organozinn(II)amiden	113
4.7.1	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit 4- <i>tert</i> -Butylphenol	115
4.7.2	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit 4- <i>tert</i> -Butylbenzoesäure	116
4.7.3	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit Methylmalonsäure	121
4.7.4	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit <i>N</i> -(2-Bromo-4- <i>tert</i> -butylphenyl)-acetamid	123
4.7.5	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit Phtalsäureanhydrid	129
4.7.6	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit Organozinn(II)hydriden	131
4.8	Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Komplexen des Organozinn(II)amids 8	140
4.8.1	Darstellung eines Mangan-Organozinn(II)amid-Komplexes	142
4.8.2	Reaktionen des Organozinn(II)amids 8 mit Platin(II)chlorid	145
4.9	Experimenteller Teil	156
4.9.1	Allgemeines	156

4.9.2	Standardsynthesen der eingesetzten Edukte	156
4.9.3	Durchgeführte Reaktionen	156
4.10	Literatur	167
5.	Reaktivität des Organofluoridostannylen	
	{4-<i>t</i>-Bu-2,6-[P(O)(<i>O</i><i>i</i>-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF gegenüber Platin(II)chlorid	170
5.1	Darstellung eines Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes	171
5.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes 36	175
5.3	Reaktion des Organozinn(II)fluorids 20 mit Platin(II)chlorid in THF bei äquimolarer Umsetzung	192
5.4	Interpretation der Struktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes 37 und theoretische Rechnungen	201
5.4.1	Überlegungen zur Interpretation der Struktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes	201
5.4.2	Theoretische Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie)	203
5.5	Überlegungen zur Reaktivität des Platin-Organofluoridostannylen-Komplexes 36 und zur zielgerichteten Darstellung des Platin-Zinn-Platin-Komplexes 37	209
5.6	Experimenteller Teil	213
5.6.1	Allgemeines	213
5.6.2	Standardsynthesen der eingesetzten Edukte	213
5.6.3	Durchgeführte Reaktionen	213
5.7	Literatur	215
6.	Weitere Reaktionen und NMR-spektroskopische Untersuchungen	216
6.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen des protonierten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5- <i>t</i> -Bu-1,3-[P(O)(<i>O</i> <i>i</i> -Pr) ₂]-C ₆ H ₃	216
6.2	Versuche zur Darstellung einer Zinn-Wolfram-Dreifachbindung	219
6.3	Weitere Umsetzungen von Zinn(II)amiden	221
6.3.1	Reaktion des Organozinn(II)amids 8 mit <i>ortho</i> -Fluorphenol	221
6.3.2	Versuch zur Darstellung eines Tris(stannylen)-Derivats	221
6.4	Sonstiges	226
6.5	Experimenteller Teil	228
6.5.1	Allgemeines	228
6.5.2	Standardsynthesen der eingesetzten Edukte	228
6.5.3	Durchgeführte Reaktionen	228
6.6	Literatur	233

7.	Zusammenfassung und Ausblick	234
8.	Anhang	245
8.1	Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung	245
8.2	Verzeichnis neuer Verbindungen	256
8.3	Tabellarischer Lebenslauf	260
8.4	Erklärung	261

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen (sofern in der Arbeit nicht explizit anders definiert)

Å	Ångström	min	Minuten
Abb.	Abbildung	mL	Milliliter
Ar	Aryl	mm	Millimeter
Bu	Butyl	mmol	Millimol
Cp	Cylopentadienyl	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl	<i>Oi</i> -Pr	<i>Isopropoxy</i>
d	Tage	Ph	Phenyl
DME	Ethylenglykoldimethylether	Pip	Piperazin
E	Element	R	organischer Rest
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
g	Gramm	<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -Butyl
h	Stunden	t	Zeit, Zeitpunkt
<i>i</i> -Pr	<i>Isopropyl</i>	Tab.	Tabelle
IR	Infrarot	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
kcal	Kilokalorie	THF	Tetrahydrofuran
LDA	Lithiumdiisopropylamid	TMS	Trimethylsilyl
M	Metallatom, -fragment	ΔT	Erwärmung
M	Molar (mol pro Liter) (im exp. Teil)	μ L	Mikroliter
Me	Methyl	°	Grad (Bindungs-, Torsionswinkel)
mg	Milligramm	°C	Grad Celsius

Abkürzungen bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse

a, b, c	Gitterkonstanten	V	Volumen der Elementarzelle
e	Restelektronendichte	wR2	gewichteter Restwert
F	Streufaktor	Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	α, β, γ	Winkel
GooF	Goodness of Fit	μ	Absorptionskoeffizient
R1	Restwert	ρ_{ber}	berechnete Dichte

Abkürzungen für Analytik und theoretische Rechnungen

bs	breites Singulett	MHz	Megahertz
C ₆ D ₆	deutertes Benzol	MS	Massenspektrometrie
C _{ar}	aromatisches Kohlenstoffatom	<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
CDCl ₃	deutertes Chloroform	NBO	Natürliche Bindungorbitale
CH _{ar}	aromatisch gebundenes Proton	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
d	Dublett	ppm	parts per million
DFT	Dichtefunktionaltheorie	s	Singulett
DMSO-d ₆	deutertes Dimethylsulfoxid	sept	Septett
D ₂ O	deutertes Wasser	t	Triplett
ESI	Elektrospray-Ionisation	THF-d ₈	deutertes Tetrahydrofuran
Hz	Hertz	Toluol-d ₈	deutertes Toluol
I	Spinquantenzahl	δ	Chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante	<i>v</i> _{1/2}	Halbwertsbreite

Einführende Hinweise

Zur Kompatibilität mit Veröffentlichungen in englischer Sprache sind sämtliche Angaben mit Punkten statt Kommata versehen.

Für das Hydrierungsreagenz Kalium-tri(sec-butyl)hydridoborat wird der geschützte Markenname K-Selectride[®] verwendet.

Redaktionsschluss für die Erfassung der Literatur war der Januar 2012. Nachträglich ist eine Veröffentlichung aus dem März 2012 eingearbeitet worden.

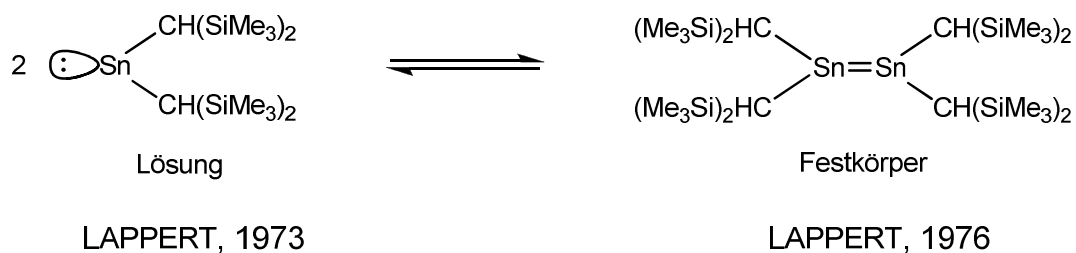
Sofern in einem NMR-Spektrum das Aufspaltungsmuster nicht klar erkennbar ist, wird von einem komplexen Signal oder komplexen Aufspaltungsmuster gesprochen. So wird bspw. für bestimmte Protonen im eingesetzten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₃ ein Dublett von Septetts erwartet. Dieses Aufspaltungsmuster ist in einigen aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren nicht erkennbar und wird als komplexes Muster bezeichnet.

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor uns erstreckt.

(Sir Isaac Newton)

1. Einleitung

Mit der Synthese und Charakterisierung von metallorganischen Verbindungen des Typs $M[CH(SiMe_3)_2]_2$ durch LAPPERT^[1] et al. hat die Forschung im Bereich der schweren Carben-Analoga in den vergangenen 30 Jahren immer stärkere Aufmerksamkeit und größere Bedeutung erlangt. LAPPERT et al. zeigten, dass das Stannylene $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$ monomer in Lösung^[1a], aber als Dimer im Festkörper^[1b] vorliegt.



Unter den niedervalenten Verbindungen des Zinns spielen heteroleptische Organostannylene des Typs $RnSnX$ (R = organischer Substituent mit/ohne Donorfunktion, $X = F, Cl, Br, I, N(SiMe_3)_2, SC(S)C_6H_2-2,4,6-t-Bu_3, Si(SiMe_3)_3, Sn(SiMe_3)_3$)^[2] eine besondere Rolle. Sie dienen als Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer unsymmetrisch substituierter Diorganostannylene des Typs $RR'Sn$ ^[2c,t] und definierter Organozinn(IV)verbindungen des Typs $RR'SnXY$ ^[3], sind Vorstufen in der Synthese von Organozinn(I)verbindungen des Typs $RnSnSnR'$ ^[4] und von Übergangsmetall-substituierten Verbindungen des Typs $RnSnMCp(CO)_3$.^[5] Verschiedene Übersichtsartikel zeigen die Entwicklung in der Chemie der Stannylene auf.^[6]

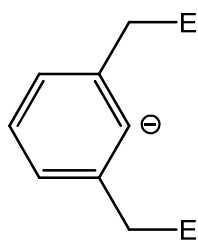
Auch in den letzten Jahren zeigte sich eine vielfältige Entwicklung im Bereich der Synthese und Charakterisierung von homo- und heteroleptischen Stannylene. Aktuelle Forschungsarbeiten weisen eine große Breite an Einsatzgebieten und Folgechemie auf^[2a, 7-81]. So nutzten KLINKHAMMER et al. Zinn(II)diamide zur Darstellung persistenter, homoleptisch substituierter Zinnradikale^[13]; POWER et al. setzten homoleptische Diorganostannylene mit Wasserstoff und Ammoniak zu heteroleptischen Organozinn(II)hydriden und -amiden um^[33]; RIVARD et al. isolierten das dem Methylen analoge Zinn(II)hydrid SnH_2 in Form eines Carben-Wolframpentacarbonyl-Bisaddukts^[75].

Zur Stabilisierung der Stannylene werden einerseits sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme eingesetzt^[82], andererseits finden intramolekular koordinierende Zangenliganden („pincer ligand“) der allgemeinen Formel $[2,6-(ECH_2)_2C_6H_3]^-$ (E,C,E) Anwendung, wobei E ein neutraler Zweielektronen-Donor ist. Bekannt sind Zangenliganden

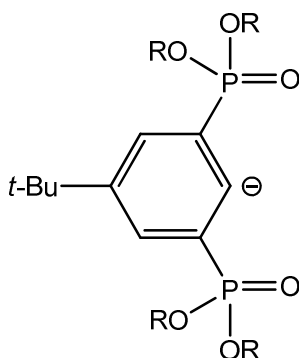
mit bspw. Stickstoff-, Phosphor, Sauerstoff- und Schwefelatomen (-NR₂, -PR₂, -OR, -SR; R = organischer Rest). C bezeichnet das anionische Aryl-Kohlenstoffatom des 2,6-disubstituierten Phenylrings^[83].

1998 wurde der erste O,C,O-koordinierende Zangenligand von JURKCHAT et al. beschrieben^[84]. Nachfolgend wurden diverse Derivate von Verbindungen des Siliciums, Zinns, Bleis und Bismuts auf der Basis von O,C,O-koordinierenden Zangenliganden der allgemeinen Formel {1,3-[P(O)(OR)₂]₂-C₆H₃}⁻ (mit R = Et, *i*-Pr) dargestellt^[2a, 63, 85-98]. Durchgesetzt hat sich bei den weiterführenden Arbeiten der O,C,O-koordinierende Zangenligand {5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}⁻, der gegenüber dem Zangenligand {5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}⁻ bessere Kristallisationseigenschaften aufweist.

Darüber hinaus sind Zangenliganden bekannt, die unterschiedliche Donoratome besitzen. Beispiele dafür sind ein O,C,S- und ein P,C,O-koordinierender Zangenligand^[99, 100].

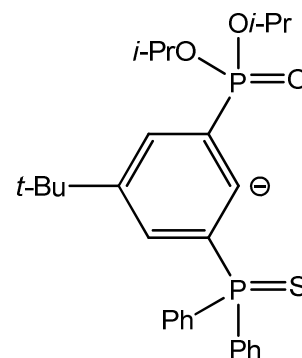


allg. Darstellung E,C,E-
koord. Zangenliganden



R = Et, *i*-Pr

O,C,O-koord.
Zangenligand



O,C,S-koord.
Zangenligand

Die vorliegende Arbeit baut auf den Arbeiten von HENN^[101] auf und beschäftigt sich hauptsächlich mit der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität neuartiger heteroleptischer Stannylene und ist in verschiedene Unterpunkte unterteilt.

Im ersten Abschnitt werden die in der 2008 angefertigten Diplomarbeit behandelten Themen vertieft, die Fragestellungen zur Reaktivität des Organostannylens {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) gegenüber Tricarbonylcyclopentadienyl-Verbindungen des Wolframs beinhalten^[102].

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Stannylene-Übergangsmetallkomplexen als Ausgangsverbindungen zur Synthese von schweren Acetylenanaloga. Präsentiert werden Darstellung und Strukturen verschiedener Stannylene-Übergangsmetallkomplexe sowie der resultierenden Organozinn(I)-Verbindungen. Abschließend werden NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Reaktivität des Organostannylen **1** gegenüber K-Selectride[®] (K[*sec*-Bu₃BH]) diskutiert.

Der dritte Teil umfasst die Charakterisierung eines Organozinn(II)amids und dessen Folgereaktionen, größtenteils auf der Basis einfacher Säure-Base-Reaktionen. Es wird gezeigt, dass sich das Organozinn(II)amid als Synthon zur Darstellung einer großen Bandbreite von heteroleptischen Organostannylene eignet.

Im vierten Teil wird ausführlich die Reaktivität eines dargestellten Organofluoridostannylen gegenüber Platin(II)chlorid betrachtet. Neben einer ausführlichen Diskussion verschiedener NMR-Spektren wird die Struktur eines neuartigen trimetallischen Platin-Zinn-Platin-Komplexes vorgestellt.

Abschließend erfolgt eine kurze Diskussion über Besonderheiten im ¹³C-NMR-Spektrum des protonierten O,C,O-kordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₃. Daneben werden weitere Versuche vorgestellt, die im Rahmen der Promotion durchgeführt worden sind und in Kurzform festgehalten werden sollen.

1.1 Literatur

- [1] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 317.
b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 261.
c) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [2] a) M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herris-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 211.
Darin enthaltene und zugehörige Literatur:
b) a) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336.
c) J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, 8, 1373.
d) K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 122.
e) B. S. Jolly, M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2653.
f) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Ralphy, M.-A. Rennie, C. A. Russel, D. S. Wriarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1587.
g) R. S. Simons, L. H. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920.
h) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1997**, 1141.
i) C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.
j) 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.
k) W. P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1145.
l) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Soezerli, *Organometallics* **1997**, 16, 5653.
m) L. H. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, 17, 5602.
n) M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11705.
o) A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **1999**, 2379.
p) M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, 19, 4613.
q) B. E. Eichler, L. H. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, 20, 551.
r) 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.
s) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 1190.
t) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 193.
u) M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, 17, 5206.
v) S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, R. Haroon, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, 18, 389.
v) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479.
- [3] 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.
- [4] a) P. P. Power, *Organometallics* **2007**, 26, 4362, und dort zitierte Literaturstellen.
b) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10047.
c) R. Jambor, B. Kasna, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1650.

- [5] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, *21*, 5622.
- [6] a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 139.
 b) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
 c) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267.
 d) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
 e) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
 f) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.
 g) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251.
 h) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
 i) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [7] A. Kavara, K. D. Cousineau, A. D. Rohr, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2008**, *27*, 1041.
- [8] A. Kavara, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2008**, *27*, 2896.
- [9] A. Mcheik, N. Katir, A. Castel, H. Gornitzka, S. Massou, P. Rivière, T. Hamieh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5397.
- [10] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165.
- [11] F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, R. Tonner, R. Haunschild, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10716.
- [12] W. A. Merrill, J. Steiner, A. Betzer, I. Nowik, R. Herber, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2008**, 5905.
- [13] M. Becker, C. Förster, C. Frantzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9965.
- [14] W.-P. Leung, K.-P. Chan, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2008**, *27*, 2767.
- [15] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367.
- [16] S. E. Kabir, A. K. Raha, M. R. Hassan, B. K. Nicholson, E. Rosenberg, A. Sharmin, L. Salassa, *Dalton Trans.* **2008**, 4212.
- [17] M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. F. Nixon, P. Uiterweerd, *Dalton Trans.* **2008**, 2825.
- [18] V. M. Jiménez-Pérez, B. M. Muñoz-Flores, H. W. Roesky, T. Schulz, A. Pal, T. Beck, Z. Yang, D. Stalke, R. Santillan, M. Witt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2238.
- [19] Z. Padělková, M. S. Nechaev, Z. Černošek, J. Brus, A. Růžička, *Organometallics* **2008**, *27*, 5303.
- [20] D. J. Eisler, R. J. Less, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2008**, 2382.
- [21] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886.
- [22] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 2661.
- [23] S. Inoue, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 5032.
- [24] M. Nag, P. P. Gaspar, *Organometallics* **2009**, *28*, 5612.
- [25] A. V. Zabula, T. Pape, F. Hupka, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2009**, *28*, 4221.
- [26] K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 5661.
- [27] K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 3327.
- [28] K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 2211.
- [29] J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics* **2009**, *28*, 4823.
- [30] J. Kobayashi, T. Kushida, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10836.
- [31] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Linnolahti, J. R. Severn, P. G. H. Uiterweerd, Z.-X. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3487.
- [32] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952.
- [33] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272.
- [34] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119.

- [35] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106.
- [36] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543.
- [37] S. Nembenna, S. Singh, A. Jana, H. W. Roesky, Y. Yang, H. Ye, H. Ott, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273.
- [38] Z. Padělkova, M. S. Nechaev, A. Lyčka, J. Holubová, T. A. Zevaco, A. Růžička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2058.
- [39] Z. Padělkova, I. Císařová, M. S. Nechaev, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2871.
- [40] J. Bareš, Z. Padělkova, P. Meunier, N. Pirio, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1263.
- [41] J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělkova, Z. Černošek, I. Císařová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3105.
- [42] Z. Padělkova, H. Vaňkátová, I. Císařová, M. S. Nechaev, T. A. Zevaco, O. Walter, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 2629.
- [43] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4606.
- [44] M. Huang, E. K. Lermontova, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, J. A. K. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3828.
- [45] C. Pi, J. Elguero, L. Wan, I. Alkorta, W. Zheng, L. Weng, Z. Chen, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6581.
- [46] A. Kavara, T. T. Boron III, Z. S. Ahsan, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2010**, *29*, 5033.
- [47] Y. Cabon, I. Reboule, M. Lutz, R. J. M. Klein Gebbink, B.-J. Deelman, *Organometallics* **2010**, *29*, 5904.
- [48] J. V. Dickschat, S. Urban, T. Pape, F. Glorius, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11519.
- [49] C. Wills, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2379.
- [50] H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2010**, *29*, 5585.
- [51] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9709.
- [52] Z. Padělkova, A. Havlík, P. Švec, M. S. Nechaev, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2871.
- [53] J. Turek, Z. Padělkova, M. S. Nechaev, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1843.
- [54] J. Guihaumé, C. Raynaud, O. Eisenstein, L. Perrin, L. Maron, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1816.
- [55] J. Wagler, E. Brendler, T. Langer, R. Pöttgen, T. Heine, L. Zhechkov, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13429.
- [56] H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4906.
- [57] M. McPartlin, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8854.
- [58] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352.
- [59] S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5614.
- [60] M. A. Stewart, C. E. Moore, T. B. Ditri, L. A. Labios, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 406.
- [61] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118.
- [62] J. Martincová, L. Dostál, S. Herres-Pawlis, A. Růžička, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7423.
- [63] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839.
- [64] R. Jambor, S. Herres-Pawlis, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 344.
- [65] D. A. Dickie, E. N. Coker, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11288.
- [66] C. A. Stewart, D. A. Dickie, Y. Tang, R. A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 73.

- [67] C. F. Caro, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9821.
- [68] S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2252.
- [69] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5632.
- [70] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14562.
- [71] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10979.
- [72] K. K. Pandey, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 3353.
- [73] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 6316.
- [74] O. T. Summerscales, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 3468.
- [75] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 777.
- [76] S. P. Sarish, B. Nekoueshahraki, A. Jana, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 890.
- [77] S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17889.
- [78] A. Jana, R. Azhakar, W. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1795.
- [79] E. Brendler, E. Wächtler, T. Heine, L. Zhechkov, T. Langer, R. Pöttgen, A. F. Hill, J. Wagler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4696.
- [80] A. Wagenpfeil, C. Nickl, H. Schubert, K. Eichele, M. A. Fox, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3349.
- [81] H. Schubert, J.-A. Dimmer, F.-R. Kühle, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 664.
- [82] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920.
- [83] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.
- [84] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 17, 1227.
- [85] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.
- [86] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, 19, 4613.
- [87] M. Mehring, I. Vrasidas, D. Horn, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **2001**, 20, 4647.
- [88] K. Peveling, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, *Organometallics* **2001**, 20, 4654.
- [89] K. Peveling, M. Schürmann, K. Jurkschat *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2435.
- [90] K. Jurkschat, K. Peveling, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3563.
- [91] K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2004**, 23, 1501.
- [92] K. Dannappel, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2005**, 24, 1031.
- [93] K. Peveling, K. Dannappel, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, 25, 368.
- [94] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1560.
- [95] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3446.
- [96] V. Deáky, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1380.
- [97] K. Dannappel, R. Nienhaus, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2126.
- [98] K. Peveling, M. Schürmann, S. Herres-Pawlis, C. Silvestru, K. Jurkschat, *Organometallics* **2011**, 30, 5181.
- [99] J. Fischer, M. Schürmann, M. Mehring, U. Zachwieja, K. Jurkschat, *Organometallics* **2006**, 25, 2886.

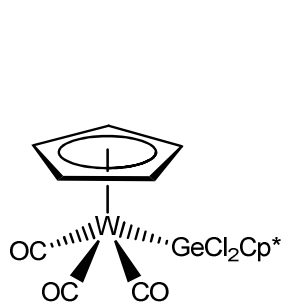
- [100] G. R. Fulmer, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 1627.
- [101] M. Henn, *Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden*, Shaker Verlag Aachen, **2005**.
- [102] S. Krabbe, Diplomarbeit, TU Dortmund, **2008**.

2. Reaktivität schwerer Carben-Analogue gegenüber Cyclopentadienyltricarbonyl-Verbindungen des Wolframs

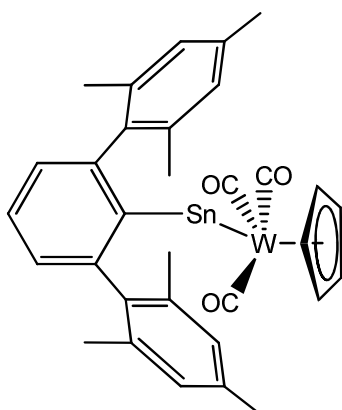
2.1 Einleitung

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für Reaktionen von schweren Carben-Analogenen mit Cyclopentadienyltricarbonyl-Verbindungen des Wolframs der allgemeinen Formel $XW(CO)_3Cp$ ($X = Na, H, Cl$) bekannt^[1-6].

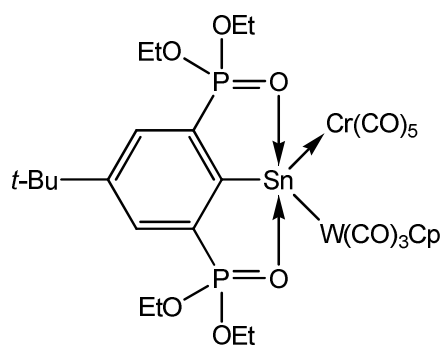
Erste Untersuchungen von DORY, ZUCKERMAN, HOFF und CONNOLLY sowie von HARRISON zur Reaktivität von Stannocenen mit $HW(CO)_3Cp$ zeigten, dass in einer Sequenz oxidativer Additionen und reduktiver Eliminierungen das trimetallisch-substituierte Stannan $HSn[W(CO)_3Cp]_3$ gebildet wird^[1,2]. FILIPPOU et al. charakterisierten den Germanium-Komplex $Cp^*Cl_2Ge[W(CO)_3Cp]$ ($Cp^* = C_5Me_5$), der durch Insertion von Cp^*GeCl in die $W-Cl$ -Bindung von $ClW(CO)_3Cp$ gebildet wird^[3]. Eine analoge Reaktion wurde von RŮŽIČKA et al. für die Bildung des Wolfram-substituierten Diorganochloridostannans $\{2-[(CH_3)_2NCH_2]C_6H_4\}_2Sn(Cl)[W(CO)_3Cp]$ beschrieben^[4]. POWER et al. nutzten das Natriumsalz $Na[W(CO)_3Cp] \cdot 2 DME$ zur Darstellung von Metallostannylenen aus Organochloridostannylenen^[5]. Löw stellte auf gleichem Weg ein trimetallisches System dar, bei dem es sich um ein Wolfram-substituiertes Stannylen handelt, das ein Chrompentacarbonyl-Fragment komplexiert^[6].



FILIPPOU, 1998



POWER, 2002



LÖW, 2002

In der 2008 angefertigten Diplomarbeit^[7] wurde die Reaktivität des Organostannylen **1** gegenüber den Wolframverbindungen (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolframhydrid, $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, und (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolframchlorid, $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, untersucht. Ferner wurde versucht, durch Umsetzung des Organostannylen **1** mit dem Natriumsalz $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{DME}$ ein Wolfram-substituiertes Metallostannylen darzustellen.

Bei der Reaktion des Organostannylen **1** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ist eine neuartige Verbindung dargestellt und isoliert worden, die als „Co-Kristallat eines Bis(η^5 -cyclopentadienyltricarbonylwolfram)-organostannylen-THF-Solvats mit (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram“ bezeichnet worden ist. Diese erste Bezeichnung wird korrigiert und ein Mechanismus für die Bildung der erhaltenen Verbindung vorgeschlagen.

Für die Reaktion des Organostannylen **1** mit $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ lagen in der Diplomarbeit nur ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten vor. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Reaktionsprodukt isoliert und charakterisiert werden.

Nicht dargestellt werden konnte in der Diplomarbeit ein Wolfram-substituiertes Metallostannylen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden weitere Syntheseveruche und deren Ergebnisse vorgestellt.

2.2 Reaktion des Stannylens $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$

Bei der Reaktion des Organostannylens $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ wurde eine Verbindung als Reaktionsprodukt isoliert, die als „Co-Kristallat eines Bis(η^5 -cyclopentadienyltricarboxylwolfram)-organostannylen-THF-Solvats mit (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram“ bezeichnet worden ist. Nachfolgende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verbindung als ein Organozinn(IV)kation zu interpretieren ist, bei der (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram, $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$, als Gegenion vorliegt. Die Molekülstruktur des (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram-koordinierten Bis[$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram]organozinn(IV)-Kations $\{[4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2^+ \cdot [\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ (**2**) ist in Abbildung 1 gezeigt.

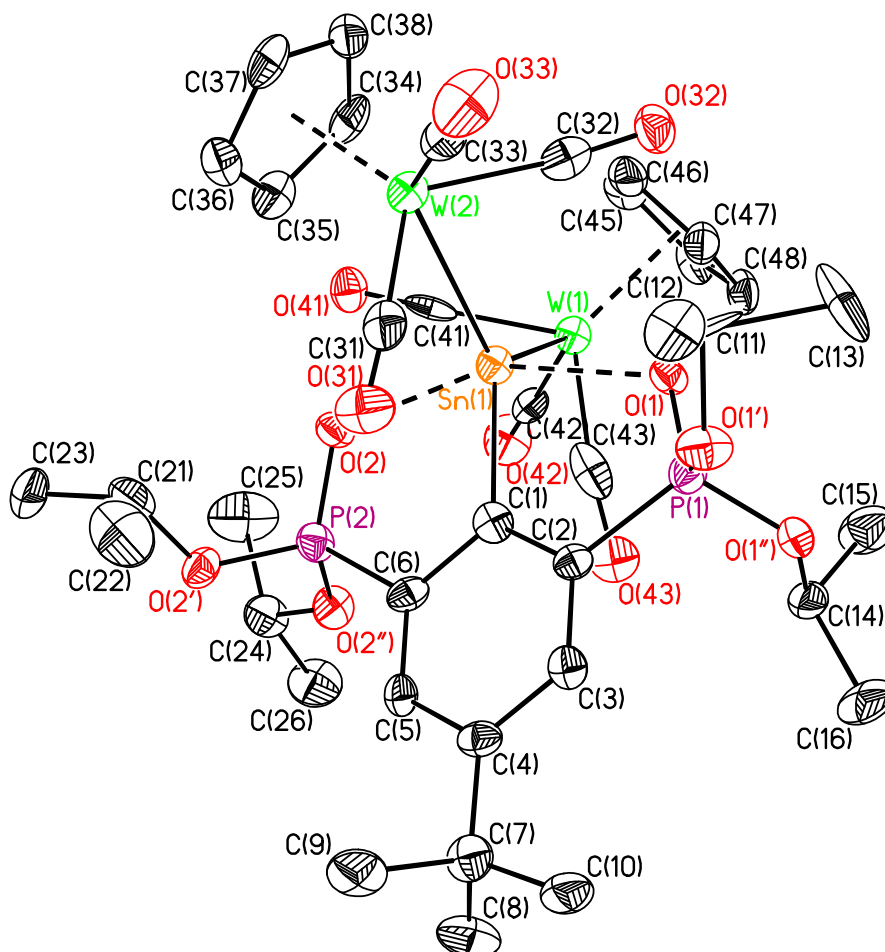


Abb. 1: Molekülstruktur von Verbindung **2**. Das Anion $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ und die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Molekülstruktur der Verbindung ist in der Diplomarbeit bereits ausführlich diskutiert worden, so dass an dieser Stelle auf eine erneute Diskussion verzichtet wird. Es ist anzumerken, dass der Abstand des Wolframatoms W(3) im Anion $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ zum Zinnatom Sn(1) 8.1225(16) Å beträgt und damit auf keine bindenden Wechselwirkungen hindeutet.

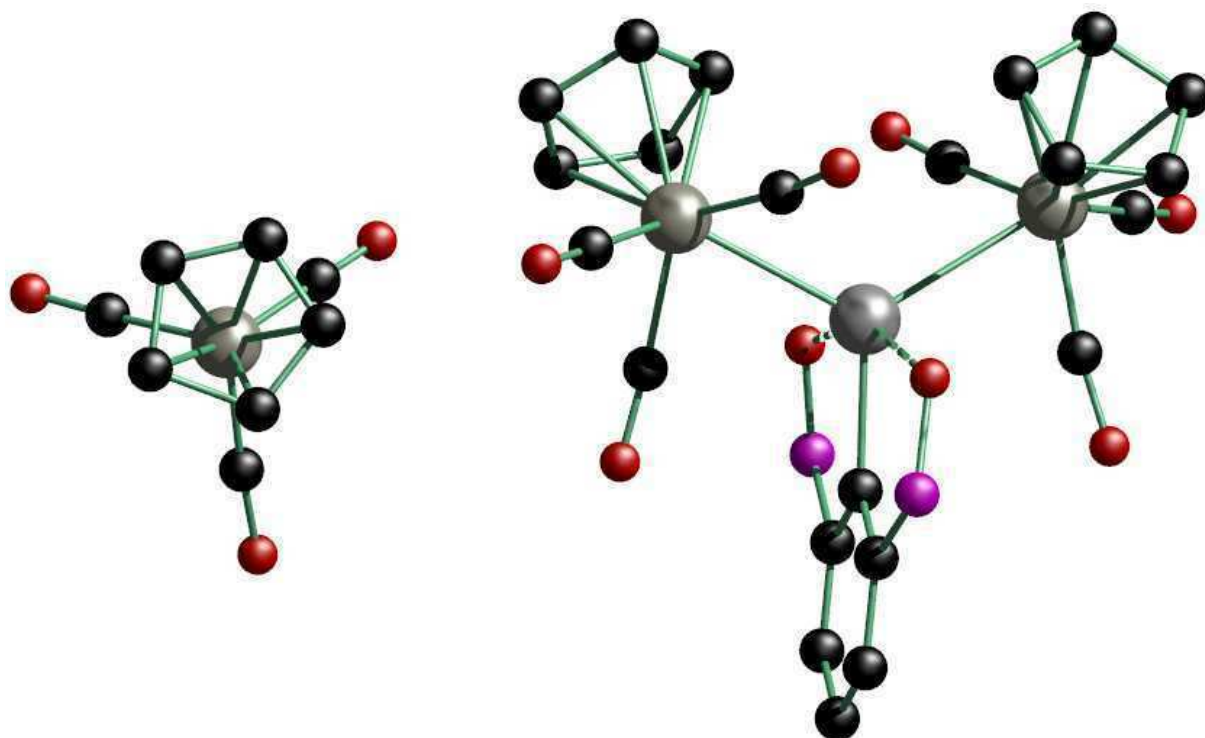
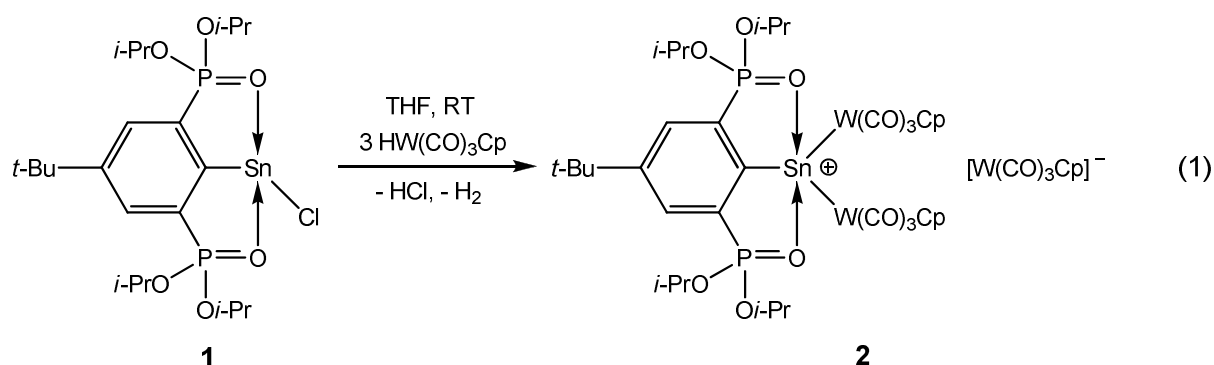


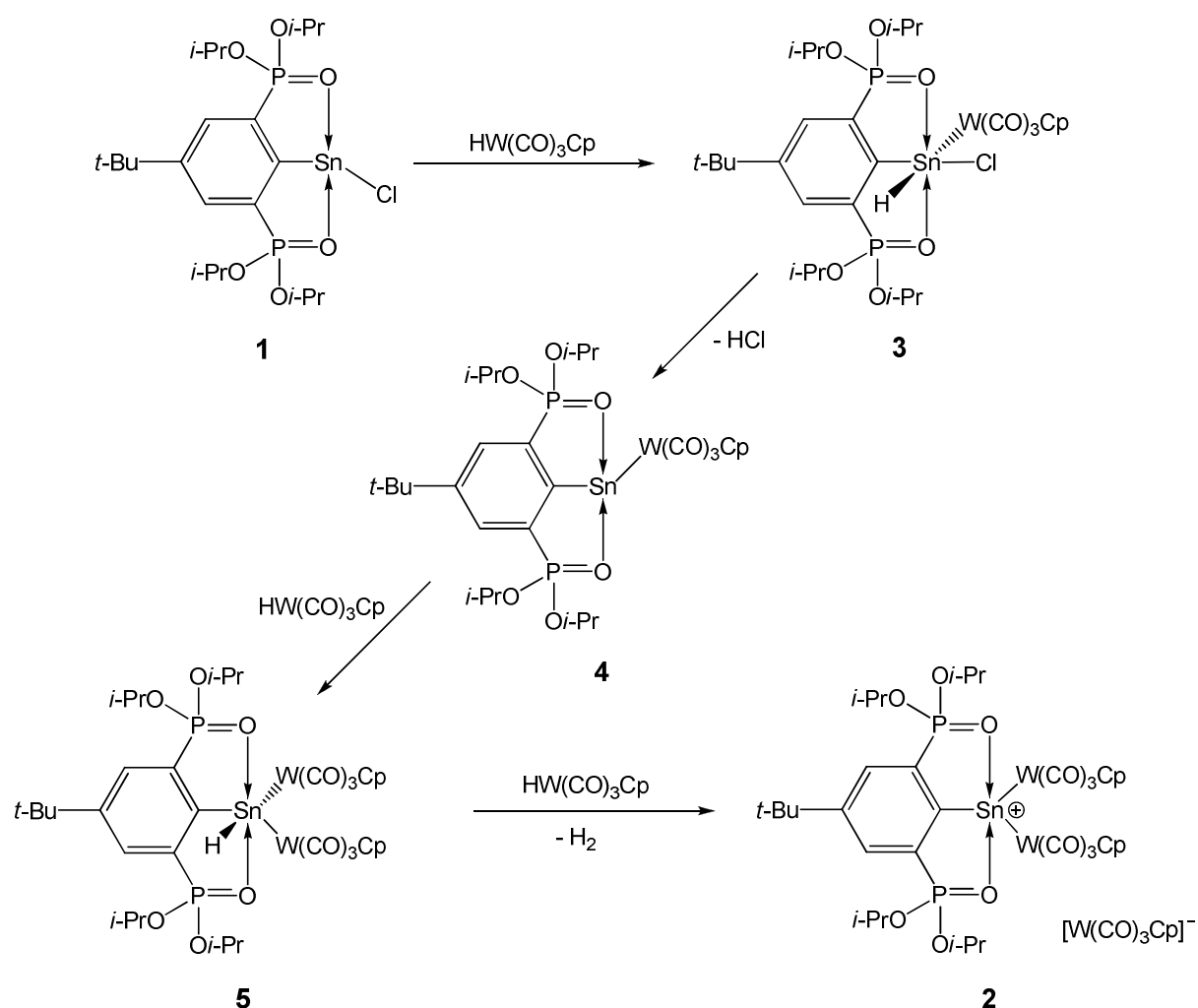
Abb. 1a: Blick auf die zentrale Einheit von Verbindung **2**. Die *tert*-Butyl-Gruppe und die *Isopropoxy*-Gruppen des Zangenliganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Die Bildung von Verbindung **2** erfolgt gemäß Gleichung 1 durch die Umsetzung des Organostannylen **1** mit drei Äquivalenten $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$.



Ein angefeuchteter, über das Reaktionsgefäß gehaltener pH-Papierstreifen färbt sich infolge von aufsteigendem HCl-Gas intensiv rot und indiziert dessen Bildung. Elementarer Wasserstoff wurde nicht explizit nachgewiesen.

Die Bildung des Organozinn(IV)kations kann über eine Sequenz oxidativer Additionen und reduktiver Eliminierungen erklärt werden. Bereits 1981 untersuchten DORY, ZUCKERMAN, HOFF und CONNOLLY die Reaktivität von Stannocen, Cp_2Sn , gegenüber $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$. Drei Äquivalente des Wolframhydrids reagieren mit dem Stannocen zu Tris $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolfram}]zinn(\text{IV})\text{hydrid}$, $\text{HSn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$, unter gleichzeitiger Eliminierung von zwei Äquivalenten Cyclopentadien^[1]. Die Autoren postulieren eine wiederholte oxidative Addition des Wolframhydrids an die jeweilige Zinn(II)verbindung. Nach den ersten beiden oxidativen Additionen erfolgt jeweils die Eliminierung von Cyclopentadien. Im letzten Schritt erfolgt eine dritte oxidative Addition von $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ an Bis $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolfram}]zinn(\text{II})$, $\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$, wodurch das Stannan $\text{HSn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_3$ als Endprodukt gebildet wird.



Schema 1: Möglicher Reaktionsweg zum $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolfram}$ -koordinierten Bis $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolfram}]zinn(\text{IV})\text{-Kation}$ **2**.

Übertragen auf die Reaktion des Organostannylens **1** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ erfolgt als erster Schritt die oxidative Addition eines Äquivalents Wolframhydrid zum Organozinn(IV)hydrid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(H)(Cl)[W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (**3**) und anschließend eine reduktive Eliminierung von HCl. Das resultierende Wolfram-substituierte Organostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (**4**) unterliegt wiederum einer oxidativen Addition durch das Wolframhydrid $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, es bildet sich das Bis $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram}]$ organozinn(IV)hydrid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(H)[W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ (**5**). Im letzten Schritt erfolgt Abspaltung von elementarem Wasserstoff, H_2 , durch eine Reaktion des Organozinn(IV)hydrids **5** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$. Entgegen der Bezeichnung Wolframhydrid ist das Wasserstoffatom in $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ kein klassisches Hydrid, sondern ist eine schwache Säure^[8]. Daher erscheint es wahrscheinlich, dass es zu einer Säure-Base-Reaktion kommt, wobei das Organozinn(IV)hydrid **5** als Base reagiert. Es verbleibt als Reaktionsprodukt Verbindung **2**. Schema 1 veranschaulicht die postulierte Reaktionssequenz.

Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung sowie eine NBO-Analyse des Organozinn(IV)kations durchgeführt^[9]. Für die Geometrieoptimierung sind die in Tabelle 1 angegebenen Methoden genutzt worden. Aufgeführt sind ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für das Organozinn(IV)kation **2**. Für beide Methoden ergeben sich leichte Unterschiede bei den Bindungslängen, wenn man die experimentell gefundenen Werte mit den berechneten Werten vergleicht. Die mit dem DFT-Funktional B3LYP/ECP und dem Basissatz 6-31+g(d) berechneten Bindungswinkel weisen eine näherungsweise gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Bindungswinkeln auf.

Tab. 1: Ausgewählte geometrische Parameter der Geometrieoptimierung des Organozinn(IV)kations **2**. Angegeben sind Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°).

	Exp. Werte	B3LYP/ LanL2DZ	B3LYP/ECP/ 6-31+g(d)
Sn(1)-C(1)	2.151	2.216	2.199
Sn(1)-O(1/2)	2.421, 2.332	2.257, 2.259	2.346, 2.347
Sn(1)-W(1/2)	2.8390, 2.8363	2.931, 2.940	2.933, 2.948
O(1)-Sn(1)-O(2)	154.29	157.5	155.3
W(1)-Sn(1)-W(2)	122.76	122.7	122.6
C(1)-Sn(1)-O(1/2)	76.8, 77.5	78.8, 78.7	77.6, 77.7

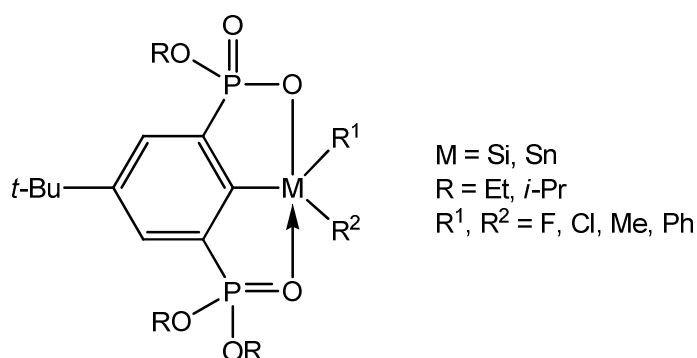
Aus der mit dem Basissatz LanL2DZ berechneten Geometrie sind über eine NBO-Analyse natürliche Ladungen berechnet worden (Tabelle 2). Für das Zinnatom ergibt sich eine natürliche Ladung von +2.072, für die Wolframatom W(1) und W(2) eine natürliche Ladung von -1.265 und -1.243. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Zinnatom in der Oxidationsstufe +IV vorliegt.

Tab. 2: NBO-Ladungen ausgewählter Atome (LanL2DZ, in e⁻) in Verbindung **2**.

Atom	Ladung
Sn(1)	+2.072
W(1/2)	-1.265, -1.243
O(1/2)	-1.162, -1.162
P(1/2)	+2.360, +2.357
C(1)	-0.512

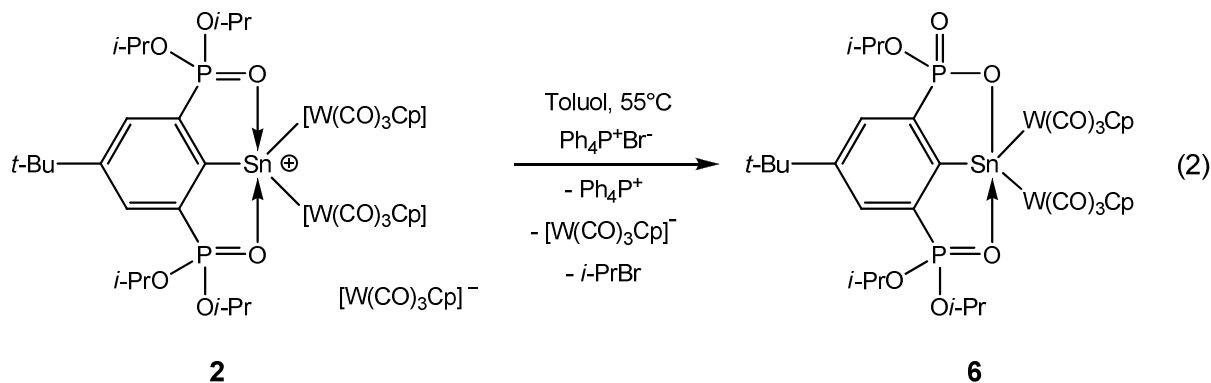
2.3 Darstellung des Benzoxaphosphastannols [1(P),3(Sn)-Sn[W(CO)₃Cp]₂OP(O)(O*i*-Pr)-6-*t*-Bu-4-P(O)(O*i*-Pr)₂]-C₆H₂ (**6**)

Eine bekannte Eigenschaft kationischer Organosilicium(IV)- und Organozinn(IV)verbindungen des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden ist die Bildung von Benzoxaphosphasilanolen und -stannolen der allgemeinen Gleichung [1(P),3(M)-M(R¹R²)OP(O)(OR)-6-*t*-Bu-4-P(O)(OR)₂]-C₆H₂ (M = Si, Sn; R = Et, *i*-Pr; R¹, R² = F, Cl, Me, Ph). Durch Zugabe von Nucleophilen wie Halogeniden oder Wasser erfolgt unter mäßiger Erwärmung die Bildung der Benzoxaphosphasilanole und -stannole^[10-13].



Benzoxaphosphasilanole und -stannole

Die Existenz des Organozinn(IV)kations **2** wurde durch dessen Umsetzung mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumbromid, Ph₄P⁺Br⁻, nachgewiesen. Unter Abspaltung von *i*soprylbromid bildet sich das Benzoxaphosphastannol [1(P),3(Sn)-Sn[W(CO)₃Cp]₂OP(O)(O*i*-Pr)-6-*t*-Bu-4-P(O)(O*i*-Pr)₂]-C₆H₂ (**6**), das einen fünfgliedrigen Heterozyklus beinhaltet (Gleichung 2).



Kristallisation bei -20°C aus THF/*n*-Hexan lieferte orangefarbene Kristalle von Verbindung **6**, die nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Auch bei weiteren

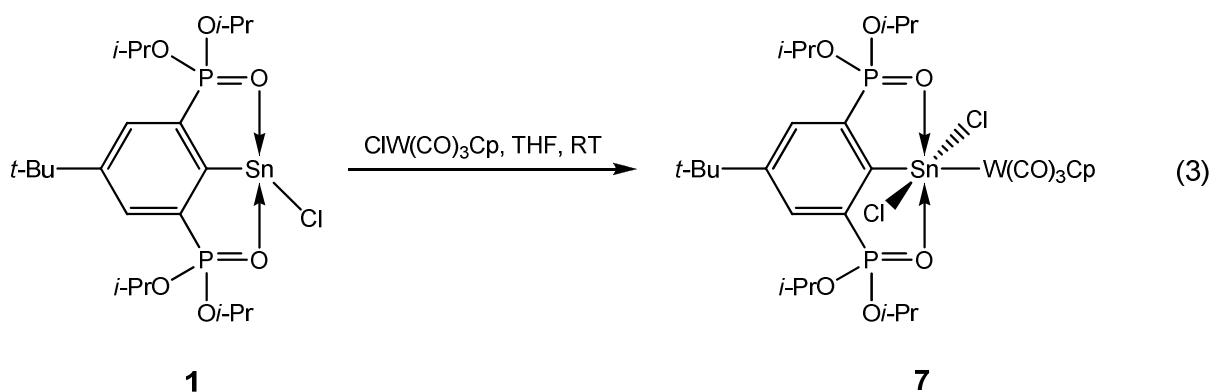
Kristallisationsansätzen aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen konnten keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Das Benzoxaphosphastannol **6** wurde mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Schmelzpunkt charakterisiert wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) werden für die Methylgruppen der *Isopropoxy*-Gruppen insgesamt fünf Dubletts bei δ 1.21, 1.23, 1.25, 1.35 und 1.37 beobachtet ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz} - 6.4 \text{ Hz}$). auf. Die Kopplungskonstante des Dubletts bei δ 1.37 wurde nicht bestimmt, da das Signal vom der *tert*-Butyl-Gruppe zugehörigen Singulett bei δ 1.37 überlagert wird. Das integrale Verhältnis der Methylgruppen beträgt 6:3:3:3:3. Für die Methinprotonen ist lediglich ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 4.58 zu finden. Die Anwesenheit zweier (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram-Gruppen wird durch zwei Singuletts bei δ 5.60 und 5.70 belegt, welche die beiden Cyclopentadienyl-Gruppen repräsentieren. Die aromatischen Protonen sind nicht chemisch äquivalent und geben je ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 7.71 und 8.12.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.50 MHz, CDCl_3) sind zwei Dubletts zu beobachten, die beide sowohl $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ - als auch $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten aufweisen. Das Dublett bei δ 19.1 zeigt Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2.8 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 113 \text{ Hz}$, während das Dublett bei δ 23.0 mit $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 69 \text{ Hz}$ eine deutlich kleinere $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante besitzt. Die $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 3.3 Hz. Wie zu erwarten ist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (111.92 MHz, CDCl_3) ein Dublett vom Dublett zu beobachten, die $^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten entsprechen den $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum. Das Zinnatom im Benzoxaphosphastannol **6** hat eine chemische Verschiebung von δ -53 im ^{119}Sn -NMR-Spektrum und ist gegenüber dem Signal des Organozinn(IV)kations **2** (δ 1) leicht Hochfeld-verschoben. Wolframsatelliten sind aufgrund eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht erkennbar.

2.4 Reaktion des Stannylen $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$

Aufbauend auf den Arbeiten von FILIPPOU^[3] und RŮŽIČKA^[6] erfolgt die Umsetzung des Organostannylen **1** mit (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolframchlorid, $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$. Die Reaktion wurde in der Diplomarbeit NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Zielverbindung, dem Wolfram-substituierten Organozinn(IV)dichlorid $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}(\text{Cl})_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ (**7**), wurde unter Vorbehalt im ^{31}P -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 81.02 MHz) ein Singulett bei δ 28.7 ($J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 91$ Hz) zugeordnet^[7]. Aufgrund des nicht vollständigen Umsatzes erfolgte während der Diplomarbeit keine weitere Analytik, das Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Wochen ist im ^{31}P -NMR-Spektrum vollständiger Umsatz des Organostannylen **1** unter Bildung des Wolfram-substituierten Organozinn(IV)dichlorid **7** gemäß Gleichung 3 erkennbar.



Das oxidative Additionsprodukt **7** wurde in Form orangefarbener Kristalle aus THF/*n*-Hexan bei -20°C erhalten, die Kristalle sind für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet.

Die Verbindung kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Das Sn(1)-Atom ist [4+2]-koordiniert, die Koordination um das Zinnatom ist als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben. Die axialen Positionen werden vom Wolframatom W(1) und dem Kohlenstoffatom C(1) besetzt, die Sauerstoffatome O(1) und O(2) sowie die Chloratome Cl(1) und Cl(2) besetzen die äquatorialen Positionen. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) sowie die Chloratome Cl(1) und Cl(2) sind zueinander *trans*-ständig. Die Molekülstruktur des Organozinn(IV)dichlorids **7** ist in Abbildung 2 gezeigt.

Der Sn(1)-W(1)-Abstand beträgt $2.8035(1)$ Å und ist damit geringfügig kürzer als die Zinn-Wolfram-Abstände im Organozinn(IV)kation **2**, die $2.8390(8)$ Å (Sn(1)-W(1)) und $2.8363(9)$ Å

(Sn(1)-W(2)) betragen. Im Wolfram-substituierten Diorganozinnchlorid $\{2-[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}(\text{Cl})[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ von RŮŽIČKA et al. beträgt der Sn-W-Abstand $2.8203 \text{ \AA}^{[6]}$.

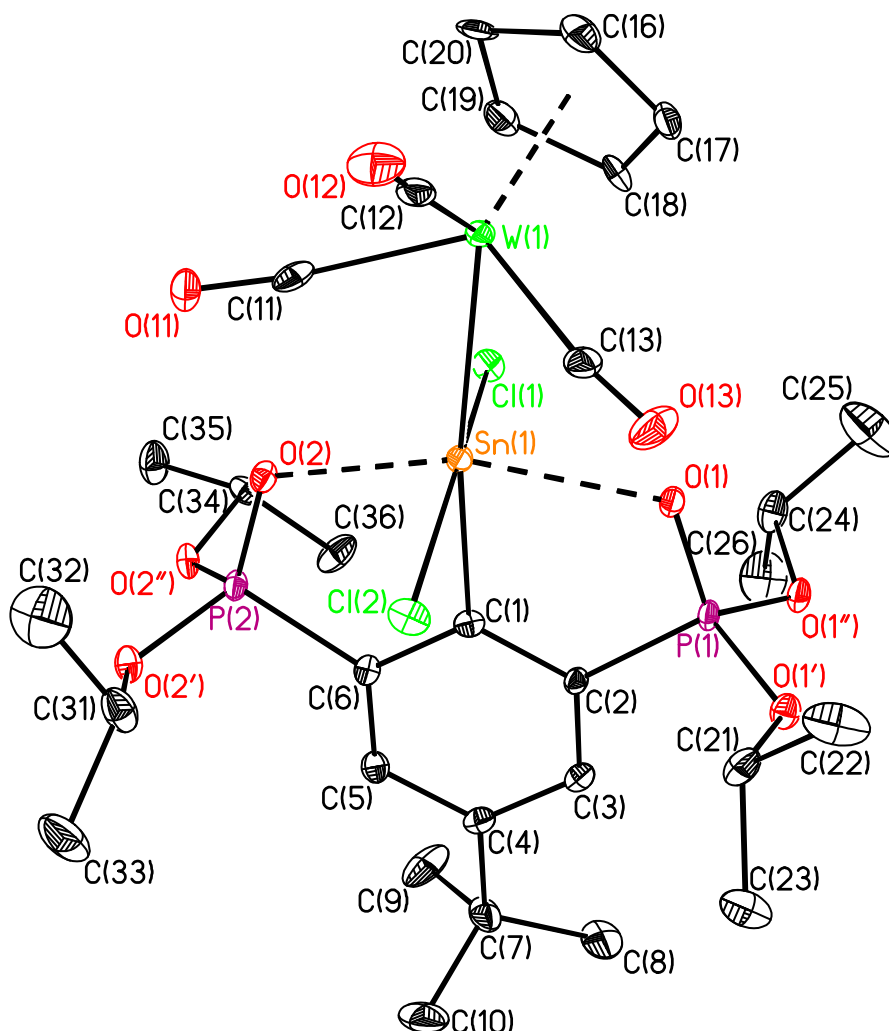


Abb. 2: Molekülstruktur des Organozinn(IV)dichlorids **7**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Zinn-Chlor-Bindungslängen betragen $2.6006(12) \text{ \AA}$ für Sn(1)-Cl(1) und $2.5891(13) \text{ \AA}$ für Sn(1)-Cl(2). Damit sind die Bindungslängen deutlich aufgeweitet gegenüber der Sn-Cl-Bindungslänge im Organostannylene **1**, welche $2.4708(8) \text{ \AA}$ beträgt. Im Vergleich zu chlorierten Zinn(IV)verbindungen sind die Sn-Cl-Bindungen ebenfalls verlängert. HENN isolierte das Organozinntrichlorid $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}_2\text{SnCl}_3$ sowie die Diorganozinnchlorid-Spezies $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}(\text{Cl})_2\text{Sn}(\text{CCl}_3)$ und $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}(\text{Cl})_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3]$. Im Organozinntrichlorid betragen die Sn-Cl-Bindungslängen $2.3379(7) \text{ \AA}$, $2.4345(8) \text{ \AA}$ und $2.4410(8) \text{ \AA}$; im Trichlormethyl-substituierten Derivat $2.442(1) \text{ \AA}$ und $2.514(1) \text{ \AA}$; im 1,1,1-Trichlorpropyl-substituierten

Derivat 2.501(2) Å und 2.525(1) Å^[14]. Im Wolfram-substituierten Diorganozinnchlorid von RŮŽIČKA wird ein Sn-Cl-Abstand von 2.5482(8) Å gefunden^[6].

Die Sn(1)-O(1)- und Sn(1)-O(2)-Abstände betragen 2.361(3) Å bzw. 2.293(3) Å und sind etwas kürzer als die Zinn-Sauerstoff-Abstände im Organozinn(IV)kation **2**, in dem diese Abstände bei 2.332(5) Å und 2.421(5) Å liegen. Noch kürzer sind die Zinn-Sauerstoff-Bindungslängen in den genannten Verbindungen von HENN, sie liegen zwischen 2.202(2) Å und 2.247(3) Å. Die Sn(1)-C(1)-Bindungslänge beträgt 2.153(4) Å und weist keinen signifikanten Unterschied zur Sn(1)-C(1)-Bindungslänge im Organozinn(IV)kation **2** auf, wo sie 2.151(8) Å beträgt. In den Verbindungen von HENN sind die Sn(1)-C(1)-Bindungslängen etwas kürzer, sie liegen zwischen 2.111(5) Å und 2.126(2) Å.

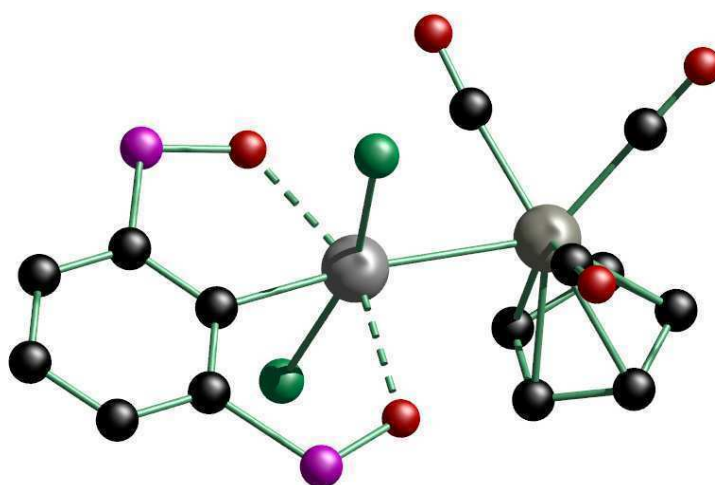


Abb. 2a: Blick auf die zentrale Einheit von Verbindung **7**. Die *t*-Butyl-Gruppe und die *Isopropoxy*-Gruppen des Zangenliganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Eine starke Abweichung von der idealen oktaedrischen Koordination um das Zinnatom zeigen die gefundenen Bindungswinkel. Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel mit 156.41(10)°, der C(1)-Sn(1)-W(1)-Winkel mit 172.51(13)° und der Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)-Winkel mit 164.12(4)° weicht jeweils deutlich vom idealen Winkel von 180° ab. Auch unterscheiden sich diese Bindungswinkel von den zugehörigen Winkeln in den von HENN isolierten Verbindungen. So liegen dort die O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel bei 161.21(5)° bis 161.7(1)°, die Winkel für die *trans*-ständigen Chloratome betragen zwischen 176.05(6)° und 177.09(2)°, für die C(1)-Sn(1)-C/Cl-Bindungswinkel werden Werte von 173.3(1)° bis 179.37(6)° gefunden. Anzumerken ist, dass der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel im Organozinn(IV)kation **2** mit 154.29(7)° etwas kleiner ist als der zugehörige Winkel im Wolfram-substituierten Organozinn(IV)dichlorid **7**.

Ein Grund für die deutliche Abweichung von der idealen Geometrie und für die unterschiedlichen Bindungswinkel im Vergleich zu den HENN-Verbindungen kann mit dem

sterischen Anspruch der Carbonyl-Reste und des Cyclopentadienyl-Rests am Wolfram begründet werden. Aus der Molekülstruktur von Verbindung **7** ist erkennbar, dass zwei der drei Carbonyl-Substituenten am Wolfram in Richtung der Phosphorylgruppen des Zangenliganden zeigen. Hinzu können noch elektronische Faktoren kommen. Die beiden Chloratome besitzen ebenso wie die Sauerstoffatome der Phosphorylgruppen freie Elektronenpaare, die einen hohen Platzbedarf haben und aufeinander abstoßende Wirkung ausüben. Das Zusammenspiel dieser unterschiedlichen Aspekte kann die erkennbaren Abweichungen von der idealen Geometrie und den von HENN strukturell charakterisierten Verbindungen bewirken.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Organozinn(IV)dichlorid **7**.

Sn(1)-W(1)	2.8035(1)	C(1)-Sn(1)-W(1)	172.51(13)
Sn(1)-Cl(1)	2.6006(12)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	164.12(4)
Sn(1)-Cl(2)	2.5891(13)	O(1)-Sn(1)-O(2)	156.41(10)
Sn(1)-O(1)	2.361(3)	Cl(1)-Sn(1)-W(1)	97.36(3)
Sn(1)-O(2)	2.293(3)	Cl(2)-Sn(1)-W(1)	98.22(3)
Sn(1)-C(1)	2.153(4)	O(1)-Sn(1)-W(1)	94.59(7)
		O(2)-Sn(1)-W(1)	108.26(7)

Das Wolfram-substituierte Organozinn(IV)dichlorid **7** wird mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz, CDCl_3) sind für die Methylgruppen der *Isopropoxy*-Reste zwei Dubletts erkennbar, die eine chemische Verschiebung von δ 1.22 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz) und δ 1.44 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz) aufweisen. Für die *tert*-Butyl-Gruppe bei δ 1.35 und den Cyclopentadienyl-Ring bei δ 5.89 ist je ein Singulett zu beobachten. Die Methinprotonen zeigen ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 5.06, die aromatischen Protonen geben Signal bei δ 7.88 ($AA'XX'$ -System).

Wird die Verbindung in C_6D_6 in Lösung gebracht, ändert sich die chemische Verschiebung der einzelnen Signale. Das Singulett bei δ 1.08 für die *tert*-Butyl-Gruppe und eines der beiden Dubletts für die Methylgruppen der *Isopropoxy*-Reste fallen zusammen, so dass für dieses Dublett keine ^1H - ^1H -Kopplungskonstante ermittelt wurde. Das zweite Dublett für die Methylgruppen ist bei δ 1.42 zu beobachten. Für die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings wird eine chemische Verschiebung von δ 5.28 festgestellt, die Methinprotonen zeigen ein komplexes Aufspaltungsmuster bei δ 5.53. Die aromatischen Protonen werden durch ein Signal bei δ 8.00 repräsentiert. Unterschiede in den ermittelten Kopplungskonstanten sind nicht festzustellen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für Verbindung **7** ein Singulett zu beobachten, das von gut aufgelösten ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten flankiert ist. In CDCl_3 beträgt die chemische Verschiebung δ 28.3 mit ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 96/101 Hz; in C_6D_6 ist ein Singulett bei δ 28.8 zu beobachten, das ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 91/94 Hz aufweist.

Während in CDCl_3 kein scharfes Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtet wurde (breites Singulett bei δ -515 mit $\nu_{1/2} = 371$ Hz), zeigt sich für das Organozinn(IV)dichlorid **7** in C_6D_6 ein Triplett bei δ -564 mit Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95$ Hz und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W}) = 1366$ Hz. Die ermittelte $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante ist deutlich größer als die im Organozinn(IV)kation **2**, die nur 468 Hz beträgt.

2.5 Versuche zur Darstellung eines Wolfram-substituierten Metallostannylen

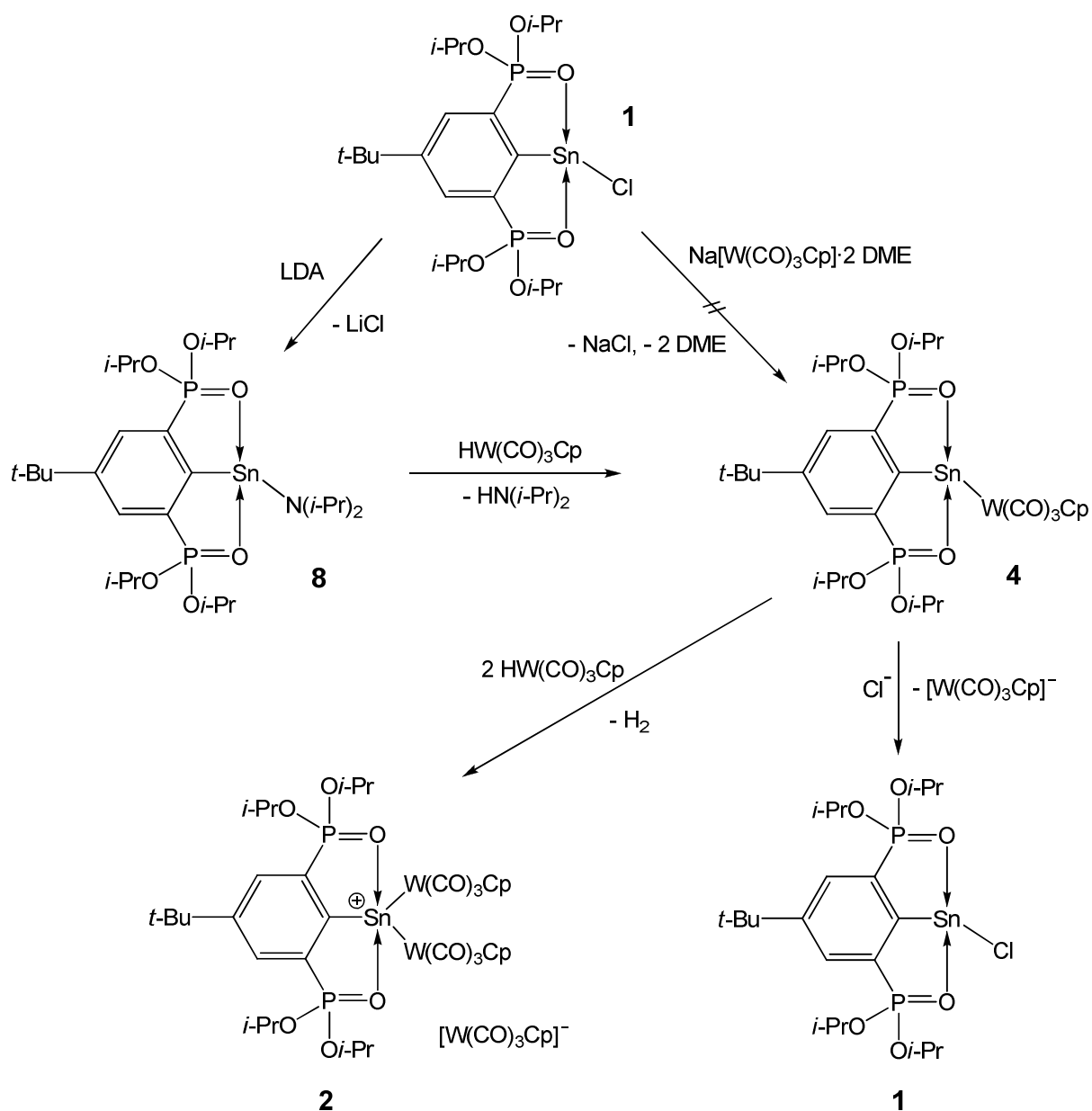
In der 2008 angefertigten Diplomarbeit^[7] wurde versucht, das (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram-substituierte Organometallostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[W(CO)}_3\text{Cp]}$ (**4**) darzustellen. Für die Synthese von Verbindung **4** wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt. Der erste Ansatz orientiert sich an den Arbeiten von POWER^[4] und LÖW^[5] und beinhaltet eine Umsetzung des Organostannylen **1** mit dem Natriumsalz $\text{Na[W(CO)}_3\text{Cp]}\cdot 2\text{ DME}$. Nucleophile Substitution des Chlorids durch das Anion $[\text{W(CO)}_3\text{Cp}]^-$ soll das gewünschten Stannylen **4** liefern. Alternativ wird das Organostannylen **1** mit Lithiumdiisopropylamid zum Organozinn(II)amid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2\text{]}$ (**8**) umgesetzt^[14] und *in situ* mit (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolframhydrid, $\text{HW(CO)}_3\text{Cp}$, abgefangen.

Während der Diplomarbeit konnte das gewünschte Stannylen **4** nicht isoliert werden. Während die Umsetzung mit dem Natriumsalz $\text{Na[W(CO)}_3\text{Cp]}\cdot 2\text{ DME}$ keine auswertbaren Ergebnisse lieferte, wurde über den Umweg des Organozinn(II)amids **8** und Umsetzung mit $\text{HW(CO)}_3\text{Cp}$ ein neues Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta 26.1$ ($J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 103\text{ Hz}$) beobachtet. Dieses Signal wurde unter Vorbehalt dem Metallostannylen **4** zugeordnet. Da kein Reaktionsprodukt isoliert wurde und keine weitere Analytik erfolgte, konnte diese Annahme nicht verifiziert werden.

Eine erneute Umsetzung des *in situ* generierten Organozinn(II)amids **8** mit dem Wolframhydrid $\text{HW(CO)}_3\text{Cp}$ liefert orange-rote Kristalle aus THF/n-Hexan, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei den Kristallen um die kationische Organozinn(IV)-Verbindung **2** handelt. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta 26.1$ ($J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 103\text{ Hz}$) entspricht in Verschiebung und Kopplungskonstante dem Signal, das für Verbindung **2** gefunden wird.

Bei der Untersuchung der von den Kristallen abgetrennten Reaktionslösung fällt auf, dass neben der Verbindung **2** (8 %) und dem protonierten O,C,O-kordinierenden Zangenliganden $5\text{-}t\text{-Bu-1,3-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (31 %) auch ein hoher Anteil des Organochloridostannylen **1** (61 %) vorliegt. Das Organozinn(II)amid ist *in situ* dargestellt und nicht isoliert worden, es liegt in Lösung noch beim ersten Reaktionsschritt gebildetes Lithiumchlorid vor (siehe Schema 2). Es erscheint möglich, dass das Organozinn(II)amid **8** zunächst zum gewünschten Metallostannylen **4** umgesetzt wird. Überschüssiges $\text{HW(CO)}_3\text{Cp}$ reagiert mit Verbindung **4** zum Organozinn(IV)kation **2**, das verbleibende

Metallostannylene **4** unterliegt einer nucleophilen Substitution durch Chlorid-Anionen und bildet das Organostannylene **1**. Der vermutete Reaktionsverlauf ist in Schema 2 dargestellt.

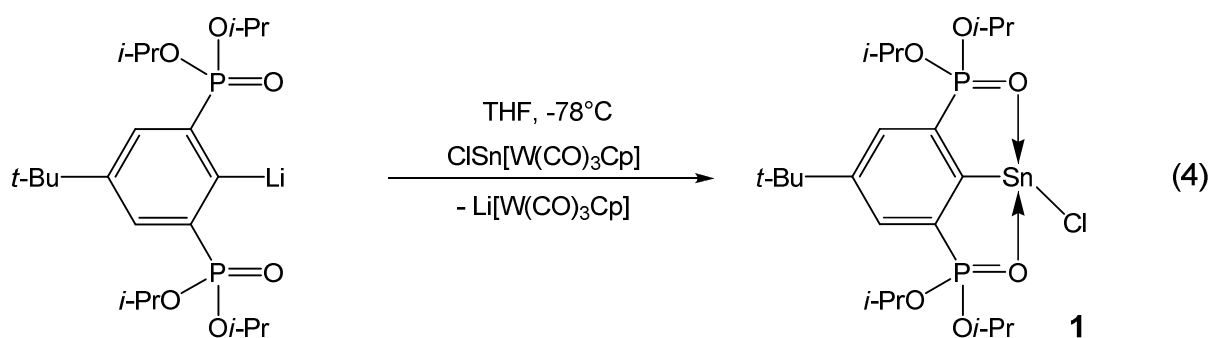


Schema 2: Vermutete Reaktionssequenz für die Umsetzung des Organostannylen **1** mit LDA und anschließender Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$.

Als Kontrollexperiment erfolgt die Umsetzung des lithiierten O,C,O-kordinierenden Zangenliganden $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnLi}$ mit der *in situ* erzeugten Zinnverbindung $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolfram}]\text{zinn(II)chlorid}$, $\text{ClSn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$, bei -78°C in THF. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 16.5, welches den protonierten Zangenliganden $5\text{-}t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$ repräsentiert (48 %). Weiter sind ein stark

verbreitertes Singulett bei δ 36.3 (49 %) und ein Signal geringer Intensität bei δ 25.6 (3 %) zu finden, die zunächst keiner Verbindung zugeordnet werden können. Nach Aufarbeitung verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist als Hauptsignal ein Singulett bei δ 37.9 mit einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 119 Hz zu finden, das dem Organostannylene **1** (77 %) zuzuordnen ist. Weitere Signale geringer Intensität sind bei δ 17.3 (12 %), 25.0 (4 %) und 29.1 (7 %) zu finden, erstgenanntes Signal ist dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ zuzuordnen. Die anderen beiden Signale können keiner Verbindung zugeordnet werden. Aufgrund der ^{31}P -NMR-Daten wird von einer Reaktivität gemäß Gleichung 4 ausgegangen.



Es zeigt sich, dass das Wolfram-Anion $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ die bessere Abgangsgruppe darstellt und bevorzugt das Organostannylene **1** gebildet wird. Resultierend aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen eine Substitution des Wolfram-Substituenten im Metallostannylene **4** stattfindet. Dies erklärt, warum das Metallostannylene **4** bei der Reaktion des *in situ* dargestellten Organozinn(II)amids **8** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ nicht erhalten werden kann.

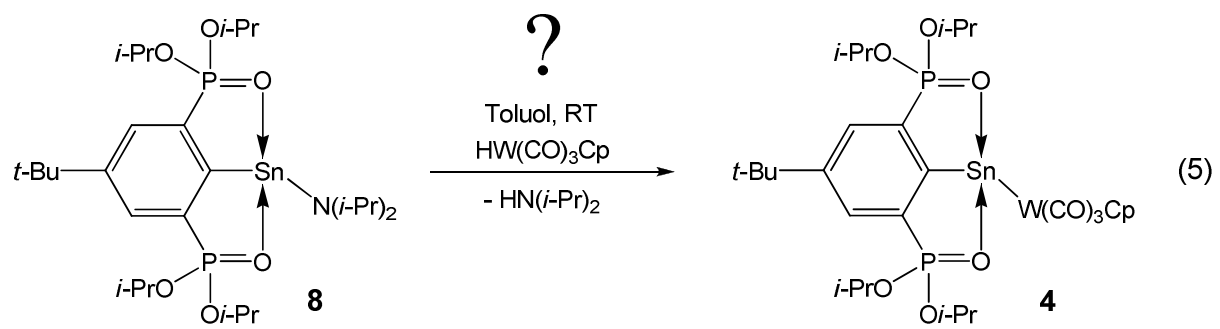
In der Diplomarbeit wurde bereits gezeigt, dass eine nucleophile Substitution der Sn-Cl-Funktion mit dem Natriumsalz $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{DME}$ ebenfalls nicht das gewünschten Wolfram-substituierte Stannylene **4** liefert. Die in der Promotion gewonnenen Erkenntnisse bestätigen nachträglich die experimentellen Ergebnisse der Diplomarbeit, die konträr zu den Ergebnissen von POWER et al. sind. Dessen Metallostannylene $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]-\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Ar}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{M}, \text{W}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{Me}_3, \text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(i\text{-Pr})_3$) sind durch nucleophile Substitution der Sn-Cl-Funktion einfach zugänglich^[4]. Ein Grund für das unterschiedliche Reaktionsverhalten kann in der Natur der eingesetzten Liganden in Kombination mit der M-E-Bindungsstärke ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) in Metallostannylene gesucht werden.

POWER verweist bei eigenen theoretischen Rechnungen zur M-E-Bindungsstärke^[15] auf Rechnungen von PYYKKÖ und ATSUMI^[16, 17], nach denen die M-E-Bindungslängen in Metallo-Ylen-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs im Vergleich deutlich länger sind als die des Eisens, Rutheniums und Osmiums, bezogen auf die Summe der Kovalenzradien der Metall- und E-Atome. Zugleich zeigen die theoretischen Rechnungen von POWER, dass die M-E-Bindungen in Metallo-Ylen-Komplexen des Eisens, Rutheniums und Osmiums stärker sind als in Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Die von POWER dargestellten Metallostannylene erfahren Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme mit aromatischem Rückgrat und sperrigen Substituenten am Aromaten, die das Zinn(II)atom abschirmen. Der von uns eingesetzte O,C,O-kordinierende Zangenligand stabilisiert das Zinn(II)atom zusätzlich über die intramolekulare Koordination der beiden Sauerstoffatome der P=O-Funktionalität. Durch die intramolekulare Koordination wird die Elektronendichte am Zinn(II)atom erhöht, was prinzipiell zu einer Verlängerung der M-E-Bindung und somit zu einer Verringerung der M-E-Bindungsstärke führen kann. Betrachtet man die beiden Substituenten Cl^- und $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$, so sind weitere Aspekte zu berücksichtigen. Das Wolfram-Anion kann aufgrund seines größeren Radius besser eine negative Ladung stabilisieren als das Chlorid-Anion. Die deutlich höhere Elektronegativität des Chlors gegenüber dem Wolfram spricht für eine stärkere Polarisierung der Sn-Cl-Bindung gegenüber einer Sn-W-Bindung und damit für eine größere Bindungsstärke.

Summiert man diese Aspekte, so erscheint es wahrscheinlich, dass die Sn-Cl-Bindung im O,C,O-kordinierten Organostannylen **1** stärker ist als die Sn-W-Bindung im entsprechenden Metallostannylen **4**. Wie bereits zuvor experimentell festgestellt wurde, muss die Anwesenheit von Chlorid-Anionen (und anderen Nucleophilen) vermieden werden, um das Metallostannylen **4** darzustellen zu können. Eine Generierung des Organozinn(II)amids **8** *in situ* aus dem Organostannylen **1** und direkte Umsetzung mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ kann nicht genutzt werden. Grundsätzlich verspricht die Umsetzung des sauber isolierten Organzinn(II)amids **8** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in einem äquimolaren Verhältnis Erfolg, sofern störende Nucleophile wie bspw. das Chlorid-Anion ausgeschlossen werden. Dieses Experiment ist während der Promotion nicht mehr durchgeführt worden. Gleichung 5 zeigt den bevorzugten Syntheseweg.

Sollte jedoch die Reaktion des gebildeten Metallostannylen **4** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ zum Organostannan **5** schneller erfolgen als die Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (siehe Schema 1), so ist die Darstellung von Verbindung **4** auch nicht möglich.



2.6 Reaktivität des Organozinn(IV)dichlorids $\{4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{(Cl)}_2\text{Sn[W(CO)}_3\text{Cp]}$ (**7**) gegenüber Luft

Setzt man eine orangefarbene THF-Lösung des Wolfram-substituierten Organozinn(IV)dichlorids **7** der Laborluft aus, so erfolgt innerhalb weniger Tage eine Farbänderung hin zu einer schwach gelben Färbung der Lösung. Nach etwa drei Wochen ist das Lösungsmittel vollständig verdampft. Zurück bleiben ein gelbes Öl und am Rand des Kolbens farblose Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind. Ein Teil der Kristalle wird in CDCl_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind insgesamt zwei Dubletts und ein Singulett erkennbar, die zwei verschiedenen Verbindungen zuzuordnen sind. Als Nebenprodukt ist das bereits von HENN charakterisierte Organozinn(IV)trichlorid $\{4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}_3$ (**A**) entstanden, das durch ein Singulett bei δ 22.0 (17 %) und einer $^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 276/289 Hz repräsentiert wird^[14]. Daneben sind zwei Dubletts bei δ 10.6 (40 %) und δ 22.4 (43 %) zu finden, die einer neuen Verbindung **9** zugeordnet werden (siehe Abbildung 3).

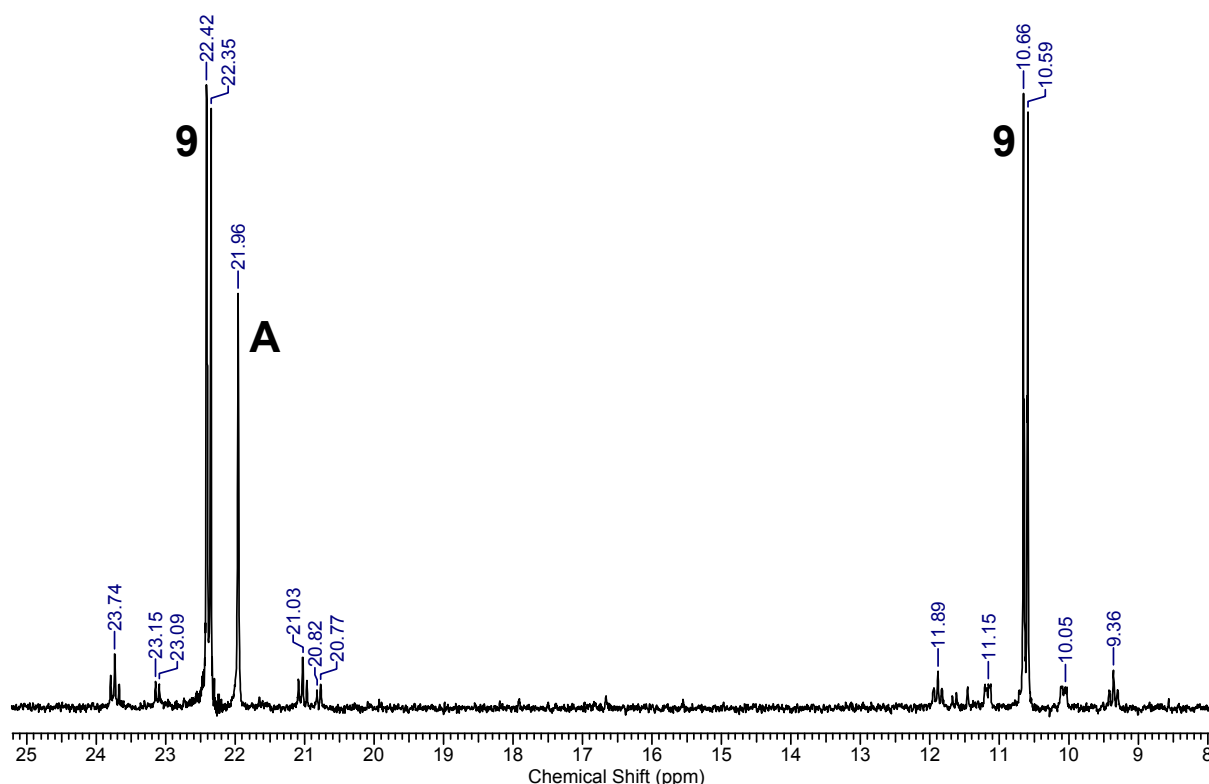


Abb. 3: ^{31}P -NMR-Spektrum des kristallinen Reaktionsprodukts der Umsetzung des Organozinn(IV)dichlorids **7** mit $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Charakteristisch ist für das Signal bei δ 10.6 die Anwesenheit von zwei Paaren von Zinnsatelliten, die Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 300/314$ Hz und

$J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 130/135 \text{ Hz}$ aufweisen. Dagegen wird für das Signal bei $\delta 22.4$ nur ein Paar Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 321/336 \text{ Hz}$ beobachtet.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 4) ist neben einem Triplett für das Organozinn(IV)trichlorid **A** ($\delta -528$, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 288 \text{ Hz}$, 19 %) noch ein Signal bei $\delta -550$ (81 %) zu beobachten, das als Dublett von Dubletts von Dubletts zu beschreiben ist. Die gefundenen ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstanten von 336 Hz, 315 Hz und 135 Hz entsprechen den im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Kopplungskonstanten der beiden Dubletts bei $\delta 10.6$ und 22.4 und werden der neuen Verbindung **9** zugeordnet. ^{183}W -Satelliten wurden nicht gefunden.

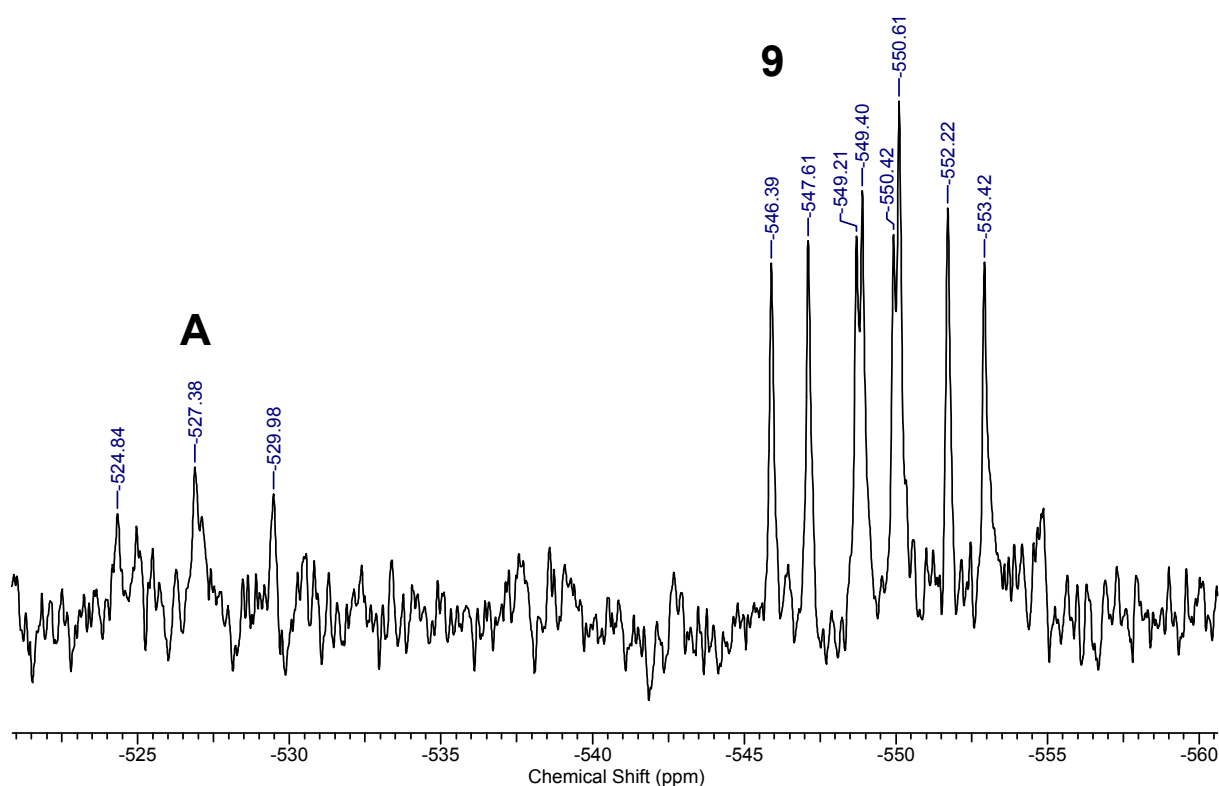
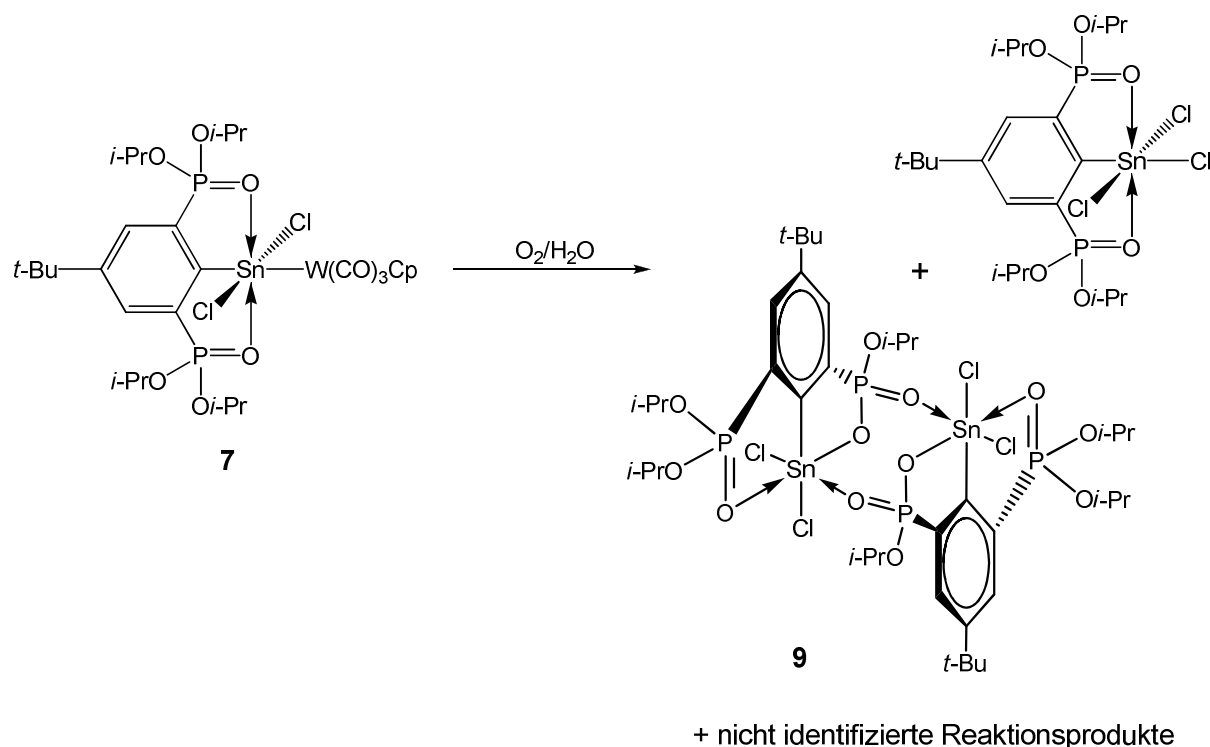


Abb. 4: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des kristallinen Reaktionsprodukts der Umsetzung des Organozinn(IV)dichlorids **7** mit $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Die beschriebenen Signalmuster entsprechen in chemischer Verschiebung und ermittelten Kopplungskonstanten dem 1999 von JURKSCHAT et al. vorgestellten Dichlorido-substituierten Benzoxaphosphastannol $[\text{1(P),3(Sn)-Sn}(\text{Cl})_2\text{OP(O)(OEt)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(OEt)}_2\text{]-C}_6\text{H}_2$, welches in Lösung als Dimer vorliegt^[10]. Aus den vorliegenden NMR-Daten ist zu schließen, dass bei der Hydrolyse des Wolfram-substituierten Organozinn(IV)dichlorids **7** als Hauptprodukt das in Lösung dimere, Dichlorido-substituierte Benzoxaphosphastannol $\{[\text{1(P),3(Sn)-Sn}(\text{Cl})_2\text{OP(O)(O}i\text{-Pr)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]-C}_6\text{H}_2\}_2$ (**9**) und als Nebenprodukt das

Organozinn(IV)trichlorid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}_3$ gebildet wird, wie in Schema 3 gezeigt ist.



Schema 3: Reaktivität des Organozinn(IV)dichlorids **7** gegenüber $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Über den Verbleib des Wolframat-Substituenten $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ kann keine Aussage gemacht werden. Ausgehend von den Ergebnissen von JURKSCHAT et al.^[13] ist davon auszugehen, dass die Bildung des Benzoxaphosphastannols durch einen nucleophilen Angriff von Wasser auf ein Sauerstoff-gebundenes Kohlenstoffatom einer *Isopropoxy*-Gruppe eingeleitet wird, in dessen weiterer Folge es formal zur Abspaltung von *Isopropanol* und $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, bzw. H^+ und $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$, kommt. Die Abspaltung von $[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ kann auch die gelbe Färbung des öligen Rückstandes erklären, da die eingesetzten Verbindungen des Wolfram-Anions, $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ und $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{DME}$, eine gelbe Farbe in Lösung und im Feststoff aufweisen. Ein analytischer Nachweis für diese Annahme ist nicht erfolgt.

2.7 Experimenteller Teil

2.7.1 Allgemeines

Sämtliche Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, mittels Nutzung der Schlenk-Technik unter einer trockenen Argon-Atmosphäre (über Molsieb 4 Å getrocknet) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Standardmethoden gereinigt, unter Argon getrocknet und vor Gebrauch frisch vom Trockenmittel destilliert.

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DPX-300, DRX400 und DRX500 der Firma Bruker sowie mit den Spektrometern Mercury 200 und INOVA 600 der Firma Varian aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in den ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren in ppm angegeben, als Referenzen dienen Me_4Si (^1H und ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F), H_3PO_4 (85%ige wässrige Lösung, ^{31}P) und Me_4Sn (^{119}Sn). Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden mit Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden und einem Büchi Melting Point M-560 bestimmt. Für die Elementaranalyse wurde ein Element-Analyser-CHNS-932 der Firma Leco genutzt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 28 Spektrometer aufgenommen. Die Daten für die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit den Diffraktometern Kappa CCD der Firma Nonius und einem XCaliburS der Firma Oxford Diffraction erhalten.

Die theoretischen Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 03^[18] und Turbomole^[19] durchgeführt. Die Strukturoptimierung erfolgte mit dem B3LYP-Hybrid-DFT-Funktional^[20-22] und dem Los Alamos National Laboratory double-zeta Basissatz (LAND2DZ). Eine zweite Geometrieoptimierung erfolgt mit DFT-Funktional B3LYP/ECP und dem Basissatz 6-31+g(d). Basierend auf der erhaltenen Geometrie aus den Berechnungen mit dem Basissatz LAND2DZ wurde eine NBO-Analyse mit NBO 5.0 durchgeführt, das im Programm Gaussian 03 Rev. E.01 implementiert ist^[23].

2.7.2 Standardsynthesen der eingesetzten Edukte

Die Darstellung des protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃ und des Organostannylen **1** erfolgt wie in [14] und [24] beschrieben. Zur Darstellung der LDA-Lösung wird das Protokoll von BRANDSMA und VERKUIJSSE^[25] genutzt. Die Synthese der Wolfram-Verbindungen beruht auf den Arbeiten von BRAUNSTEIN, BENDER und JUD^[26] sowie von PIPER und WILKINSON^[8].

Darstellung von LDA-Lösung, Lithiumdiisopropylamid-Lösung.

Diisopropylamin (12.5 mL, 90 mmol) wird in 40.5 mL THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren bei -60°C eine 1.6 molare *n*-BuLi-Lösung in Hexan (47.0 mL, 75 mmol) getropft. Die Lösung wird anschließend für 2 h unter langsamer Erwärmung auf -30°C gerührt und bei -20°C gelagert. Die 0.75 M LDA-Lösung ist innerhalb weniger Tage aufzubrauchen.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl,

{4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)chlorid (1)

4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃ (8.19 g, 17.7 mmol) wird in 100 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren bei -60°C eine LDA-Lösung (24 mL, 0.75 M, 18.0 mmol) in *n*-Hexan/Et₂O zu. Nach vollständiger Zugabe wird für insgesamt 5 h unter langsamer Erwärmung auf -30°C gerührt. Anschließend wird bei -30°C in kleinen Portionen trockenes Zinn(II)chlorid (4.07 g, 21.5 mmol) zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird 17 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand drei Mal mit 80 mL heißem *n*-Hexan extrahiert. Die *n*-Hexan-Fractionen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1) als fahlgelben Feststoff (8.09 g, 13.1 mmol, 74 % Ausbeute).

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 1.05 (d, 12 H, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.31 (d, 12 H, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 4.92 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 8.09 (d, 2 H, CH_{ar}, ³*J*(¹H-³¹P) = 13.5 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ 37.8 (*J*(³¹P-¹¹⁹Sn) = 119 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ -99.6 (*J*(³¹P-¹¹⁹Sn) = 119 Hz).

Darstellung von HW(CO)₃Cp, (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylwolframhydrid

Eine Mischung aus NaCp·DME (3.69 g, 22.2 mmol), W(CO)₆ (6.75 g, 19.2 mmol) und 125 mL DME wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man Eisessig (1.35 mL, 23.5 mmol) zu und rührt für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff getrocknet. Der Feststoff wird mit einem Spatel möglichst fein zerkleinert. HW(CO)₃Cp (4.52 g, 13.5 mmol, 70.0 % Ausbeute) wird bei 60°C in mehreren Portionen im Ölpumpenvakuum absublimiert (unter Wasserkühlung). Das Wolframhydrid HW(CO)₃Cp ist ein gelber, feinkristalliner Feststoff.

¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ -7.21 (t, 1 H, W-H, ¹*J*(¹H-¹⁸³W) = 37 Hz), 4.49 (s, 5 H, C₅H₅).

Darstellung von $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarboxylwolframchlorid

$\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (1.25 g, 3.7 mmol) wird in 20 mL CCl_4 gelöst und für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde ist das Produkt ausgefallen, es wird inert abfiltriert und im Vakuum getrocknet. $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (0.63 g, 1.7 mmol, 46.0 % Ausbeute) wird in Form roter Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): δ 4.56 (s, 5 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, C_6D_6): δ 94.0 (s, Cp, 5 C), 217.2 (s, CO, 2 C), 232.7 (s, CO, 1 C).

2.7.3 Durchgeführte Reaktionen

Darstellung von $[\text{1(P),3(Sn)-Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\text{OP(O)(O}i\text{-Pr)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]-C}_6\text{H}_2$, 6-tert-Butyl-4-diisopropoxyphosphanyl-1-isopropoxy-1-oxo-3,3-di(η^5 -cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram-2,3,1-benzoxaphosphastannol (**6**)

141 mg (0.34 mmol) $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Br}^-$ und 530 mg (0.34 mmol) $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\}^+[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-\}$ (**2**) werden in 10 mL Toluol für 16 h bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Die klare orangefarbene Lösung wird im Vakuum auf ein Volumen von 3 mL eingengt, das gleiche Volumen an *n*-Hexan aufdestilliert. Es setzt sich ein pulverartiger orangefarbener Feststoff ab, der aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert wird. Das Benzoxaphosphastannol $[\text{1(P),3(Sn)-Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\text{OP(O)(O}i\text{-Pr)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]-C}_6\text{H}_2$ (**6**) (200 mg, 0.17 mmol, 50 % Ausbeute) wird in Form orangefarbener Kristalle isoliert, die nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind und sich bei Temperaturen über 120°C zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ 1.21 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.49-4.66 (komplexes Muster, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.60 (s, 5 H, C_5H_5), 5.70 (s, 5 H, C_5H_5), 7.71 (komplexes Muster, 1 H, CH_{ar}), 8.12 (komplexes Muster, 1 H, CH_{ar}).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): δ 1.14 (d, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.3$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.3$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.63-4.75 (komplexes Muster, 3 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.17 (s, 5 H, C_5H_5), 5.21 (s, 5 H, C_5H_5), 7.93 (komplexes Muster, 1 H, CH_{ar}), 8.47 (komplexes Muster, 1 H, CH_{ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3): δ 23.7 (d, $^3J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 5.4$ Hz), $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (komplexes Muster, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (d, $^3J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 3.9$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (d, $^3J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 3.9$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.3 (d,

$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.8 \text{ Hz}$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, 71.9 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3 \text{ Hz}$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 89.7 (s, C_5H_5), 90.0 (s, C_5H_5), 128.6 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.2 \text{ Hz}$, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.4 \text{ Hz}$, C_{ar}), 130.8 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 188.0 \text{ Hz}$, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.5 \text{ Hz}$, C_{ar}), 131.0 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.6 \text{ Hz}$, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.4 \text{ Hz}$, C_{ar}), 140.2 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 176.4 \text{ Hz}$, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.5 \text{ Hz}$, C_{ar}), 152.0 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.7 \text{ Hz}$, C_{ar}), 161.4 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.4 \text{ Hz}$, C_{ar}), 215.6 (s, CO), 216.4 (s, CO), 216.6 (s, CO), 216.8 (s, CO), 219.6 (s, CO), 220.0 (s, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CDCl_3): δ 19.1 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2.8 \text{ Hz}$, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 113 \text{ Hz}$), 23.0 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3.3 \text{ Hz}$), $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 69 \text{ Hz}$.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3): δ -53 (dd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 67 \text{ Hz}$, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 115 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{SnW}_2$: C 34.94, H 3.52. Gefunden: C 34.8, H 3.5.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*i-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }(Cl) $_2$ Sn[W(CO) $_3$ Cp], {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram]-zinn(IV)dichlorid (7)

Zu einer Lösung von 1.93 g (3.14 mmol) {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*i-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl (1) in THF (20 mL) wird 1.05 g (2.85 mmol) ClW(CO) $_3$ Cp gegeben. Die Lösung wird für 28 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 10 mL wird ein gleiches Volumen an *n*-Hexan aufdestilliert. Kristallisation bei -20°C liefert {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*i-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }(Cl) $_2$ Sn[W(CO) $_3$ Cp] (7) (930 mg, 0.95 mmol, 33 % Ausbeute) in Form orangefarbener Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind und bei Temperaturen über 116°C unter Zersetzung schmelzen.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): δ 1.22 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.97-5.14 (komplexes Muster, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.89 (s, 5 H, C_5H_5), 7.88 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 1.08 (d, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.28 (s, 5 H, C_5H_5), 5.44-5.60 (komplexes Muster, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.00 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, CDCl_3): δ 28.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/101 \text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 28.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 91/94 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -564 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95 \text{ Hz}$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W}) = 1366 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{SnW}$: C 36.6, H 4.5. Gefunden: C 35.9, H 4.2.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (8) und *in situ* Umsetzung mit HW(CO)₃Cp

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1) (5.66 g, 9.2 mmol) wird in 40 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren bei -60°C eine LDA-Lösung (12 mL, 0.75 M in THF/*n*-Hexan, 9.0 mmol) zu und rührt nach vollständiger Zugabe für 5 h bei langsamer Erwärmung auf -20°C. Die Reaktionslösung wird auf -70°C gekühlt und eine Lösung von HW(CO)₃Cp (3.00 g, 9.0 mmol) in 20 mL THF zugetropft. Die Lösung wird für 20 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Entstandener Feststoff wird inert abfiltriert. Die Lösung wird bei -20°C im Gefrierschrank gelagert, es fällt weiterer weißer Feststoff aus. Die Lösung wird in ein zweites Schlenkgefäß dekantiert und *n*-Hexan zugegeben. Bei -20°C bilden sich orange-rote Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse als {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[W(CO)₃Cp]₂⁺{W(CO)₃Cp}⁻ (2) identifiziert werden. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 17.0 (s, 31 %, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃), 26.5 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 100 Hz, 8 %, Verbindung 2), 37.5 (s, 61 %, Verbindung 1).

Reaktion von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂Li mit ClSn[W(CO)₃Cp]

Eine Mischung aus NaCp·DME (1.61 g, 9.0 mmol), W(CO)₆ (3.19 g, 9.0 mmol) und 40 mL DME wird für 21 h unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus SnCl₂ (1.69 g, 8.9 mmol) in THF (20 mL) getropft und für eine Stunde bei -78°C gerührt.

Eine Lösung von 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃ (3.93 g, 8.5 mmol) in 40 mL THF wird auf -60°C gekühlt und LDA-Lösung (0.75 M, 12 mL, 9 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 5 h bei -20°C gerührt und dann auf -78°C gekühlt. Die ClSn[W(CO)₃Cp]-Lösung wird in einen mit Trockeneis/*Isopropanol* gekühlten Tropftrichter überführt und zur {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Li-Lösung getropft (Dauer: 20 min). Die Lösung wird für 18 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgt eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung.

³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, C₆D₆): δ 16.5 (s, 48 %, 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃), 25.6 (s, 3 %, Verbindung 2), 36.3 (breites Singulett, 49 %, nicht zuzuordnen).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand drei Mal mit 40 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Lösung wird im Vakuum auf ein Volumen von 40 mL eingeeengt und bei -20°C gelagert. Nach drei Tagen hat sich ein orange-farbener Feststoff gebildet, der NMR-spektroskopisch untersucht wird.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 17.3 (s, 12 %, 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃), 25.0 (s, 4 %, Verbindung 2), 29.1 (s, 7 %, unbekannt), 37.9 (s, *J*(³¹P-¹¹⁹Sn) = 119 Hz, 77 %, Verbindung 1).

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}(Cl)₂Sn[W(CO)₃Cp] (**6**) mit O₂/H₂O

290 mg (3.14 mmol) {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}(Cl)₂Sn[W(CO)₃Cp] (**6**) werden in THF (15 mL) gelöst. Die Lösung wird für 23 Tage der Laborluft ausgesetzt, wobei das THF langsam verdampft. Es verbleibt ein gelbes Öl neben farblosen Kristallen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind. Die farblosen Kristalle werden in CDCl₃ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ 10.6 (d, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 300/314$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 130/135$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 7.8$ Hz, 40 %, Verbindung **9**), 22.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 276/289$ Hz, 17 %, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl₃), 22.4 (d, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 321/336$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 7.8$ Hz, 43 %, Verbindung **9**).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ -528 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 288$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl₃), -550 (ddd, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 336$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 315$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 135$ Hz, Verbindung **9**).

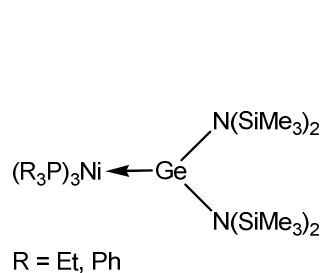
2.8 Literatur

- [1] T. S. Dory, J. J. Zuckerman, C. D. Hoff, J. W. Connolly, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 521.
- [2] P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 183.
- [3] J. G. Winter, P. Portius, G. Kociok-Köhn, R. Steck, A. C. Filippou, *Organometallics* **1998**, 17, 4176.
- [4] B. E. Eichler, A. D. Philipps, T. J. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, 21, 5622.
- [5] C. Löw, *Dissertation „Neue heteroleptische Stannylene und Stannylene-Übergangsmetallkomplexe“*, TU Dortmund, **2002**.
- [6] Z. Padělková, I. Císařová, K. Fejfarová, J. Holubová, A. Růžička, J. Holeček, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 629.
- [7] S. Krabbe, Diplomarbeit, TU Dortmund, **2008**.
- [8] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
- [9] Für die theoretischen Rechnungen wurde das Programm *Gaussian 03* benutzt.
- [10] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.
- [11] M. Mehring, I. Vrasidas, D. Horn, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **2001**, 20, 4647.
- [12] K. Peveling, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, *Organometallics* **2001**, 20, 4654.
- [13] K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2004**, 23, 1501.
- [14] M. Henn, *Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden*, Shaker Verlag Aachen, **2005**.
- [15] K. K. Pandey, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 3353.
- [16] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [17] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [18] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [19] TURBOMOLE V5-7-1, **2004**, University of Karlsruhe.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [22] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- [23] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, New York, **2005**.
- [24] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herris-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 211.
- [25] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer Verlag, **1987**.
- [26] P. Braunstein, R. Bender, J. Jud, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 341.

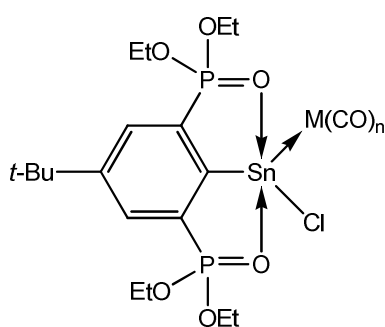
3. Übergangsmetall-Stannylene-Komplexe als Vorstufen zur Synthese von Distannin-Komplexen

3.1 Einleitung

Die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen schwerer Carben-Analoga ist seit langem etabliert. Eine Vielzahl von Übergangsmetall-Tetrylen-Komplexen ist bekannt. Koordination der Tetrylene erfolgt bspw. an Übergangsmetall-Fragmente des Chroms, Molybdäns, Wolframs, Mangans, Eisens, Rutheniums, Rhodiums, Nickels, Palladiums oder Platins^[1-18].

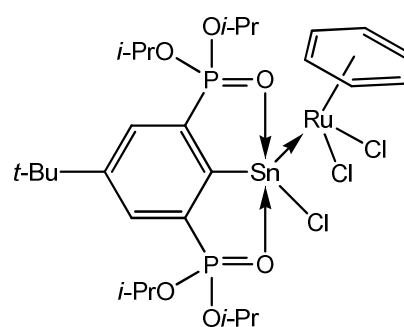


BANASZAK HOLL 1997^[3]



M = Cr, W; n = 5
M = Fe; n = 4

JURKSCHAT, 2000^[4]



JURKSCHAT, 2009^[10]

Heteroleptische Stannylene der allgemeinen Formel $RSn(M)X$, bei denen R einen organischen Rest, M ein Übergangsmetallfragment oder einsames Elektronenpaar und X ein Halogenid wie Chlorid, Bromid oder Iodid darstellt, dienen als Vorstufen zur Synthese von schweren Alkin-Analoga, den Distanninen. In der Arbeitsgruppe JURKSCHAT hat sich der Einsatz von K-Selectride[®], $K[sec-Bu_3BH]$, zur Synthese solcher Verbindungen bewährt. Im ersten Schritt erfolgt eine Reaktion eines Übergangsmetall-komplexierten Organochloridostannylens mit K-Selectride[®] zu einem Organozinn(II)hydrid, das unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff, H_2 , weiter zu einem Distannin-Derivat reagiert. Anwendung fand diese Methode bereits in den Arbeiten von LÖW^[19] und HENN^[20].

Die Alkin-Analoga sind mit der Synthese und Charakterisierung des ersten Distannin-Derivats durch POWER et al.^[21] verstärkt in den Fokus der akademischen Grundlagenforschung gerückt. Neben der Synthese schwerer Alkin-Analoga erfolgten auch theoretische Berechnungen zu Derivaten dieser Verbindungsklasse^[22-41]. Die Synthese der Alkin-Analoga gelingt durch Reduktion halogener, di- und tetravalenter

Organoelementverbindungen. Abseits der bereits vorgestellten K-Selectride[®]-Methode erfolgt die Reduktion in der Regel durch Umsetzung mit Alkalimetallen wie Lithium, Natrium und Kalium. POWER et al. berichteten über die Darstellung eines Diplumbins durch Umsetzung eines Organochloridoplumbylens mit Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH₄, zum Organohydridoplumbylen und nachfolgender Wasserstoffeliminierung^[23]. JONES et al. nutzten Organomagnesium(I)-verbindungen zur Darstellung von Alkin-Analogen des Siliciums, Zinns und Bleis^[41].

Charakteristisch für Alkin-Analoga der allgemeinen Gleichung REER (R = organischer Rest, E = Si, Ge, Sn, Pb) sind eine *trans*-gewinkelte Struktur, ein abnehmender Bindungswinkel R-E-E, eine Zunahme der E-E-Bindungslänge und eine abnehmende Bindungsordnung der E-E-Bindung mit steigender Ordnungszahl der Elemente E^[29, 35]. In Abbildung 1 sind die Strukturen der ersten strukturell charakterisierten Ditetryline veranschaulicht, in Tabelle 1 ausgewählte strukturelle Daten zusammengefasst^[35].

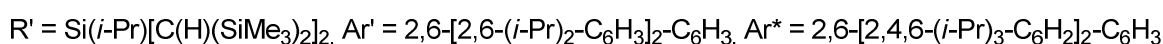
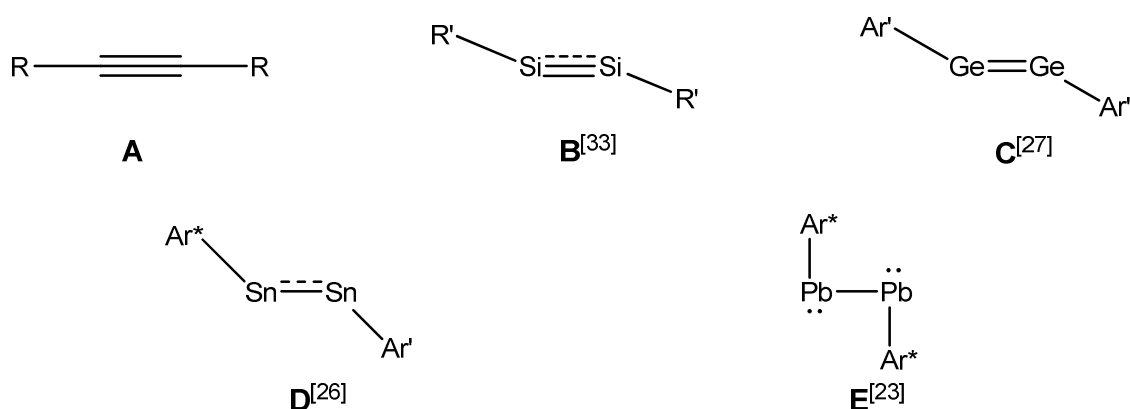


Abb. 1: Strukturen der ersten strukturell charakterisierten schweren Alkin-Analogen und der zugehörigen Kohlenstoff-Verbindung **A**.

Tab. 1: Ausgewählte Strukturdaten der ersten strukturell charakterisierten schweren Alkin-Analogen und der zugehörigen Kohlenstoff-Verbindung **A**.

	E-E-Bindungslänge (Å)	E-E-C-Bindungswinkel (°)
A	1.2	180.0
B	2.0622(9)	137.44(4)
C	2.2850(6)	128.67(8)
D	2.6675(4)	125.1(2)
E	3.1881(1)	94.26(4)

Allgemein lassen sich für die Alkin-Derivate die in Abbildung 2 gezeigten zwei extremen Grenzformeln formulieren.



Abb. 2: Extreme Grenzformen der Bindungsverhältnisse in schweren Alkin-Analogen.

Die von LÖW^[19], HENN^[20] und DOROGOV^[18, 42] dargestellten Verbindungen der allgemeinen Gleichung $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(OR)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_5\text{]}_2$ (mit R = Et, *i*-Pr; M = Cr, W) sind Übergangsmetall-komplexierte Zinn(I)-Verbindungen. Die Koordination an die Übergangsmetall-Fragmente zeigt, dass keine Sn≡Sn-Dreifachbindungen in diesen Verbindungen vorliegen. Da es sich formal um Derivate von schweren Alkin-Analogen handelt, werden Verbindungen dieses Typs nachfolgend trotzdem als Distannine bzw. Distannin-Derivate bezeichnet.

Aufbauend auf den Ergebnissen von LÖW^[19], HENN^[20] und DOROGOV^[18, 42] erfolgt die Synthese und Charakterisierung eines Eisen-komplexierten Organostannyllens. Ausgehend von den Molybdän- und Eisen-komplexierten Organochloridostannylenen werden durch Umsetzung mit K-Selectride[®] deren Distannin-Derivate dargestellt. Synthese und Struktur eines Molybdän-komplexierten Organohydridostannyllens werden vorgestellt. Strukturen und NMR-Daten der dargestellten Verbindungen werden mit den bereits bekannten und von HENN und DOROGOV synthetisierten Übergangsmetall-Komplexen verglichen. Abschließend werden NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Reaktivität des Organostannyllens **1** gegenüber K-Selectride[®] diskutiert.

3.2 Darstellung und Struktur eines Eisen-komplexierten Organostannylen

Die Synthese eines Eisen-komplexierten Organostannylen wurde bereits für das O,C,O-koordinierte Organostannylen $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ beschrieben^[4]. Die Molekülstruktur des resultierenden Komplexes $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ liegt nicht vor. Weitere Eisenkomplexe sind bekannt, die teilweise strukturell charakterisiert sind^[5, 17, 43-45].

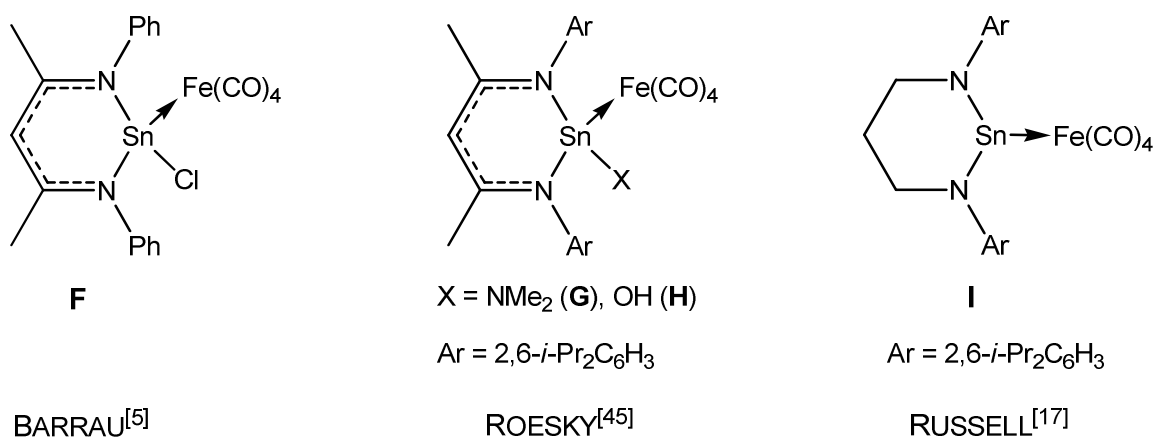
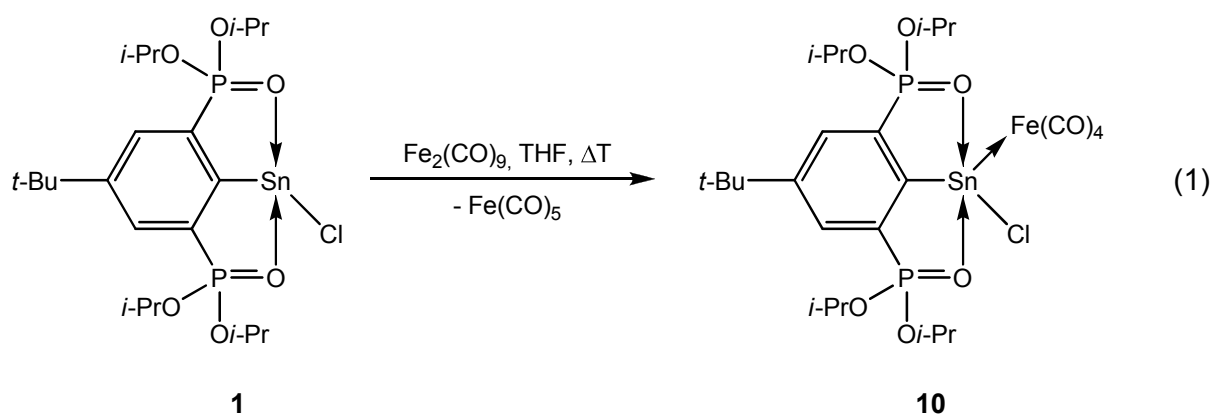


Abb. 3: Strukturell charakterisierte Eisen-Stannylen-Komplexe.

Die Umsetzung des heteroleptischen Organostannylen **1** mit Dieisennonacarbonyl, Fe₂(CO)₉, in THF bei hohen Temperaturen führt zur Bildung des Eisentetracarbonyl-Stannylen-Komplexes $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{Cl})[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**10**) unter Abspaltung von Eisenpentacarbonyl, Fe(CO)₅ (Gleichung 1).



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **10** wurden aus Toluol/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe

$P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung ist monomer im Festkörper, intermolekulare Sn...Sn-, Sn...O-, Sn...Fe oder Sn...Cl-Wechselwirkungen sind nicht aufzufinden. Es liegen keine Atomabstände vor, die gleich oder kleiner der Summe der van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome sind. Das Sn(1)-Atom ist verzerrt trigonalbipyramidal koordiniert, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) besetzt sind, C(1), Cl(1) und Fe(1) besetzen die äquatorialen Positionen. Die Molekülstruktur von Verbindung **10** ist in Abbildung 4 gezeigt.

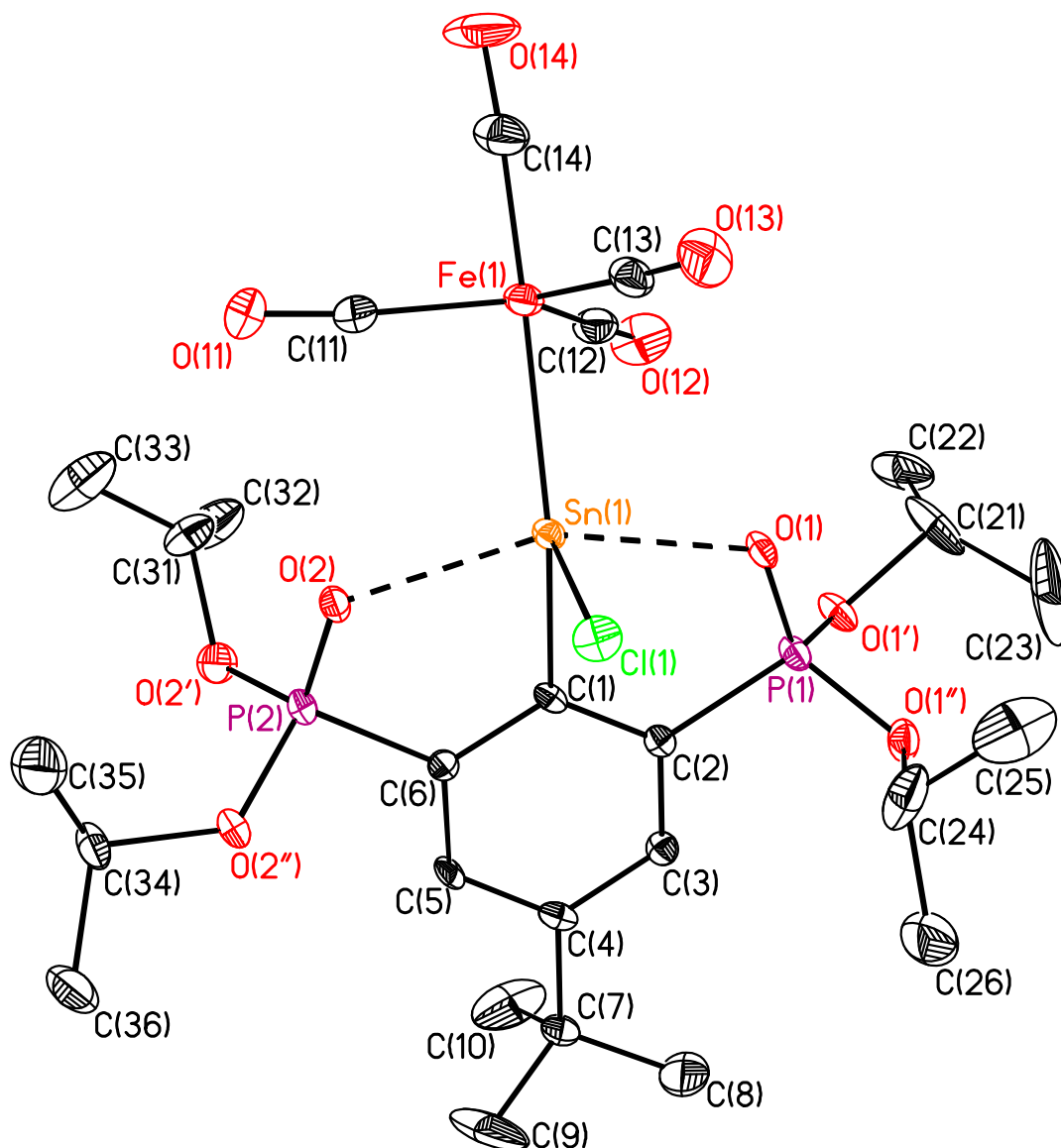


Abb. 4: Molekülstruktur (SHELXTL) des Eisen-Stannylene-Komplex **10**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Der Abstand zwischen Sn(1) und Fe(1) beträgt 2.4664(5) Å und ist damit vergleichbar groß wie die Sn-Fe-Abstände in den von BARRAU, ROESKY und RUSSELL beschriebenen Komplexen **F** (2.440(1) Å), **G** (2.4832(7) Å), **H** (2.4719(7) Å) und **I** (2.4299(10) Å). Ebenso ist

der Sn(1)-Cl(1)-Abstand von 2.3761(8) Å mit dem Sn-Cl-Abstand im Komplex **F** (2.394(1) Å) vergleichbar.

Im Vergleich zu den schon zuvor dargestellten Stannylene-Übergangsmetall-Komplexen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[M(CO)_n] (mit M = Cr^[20], Mo^[46], W^[18]) ist der Sn(1)-Fe(1)-Abstand im Komplex **10** deutlich kürzer als der Sn-M-Abstand in den Komplexen des Chroms (2.5783(4) Å), Molybdäns (2.7247(3) Å) und Wolframs (2.7263(11) Å). Dies wird aufgrund der unterschiedlichen Metallatomradien auch erwartet. Vergleichbar sind in diesen Komplexen die Bindungslänge zwischen Sn(1) und Cl(1). Ebenfalls weisen die Sn(1)-O(1)-, Sn(1)-O(2)- und Sn(1)-C(1)-Bindungslängen mit 2.3181(18) Å, 2.3416(18) Å und 2.177(3) Å vergleichbare Werte auf, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist.

Der Bindungswinkel Cl(1)-Sn(1)-Fe(1) entspricht mit 119.82(2)° nahezu dem zu erwartenden Wert von 120° in einer idealen trigonalen Bipyramide. Hiervon weichen der C(1)-Sn(1)-Cl(1)- und C(1)-Sn(1)-Fe(1)-Bindungswinkel mit 99.10(8)° bzw. 141.04(7)° deutlich ab. Diese Werte liegen ebenso im Bereich der weiteren Stannylene-Übergangsmetallkomplexe wie der Wert für den O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel, der 155.95(7)° beträgt und gegenüber dem unkomplexierten Organostannylene **1** (152.01(6)°) leicht aufgeweitet ist. In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zum Vergleich aufgeführt.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in den Stannylene-Übergangsmetall-Komplexen 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[M(CO)_n].

	M = Fe, n = 4	M = Cr ^[20] , n = 5	M = Mo ^[46] , n = 5	M = W ^[18] , n = 5
Sn(1)-M(1)	2.4664(5)	2.5783(4)	2.7247(3)	2.7263(11)
Sn(1)-Cl(1)	2.4029(7)	2.4062(6)	2.4007(10)	2.3761(8)
Sn(1)-O(1)	2.3181(18)	2.316(2)	2.3169(14)	2.313(2)
Sn(1)-O(2)	2.3416(18)	2.347(2)	2.3460(15)	2.346(2)
Sn(1)-C(1)	2.177(3)	2.177(2)	2.172(2)	2.181(2)
Cl(1)-Sn(1)-M(1)	119.82(2)	121.14(2)	121.899(18)	121.38(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	99.10(8)	97.54(6)	96.71(6)	97.37(8)
C(1)-Sn(1)-M(1)	141.04(7)	141.24(6)	141.27(6)	141.15(7)
O(1)-Sn(1)-O(2)	155.95(7)	155.82(6)	155.87(5)	156.03(7)

Es ist erkennbar, dass die unterschiedlichen Übergangsmetallfragmente keine wesentliche Änderung der Konfiguration am Zinnatom hervorrufen. Die Bindungslängen zwischen dem Zinnatom und den Sauerstoff- bzw. dem Kohlenstoffatom in den jeweiligen Verbindungen weisen ebenso wenig signifikante Unterschiede auf wie die Bindungswinkel C(1)-Sn(1)-M(1) und O(1)-Sn(1)-O(2). Lediglich für die C(1)-Sn(1)-Cl(1)- und Cl(1)-Sn(1)-M(1)-

Bindungswinkel lassen sich geringe Unterschiede beobachten. Der Stannylen-Eisentetracarbonyl-Komplex weist von den vier genannten Verbindungen den kleinsten Cl(1)-Sn(1)-M(1)-Bindungswinkel und den größten C(1)-Sn(1)-Cl(1)-Bindungswinkel auf. Diese Winkel unterscheiden sich um etwa 2° bzw. 2.4° von den anderen Übergangsmetall-Komplexen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ 27.6 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 160$ Hz) für den Eisen-Komplex **10**, das nicht nur gegenüber der Ausgangsverbindung deutlich Hochfeldverschoben ist, sondern auch gegenüber den Derivaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Im ^{119}Sn -NMR findet sich ein Signal bei δ 51 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 162$ Hz), welches gegenüber der Ausgangsverbindung ins tiefe Feld verschoben ist. Die gefundenen Kopplungskonstanten sind etwas kleiner als in den anderen Übergangsmetall-Komplexen. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten der verschiedenen Stannylen-Übergangsmetall-Komplexe sowie des unkomplexierten Stannylens sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3: ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Daten des Stannylens **1** und von Stannylen-Übergangsmetall-Komplexen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

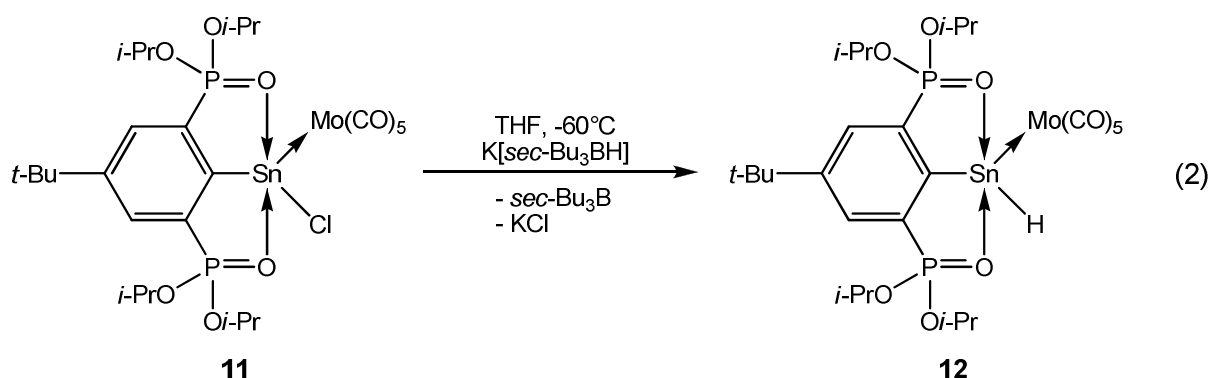
	1	1 ·Fe(CO) ₄	1 ·Cr(CO) ₅	1 ·Mo(CO) ₅	1 ·W(CO) ₅
δ (^{31}P)	37.8 ^{a)}	27.6 ^{a)}	30.4 ^{a)}	31.8 ^{a)}	31.7 ^{a)}
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$	119	160	178	176	164
δ (^{119}Sn)	-99 ^{a)}	51 ^{a)}	128 ^{a)}	57 ^{b)}	-75 ^{a)}
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$	119	162	182	176	164

a) C₆D₆; b) THF/D₂O

3.3 Darstellung und Struktur eines Molybdän-komplexierten Organohydridostannylens

Wie in der Einleitung erwähnt, reagieren Übergangsmetall-komplexierte Organochloridostannylene mit K-Selectride[®] zu den entsprechenden Organohydridostannylenen. Die Organohydridostannylenen-Komplexe $\{4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(H)[M(CO)}_5\text{]}$ des Chroms und des Wolframs wurden bereits von HENN^[20] (M = Cr) bzw. DOROGOV^[42] (M = W) isoliert und charakterisiert. Unter Wasserstoff-Eliminierung reagieren zwei Organohydridostannylenen-Moleküle langsam miteinander zu einem Distannin-Derivat des Typs $\text{R-Sn[M(CO)}_5\text{]}_2\text{-Sn[M(CO)}_5\text{]}_2\text{-R}$ (M = Cr, W; R = $4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{}$)^[20, 42]. NMR-spektroskopische Untersuchungen von HENN zeigten, dass die vollständige Umsetzung des Zinn(II)hydrids $\text{RSn(H)[Cr(CO)}_5\text{]}$ zum Distannin $\text{R-Sn[Cr(CO)}_5\text{]}_2\text{-Sn[Cr(CO)}_5\text{]}_2\text{-R}$ in THF bei Raumtemperatur eine Reaktionszeit von über fünf Wochen erfordert. In Toluol sind Lösungen des Zinn(II)hydrids stabil, so dass eine Isolierung dieser Verbindungen möglich ist^[20].

Der Molybdän-Organohydridostannylenen-Komplex $4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{Sn(H)[Mo(CO)}_5\text{]}$ (**12**) wird gemäß Gleichung 2 dargestellt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h ist das Molybdänpentacarbonyl-komplexierte Organostannylenen $\{4-t\text{-Bu-}2,6\text{-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(Cl)[Mo(CO)}_5\text{]}$ (**11**) vollständig zum korrespondierenden Organozinn(II)hydrid **12** umgesetzt. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Hexan bei -20°C erhalten.



Das Organozinn(II)hydrid **12** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt. Das Zinnatom Sn(1) weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) besetzt sind, C(1), H(1) und Mo(1) besetzen die äquatorialen Positionen.

Es ist festzuhalten, dass die Position des an das Zinn gebundenen Wasserstoffatoms mittels Röntgenstrahlbeugung nicht festgestellt werden kann. Der Sn(1)-H(1)-Abstand wird mit 1.02(4) Å berechnet, was eindeutig zu kurz für eine Sn-H-Bindung ist. Die verwandten Organozinn(II)hydrid-Komplexe des Chroms und Wolframs weisen Sn-H-Bindungslängen von 1.52(2) Å bzw. 1.67(6) Å auf.

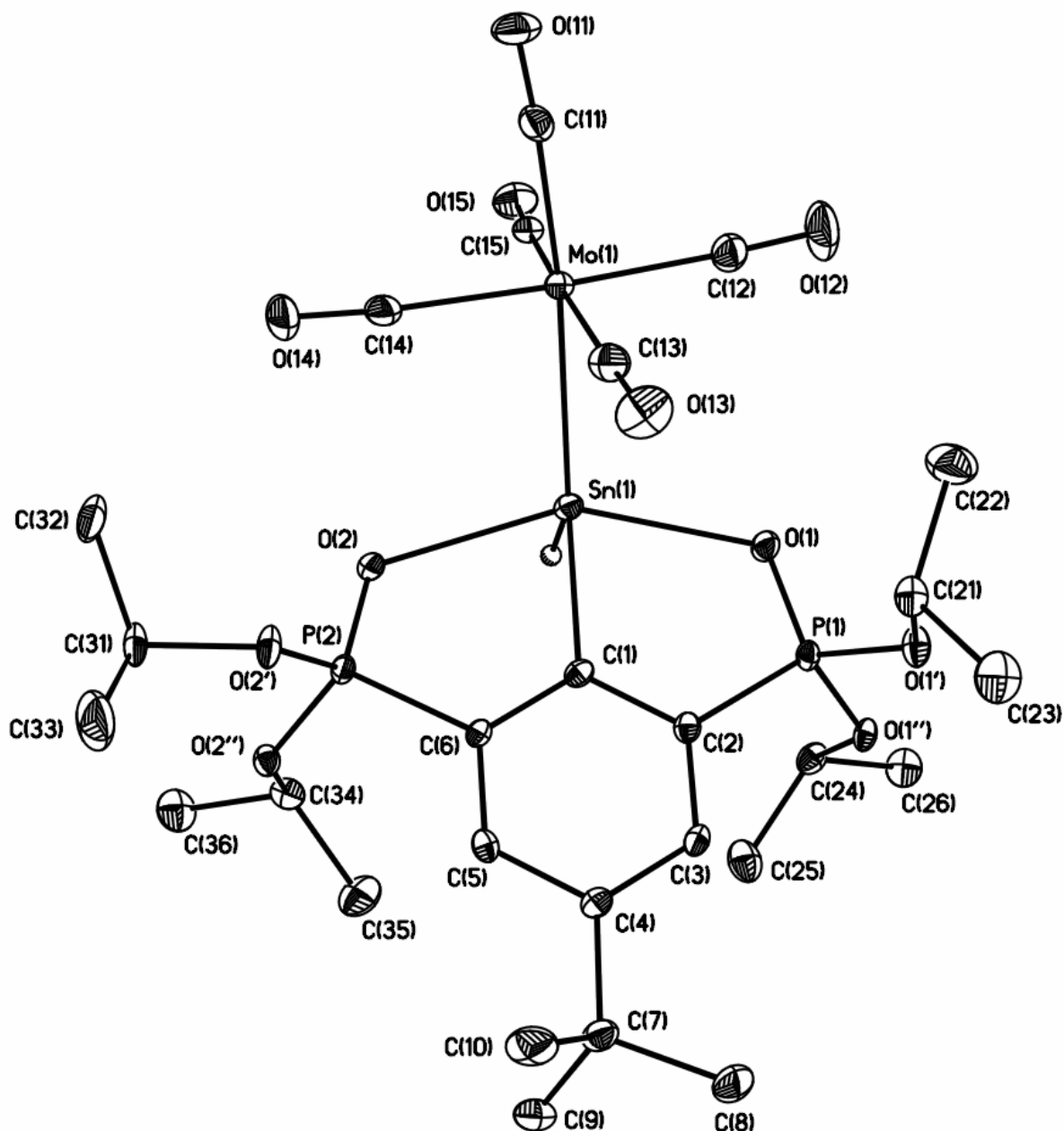


Abb. 5: Molekülstruktur (SHELXTL) des Organozinn(II)hydrid-Molybdän-Komplexes **12**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme des Wasserstoffatoms am Zinn nicht gezeigt.

Die Länge der Sn(1)-Mo(1)- und der Sn(1)-C(1)-Bindung beträgt 2.7585(4) Å bzw. 2.191(3) Å. Beide Bindungen sind geringfügig länger als die in der Ausgangsverbindung **11**,

in der die korrespondierenden Bindungslängen 2.7247(3) Å und 2.172(2) Å betragen. Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel erfährt eine Verkleinerung von etwa 4°, er liegt bei 151.76(7)° (155.87(5) Å in **11**). Ebenfalls deutlich kleiner und näher am zu erwartenden Winkel von 120° liegt der C(1)-Sn(1)-Mo(1)-Bindungswinkel, der 127.32(7)° beträgt und im Komplex **11** bei 141.24(6)° liegt. Aufgrund der nicht sinnvoll berechneten Position des H(1)-Atoms wird auf eine Diskussion der C(1)-Sn(1)-H(1)- und H(1)-Sn(1)-Mo(1)-Bindungswinkel verzichtet.

Die gefundenen Bindungswinkel und -längen für die Organozinn(II)hydrid-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs sind vergleichbar. Die Zinn-Chrom-Bindungslänge im Chrom-Organozinn(II)hydrid-Komplex ist kleiner als die Zinn-Molybdän- und Zinn-Wolfram-Bindungslänge in den entsprechenden Organozinn(II)hydrid-Komplexen. Letztgenannte weisen sehr ähnliche Bindungslängen auf. In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für die Verbindungen des Typs {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(H)[M(CO)₅] (mit M = Cr, M, W) aufgeführt.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in den Übergangsmetall-Stannylen-Komplexen 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(H)[M(CO)₅].

	M = Cr	M = Mo	M = W
Sn(1)-Mo(1)	2.6151(5)	2.7585(4)	2.7618(3)
Sn(1)-H(1)	1.52(2)	[1.02(4)]*	1.67(6)
Sn(1)-C(1)	2.186(2)	2.191(3)	2.178(3)
Sn(1)-O(1)	2.414(2)	2.361(2)	2.417(2)
Sn(1)-O(2)	2.358(2)	2.423(2)	2.352(2)
C(1)-Sn(1)-H(1)	108.0(9)	[85(2)]*	103(2)
C(1)-Sn(1)-Mo(1)	126.57(7)	127.32(7)	126.81(8)
H(1)-Sn(1)-Mo(1)	125.2(9)	[146(2)]*	131(2)
O(1)-Sn(1)-O(2)	151.68(6)	151.76(7)	152.17(6)

*Da für das Wasserstoffatoms H(1) ein nicht sinnvoller Abstand berechnet worden ist, sind die Werte für C(1)-Sn(1)-H(1) und H(1)-Sn(1)-Mo(1) ebenfalls für eine Diskussion ungeeignet.

Betrachtet man die Orientierung der Moleküle in der Elementarzelle, so fällt auf, dass die angerechneten Wasserstoffatome aufeinander ausgerichtet sind. Es ist bereits eine Zinn-Zinn-Bindungsachse zu erkennen, wie sie prinzipiell für ein Distannin-Derivat nach Wasserstoff-Eliminierung zu erwarten ist (Abbildung 6). Der intermolekulare Abstand der beiden Zinnatome beträgt 5.2066(4) Å.

Im ³¹P-NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ 30.4 (*J*(³¹P-¹¹⁹Sn) = 111 Hz) für den Molybdän-Komplex, das gegenüber dem Chlorstannylen-Molybdän-Komplex leicht Hochfeldverschoben ist. Die gleiche Tendenz ist bei den Derivaten des Chroms und Wolframs zu

beobachten, die eine chemische Verschiebung von δ 29.5 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 114$ Hz) bzw. δ 30.7 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz) aufweisen. Im ^{119}Sn -NMR findet sich ein Signal bei δ 126 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 112$ Hz), welches gegenüber der Ausgangsverbindung deutlich ins tiefe Feld verschoben ist. Gleiches gilt für die Verbindungen des Chroms und Wolframs, die einzelnen Daten sind der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 5 zusammengefasst.

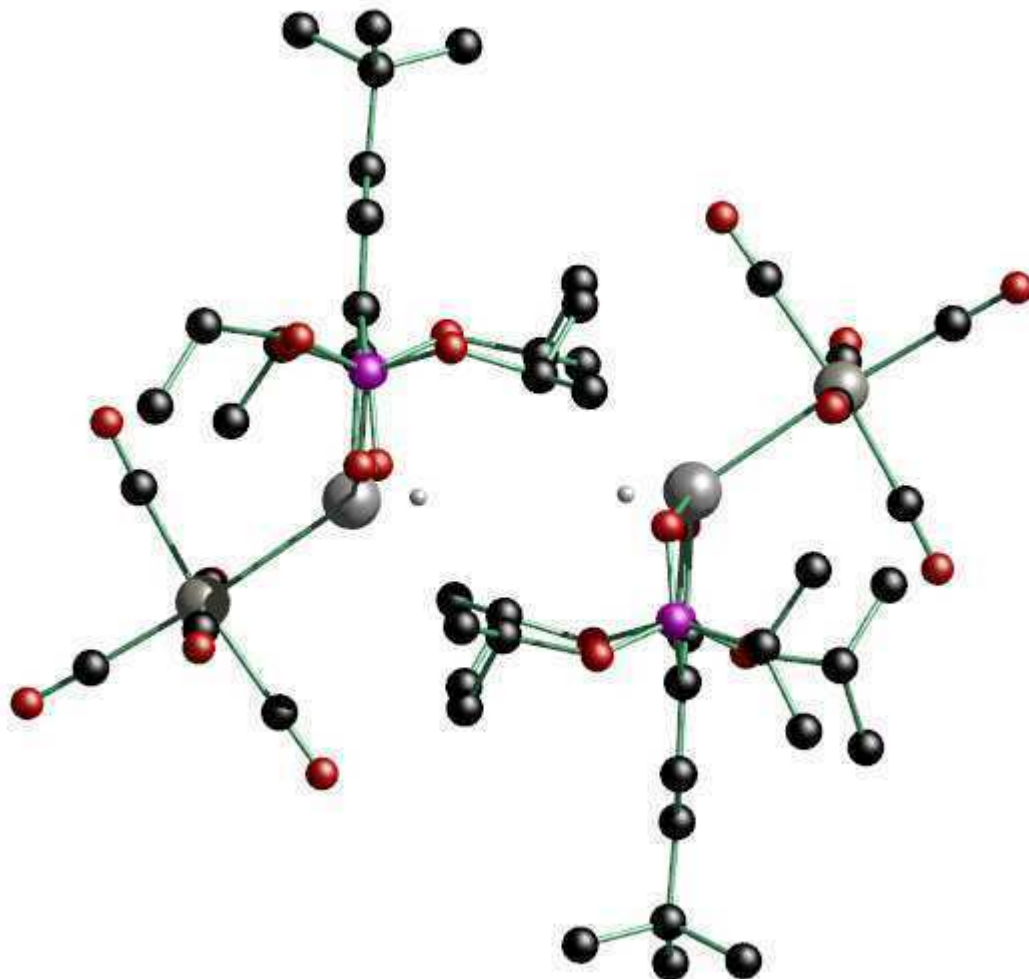


Abb. 6: Ausrichtung des Organozinn(II)hydrids **12** in der Elementarzelle. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der an das Zinnatom angerechneten Wasserstoffatome nicht gezeigt.

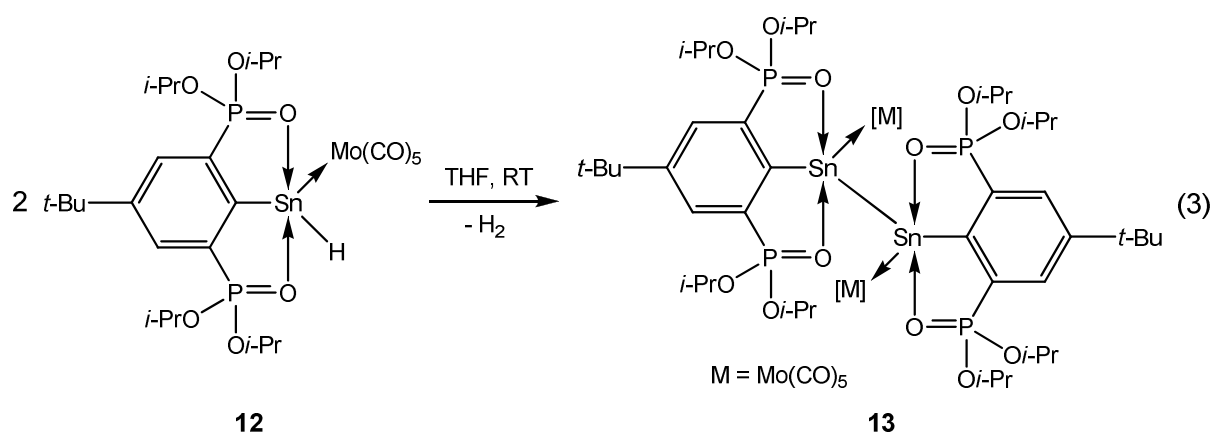
Tab. 5: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Daten von Übergangsmetall-Organozinn(II)hydrid-Komplexen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. ($\text{R} = \{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}$)

	$\text{RSnH}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	$\text{RSnH}[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (12)	$\text{RSnH}[\text{W}(\text{CO})_5]$
δ (^{31}P)	29.5 ^{a)}	30.4 ^{a)}	30.7 ^{a)}
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$	114	111	107
δ (^{119}Sn)	189 ^{b)}	126 ^{b)}	11 ^{a)}
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$	117	112	107

a) C_6D_6 ; b) $\text{THF}/\text{D}_2\text{O}$

3.4 Darstellung und Struktur von Übergangsmetall-komplexierten Distannin-Derivaten

Wie erwähnt reagieren zwei Moleküle eines Organozinn(II)hydrids unter Wasserstoffeliminierung zu einem Distannin. Gemäß Gleichung 3 erfolgt die Synthese des Molybdän-komplexierten Distannins $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{)]}_2\text{Sn[Mo(CO)}_5\text{)]}_2$ (**13**) aus dem Organohydridostannylen-Komplex **12**.



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Das Distannin-Derivat **13** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Auf der Zinn-Zinn-Bindungsachse befindet sich ein Inversionszentrum, die Zinnatome sind symmetrieverknüpft. Das Sn(1)-Atom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) besetzt sind, C(1), Mo(1) und Sn(1A) besetzen die äquatorialen Positionen. Die Molekülstruktur der Verbindung **13** ist in Abbildung 7 gezeigt.

Analog zu den Organozinn(II)hydriden sind bereits zwei Verbindungen des Typs $\{\text{RSn[M(CO)}_5\text{)]}_2$ ($R = 4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{)}$) von HENN^[20] ($M = \text{Cr}$) und DOROGOV^[42] ($M = \text{W}$) strukturell charakterisiert. Die Arbeiten von HENN zeigen, dass die Übergangsmetall-Distannin-Komplexe in unterschiedlicher Konformation kristallisieren. Unterscheidungsmerkmal sind unterschiedliche Zinn-Zinn-Bindungslängen. Für die Komplexe $\{\text{RSn[Cr(CO)}_5\text{)]}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ und $\{\text{RSn[Cr(CO)}_5\text{)]}_2 \cdot 2 \text{ Toluol}$ betragen diese 2.89 Å, für den Komplex $\{\text{RSn[Cr(CO)}_5\text{)]}_2 \cdot \text{Toluol}$ wird eine Bindungslänge von 3.14 Å gefunden. Bei der Verbindung $\{\text{RSn[Mo(CO)}_5\text{)]}_2$ (**13**) beträgt die Sn(1)-Sn(1A)-Bindungslänge 3.1457(18) Å, was mit der Bindungslänge im zuletzt genannten Chrom-Komplex von HENN übereinstimmt. Im Wolfram-Komplex $\{\text{RSn[W(CO)}_5\text{)]}_2$ von DOROGOV, der aus Toluol/*n*-Hexan isoliert wird,

eine Bindungslänge von 2.8725(7) Å zu finden, die mit den zwei erstgenannten von HENN isolierten Komplexen in Übereinstimmung ist.

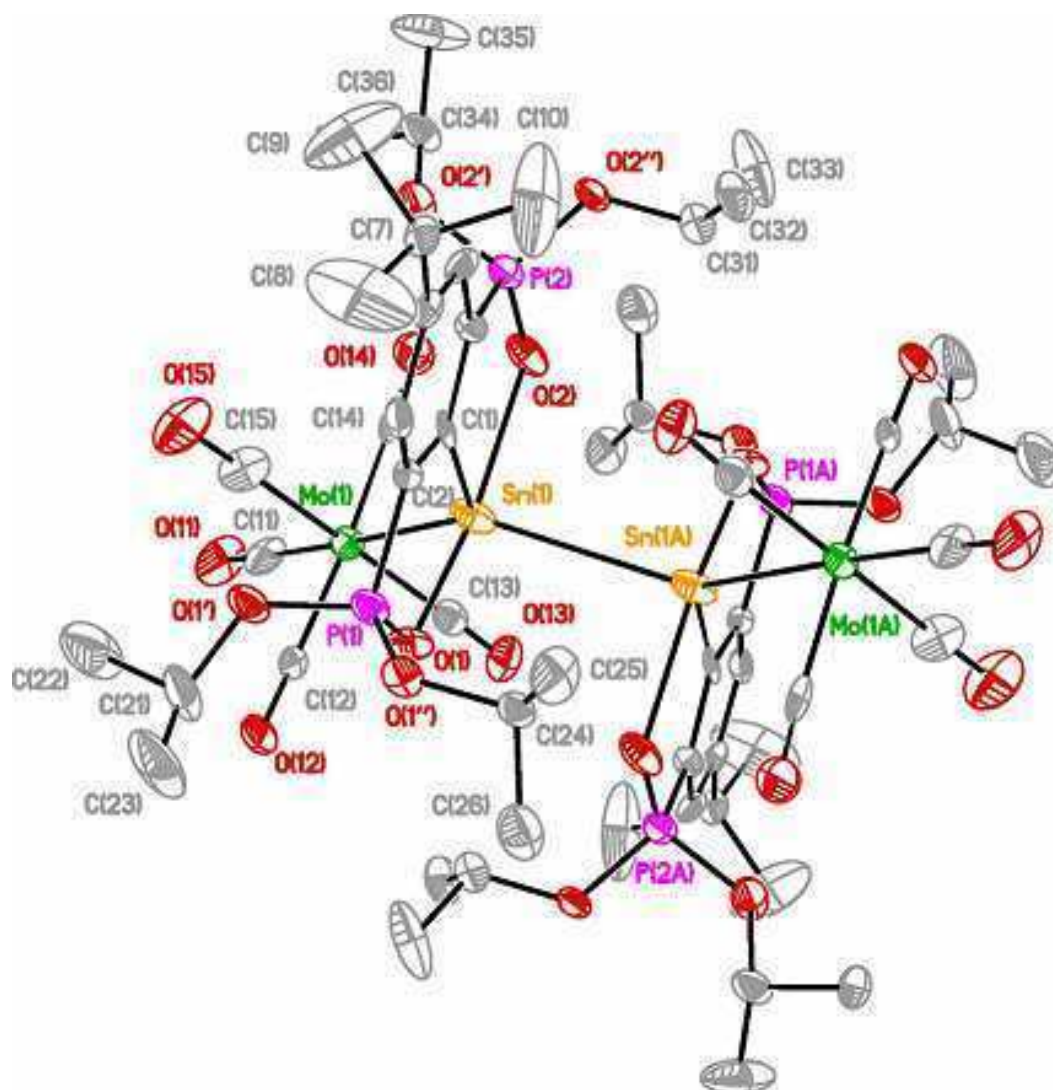


Abb. 7: Molekülstruktur (SHELXTL) des Molybdän-Distannin-Komplexes **13**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Länge der Sn(1)-Mo(1)-Bindung beträgt 2.7947(11) Å, was eine geringfügige Aufweitung der Bindung gegenüber der Sn(1)-Mo(1)-Bindungslänge im Molybdän-Organozinn(II)hydrid-Komplex **12** (2.7585(4) Å) entspricht. Die Sn(1)-C(1)-, Sn(1)-O(1)- und Sn(1)-O(2)-Bindungslängen betragen 2.191(10) Å, 2.396(6) Å und 2.407(6) Å, was den Bindungslängen in den bereits charakterisierten Chrom- und Wolfram-Komplexen entspricht.

Signifikantere Unterschiede ergeben sich für die C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-, C(1)-Sn(1)-M(1)- und M(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Bindungswinkel (M = Cr, Mo, W). Insgesamt sind für den Molybdän-Distannin-Komplex **12** deutliche Abweichungen vom idealen Winkel von 120° in einer trigonalen Bipyramide zu finden. Der C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Winkel beträgt 100.7(2)°, die

gefundenen Winkel bei den von HENN isolierten Chromkomplexen liegen zwischen $102.20(5)^\circ$ und $104.34(8)^\circ$, der Bindungswinkel im Wolfram-Komplex von DOROGOV beträgt 101.32° . Der C(1)-Sn(1)-Mo(1)-Bindungswinkel ist mit $127.3(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet gegenüber den korrespondierenden Winkeln in den Chrom-Komplexen (von $121.00(8)^\circ$ bis $123.9(1)^\circ$) und dem Wolfram-Komplex ($124.75(11)^\circ$).

Der Mo(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Winkel ist mit $132.02(5)^\circ$ gegenüber dem korrespondierendem Winkel im Wolfram-Komplex ($133.93(2)^\circ$) kleiner. Im Vergleich zu den gefundenen Cr(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Winkeln fällt auf, dass dieser Bindungswinkel mit dem beim Chrom-Komplex $\{\text{RSn}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}_2 \cdot \text{Toluol}$ gefundenen Wert von $131.95(3)^\circ$ übereinstimmt (bei gleicher Sn(1)-Sn(1A)-Bindungslänge von 3.14 Å). Bei den Chrom-Komplexen mit einer Sn(1)-Sn(1A)-Bindungslänge von 2.89 Å ist der Cr(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Winkel mit $134.62(2)^\circ$ bzw. $135.94(1)^\circ$ größer.

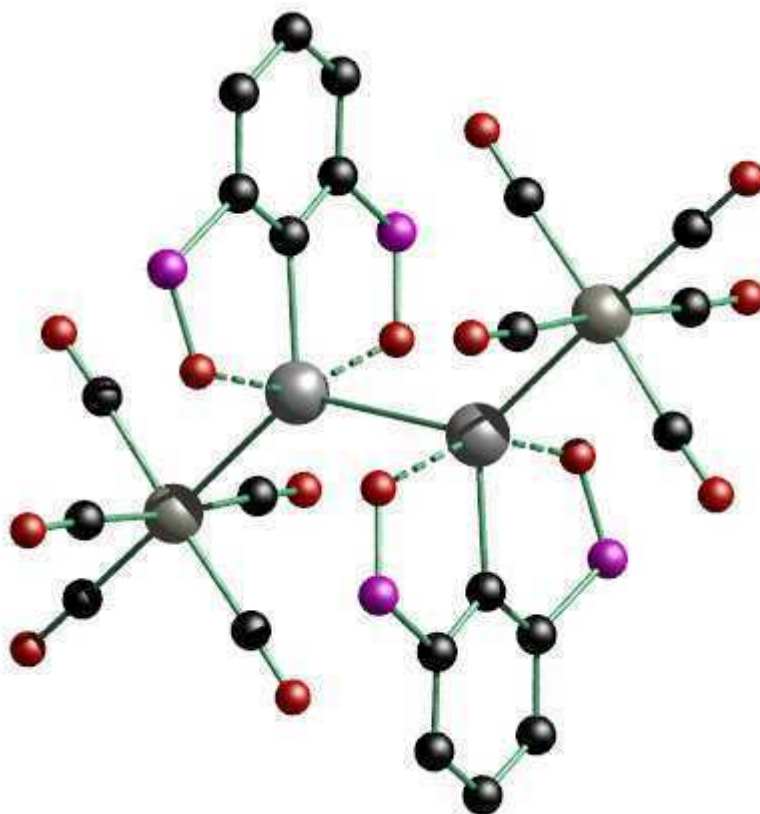


Abb. 7a: Blick auf die Zinn-Zinn-Bindung in Verbindung **13**. *tert*-Butyl- und *Isopropoxy*-Gruppen des Zangenliganden sind der Übersichtlichkeit halber entfernt.

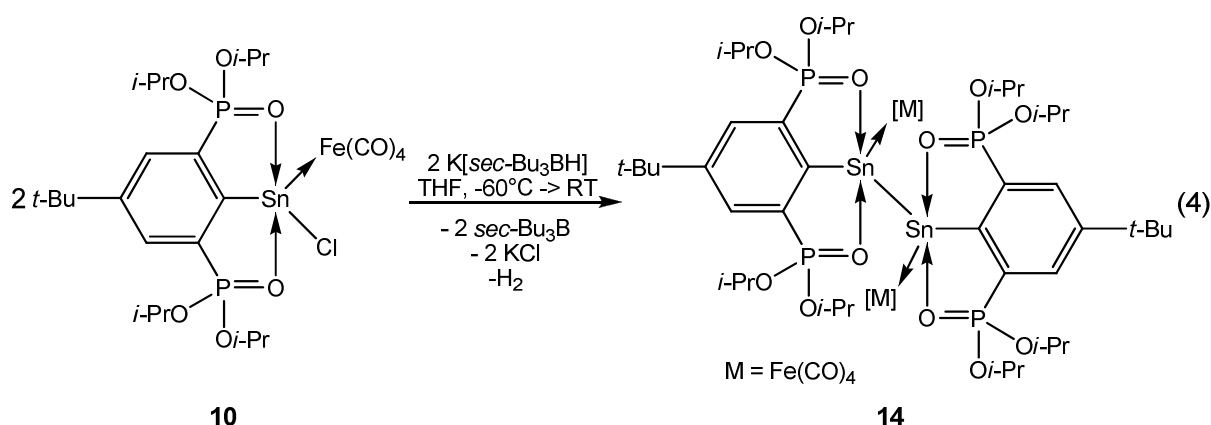
Geringfügig größer ist der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel im Molybdän-Distannin-Komplex **13** gegenüber den Winkeln in den Chrom-Komplexen und im Wolfram-Komplex. Er beträgt $154.8(2)^\circ$, die anderen Komplexe weisen Bindungswinkel auf, die um 0.5° bis 1.5° kleiner sind. Der Torsionswinkel für C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-C(1A) beträgt $180.0(4)^\circ$, was dem erwarteten

Winkel für eine *trans*-gewinkelte Struktur des Distannins entspricht. Der gleiche Winkel wird beim Wolfram-Distannin-Komplex gefunden, die Chrom-Distannin-Komplexe weisen ebenfalls eine *trans*-gewinkelte Struktur auf, wenngleich in der Arbeit von HENN keine C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-C(1A)-Torsionswinkel explizit aufgeführt sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Verbindung **13** sind in Tabelle 6 zu finden, eine vergleichende Übersicht der relevanten Bindungslängen und -winkel der im Arbeitskreis dargestellten Distannin-Derivate ist nachfolgend in Tabelle 7 zu finden.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Molybdän-Distannin-Komplex **13**.

Sn(1)-Sn(1)'	3.1457(18)	C(1)-Sn(1)-Sn(1)'	100.7(2)
Sn(1)-Mo(1)	2.7947(11)	C(1)-Sn(1)-Mo(1)	127.3(2)
Sn(1)-C(1)	2.191(10)	Mo(1)-Sn(1)-Sn(1)'	132.02(5)
Sn(1)-O(1)	2.396(6)	O(1)-Sn(1)-O(2)	154.8(2)
Sn(1)-O(2)	2.407(6)	C(1)-Sn(1)-Sn(1)'-C(1)'	180.0(4)

Der Eisen-Stannylen-Komplex $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{Cl})[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**10**) wird mit K-Selectride® zum Eisen-Distannin-Komplex $\{[4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]\}_2$ (**14**) umgesetzt (Gleichung 4). Im Gegensatz zu den Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs erfolgt innerhalb weniger Tage vollständiger Umsatz zum Distannin-Derivat **14**. Ein Eisen-Organozinn(II)hydrid-Komplex als Zwischenstufe wird nicht isoliert.



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus THF/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Verbindung **14** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Auf der Zinn-Zinn-Bindungsachse befindet sich ein Inversionszentrum, die Zinnatome sind symmetrieverknüpft. Das Sn(1)-Atom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) besetzt sind, C(1), Mo(1) und Sn(1A)

besetzen die äquatorialen Positionen. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 8 gezeigt.

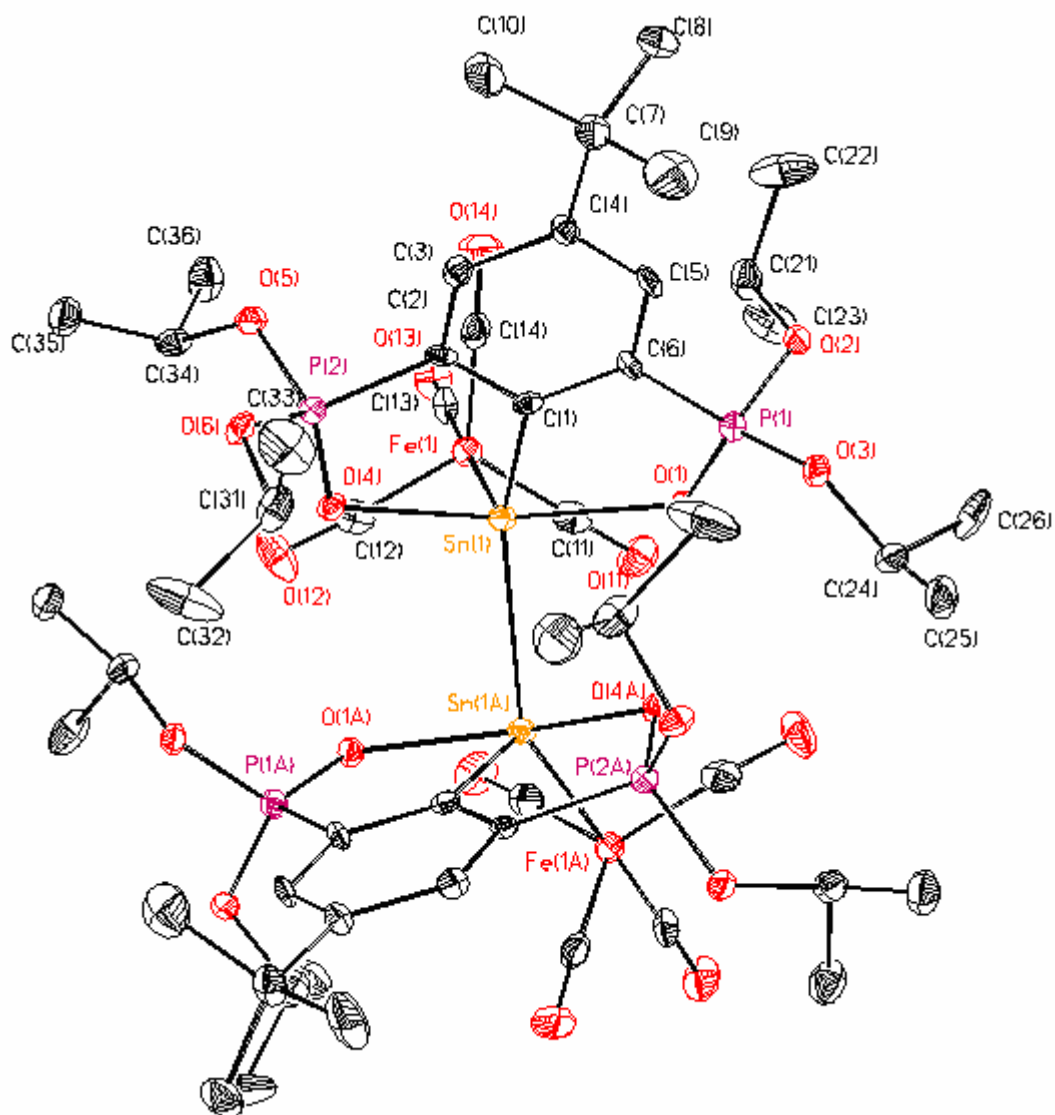


Abb. 8: Molekülstruktur (SHELXTL) des Eisen-Distannin-Komplexes **14**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Sn(1)-Sn(1A)-Bindungslänge in Verbindung **14** beträgt 2.7988(5) Å und ist um ca. 0.1 Å bzw. ca. 0.25 Å kürzer als die korrespondierenden Sn(1)-Sn(1A)-Bindungslängen in den Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Der Sn(1)-Fe(1)-Abstand beträgt 2.5021(16) Å und ist gegenüber der Ausgangsverbindung **10** (2.4664(5) Å) geringfügig länger. Ebenfalls um etwa 0.04 Å verlängert sind die Abstände zu den beiden koordinierenden Sauerstoffatomen, die Abstände betragen im Eisen-Distannin-Komplex **14** 2.352(3) Å und 2.399(3) Å. Diese Abstände sind etwas geringer verglichen mit den Derivaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

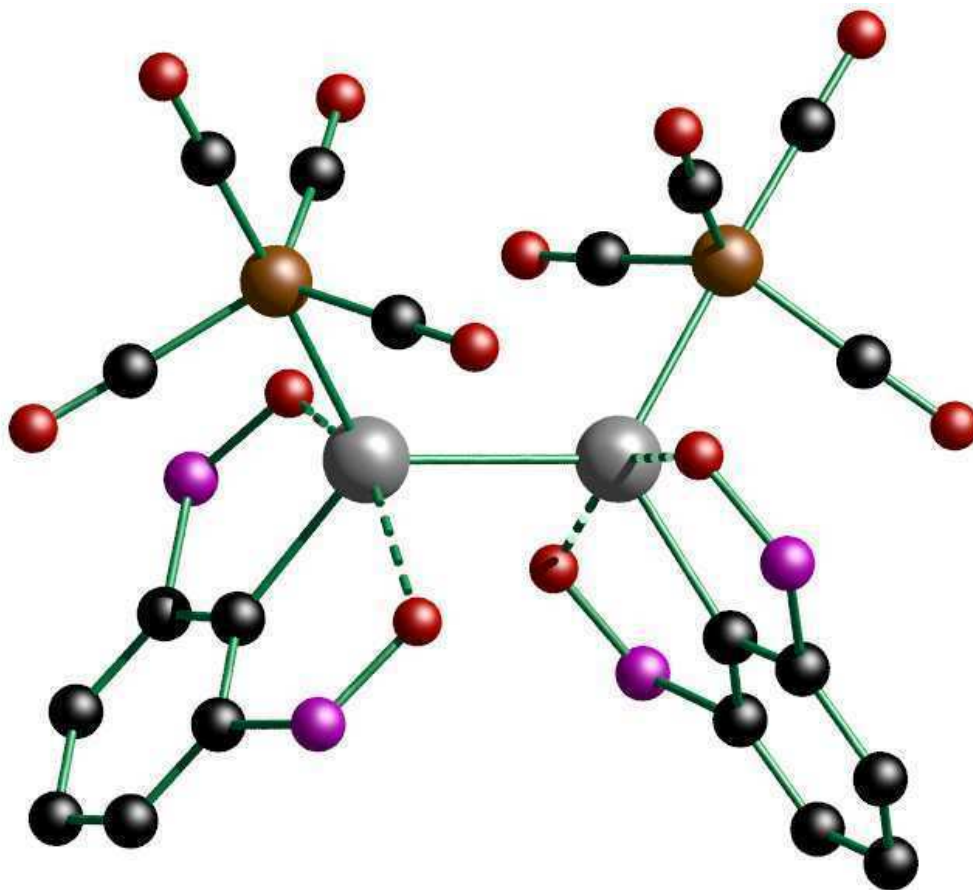


Abb. 8a: Blick auf die Zinn-Zinn-Bindung in Verbindung **14**. *tert*-Butyl- und *Isopropoxy*-Gruppen der Zangenliganden sind der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Deutliche Unterschiede sind jedoch für die gefundenen Bindungs- und Torsionswinkel zu vermerken. So weichen die durch C(1), Fe(1) und Sn(1A) aufgespannten Winkel um das Sn(1)-Atom nicht sehr stark vom erwarteten Winkel von 120° bei einer idealen trigonalen Bipyramide ab. Die Winkel betragen $117.78(9)^\circ$ für den C(1)-Sn(1)-Fe(1)-Bindungswinkel, $118.61(9)^\circ$ für den C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-Bindungswinkel und $123.56(2)^\circ$ für den Sn(1A)-Sn(1)-Fe(1)-Bindungswinkel. Der Winkel, der von den Sn(1)-Atom koordinierenden Sauerstoffatomen aufgespannt wird, beträgt $152.68(8)^\circ$ und ist etwas geringer als bei den Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Auffälligstes Kriterium ist jedoch der Torsionswinkel C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-C(1A), der überraschenderweise $45.7(2)^\circ$ beträgt. Anstatt der erwarteten *trans*-gewinkelten Struktur liegt eine *gauche*-artige Konfiguration der Zinn-Zinn-Bindung vor, welche in Abbildung 9 deutlich hervorgehoben ist. Damit unterscheidet sich das Distannin-Derivat **14** strukturell von den anderen Distannin-Verbindungen, die über einen O,C,O-koordinierenden Zangenliganden stabilisiert werden. In den Distannin-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs betragen die C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel 180° .

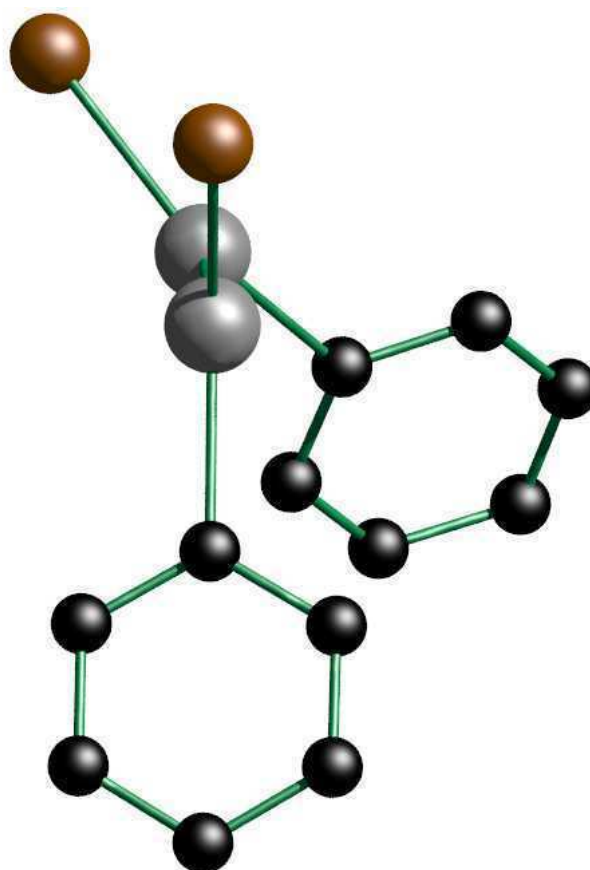


Abb. 9: Blick auf die Zinn-Zinn-Bindungsachse von Verbindung **14**. Zur besseren Betrachtung der Substituentenanordnung sind die *tert*-Butyl- und die Phosponyl-Gruppen des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden und die Carbonyl-Liganden am Eisen nicht gezeigt.

Bereits 2007 haben DFT-Kalkulationen an der einfachen Modellverbindung MeEEMe (E = Si-Pb) von POWER gezeigt, dass die für die schweren Acetylen-Analoga erwartete planare Geometrie des Moleküllkerns C-E-E-C leicht zu einer *gauche*-Konformation verdreht werden kann, was mit Änderungen der E-E-Bindungslänge einhergeht. Besonders auf die Derivate des Germaniums, Zinns und Bleis trifft dies zu, bei denen die unsymmetrisch-gewinkelten *gauche*-Strukturen um ca. 2-4 kcal·mol⁻¹ stabiler sind als die *trans*-gewinkelten Strukturen. Zugleich sind bei den Berechnungen für die Verbindungen mit einer *gauche*-Konformation um ca. 0.4 Å längere E-E-Bindungen gefunden worden^[35].

Zugleich stehen die Ergebnisse der Rechnungen von POWER in Einklang mit früheren Rechnungen von TAKAGI und NAGASE, die sich bereits 2001 mit der Natur der E-E-Bindungen der Alkin-Analoga beschäftigten^[25]. Deren Rechnungen zeigen nicht nur, dass bei der Modellverbindung (Ar*Sn)₂ (Ar* = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-*i*-Pr₃)₂) das Isomer mit einer Zinn-Zinn-Einfachbindung gegenüber der dreifach gebundenen Spezies Ar*Sn≡SnAr* um 4.8 kcal·mol⁻¹ stabiler ist; sondern berechnen auch hierfür eine Zinn-Zinn-Bindungslänge von 3.087 Å bei einem C-Sn-Sn-Bindungswinkel von 99.0° und einem C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel

von 172.8°. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sollen nun mit den experimentell gefundenen Werten verglichen werden, die in Tabelle 7 zusammengefasst sind.

Tab. 7: Übersicht über Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sowie Torsionswinkel (°) in den Distannin-Komplexen des Typs $\{[4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2]\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_n]\}_2$.

	M = Cr			M = Mo	M = W	M = Fe
		n = 5		n = 5	n = 5	n = 4
	·2 THF	·Toluol	·2 Toluol			
Sn-Sn	2.8927(4)	3.1433(7)	2.8923(4)	3.1457(18)	2.8725(7)	2.7988(5)
Sn-M	2.6567(6)	2.6390(7)	2.6602(4)	2.7947(11)	2.8078(4)	2.5021(16)
Sn-C	2.200(3)	2.194(5)	2.194(2)	2.191(10)	2.198(4)	2.170(4)
Sn-O	2.376(2)	2.402(3)	2.399(1)	2.396(6)	2.401(3)	2.352(3)
	2.419(2)	2.437(3)	2.442(1)	2.407(6)	2.410(3)	2.399(3)
C-Sn-M	121.00(8)	123.9(1)	121.82(5)	127.3(2)	124.75(11)	117.78(9)
C-Sn-Sn	104.34(8)	104.1(1)	102.20(5)	100.7(2)	101.32(11)	118.61(9)
Sn-Sn-M	134.62(2)	131.95(3)	135.94(1)	132.02(5)	133.93(2)	123.56(2)
O-Sn-O	153.34(8)	153.9(1)	154.09(4)	154.8(2)	154.27(10)	152.68(8)
C-Sn-Sn-C	(180)	(180)	(180)	180.0(4)	180.0(2)	45.7(2)

Erkennbar ist, dass die C-Sn-Sn-Winkel in den Distannin-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs in guter Näherung mit den Berechnungen von TAKAGI und NAGASE übereinstimmen. Gleiches trifft auf die zuvor erwähnte Modellverbindung MeSnSnMe von POWER zu, für die ein Bindungswinkel von 100.0° berechnet wurde.

Auffällig sind hingegen die Unterschiede in der Länge der Zinn-Zinn-Bindung. Die experimentell gefundenen Bindungslängen von 3.14 Å für die Molybdän-Verbindung und das einfache Toluol-Solvat der Chrom-Verbindung liegen nahe an den berechneten Werten der Modellverbindungen von TAKAGI/NAGASE (3.087 Å) und POWER (3.1 Å); hingegen ist bei den beiden anderen Chrom-Verbindungen und dem Wolfram-Komplex eine deutlich verkürzte Bindungslänge von 2.89 Å bzw. 2.87 Å festzustellen.

Deutliche Unterschiede zur Theorie sind beim dargestellten Eisen-Distannin-Komplex **14** zu finden. Mit 118.6° liegt der C-Sn-Sn-Bindungswinkel deutlich über den anderen theoretischen und experimentellen Werten. Erstaunlich ist, dass trotz der *gauche*-Konformation der C-Sn-Sn-C-Bindung die mit 2.80 Å kürzeste Sn-Sn-Bindungslänge aller Verbindungen, die über einen O,C,O-kordinierten Zangenliganden stabilisiert werden, gefunden wird. Da für Verbindung **14** jedoch keine Molekülstruktur mit *trans*-gewinkelter C-Sn-Sn-C-Bindung bekannt ist, kann keine Aussage über einen Einfluss der Konformation auf die Sn-Sn-

Bindungslänge in diesem System gemacht werden. Zudem muss einschränkend festgehalten werden, dass es sich bei den (Modell-)Verbindungen von POWER, TAKAGI und NAGASE um Distannin-Verbindungen handelt, die nicht an Übergangsmetall-Fragmente koordinieren. Es ist fraglich, ob eine gute Vergleichbarkeit dieser Modelle und Verbindungen mit den dargestellten, O,C,O-koordinierten und Übergangsmetall-komplexierten Distanninen aus Tabelle 7 gegeben ist.

Die experimentell gefundenen Werte für die Sn-Sn-Bindungslängen und Bindungswinkel um das Zinnatom in den Übergangsmetall-Distannin-Derivaten sind in guter Übereinstimmung mit Bindungslängen und -winkeln in anderen dargestellten Distannin-Verbindungen. Der Arbeitsgruppe um POWER gelang im Jahre 2002 erstmalig die Darstellung eines Distannins, $\{2,6-(C_6H_3-2,6-i-Pr_2)_2-C_6H_3Sn\}_2$ (**J**), für das eine Sn-Sn-Bindungslänge von 2.6675(4) Å und ein C-Sn-Sn-Bindungswinkel 125.24(7)° gefunden wird^[26]. In jüngsten Arbeiten von POWER et al. werden Distannine vorgestellt, bei denen die Länge der Sn-Sn-Bindung zwischen 2.6461(3) Å und 3.077(12) Å variiert. Die C-Sn-Sn-Bindungswinkel liegen zwischen 97.79(17)° und 127.6(2)°. Mit einer Ausnahme sind für alle isolierten Verbindungen C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel von 180° zu finden, beim Distannin $\{3,5-i-Pr_2-2,6-(C_6H_3-2,6-i-Pr_2)_2-C_6H_3Sn\}_2$ (**M**) betragen die Winkel zwischen 151.97° und 166.22°, die Sn-Sn-Bindungslängen liegen bei 2.7205(12) Å und 2.7360(14) Å. Die Struktur des Distannins **M** wird als Intermediat zwischen einer einfach- und einer mehrfach gebundenen Extremform beschrieben^[38].

Tab. 8: Übersicht über Sn-Sn-Bindungslängen (Å), C-Sn-Sn-Bindungswinkel (°) und C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel (°) in ausgewählten Distanninen von POWER et al.
 $Ar' = 2,6-(C_6H_3-2,6-i-Pr_2)_2-C_6H_3$; $Ar^* = 2,6-(C_6H_2-2,4,6-i-Pr_3)_2-C_6H_3$

	Sn-Sn	C-Sn-Sn	C-Sn-Sn-C
$(Ar'Sn)_2$ (J)	2.6675(4)	125.4(7)	180
$(4-t-Bu-Ar'Sn)_2$ (K)	2.6461(3)	99.07(3)	180
$(4-Me_3Ge-Ar'Sn)_2$ (L)	3.077(12)	97.79(17)	180
$(3,5-i-Pr_2-Ar^*Sn)_2$ (M)	2.7205(12) - 2.7360(14)	125.1(2) - 127.6(2)	151.97-166.22

Im von JAMBOR und JURKSCHAT 2008 charakterisierten Distannin $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sn\}_2 \cdot KCl$ beträgt die Sn-Sn-Bindungslänge 2.9712(12) Å, der C-Sn-Sn-Bindungswinkel 94.3(3)° bzw. 94.1(2)° und der C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel 82.7°^[36]. Das von JONES et al. 2011 vorgestellte Distannin $\{[(DipN)_2C(4-t-Bu-C_6H_4)]Sn\}_2$ (Dip = 2,6-(C₆H₃-2,6-*i*-Pr₂)), welches ein Aminidato-Grundgerüst enthält, weist eine *trans*-gewinkelte Struktur auf bei einer Sn-Sn-Bindungslänge von 3.0141(8) Å^[41].

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten für die dargestellten Verbindungen des Eisens und Molybdäns liegen mit δ 27.2 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 126$ Hz) bzw. δ 28.8 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 116$ Hz) im Bereich der Verschiebungen, die für die Verbindungen des Chroms (δ 27.9, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 124$ Hz) und Wolframs (δ 29.5, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 113$ Hz) gefunden werden. Aufgrund der Instabilität in Lösung liegen für den Molybdän-Distannin-Komplex **14** keine ^{119}Sn -NMR-spektroskopischen Daten vor. Für den Eisen-Komplex findet man ein verbreitertes Signal bei δ 243 ($\nu_{1/2} = 275$ Hz), für das keine Kopplungskonstanten gefunden wurden. In Tabelle 9 sind ausgewählte NMR-Daten der Distannin-Komplexe zusammengefasst.

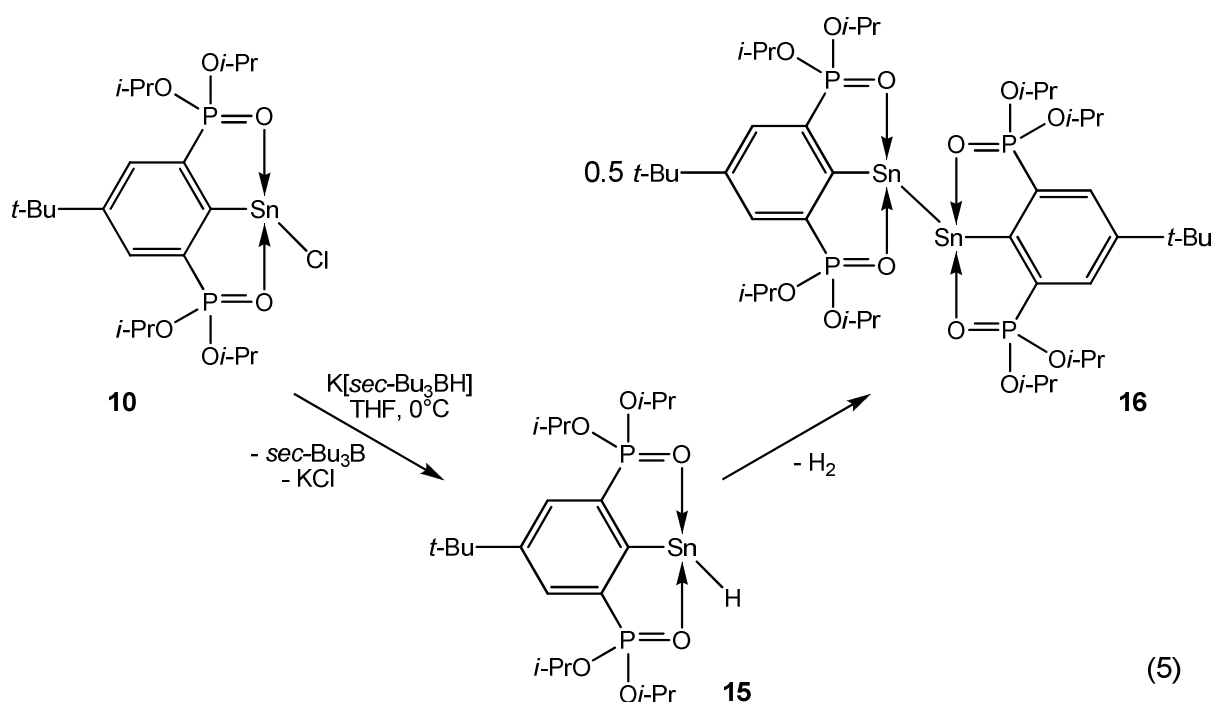
Tab. 9: Ausgewählte ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Daten der Übergangsmetall-Distannin-Komplexe. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. (R = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂)

	{RSn[Cr(CO) ₅]} ₂	{RSn[Mo(CO) ₅]} ₂	{RSn[W(CO) ₅]} ₂	{RSn[Fe(CO) ₄]} ₂
δ (^{31}P)	27.9 ^{a)}	28.8 ^{c)}	29.5 ^{c)}	27.2 ^{d)}
$J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$	124	116	113	126
δ (^{119}Sn)	262 ^{b)}	---	11 ^{a)}	243 ^{d)}
$J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$	125	---	107	---

a) THF-d₈; b) THF/D₂O; c) C₆D₆; d) CDCl₃

3.5 Reaktivität des Organostannylen 1 gegenüber K-Selectride®

JAMBOR und JURKSCHAT beschrieben 2008 die Synthese und Charakterisierung des Distannins $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sn}\}_2$. Die Reaktion des heteroleptischen Organostannylen $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}$ mit K-Selectride® liefert das Distannin in mäßigen Ausbeuten^[36]. Gemäß Gleichung 5 erfolgen Versuche zur *in situ* Darstellung des Organozinn(II)hydrids $\{4-t\text{-Bu}-2,6-[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnH}$ (**15**) und des durch anschließende Wasserstoffeliminierung resultierende Distannins ($\{4-t\text{-Bu}-2,6-[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\}_2$ (**16**).



In einem ersten Experiment wird eine Lösung des Organostannylen **1** in THF bei 0°C mit einer äquimolaren Menge K-Selectride® versetzt und für 30 min gerührt. Ein Teil der Lösung wird entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) sind fünf Signale bei δ 16.1 (s, 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 30 %), 32.2 (s, 12 %), 32.8 (s, 5 %), 33.6 (s, 37 %) und 33.6 (komplexes Muster, 16 %) zu finden. Das Singulett bei δ 33.6 weist Zinnsatelliten ($J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 90$ Hz) auf und wird unter Vorbehalt dem Organozinn(II)hydrid **15** zugeordnet.

Im Protonen-entkoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) der gleichen Lösung werden drei Signale beobachtet: ein Triplett bei δ 51 ($J(^{31}\text{P}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 92$ Hz), und zwei Signale sehr geringer Intensität bei δ -72 und -147. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kann anhand des aufgenommenen Spektrums keine Aussage getroffen werden, ob es sich um Singuletts oder Triplets handelt. Im Protonen-gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6)

erfährt das Signal bei δ 51 eine Aufspaltung zu einem Dublett von Triplets mit Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 92$ Hz und $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 116$ Hz. Demzufolge wird dieses Signal dem Organozinn(II)hydrid **15** zugeordnet (Abbildung 10). Zugehöriges Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Singulett bei δ 33.6, das die nahezu gleiche $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante aufweist. Daneben werden im Protonen-gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum weitere Signale sehr geringer Intensität bei δ -72, -74 und -147 beobachtet, für die im Rahmen dieser Arbeit keine Verbindungen zugeordnet wurden.

Organozinn(II)hydride von ROESKY und POWER weisen $^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 64 Hz bzw. 87 Hz bis 95 Hz auf^[47, 48]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von ROESKY et al. wird für das Organozinn(II)hydrid $[(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NCMe})_2\text{-C}_6\text{H}_3]\text{SnH}$ eine $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 112.9 Hz ermittelt^[49].

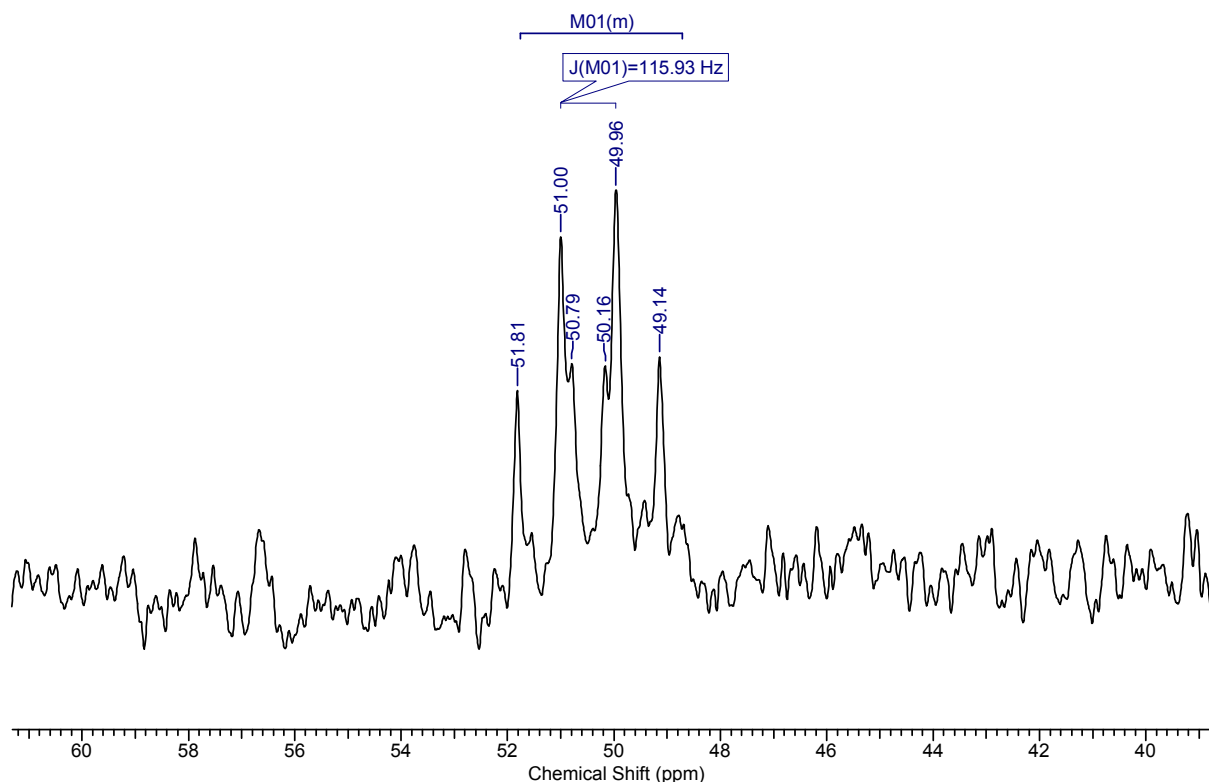


Abb. 10: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum des *in situ* dargestellten Organozinn(II)hydrids **15**.

In einem zweiten Experiment wird eine Lösung des Organostannylens **1** in THF bei 0°C mit einer äquimolaren Menge K-Selectride[®] versetzt, bei 0°C gerührt und nach einer Reaktionszeit von 30 min, 60 min und 300 min Proben entnommen, die NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Nach 30 min sind im ^{31}P -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) vier Signale zu beobachten. Neben einem Singulett bei δ 16.7 (5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 16 %) werden zwei Singulets mit

Zinnsatelliten bei δ 32.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 81$ Hz, 32 %) und bei δ 34.1 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 90$ Hz, Verbindung **15**, 36 %) gefunden. Das Singulett bei δ 32.8 wird unter Vorbehalt dem Distannin **16** zugeordnet. Daneben liegt noch ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 36.2 (16 %) vor, das nicht zugeordnet wurde.

Eine nach 60 min neu entnommene Probe zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) die gleichen vier Signale wie zuvor. Es sind keine Signale hinzugekommen oder verschwunden. Die Signale werden wie folgt zugeordnet: δ 16.7 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 15 %), δ 32.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 83$ Hz, Verbindung **16**, 39 %), 34.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 89$ Hz, Verbindung **15**, 29 %) und 36.2 (komplexes Muster, nicht zugeordnet, 17 %).

Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden wird eine dritte Probe entnommen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) werden vier Signale beobachtet. Es handelt sich um ein Singulett bei δ 16.2 (5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 18 %), ein Singulett bei δ 32.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 81$ Hz, Verbindung **16**, 59 %), ein Singulett bei δ 34.9 (nicht zugeordnet, 5 %), für das keine $^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante ermittelt wurde, und ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 36.4 (18 %), das keiner Verbindung zugeordnet wurde. Ein Signal für das Organozinn(II)hydrid **15** wurde nicht gefunden.

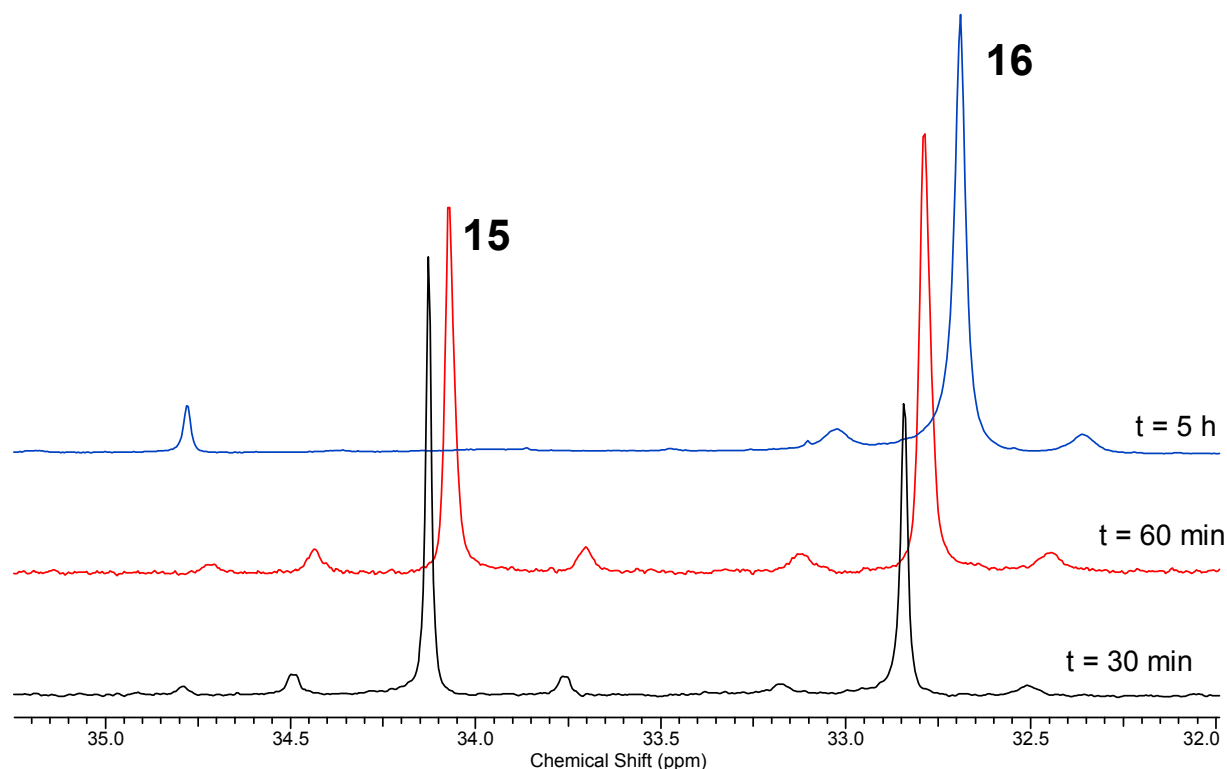


Abb. 11: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung des Organostannylens **1** mit K-Selectride[®]. Die Umsetzung zum Distannin **16** ist innerhalb von 5 h abgeschlossen. Die Spektren zu den Zeitpunkten $t = 60$ min und $t = 5$ h sind zur besseren Übersichtlichkeit leicht versetzt abgebildet.

Das zugehörige ^{119}Sn -NMR-Spektrum (THF, C_6D_6) zeigt nach fünf Stunden ein breites Singulett bei δ 385 ($\nu_{1/2} = 274$ Hz), das unter Vorbehalt dem Distannin **16** zugeordnet wird. $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten wurden nicht ermittelt. Ferner sind Triplets bei δ -72 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 109$ Hz), -74 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz) und -147 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 123$ Hz) zu finden, die keiner Verbindung zugeordnet wurden.

M. WAGNER aus unserem Arbeitskreis gelang später die Synthese und Charakterisierung des Distannins **16** durch Reduktion des Organostannylens **1** mit Kalium^[50]. Die NMR-spektroskopischen Daten ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 33.1 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 82$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 357 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 82$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 1470$ Hz) belegen, dass das Distannin **16** bei der Reaktion des Organostannylens **1** mit K-Selectride[®] *in situ* dargestellt wurde. Das Distannin **16** kann auf diesem Weg nicht isoliert werden. Aus *n*-Hexan erhaltene rote Kristalle zersetzen sich bei versuchter Entnahme aus der Lösung schlagartig. Bei den verbleibenden farblosen Kristallen handelt es sich um den protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, der NMR-spektroskopisch nachgewiesen wird.

3.6 Experimenteller Teil

3.6.1 Allgemeines

Es gelten die gleichen Angaben wie in Kapitel 2.7.1 bezogen auf die praktischen Arbeiten und die durchgeführte Analytik.

Die eingesetzte K-Selectride[®]-Lösung ist 1 M in THF und kommerziell erhältlich.

3.6.2 Standardsynthesen der eingesetzten Edukte

Die Synthese des Stannylens **1** ist in Kapitel 2.7.2 beschrieben. Die Synthese des Komplexes {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[Mo(CO)₅] (**11**) erfolgt gemäß der Vorschrift in [46].

3.6.3 Durchgeführte Reaktionen

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[Fe(CO)₄], {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)chlorid·[Eisentetracarbonyl] (10**)**

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) (3.64 g, 5.9 mmol) und 0.86 g (2.4 mmol) Fe₂(CO)₉ werden in 50 mL THF gelöst. Es wird unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach Umsatzkontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wird weiteres Fe₂(CO)₉ hinzugefügt und weitere drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. *n*-Hexan wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und *n*-Hexan aufdestilliert. Kristallisation bei -20°C liefert rotbraune Kristalle von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[Fe(CO)₄] (**10**) (1.71 g, 2.2 mmol, 37 % Ausbeute), welche bei Temperaturen über 130°C unter Zersetzung schmelzen.

¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 0.98 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.02 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.11 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.02 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.02 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.02 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 4.82-4.97 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 8.12 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.49 MHz): δ 27.6 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 160 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.92 MHz): δ 51.0 (t, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 162 Hz).

Darstellung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{(H)Sn}\{\text{Mo(CO)}_5\}$, $\{4\text{-tert-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}\text{zinn(II)hydrid-[Molybdänpentacarbonyl] (12)}$

Eine Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{(Cl)Sn}\{\text{Mo(CO)}_5\}$ (**11**) (1.82 g, 2.1 mmol) in 20 mL THF wird auf -60°C gekühlt. Unter Rühren wird K-Selectride[®]-Lösung (1M in THF, 2.1 mL, 2.1 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 16 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand getrocknet. $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{(H)Sn}\{\text{Mo(CO)}_5\}$ (**12**) (1.39 g, 1.7 mmol, 82 % Ausbeute) verbleibt als fahlgelber Feststoff. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -20°C erhalten. Aufgrund von Zersetzung liegen von Verbindung **12** lediglich ein ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum vor.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): δ 30.4 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 111$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/ D_2O -Kapillare): δ 126 (t, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 112$ Hz).

Darstellung von $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Mo(CO)}_5]\}_2$, $\{\{4\text{-tert-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}\text{zinn(I)-[Molybdänpentacarbonyl]}\}_2$ (13**)**

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(Cl)}[\text{Mo(CO)}_5]$ (**11**) (1.18 g, 1.4 mmol) in THF wird bei -60°C eine K-Selectride[®]-Lösung getropft (1M in THF, 1.4 mL, 1.4 mmol). Nach 14 Tagen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und über Seesand filtriert. Das *n*-Hexan wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Kristallisation bei -20°C liefert wenige Kristalle von $[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Mo(CO)}_5]\}_2$ (**13**), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz): δ 28.8 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 116$ Hz, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 62$ Hz).

Darstellung von $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_4]\}_2$, $\{\{4\text{-tert-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}\text{zinn(I)-[Eisentetracarbonyl]}\}_2$ (14**)**

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(Cl)}[\text{Fe(CO)}_4]$ (**10**) (1.50 g, 1.9 mmol) in THF wird bei -60°C K-Selectride[®]-Lösung getropft (1M in THF, 1.9 mL, 1.9 mmol). Nach vollständigem Umsatz von **10** wird die Reaktionslösung mittels Doppelnadel vom abgesetzten Feststoff abgetrennt, eingengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Kristallisation bei -20°C liefert $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_4]\}_2$ (**14**) (370 mg, 0.25 mmol, 26 % Ausbeute) in Form gelber Kristallen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind und sich bei Temperaturen oberhalb von 180°C zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 0.94 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.60-4.90 (komplexes Muster, 8 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.84 (AA'XX'-System, 4 H, CH_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 121.49 MHz): δ 27.2 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 126$ Hz, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 111.92 MHz): δ 243 (bs, $\nu_{1/2} = 275$ Hz).

Untersuchungen zur Reaktivität von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) gegenüber K-Selectride[®]

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) (700 mg, 1.1 mmol) in THF wird K-Selectride[®]-Lösung (1M in THF, 1.1 mL, 1.1 mmol) getropft. Die Lösung wird für 30 min bei 0°C gerührt und dann NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.1 (s, 5- $t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 30 %), 32.2 (bs, unbekannt, 12 %), 32.8 (s, Verbindung **16**, 5 %), 33.6 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 90$ Hz, Verbindung **15**, 37 %), 36.2 (komplexes Muster, unbekannt, 16 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.86 MHz, C_6D_6): δ -147 (unbekannt), -72 (unbekannt), 51 (t, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 92$ Hz, Verbindung **15**).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.86 MHz, C_6D_6): δ -147 (unbekannt), -74 (unbekannt), -72 (unbekannt), 51 (dt, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 92$ Hz, $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 116$ Hz, Verbindung **15**).

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) (1.51 g, 2.5 mmol) in 10 mL THF wird K-Selectride[®]-Lösung (1M in THF, 2.5 mL, 2.5 mmol) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Lösung wird bei 0°C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min, 60 min und 5 h wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

t = 30 min: **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.7 (s, 5- $t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 16 %), 32.8 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 81$ Hz, Verbindung **16**, 32 %), 34.1 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 90$ Hz, Verbindung **15**, 36 %), 36.2 (komplexes Muster, unbekannt, 16 %).

t = 60 min: **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.7 (s, 5- $t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 15 %), 32.9 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 83$ Hz, Verbindung **16**, 39 %), 34.1 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 89$ Hz, Verbindung **15**, 29 %), 36.2 (komplexes Muster, unbekannt, 17 %).

t = 5 h: **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.7 (s, 5- $t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 18 %), 32.8 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 81$ Hz, Verbindung **16**, 59 %), 34.9 (s, unbekannt, 5 %), 36.4 (komplexes Muster, unbekannt, 18 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.86 MHz, C_6D_6): δ -147 (t, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 123$ Hz, unbekannt), -74 (t, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz, unbekannt), -72 (t, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 109$ Hz, unbekannt), 385 (bs, $\nu_{1/2} = 274$ Hz, Verbindung **16**).

3.7 Literatur

- [1] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [2] P. Jutzi, B. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 19.
- [3] K. E. Litz, J. E. Bender IV, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 496.
- [4] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, *19*, 4613.
- [5] I. Saur, G. Rima, K. Miqueu, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 77.
- [6] M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4475.
- [7] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560.
- [8] M. Kira, T. Iwamoto, S. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 258.
- [9] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446.
- [10] V. Deáky, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1380.
- [11] K. Dannappel, R. Nienhaus, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126.
- [12] J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzíček, F. A. Almeida Paz, *Organometallics* **2009**, *28*, 4778.
- [13] J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics* **2009**, *28*, 4823.
- [14] F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Veszprémi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221.
- [15] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777.
- [16] D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118.
- [17] S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252.
- [18] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839.
- [19] C. Löw, *Dissertation „Neue heteroleptische Stannylene und Stannylene-Übergangsmetallkomplexe“*, TU Dortmund, **2002**.
- [20] M. Henn, *Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden*, Shaker Verlag Aachen, **2005**.
- [21] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705.
- [22] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682.
- [23] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [24] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 264.
- [25] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 5498.
- [26] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [27] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785.
- [28] N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066.
- [29] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091.
- [30] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626.
- [31] N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823.
- [32] S. Hino, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2005**, *24*, 5484.

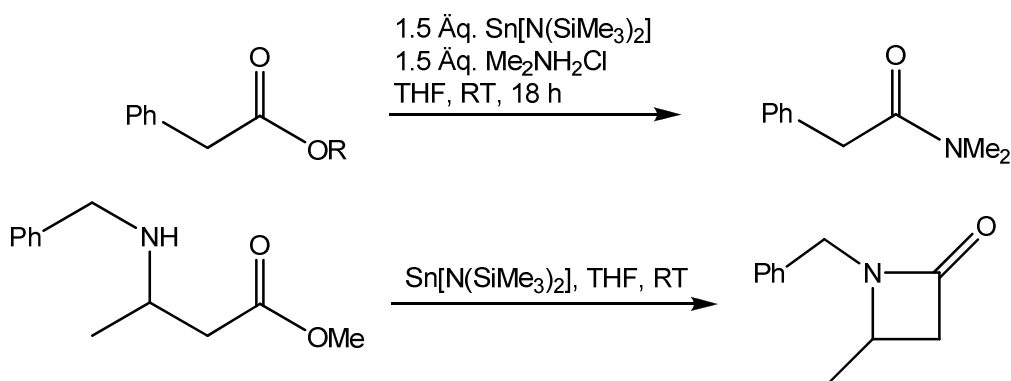
- [33] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 825.
- [34] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1023.
- [35] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362.
- [36] R. Jambor, B. Kašná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1650.
- [37] A. Sekiguchi, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 447.
- [38] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461.
- [39] Y. Murata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16768.
- [40] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092.
- [41] C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12315.
- [42] K. Dorogov, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1409.
- [44] S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304.
- [45] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 707.
- [46] S. Krabbe, Diplomarbeit, TU Dortmund, **2008**.
- [47] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602.
- [48] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16197.
- [49] S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 4890.
- [50] M. Wagner, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.

4. Organozinn(II)amide als Bausteine zur Darstellung heteroleptischer Organostannylene

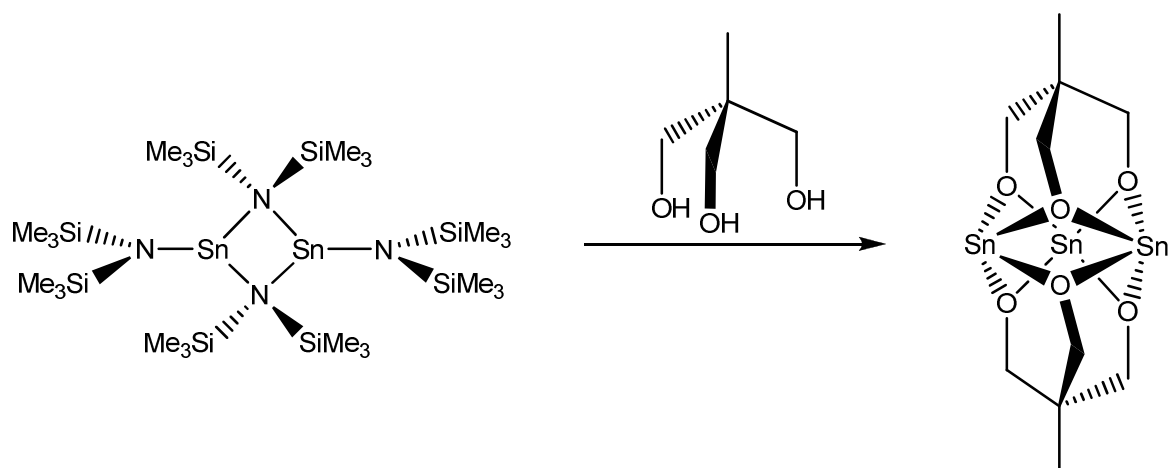
4.1 Einleitung

Seit der Darstellung und Charakterisierung der Zinn(II)diamide $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{CMe}_3)_2]$ durch LAPPERT und HARRIS im Jahr 1974 sind eine Vielzahl von Zinn(II)amiden synthetisiert und charakterisiert sowie deren Anwendungsmöglichkeiten ausführlich untersucht worden^[1-48].

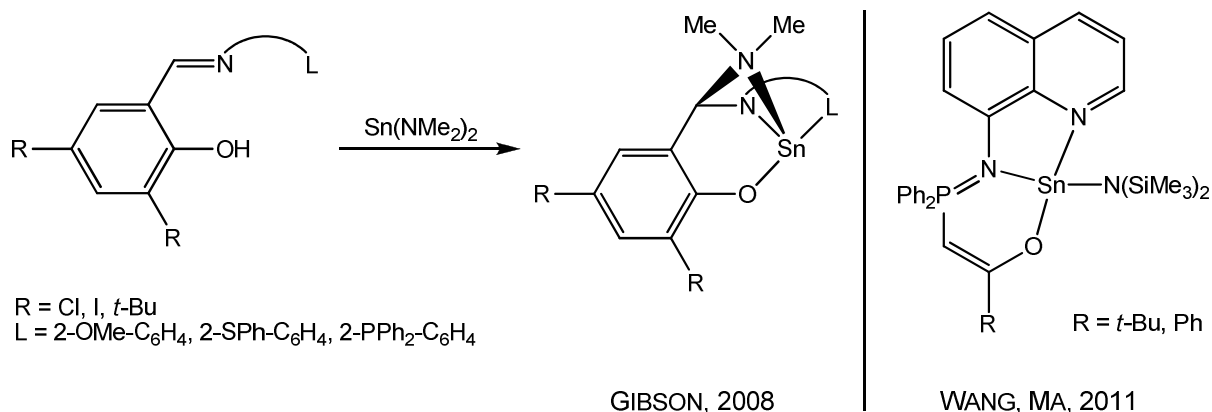
POWER charakterisierte das Zinn(II)diamid $\text{Sn}[(\text{NMe}_2)_2]_2$ als Dimer im Festkörper^[6]. In der organischen Synthese nutzte ROSKAMP das Zinn(II)diamid $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zur Darstellung von Carbonsäureamiden aus Estern und zur Umwandlung von β -Aminoestern in β -Lactame^[12, 14, 15].



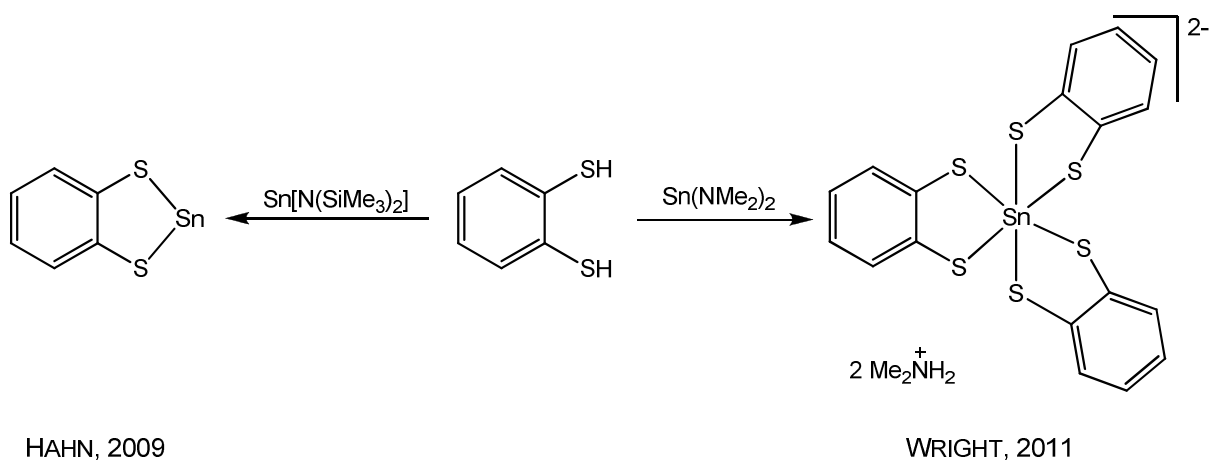
Zinn(II)amide dienen WESTERHAUSEN zur Darstellung von Calcium-bis(disilylamiden) durch Transmetallierung^[18]. BOYLE beschrieb die Darstellung von tridentaten Zinn(II)alkoxid-Clustern, die Vorstufen für keramische Materialien sind, welche in verschiedenen technischen Bereichen praktische Anwendungen finden^[28].



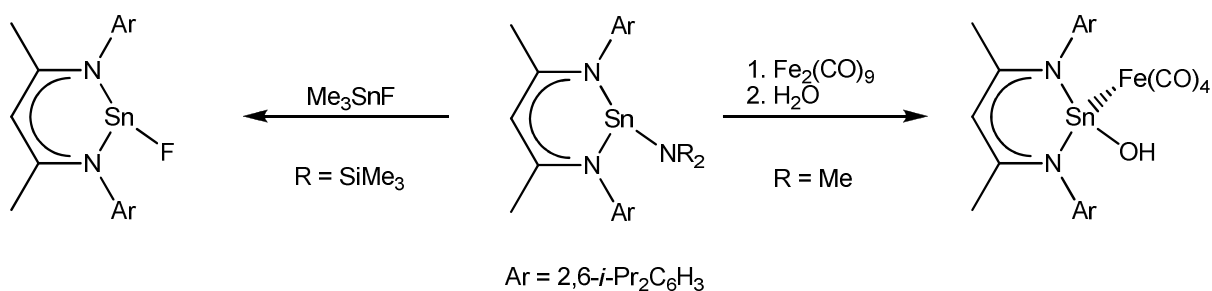
Bekannt ist, dass Zinn(II)verbindungen die Polymerisation von Lactid zu Polylactid katalysieren. GIBSON synthetisierte aus Zinn(II)diamiden verbrückte Zinn(II)amid-Komplexe, die als Initiatoren in der Lactid-Polymerisation eingesetzt wurden^[36]. WANG und MA setzten Zinn(II)amid-Komplexe zur ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton ein^[46].



HAHN et al. beschrieben die Darstellung eines S-heterozyklischen Stannylens durch Umsetzung eines aromatischen 1,2-Dithiols mit dem Zinn(II)diamid Sn[N(SiMe₃)₂]₂^[38], WRIGHT erhielt bei der Umsetzung des gleichen Dithiols mit Sn(NMe₂)₂ ein Diammoniumsalz eines tris-(1,2-Dithiolat)zinn(IV)dianions^[47].



Auf der Basis von β -Diketiminat-Liganden gelang ROESKY et al. die Synthese eines Zinn(II)amids, das als Ausgangsverbindung zur Synthese eines monomeren Zinn(II)hydroxids und eines Zinn(II)fluorids dient^[39, 43].



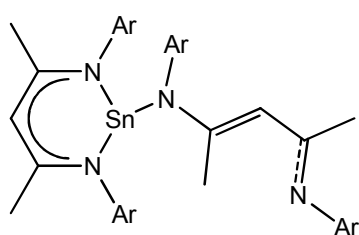
Die Synthese des Organozinn(II)amids $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2\text{]}$ (**8**) wurde bereits von HENN beschrieben. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit liegen jedoch nur ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Daten der Verbindung vor. Bei einer ersten Umsetzung mit Triphenylstannan, Ph_3SnH , konnte das Triphenylstannan-substituierte Organostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnSnPh}_3$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden, da es sich in Lösung langsam zu Hexaphenyldistannan, Tetraphenylstannan und dem protonierten Zangenliganden $5\text{-}t\text{-Bu-1,3-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ zersetzt^[49].

Ziel der durchgeführten Arbeiten ist die weitere Charakterisierung des Organozinn(II)amids **8** im Festkörper und in Lösung sowie das Studium der Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen. Im Fokus stehen H-acide Verbindungen von Elementen der vierten bis sechsten Hauptgruppe. Die Reaktivität gegenüber Alkoholen, Carbonsäuren und Aminen wird ebenso untersucht wie die Darstellung eines Organozinn(II)phosphids. Versuche zur Reaktivität des Organozinn(II)amids **8** gegenüber Organozinn(II)hydriden werden vorgestellt.

Es wird der Frage nachgegangen, ob durch Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Ammoniumfluorid, NH_4F , die Darstellung eines Organofluoridostannylen möglich ist. Strukturell charakterisierte Übergangsmetall-Komplexe des Organozinn(II)amids **8** werden vorgestellt und einzelne Folgereaktionen der aus dem Organozinn(II)amid **8** dargestellten Verbindungen präsentiert.

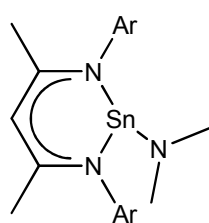
4.2 Darstellung und Charakterisierung des O,C,O-koordinierten Organozinn(II)amids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2]$

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind zahlreiche Zinn(II)amide und Zinn(II)diamide bekannt. Exemplarisch sind Beispiele in Abbildung 1 gezeigt. Die Synthese der Zinn(II)amide erfolgt in der Regel durch Umsetzung von Alkalimetallamiden mit den entsprechenden Zinn(II)halogeniden. Eine Ausnahme stellt das Zinn(II)amid **A** dar, das durch Reduktion des β -Diketiminat-substituierten Stannylens $[\text{HC}(\text{CMeNAr})_2]\text{SnCl}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) mit Kaliumgraphit, KC_8 , erhalten wurde.



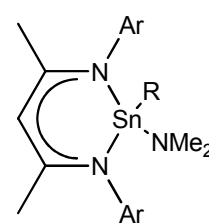
A $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

POWER, ROESKY, 2001^[50]



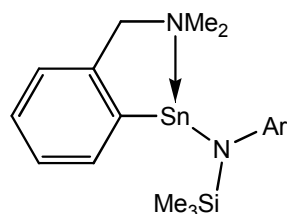
B $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$
C $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$

GIBSON, 2006^[32]



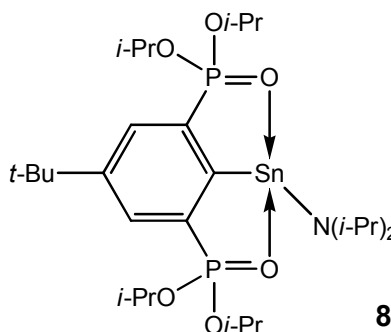
D $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{i.p.}$
E $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{Fe}(\text{CO})_4$

ROESKY, 2010^[43]



F $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

RUZICKA, 2010^[44]



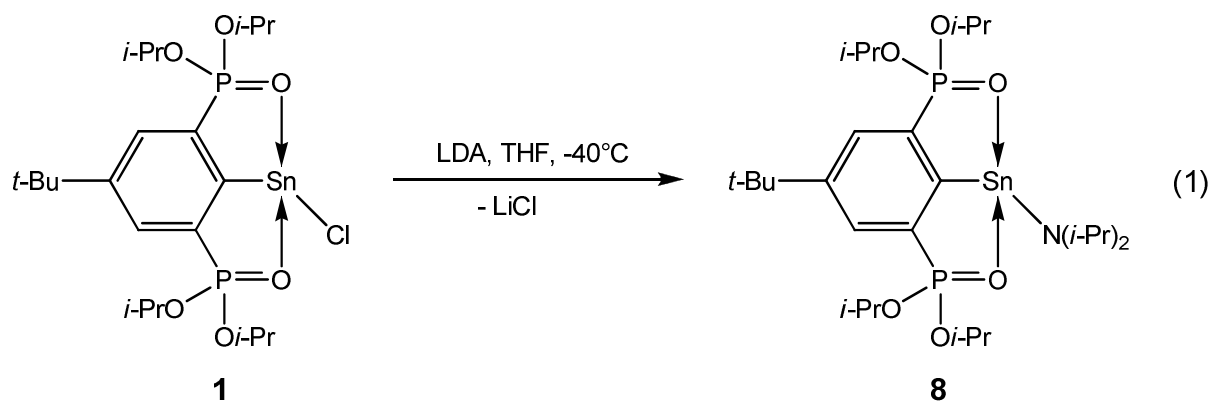
8

HENN, 2005^[49]

Abb. 1: Beispiele für auf verschiedenen Ligandensystemen basierende Zinn(II)amide.

Die Reaktion des Organostannylens $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit Lithiumdiisopropylamid, $\text{LiN}(i\text{-Pr)}_2$, liefert in guten Ausbeuten das Organozinn(II)amid $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2]$ (**8**) (Gleichung 1).

Das Organozinn(II)amid wird in Form gelber Kristalle erhalten und ist gut in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder *n*-Hexan löslich. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Hexan bei -20°C erhalten.



Die Verbindung kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Festkörper sind zwei Moleküle des Organozinn(II)amids **8** aufeinander ausgerichtet, was auf eine Art intermolekulare Sn...Sn-Verbrückung hindeutet (Abbildung 2). Der Abstand zwischen zwei sich gegenüberliegenden Zinnatomen beträgt allerdings 4.8555(3) Å und ist somit größer als der doppelte van-der-Waals-Radius des Zinns (2.20 Å).

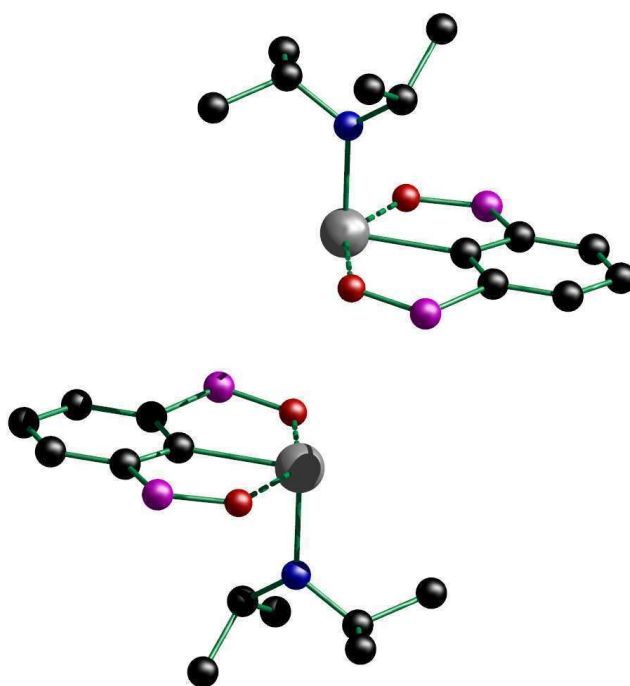


Abb. 2: Übergeordnete Struktur des Organozinn(II)amids **8** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind *tert*-Butyl- und *Isopropoxy*-Gruppen nicht dargestellt.

Der Abstand zum am zweitnächsten benachbarten Zinnatom beträgt 13.7492(4) Å. Die molekulare Struktur des Organozinn(II)amids ist in Abbildung 3 gezeigt.

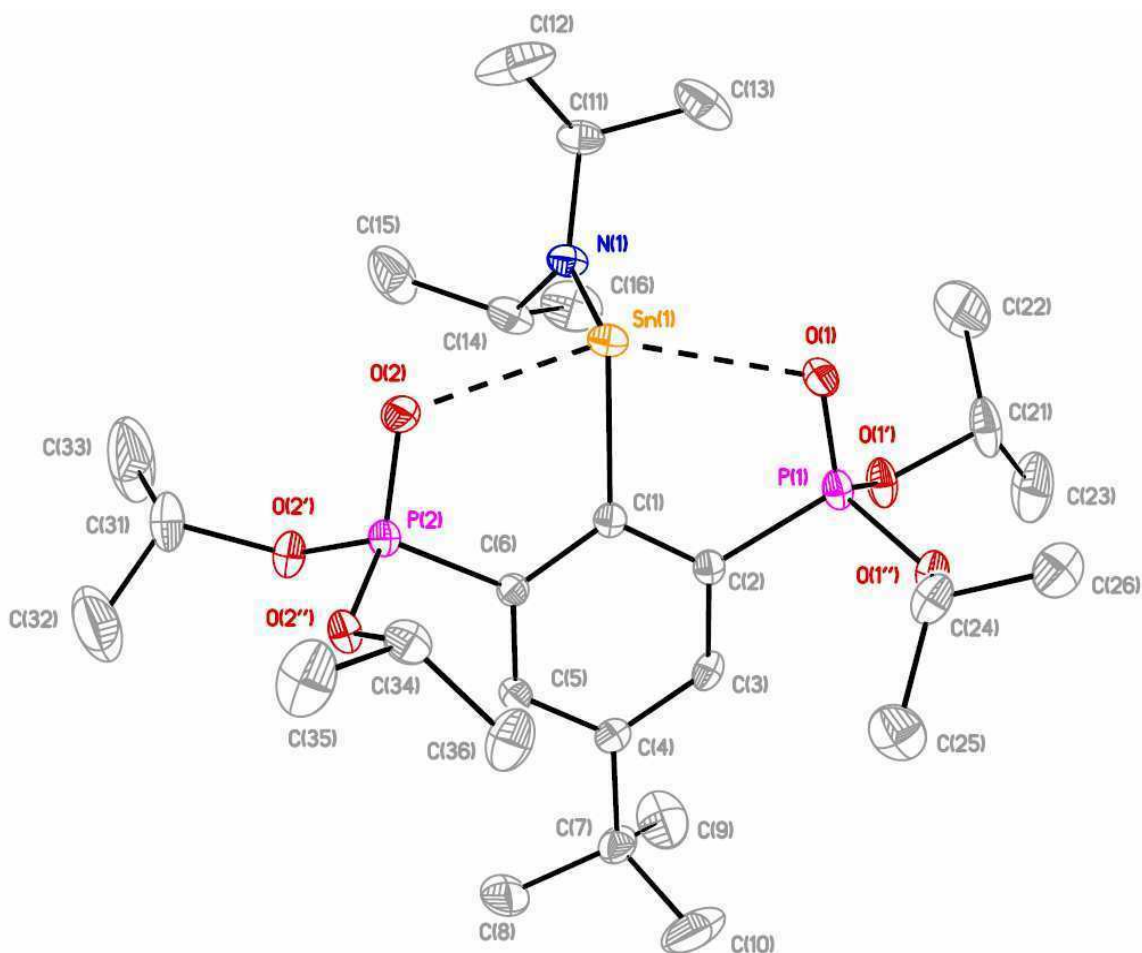


Abb. 3: Struktur des Organozinn(II)amids **8** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Das Zinnatom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, die äquatorialen Positionen werden von C(1), N(1) und dem freien Elektronenpaar eingenommen, die Sauerstoffatome O(1) und O(2) besetzen die axialen Positionen.

Die Sn(1)-O(1)- (2.5686(16) Å) und Sn(1)-O(2)-Abstände (2.4912(17) Å) sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen im Organochloridostannylen **1** (2.430(2) Å, 2.427(2) Å), signifikant größer.

Der Sn(1)-N(1)-Abstand von 2.077(2) Å liegt im Bereich typischer Zinn-Stickstoff-Abstände, welche für die Zinn(II)amide **A - F** von 2.014(3) Å bis 2.166(6) Å reichen (Tabelle 1).

Tab. 1: Sn-N-Bindungslängen (Å) in den Zinnamiden **A - F** (siehe Abb. 1).

A	2.166(6)	D	2.1594(62)
B	2.0593(41)	E	2.014(3)
C	2.0380(65)	F	2.133(3)

Für den O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel findet man einen Wert von 150.50(5)°, was eine geringfügige Abnahme gegenüber dem zugehörigen Winkel in der Ausgangsverbindung **1** bedeutet, in der dieser 152.01(6)° beträgt. Der Winkel für C(1)-Sn(1)-N(1) beträgt 94.00(1)° und weicht deutlich vom theoretisch zu erwartenden Bindungswinkel von 120° in einer idealen trigonalen Bipyramide ab, liegt aber im Bereich der C(1)-Sn(1)-X(1)-Bindungswinkel (93.73(5)° - 94.92(6)°) der Organostannylene {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnX (X = Cl, Br, I)^[51]. In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Organozinn(II)amids **8** zusammengefasst.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Organozinn(II)amids **8**.

Sn(1)-C(1)	2.250(2)	Sn(1)-N(1)	2.077(2)
Sn(1)-O(1)	2.5686(16)	Sn(1)-O(2)	2.4912(17)
P(1)-O(1)	1.4741(17)	P(2)-O(2)	1.4745(17)
C(1)-Sn(1)-N(1)	94.00(8)	O(1)-Sn(1)-O(2)	150.50(5)

Das Organozinn(II)amid **8** kann mittels NMR-Spektroskopie in Lösung (C₆D₆) nachgewiesen werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung von δ 31.3 bei einer $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 96 Hz. Im Vergleich zum Organozinn(II)chlorid {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) (δ 37.8, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 119$ Hz) bedeutet dies eine signifikante Hochfeld-Verschiebung. Vergleicht man die ¹¹⁹Sn-NMR-Daten dieser beiden Verbindungen miteinander, so beobachtet man für das Organozinn(II)amid eine Verschiebung hin zum tieferen Feld. Das Signal liegt hierfür bei δ 121.7 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 97$ Hz), für die Ausgangsverbindung findet man ein Signal bei δ -99 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 119$ Hz). Die im ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum gefundenen Werte für das Organozinn(II)amid **8** entsprechen den von HENN ermittelten Werten^[49]. Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.83, 1.16, 1.26 und 1.33 für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten beobachten. Hingegen ist für die am Stickstoff gebundenen *Isopropyl*-Substituenten der Amid-Funktion nur ein einziges Dublett bei δ 1.60 zu finden.

³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen des zeitlichen Reaktionsverlaufs zeigen, dass die Umsetzung zum Organozinn(II)amid **8** bereits nach 15 Minuten (nach vollständiger LDA-Zugabe) nahezu quantitativ abgeschlossen ist. Weitere NMR-Proben, die nach 30 Minuten, einer Stunde und zwei Stunden entnommen werden, zeigen eine nur noch geringfügige Zunahme des Anteils von Verbindung **8** gegenüber dem der Ausgangsverbindung **1**.

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit konnte unter den zur Verfügung stehenden experimentellen Bedingungen keine Elementaranalyse von Verbindung **8** erhalten werden, da die jeweiligen Proben nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden können. Es ergeben sich deutliche Abweichungen von den berechneten C/H/N-Anteilen.

4.3 Reaktivität des Organozinn(II)amids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2\}$ (**8**) gegenüber Sauerstoff

Die Reaktivität O,C,O-koordinierter, heteroleptischer Organostannylene des Typs $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnX}$ mit elementaren Chalcogenen und der resultierenden Bildung von Verbindungen mit Zinn-Chalcogen-Vierringen der allgemeinen Gleichung $[\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(E)X}]_2$ ($X = \text{SPh, Cl, Br, I; E = O, S, Se}$) ist von DEÁKY untersucht worden^[52].

LAPPERT et al.^[53] und SCHEER et al.^[54] nutzen Trimethylamin-N-oxid (TMAO), Me_3NO , als Oxidationsmittel zur Darstellung von Cyclodistannoxanen. Gemeinsamkeiten der in Abbildung 4 gezeigten Verbindungen sind eine tetraedrische Konfiguration des Zinnatoms und eine planare Sn_2O_2 -Einheit im Molekülzentrum. Im Gegensatz dazu beschreibt DEÁKY die Konfiguration des Zinnatoms bei den von ihm dargestellten Cyclodistannoxan-Derivaten als verzerrt oktaedrisch.

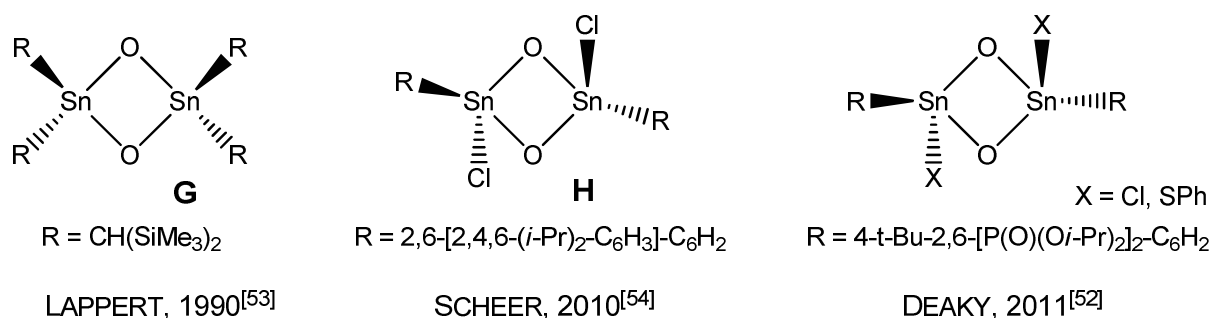
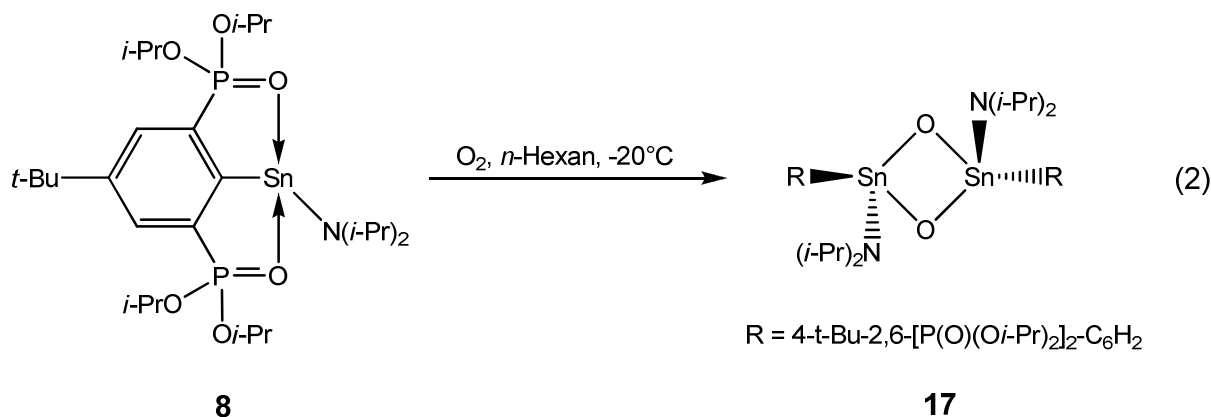


Abb. 4: Exemplarische Beispiele für Cyclodistannoxane.

Die Reaktion des Organozinn(II)amids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2\}$ (**8**) mit elementarem Sauerstoff führt zur Bildung des entsprechenden oxidativen Additionsprodukts, dem Cyclodistannoxan $\{\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-O})[\text{N}(i\text{-Pr)}_2]\}_2$ (**17**) (Gleichung 2).



Verbindung **17** kann in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden, der gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol und *n*-Hexan löslich ist. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Kristalle wurden aus *n*-Hexan bei -20°C erhalten. Das Cyclodistannoxan **17** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur des Cyclodistannoxans **17** im Festkörper ist in Abbildung 5 gezeigt.

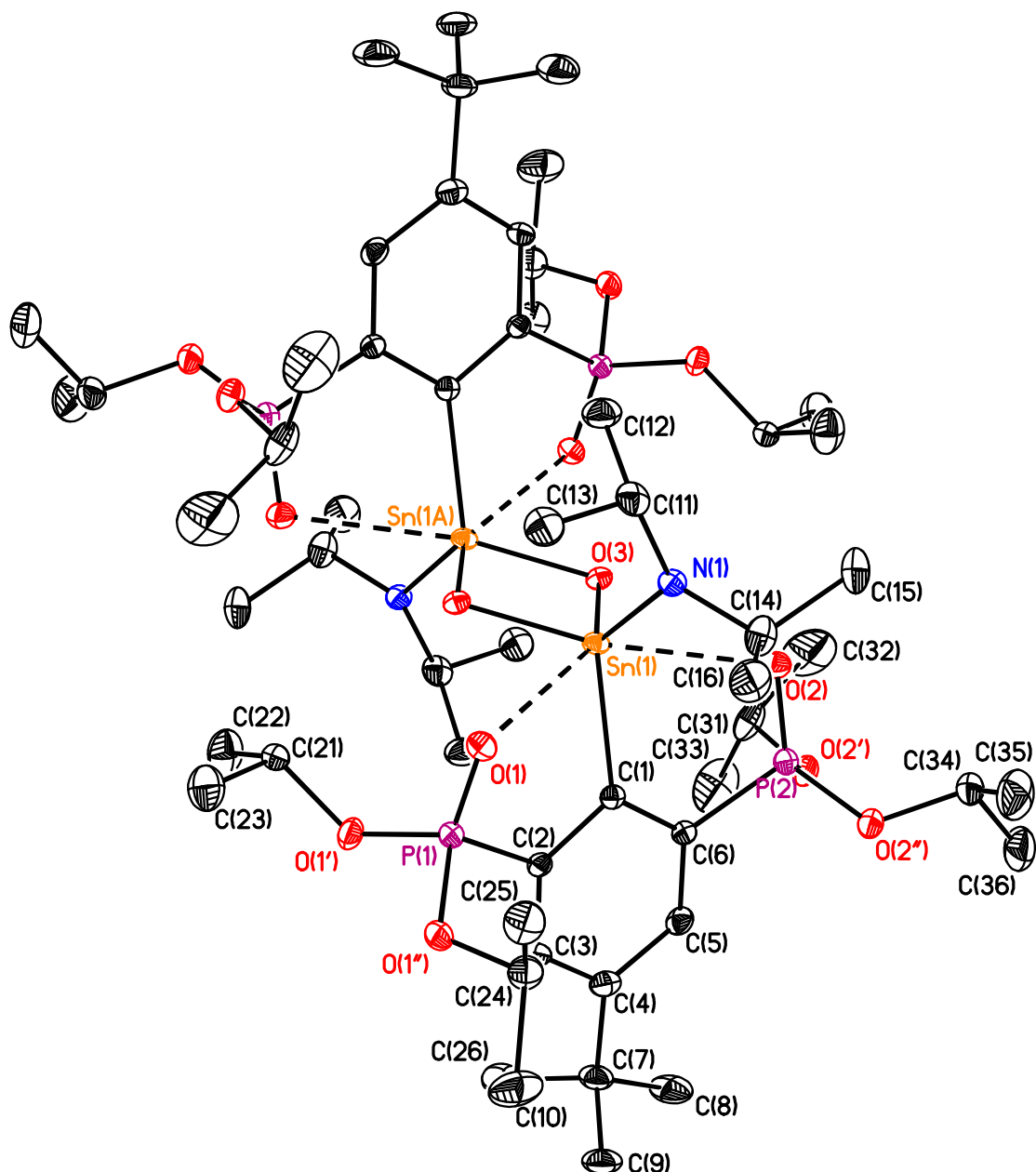


Abb. 5: Molekülstruktur des Cyclodistannoxans **17**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Das Zinnatom weist eine [4+2]-Koordination auf. Die Konfiguration lässt sich als verzerrt tetraedrisches Motiv mit zwei besetzten Seitenflächen beschreiben, wobei die Atome N(1),

O(3), O(3)' und C(1) die Ecken des Tetraeders besetzen. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) besetzen zwei Seitenflächen des Tetraeders, wobei das O(1)-Atom die von N(1), C(1) und O(3)' aufgespannte Fläche besetzt, das O(2)-Atom die von N(1), O(3) und C(1) aufgespannte Fläche. Der durchschnittliche Winkel im von N(1), O(3), O(3)' und C(1) gebildeten Tetraeder beträgt 108.6° und ist nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.5° . In Abbildung 5a ist ein vereinfachter Blick auf die zentrale Sn_2O_2 -Einheit des Cyclodistannoxans **17** gegeben, in Abbildung 6 wird die Konfiguration des Zinnatoms hervorgehoben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Cyclodistannoxans **17** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

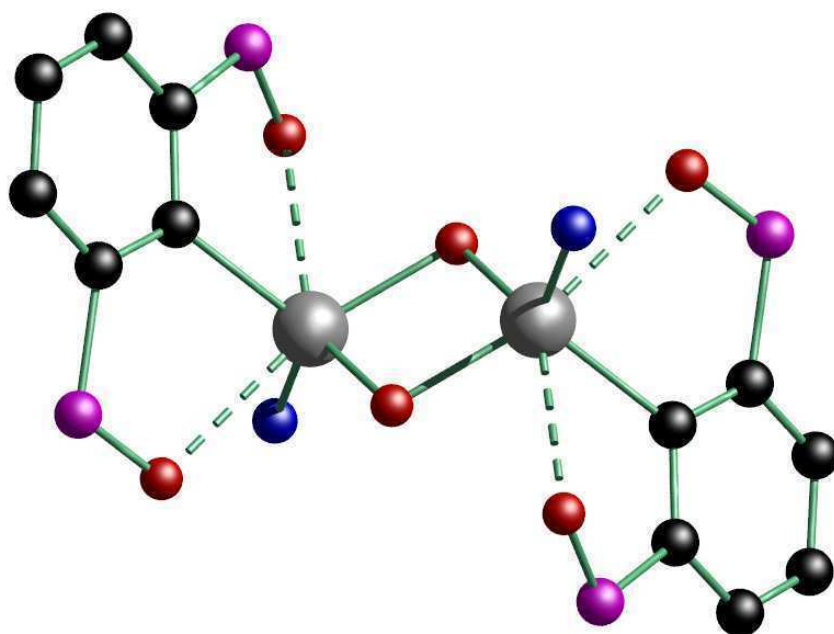


Abb. 5a: Blick auf die zentrale Sn_2O_2 -Einheit. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die *tert*-Butyl- und *Isopropoxy*-Gruppen des Zangenliganden sowie die *Isopropyl*-Gruppen der Amid-Substituenten nicht abgebildet.

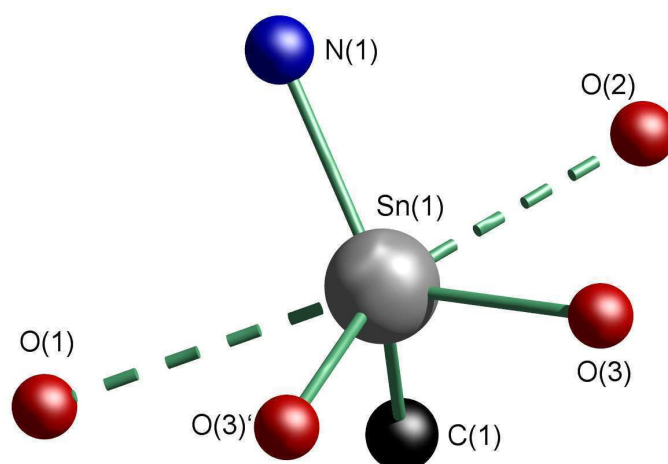


Abb. 6: Konfiguration des Zinnatoms im Cyclodistannoxan **17**.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sowie Torsionswinkel (°) im Cyclodistannoxan **17**.

Sn(1)-C(1)	2.175(2)	C(1)-Sn(1)-N(1)	117.67(8)
Sn(1)-N(1)	2.0071(19)	C(1)-Sn(1)-O(3)	108.55(7)
Sn(1)-O(1)	2.8629(15)	C(1)-Sn(1)-O(3)'	111.60(7)
Sn(1)-O(2)	2.7504(16)	N(1)-Sn(1)-O(3)	118.19(7)
Sn(1)-O(3)	2.0029(15)	N(1)-Sn(1)-O(3)'	113.47(7)
Sn(1)-O(3)'	1.9992(15)	O(3)-Sn(1)-O(3)'	82.10(6)
P(1)-O(1)	1.4604(17)	O(1)-Sn(1)-O(2)	134.08(4)
P(2)-O(2)	1.4611(17)	Sn(1)-O(3)-Sn(1)'-O(3)'	0.0(1)
Sn(1)-Sn(1)'	3.0182(3)	C(1)-Sn(1)-Sn(1)'-C(1)'	180.0(1)

Typischerweise handelt es sich bei der zentralen Sn₂O₂-Einheit im Cyclodistannoxan **17** um einen symmetrischen und planaren Zinn-Sauerstoff-Vierring in Form eines Parallelogramms, was der Torsionswinkel Sn(1)-O(3)-Sn(1)'-O(3)' von 0.0(1)° belegt. Die organischen Ligandensubstituenten an den Zinnatomen weisen einen C(1)-Sn(1)-Sn(1)'-C(1)'-Torsionswinkel von 180.0(1)° auf. Die weiteren gezeigten Cyclodistannoxane (Abb. 4^[52-54]) weisen ebenfalls eine Planarität der zentralen Sn₂O₂-Einheit auf. Bei der SCHEER-Verbindung **H** werden identische Sn-O-Abstände angegeben, so dass die Sn₂O₂-Einheit die Form eines Rhombus hat.

Der O(3)-Sn(1)-O(3)'-Winkel im Zinn-Sauerstoff-Vierring beträgt für das Organozinn(IV)amid-Derivat **17** 82.10(6)° und ist damit vergleichbar groß wie der zugehörige Winkel in den Verbindungen von DEÁKY (82.50(7)° für X = Cl und 81.51(6)° für X = SPh) und LAPPERT (82.5(6)°). Bei der SCHEER-Verbindung ist dieser Winkel geringfügig größer und beträgt dort 84.62(9)°. Bemerkenswert ist die deutliche Verkleinerung des O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkels, der nur 134.08(4)° beträgt. Im Gegensatz dazu beträgt dieser Winkel in den Verbindungen von DEÁKY 159.04(6)° (X = Cl) bzw. 157.53(6)° (X = SPh). Erklärt werden kann dieser deutliche Unterschied durch den hohen sterischen Bedarf des Diisopropylamid-Substituenten am Zinnatom.

Die Länge der Sn(1)-N(1)-Bindung beträgt im Cyclodistannoxan **17** 2.0071(19) Å und ist gegenüber der Sn(1)-N(1)-Bindung im Organozinn(II)amid **8** (2.077(2) Å) geringfügig verkürzt. Hingegen erfahren die Abstände des Zinns zu den koordinierenden Sauerstoffatomen eine deutliche Aufweitung auf 2.8629(15) Å (Sn(1)-O(1)) bzw. 2.7504(16) Å (Sn(1)-O(2)). Bemerkenswert ist, dass bei den Verbindungen von DEÁKY die Sn(1)-O(1/2)-Abstände um etwa 0.5 Å kürzer sind; sie betragen 2.2799(16)/2.2587(16) Å für X = Cl und 2.2714(16)/2.2994(17) Å für X = SPh.

Die Zinn-Sauerstoff-Abstände im Sn₂O₂-Vierring unterscheiden sich nicht signifikant voneinander und betragen 2.0029(15) Å für die Sn(1)-O(3)-Bindung und 1.9992(15) Å für die Sn(1)-O(3)′-Bindung. Diese Abstände liegen im Bereich der Sn-O-Bindungslängen, die in anderen Zinn-Sauerstoff-Vierringen zu finden sind. Zum Vergleich: 1.94(2)/1.98(1) Å bei LAPPERT; 1.994(2) Å bei SCHEER und 1.9515(15)/2.0582(16) Å (für X = Cl) bzw. 1.9725(15)/2.0545(16) Å (für X = SPh) bei DEÁKY. Der Abstand der beiden Zinnatome Sn(1)-Sn(1′) im Cyclodistannoxan **17** beträgt 3.0182(3) Å und ist kleiner als die doppelte Summe des van-der-Waals-Radius des Zinns (2.20 Å), aber größer als der Sn-Sn-Abstand in Hexaphenyldistannan, wo der Abstand zweier Zinnatome 2.77 Å beträgt^[55].

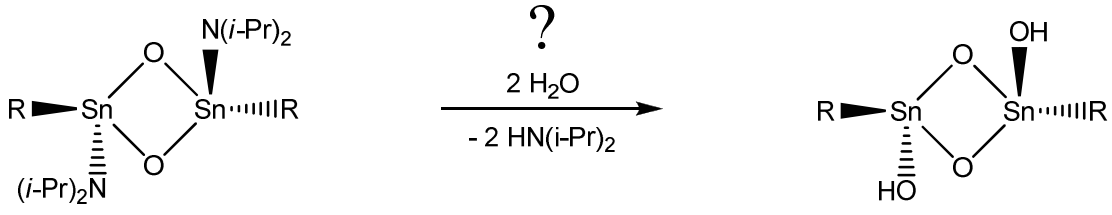
Die Charakterisierung von Verbindung **17** in Lösung (C₆D₆) zeigt sowohl im ³¹P-NMR-Spektrum (δ 19.9) als auch im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (δ -238) eine deutliche Hochfeldverschiebung für beide Signale im Vergleich mit der Ausgangsverbindung, dem Organozinn(II)amid **8**. Die J(³¹P-¹¹⁹Sn)-Kopplungskonstante beträgt 64 Hz.

Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.84, 1.22, 1.64 und 1.68 (J(¹H-¹H) = 6.0 Hz) für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten beobachten. Die am Stickstoff gebundenen *Isopropyl*-Substituenten der Amid-Funktion zeigen ein einziges Dublett bei δ 1.46 (J(¹H-¹H) = 6.6 Hz). Für die beiden Methin-Protonen der Amid-/*Isopropyl*-Substituenten wird ein Septett bei δ 3.87 (J(¹H-¹H) = 6.5 Hz) beobachtet, die Methin-Protonen der *Isopropoxy*-Substituenten werden durch zwei Signale komplexer Aufspaltung bei δ 4.44 und 5.91 repräsentiert.

Analog zum Organozinn(II)amid **8** ist auch das Organozinn(IV)amid-Derivat **17** sehr hydrolyseempfindlich. Bei einer durchgeführten Elementaranalyse konnte aus zuvor genannten Gründen kein Stickstoffanteil nachgewiesen werden.

Aus synthetischer Sicht bietet sich das Organozinn(IV)amid-Derivat **17** als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines Stannonsäure-Derivats an. Durch vorsichtige Hydrolyse erscheint es möglich, die Amid-Reste gegen Hydroxid-Gruppen auszutauschen und das Stannonsäure-Derivat darzustellen (Schema 1).

Weitergehende Arbeiten zur Reaktivität des Organozinn(IV)amids **17** sind nicht durchgeführt worden.



R = 4-t-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)₂]₂-C₆H₂

17

Schema 1: Mögliche Darstellung einer Stannonsäure aus dem Cyclodistannoxan **17**.

4.4 Reaktivität des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) gegenüber Diphenylphosphan

In den vergangenen Jahren wurden einige Synthesen von Mono- und Diphosphastannylenen sowie deren Charakterisierung vorgestellt. Zu nennen sind als ausgewählte Beispiele ein Monophosphastannylen von SCHEER et al.^[54], Mono- und Diphosphastannylene von IZOD et al.^[56, 57], sowie die Diphosphastannylene von DRIESS et al.^[58] und POWER et al.^[59], die in Abbildung 7 gezeigt sind.

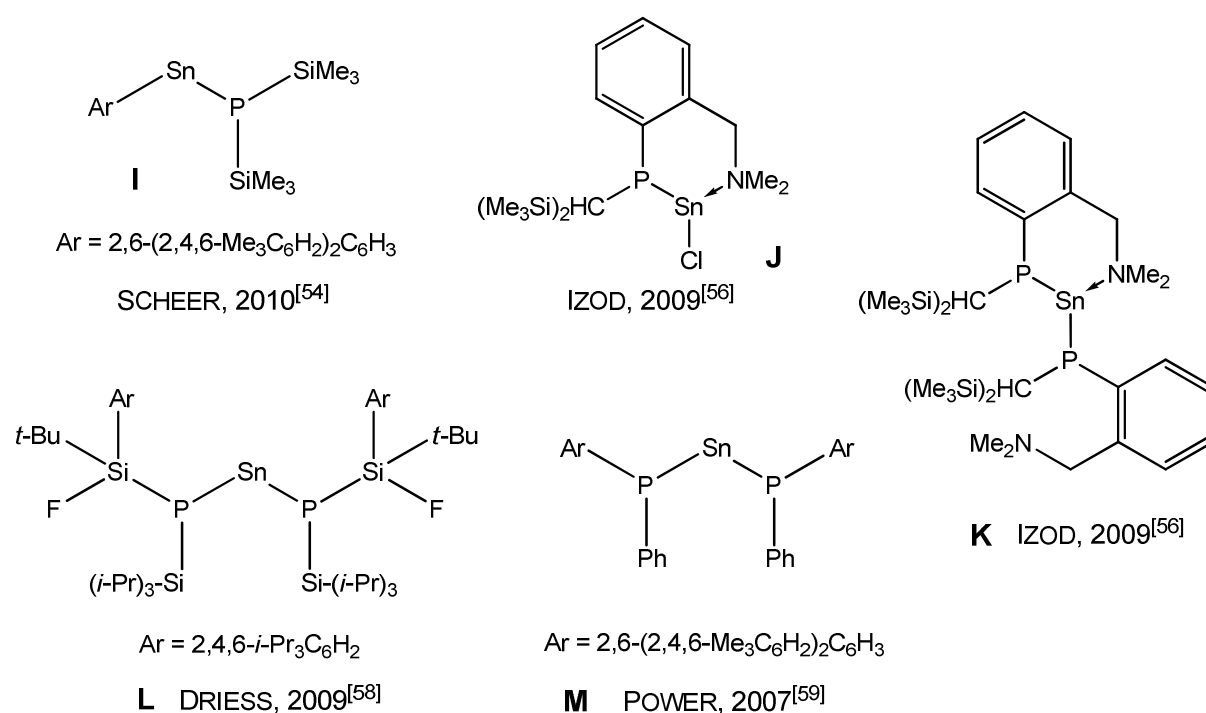
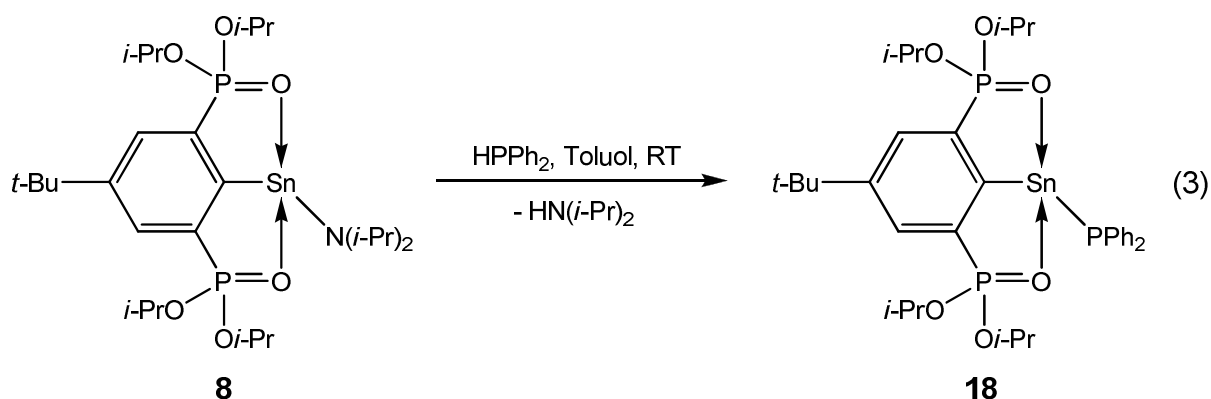


Abb. 7: Mono- und Diphosphastannylene.

Die Synthese dieser Mono- und Diphosphatetrylene erfolgte durch Umsetzung der lithiierten Phosphan-Derivate mit Zinn(II)salzen wie Zinn(II)chlorid, SnCl₂. JURKSCHAT et al. gelang die Synthese des Wolfram-komplexierten Organozinn(II)phosphids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(PPh₂)[W(CO)₅] durch Umsetzung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(F)[W(CO)₅] mit Diphenyltrimethylsilylphosphan, Ph₂PSiMe₃, unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan, Me₃SiF^[60].

In allen Fällen entstehen Salze oder andere Nebenprodukte, die teils aufwendig vom gewünschten Produkt abgetrennt werden müssen. Die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit einem H-aciden Phosphan ermöglicht in der Theorie die salzfreie Synthese eines Organozinn(II)phosphids. Gebildetes Diisopropylamin kann einfach abdestilliert und so vom Produkt abgetrennt werden.

Die Reaktion des Organozinn(II)amids $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2]$ (**8**) mit Diphenylphosphan, HPPH_2 , liefert in sehr guten Ausbeuten das entsprechende Organozinn(II)phosphid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnPPh}_2$ (**18**). Die Darstellung erfolgt gemäß Gleichung 3.



Das Organozinn(II)phosphid **18** ist ein gelber kristalliner Feststoff, der gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich ist. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Das Organozinn(II)phosphid ist monomer im Festkörper und kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zum Organozinn(II)amid **8** ist beim Organozinn(II)phosphid **18** im Festkörper keine angedeutete Sn \cdots Sn-Verbrückung der einzelnen Moleküle zu beobachten (siehe Abbildung 8).

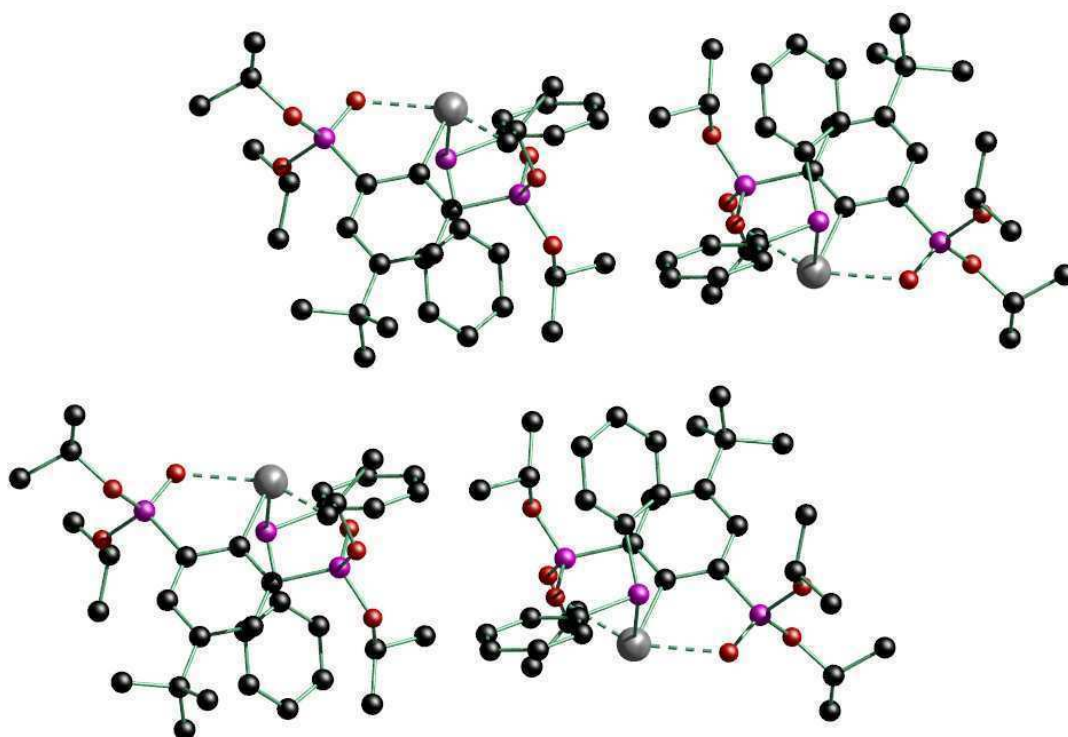


Abb. 8: Ausrichtung des Organozinn(II)phosphids **18** im Festkörper.

Der kürzeste intermolekulare Zinn-Zinn-Abstand im Festkörper beträgt 10.3174(7) Å, Wechselwirkungen der Zinnatome untereinander sind auszuschließen.

Die Struktur des Organozinn(II)phosphids **18** ist in Abbildung 9 gezeigt. Das Zinn-Atom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die äquatorialen Positionen von C(1), P(3) und dem freien Elektronenpaar am Zinn besetzt sind, die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) besetzen die axialen Positionen.

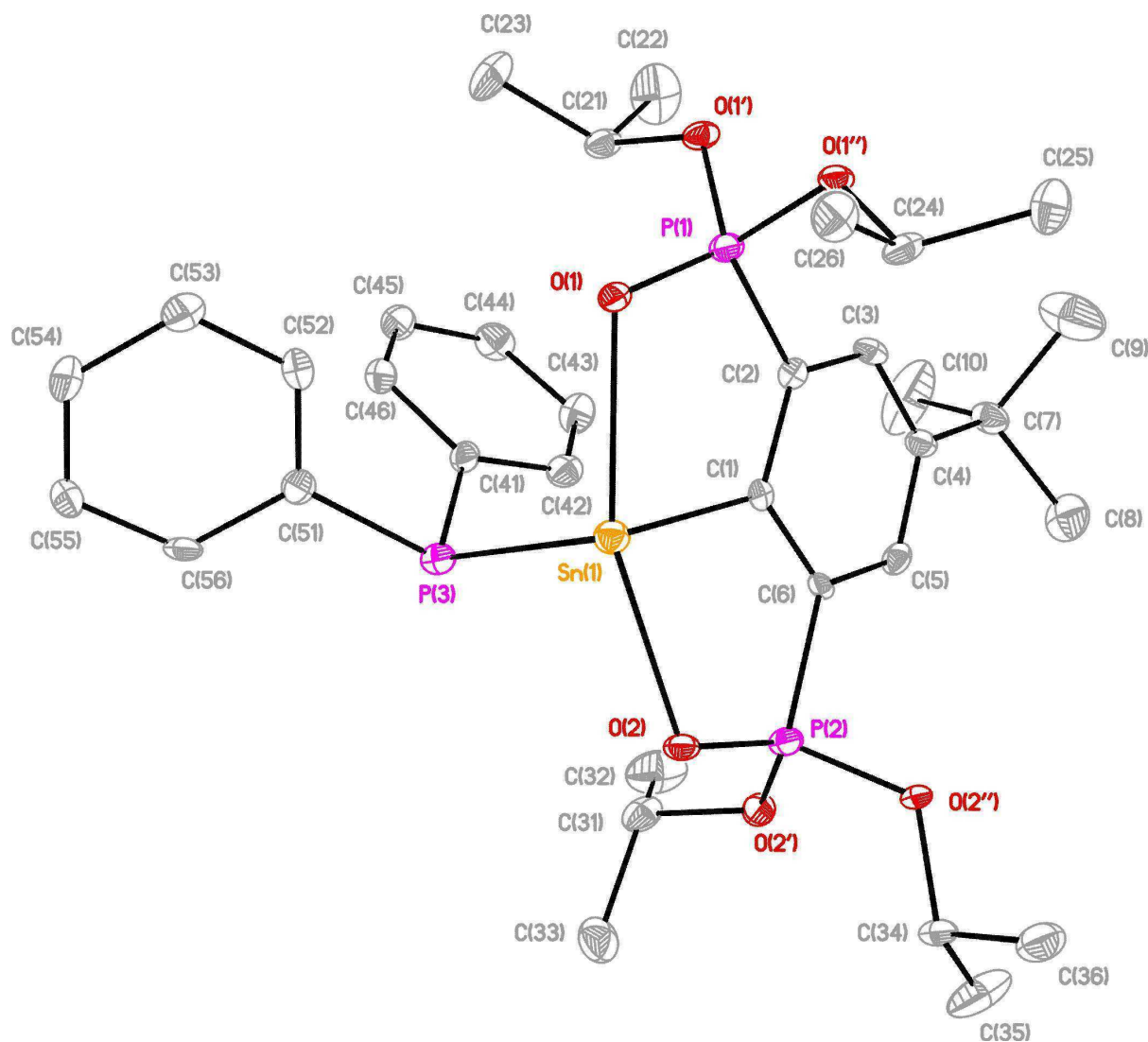


Abb. 9: Molekulare Struktur des Organozinn(II)phosphids **18**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die intramolekularen Sn(1)-O(1)- und Sn(1)-O(2)-Abstände sind ähnlich groß und betragen 2.493(2) Å bzw. 2.472(2) Å. Gegenüber der Ausgangsverbindung, dem Organozinn(II)amid, sind diese Bindungslängen etwas kürzer (zum Vergleich: Sn(1)-O(1) 2.5686(16) Å, Sn(1)-O(2) 2.4912(17) Å). Die Sn(1)-P(3)-Bindungslänge beträgt 2.6264(11) Å und ist größer als die jeweiligen Sn-P-Bindungslängen im Monophosphastannylene I von SCHEER^[54] (2.527(1) Å)

sowie in den Diphosphastannylenen **L** von DRIESS^[58] (2.567(1) Å) und **K** von IZOD^[56] (2.5906(9) Å).

Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel beträgt 151.77(7)° und ist um etwa 1.2° größer als im Organozinn(II)amid (150.50(5) Å). Auch der C(1)-Sn(1)-P(3)-Bindungswinkel ist mit 94.61(9)° etwas größer als der zugehörige C(1)-Sn(1)-N(1)-Bindungswinkel im Organozinn(II)amid, der 94.00(8)° beträgt. Der C(1)-Sn(1)-P(3)-Bindungswinkel liegt zudem im Bereich der P-Sn-P-Bindungswinkel, die bei den Diphosphastannylenen **L** von DRIESS (98.78(4)°) und **K** von IZOD (90.80(3)°) gefunden werden.

Verglichen mit dem Organozinn(II)phosphid-Derivat {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(PPh₂)[W(CO)₅] ergibt sich bei der unkomplexierten Verbindung **18** eine Verlängerung der Bindungslängen um das Zinnatom. Der C(1)-Sn(1)-P(3)-Bindungswinkel ist in Verbindung **18** kleiner als im Phosphid-Wolfram-Komplex (ca. 7.6°), der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel um etwa 3° kleiner. Die genauen Differenzen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Organozinn(II)phosphid **18** und im Derivat {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(PPh₂)[W(CO)₅]^[60, 61].

	RSnPPH ₂ (18)	RSn(PPh ₂)[W(CO) ₅]
Sn(1)-C(1)	2.211(4)	2.182(3)
Sn(1)-P(3)	2.6264(11)	2.558(1)
Sn(1)-O(1)	2.493(2)	2.4308(19)
Sn(1)-O(2)	2.472(2)	2.3607(19)
P(1)-O(1)	1.478(2)	1.487(2)
P(2)-O(2)	1.485(2)	1.492(2)
C(1)-Sn(1)-P(3)	94.61(9)	101.20(8)
O(1)-Sn(1)-O(2)	151.77(7)	154.70(6)

R = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂

Bei der Charakterisierung des Organozinn(II)phosphids **18** in Lösung (C₆D₆) werden für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.87, 1.05, 1.10 und 1.22 beobachtet. Für die Methinprotonen ist nur ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ 4.49 zu erkennen.

Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man wie erwartet zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 2:1. Das Signal bei δ -11.2 ist ein Triplett und hat zwei klar erkennbare Paare von Zinnsatelliten mit Kopplungskonstanten von ¹J(³¹P-¹¹⁷Sn) = 1123 Hz und ¹J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 1175 Hz. Das zweite Signal bei δ 33.7 ist ein Dublett, die ^{117/119}Sn-Satelliten sind nicht aufgelöst (J(³¹P-^{117/119}Sn) = 102 Hz). Das ¹¹⁹Sn-NMR zeigt bei δ 107.5 das erwartete Dublett von Triplets (Abbildung 10). Die zuvor genannten Kopplungskonstanten

finden sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wieder, sie betragen $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 103 \text{ Hz}$ und $^1J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 1175 \text{ Hz}$. Die $^1J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 1175 Hz liegt im Bereich der Kopplungskonstanten, die für die anderen Mono- und Diphosphastannylene berichtet wurden. Diese weisen Kopplungskonstanten von 875 Hz bis 1628 Hz auf (siehe Tabelle 5).

Tab. 5: NMR-spektroskopische Daten von Mono- und Diphosphastannylene (siehe Abb. 7).

Verbindung	^{31}P	^{119}Sn	$^1J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$
18	δ -11.2 (t), 33.7 (d)	δ 107.5 (dt)	1175 Hz
$\text{RSn}(\text{PPh}_2)[\text{W}(\text{CO})_5]$	δ -17.9 (s), 29.5 (s)	δ 97 (dt)	982 Hz
I	δ -123.1 (s)	δ 1919 (d)	1453 Hz
J	δ -41.1 (s)	δ 257 (d)	1070 Hz
K	δ -55.3 (s)	δ 558 (t)	1045 Hz
L	δ -121.3 (s)	-	1628 Hz
M	δ 0.1 (s)	δ 1101 (t)	875 Hz

R = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$

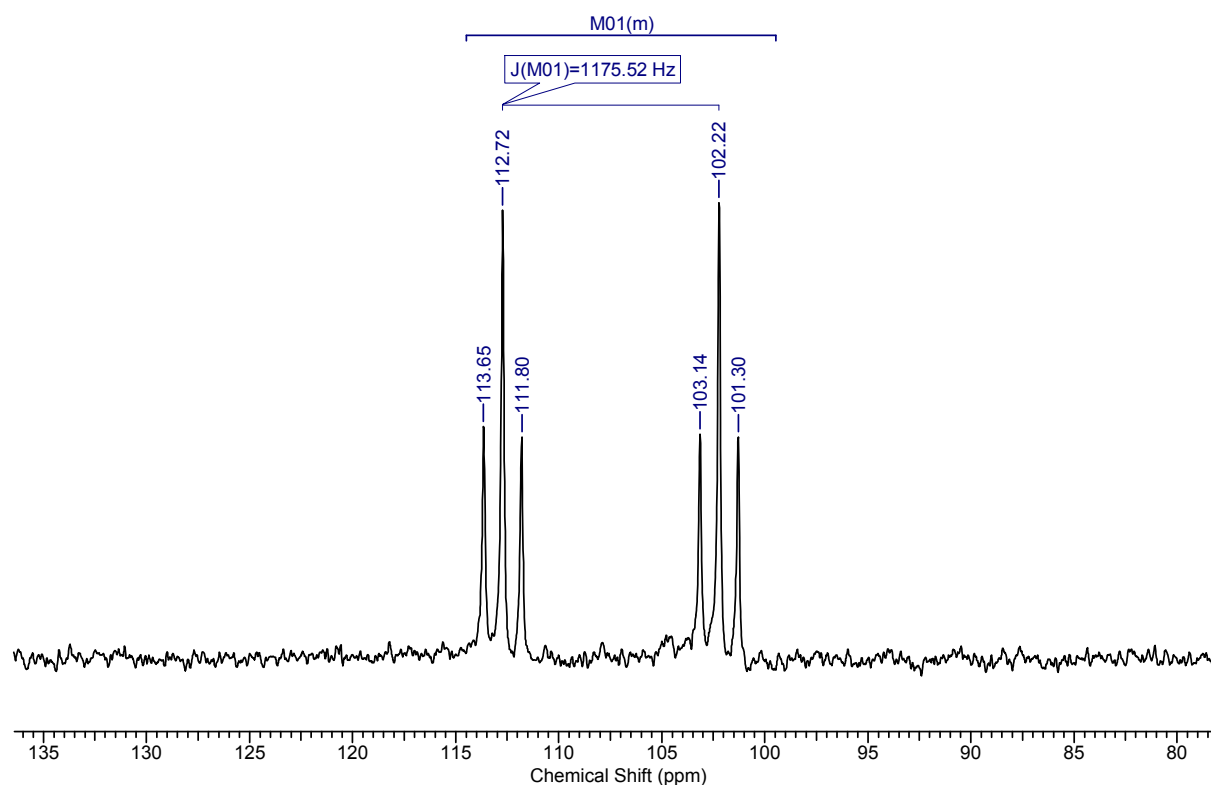
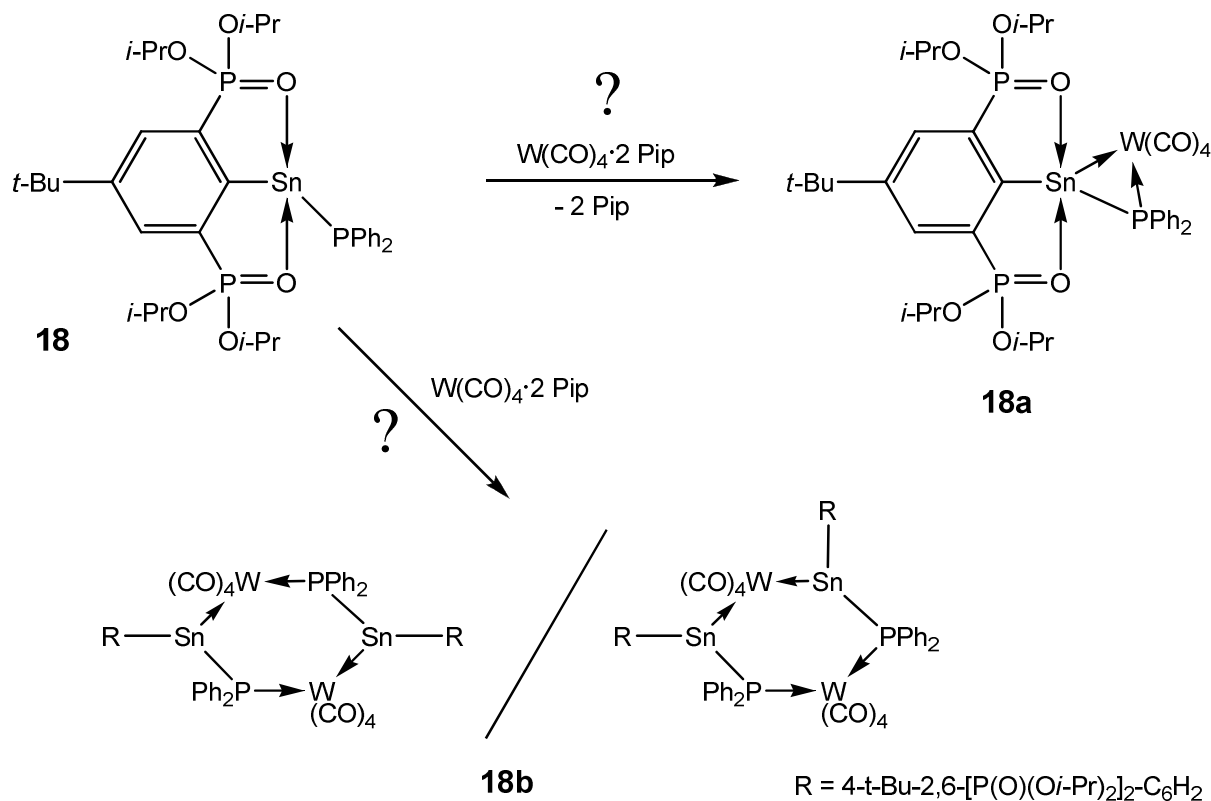


Abb. 10: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Organozinn(II)phosphids **18**.

Das Organozinn(II)phosphid $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnPPh}_2$ wird nachfolgend mit $\text{W(CO)}_4 \cdot 2 \text{ Pip}$ umgesetzt. Es soll geprüft werden, ob ein Zinn-Phosphor-Wolfram-Dreiring **18a** dargestellt werden kann, oder ob es zur Bildung eines intermolekularen $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{W}_2$ -Sechsrings **18b** kommt. Die möglichen Folgeprodukte sind in Schema 2 gezeigt.

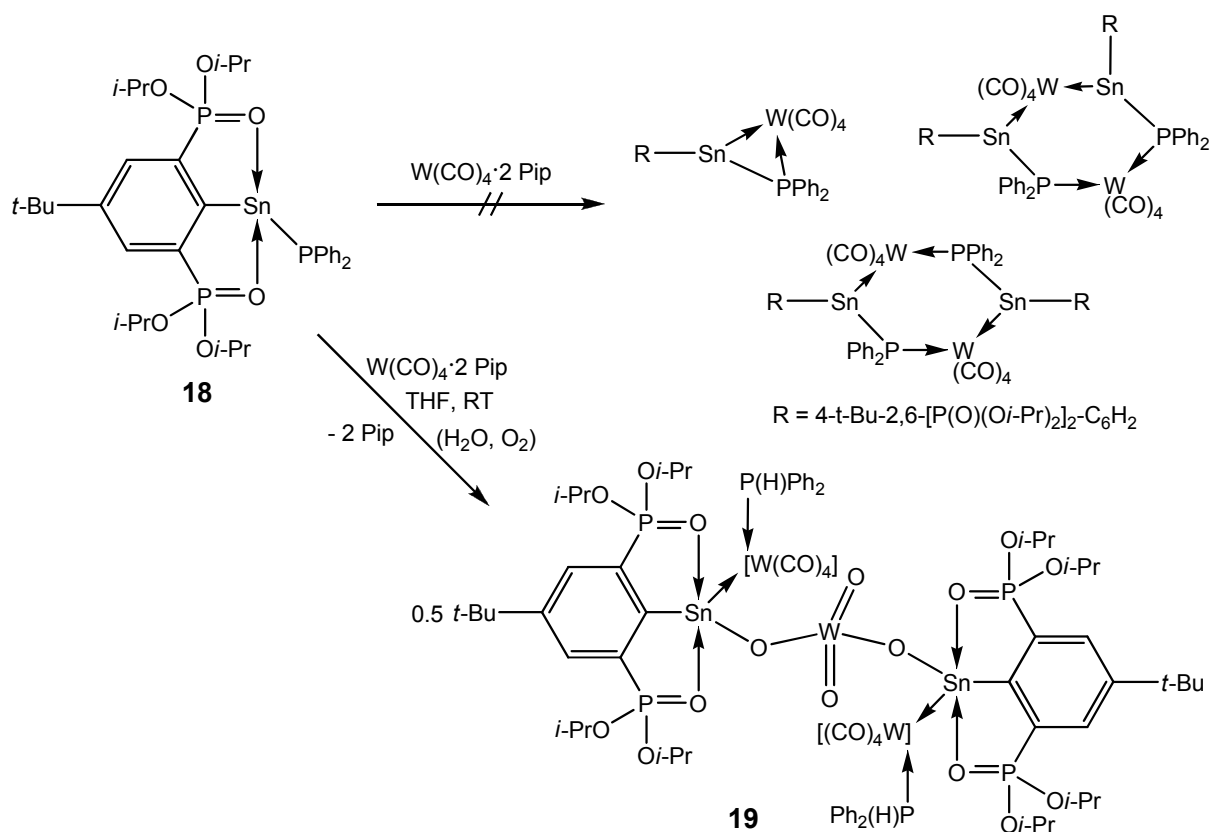


Schema 2: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung des Organozinn(II)phosphids mit $\text{W(CO)}_4 \cdot 2 \text{ Pip}$.

Überraschenderweise wird bei der Umsetzung des Organozinn(II)phosphids **18** mit dem Wolframtetracarbonyl-Piperazin-Komplex, $\text{W(CO)}_4 \cdot 2 \text{ Pip}$, weder ein Dreiring **18a** noch ein Sechsring **18b** isoliert. Stattdessen erfolgt die Bildung des Wolframat-verbrückten Stannylen-Komplexes $(\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\{\text{W(CO)}_4[\text{P(H)Ph}_2]\})_2\text{WO}_4$ (**19**) gemäß Schema 3, der in einer Ausbeute von ca. 10% isoliert wird. Der Komplex zeichnet sich durch eine zentrale Wolframat-Einheit aus, an die zwei Stannylen-Fragmente angebunden sind. Die Zinnatome beider Stannylen-Fragmente sind von einem Übergangsmetall-Fragment, $\{\text{W(CO)}_4[\text{P(H)Ph}_2]\}$, komplexiert. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt, ob das Wolframat in Verbindung mit Feuchtigkeit mit dem Edukt eingeschleppt worden ist oder ob es in Folge von Kontamination mit Luft bei der Aufarbeitung der Reaktion zu dessen Bildung gekommen ist.

Der Bis(stannylen)wolframat-Komplex **19** ist ein gelber kristalliner Feststoff, der gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich ist. Für die

Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert als Piperazin-Solvat *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Die Molekülstruktur von Verbindung **19** ist in Abbildung 11 gezeigt.



Schema 3: Synthese des Wolframat-verbrückten Stannylen-Komplexes **19**.

Beide Zinnatome weisen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf. In beiden Stannylen-Einheiten besetzen die koordinierenden Sauerstoffatome des Zangenliganden die axialen Positionen (O(1) und O(2) bzw. O(3) und O(4)). Die äquatorialen Positionen sind für das Sn(1)-Atom von C(1), O(5) und W(1) besetzt, für das Sn(2)-Atom von C(101), O(6) und W(2).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Stannylen-Einheiten weisen überaus ähnliche Bindungslängen und -winkel auf, eine vergleichende Übersicht ist nachfolgend in Tabelle 6 zu finden. Keine signifikanten Unterschiede findet man für die Zinn-Kohlenstoff-Bindungen Sn(1)-C(1) und Sn(2)-C(101) sowie für die Zinn-Sauerstoff-Bindungen Sn(1)-O(5) und Sn(2)-O(6). Die Bindungslängen betragen für Sn-C in beiden Fällen 2.160(7) Å, sowie 2.040(5) Å bzw. 2.047(4) Å für Sn-O. Die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome weisen

darüber hinaus sehr ähnliche Bindungslängen auf und betragen 2.367(4) Å und 2.315(4) Å für Sn(1)-O(1) und Sn(1)-O(2) sowie 2.334(4) Å und 2.384(5) Å für Sn(2)-O(3) und Sn(2)-O(4). Ebenfalls ähnliche Abstände findet man für Sn(1)-W(1) und Sn(2)-W(2), diese betragen 2.7099(6) Å bzw. 2.7356(6) Å.

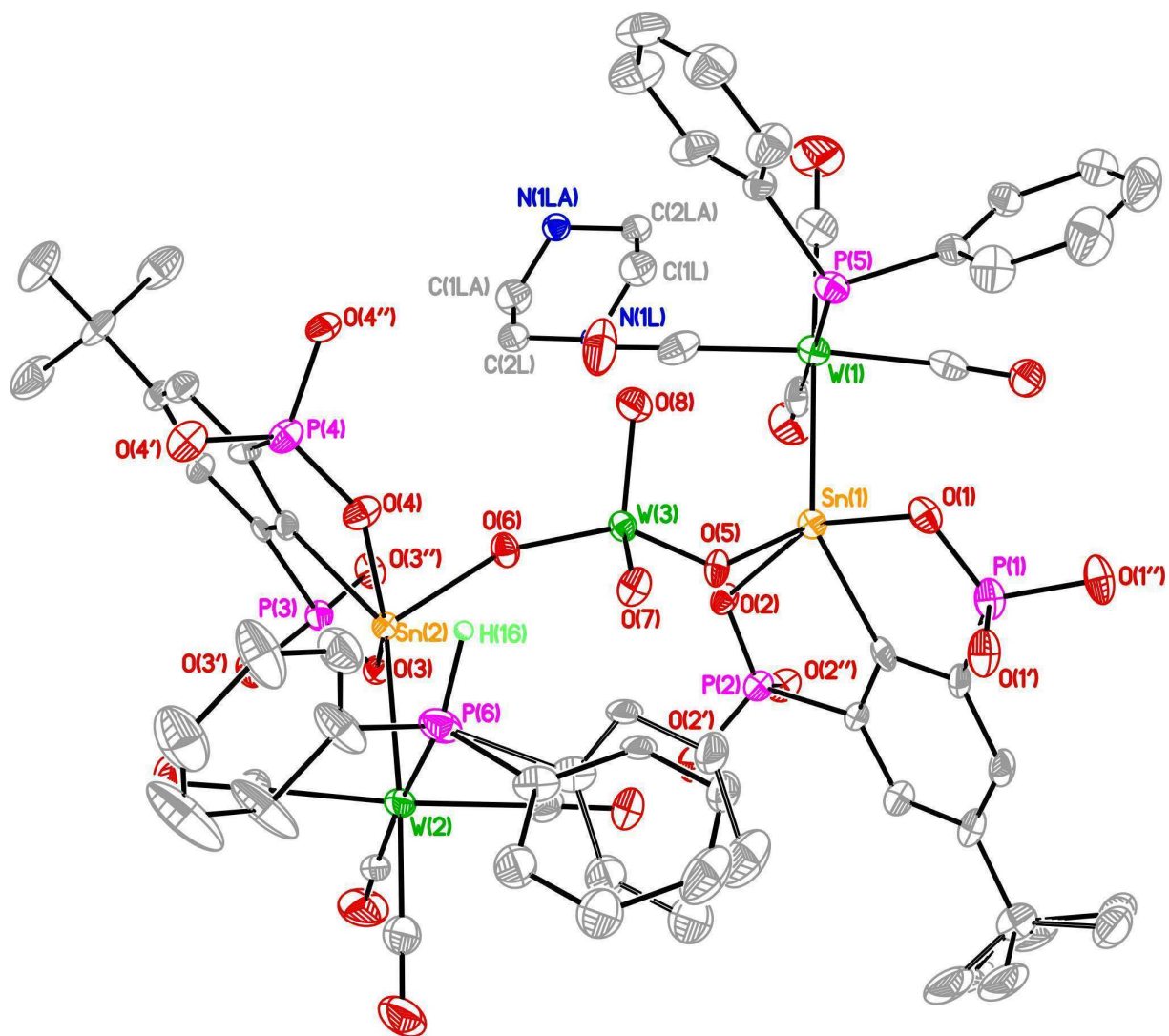


Abb. 11: Molekülstruktur des Wolframat-verbrückten Stannylen-Komplexes **19**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H(16) der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 70/30. Die zweite Hälfte des Piperazin-Moleküls wird symmetrieerzeugt, wobei die asym. Einheit davon nur halb besetzt ist, hier fehlt ein halbes Proton, welches sich an P6 befindet. Die erklärt die 50/50-Fehlordnung des Phenyl-Rings an P6.

Bislang ist nur eine weitere Verbindung bekannt, die ein Bis(stannylen)wolframat als Strukturmotiv enthält. Hierbei handelt es sich um das von WAGNER dargestellte $[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\text{Sn}]_2\text{WO}_4 \cdot [\text{W}(\text{CO})_4]^{[60]}$. Beide Zinnatome sind an das Wolframat gebunden und koordinieren an das gleiche Wolframtetracarbonyl-Fragment,

wodurch ein $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_2$ -Sechsring gebildet wird. Die dort gefundenen Bindungslängen sind vergleichbar mit denen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindung **19**. Bei der Verbindung von WAGNER findet man Sn-O-Bindungslängen für die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome von 2.320(7) Å bis 2.370(6) Å (Verbindung **19**: 2.315(4) Å bis 2.384(5) Å). Die über das Wolframat an die Zinnatome gebundenen Sauerstoffatome weisen Bindungslängen von 2.052(6) Å und 2.059(7) Å auf (Verbindung **19**: 2.040(5)/2.047(4) Å), die Sn-W-Abstände betragen 2.7022(8) Å und 2.7218(7) Å. Die koordinativen Sn-W-Abstände in beiden Bis(stannylen)wolframat-Komplexen sind zudem vergleichbar mit der Zinn-Wolfram-Bindungslänge im von DOROGOV dargestellten Übergangsmetall-Stannylen-Komplex $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{Cl})[\text{W}(\text{CO})_5]$, die 2.7263(11) Å beträgt^[60].

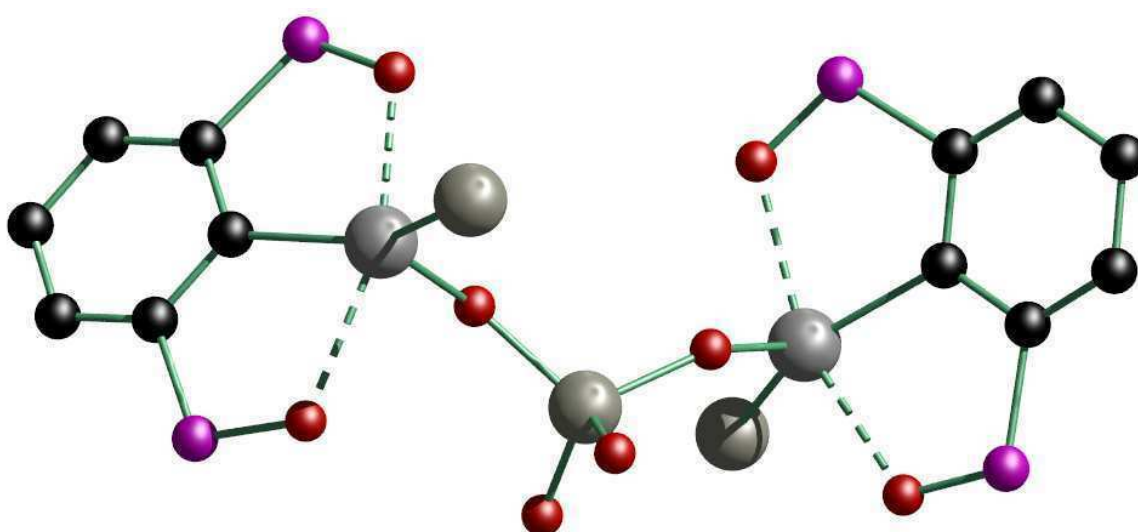


Abb. 11a: Blick auf die zentrale $\text{W}_3\text{Sn}_2\text{O}_2$ -Einheit von Verbindung **19**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind *tert*-Butyl-, Isopropoxy-, Diphenylphosphan- und Carbonyl-Gruppen nicht abgebildet.

Die Bindungswinkel um die beiden Zinnatome sind sehr ähnlich, daher werden nur die Bindungswinkel um das Sn(1)-Atom näher diskutiert. Während der O(5)-Sn(1)-W(1)-Bindungswinkel mit $121.31(13)^\circ$ nur unwesentlich vom idealen Winkel von 120° in einer trigonale Bipyramide abweicht, findet man für die Bindungswinkel C(1)-Sn(1)-W(1) und C(1)-Sn(1)-O(5) mit $142.87(17)^\circ$ bzw. $95.8(2)^\circ$ deutliche Abweichungen vom Idealwert. Ähnliche Winkel findet man beim WAGNER-Komplex, hier betragen diese bei der ersten Stannylen-Einheit $121.61(18)^\circ$ (O-Sn-W), $145.5(2)^\circ$ (C-Sn-W) und $92.9(3)^\circ$ (C-Sn-O), sowie bei der zweiten Stannylen-Einheit $122.93(19)^\circ$ (O-Sn-W), $141.4(2)^\circ$ (C-Sn-W) und $95.7(3)^\circ$ (C-Sn-O). Zudem weichen die Werte nur geringfügig vom DOROGOV-Komplex ab, für den man Bindungswinkel von $121.38(2)^\circ$ (Cl-Sn-W), $141.15(7)^\circ$ (C-Sn-W) und $97.37(8)^\circ$ (C-Sn-Cl) findet.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung **19**.

Sn(1)-O(5)	2.040(5)	Sn(2)-O(6)	2.047(4)
Sn(1)-C(1)	2.160(7)	Sn(2)-C(101)	2.160(7)
Sn(1)-O(1)	2.367(4)	Sn(2)-O(3)	2.334(4)
Sn(1)-O(2)	2.315(4)	Sn(2)-O(4)	2.384(5)
Sn(1)-W(1)	2.7099(6)	Sn(2)-W(2)	2.7356(6)
W(1)-P(5)	2.496(2)	W(2)-P(6)	2.494(2)
C(1)-Sn(1)-O(5)	95.8(2)	C(101)-Sn(2)-O(6)	95.5(2)
C(1)-Sn(1)-W(1)	142.87(17)	C(101)-Sn(2)-W(2)	143.67(17)
O(5)-Sn(1)-W(1)	121.31(13)	O(6)-Sn(2)-W(2)	120.85(13)
O(1)-Sn(1)-O(2)	154.01(16)	O(3)-Sn(2)-O(4)	153.53(15)
Sn(1)-W(1)-P(5)	89.36(5)	Sn(2)-W(2)-P(6)	92.64(5)

Keine signifikanten Unterschiede findet man für die Winkel, die die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome um das Zinnatom aufspannt, wenn man den O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel von 154.01(16)° mit den korrespondierenden Winkeln in der WAGNER-Verbindung vergleicht. Diese betragen 154.6(2)° bzw. 154.7(2)°. Im DOROGOV-Komplex ist dieser Winkel etwas größer und beträgt 156.03(7).

Die an das Wolframtetracarbonyl koordinierenden Diphenylphosphan-Gruppen stehen *cis* zu den beiden Stannyleneinheiten und weisen Bindungswinkel von 89.36(5)° für Sn(1)-W(1)-P(5) und 92.64(5)° für Sn(2)-W(2)-P(6) auf. Diese Winkel zeigen die zu erwartende oktaedrische Konfiguration um die Wolframotope W(1) und W(2). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Verbindung **19** sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Wie schon bei der Ausgangsverbindung, dem Organozinn(II)phosphid **18**, beobachtet man bei der Charakterisierung der Verbindung in Lösung (C₆D₆) für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.96, 1.16, 1.18 und 1.50. Für die beiden Phosphan-Protonen findet man ein Signal mit einem komplexen Aufspaltungsmuster bei δ 3.57. Bei δ 4.73 und 5.20 sind zwei Signale komplexer Aufspaltung für die Methinprotonen der *Isopropoxy*-Gruppen erkennbar.

Im Protonen-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum ist ein Signal bei δ 31.4 zu finden, das Zinnsatelliten ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 156/167$ Hz), aber keine ¹⁸³W-Satelliten aufweist. Dieses Signal wird den Phosphoratomen des Zangenliganden zugeordnet. Für das Phosphoratom der Phosphan-Gruppe wird ein Singulett bei δ -16.9 mit ¹⁸³W-Satelliten

($^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 219 \text{ Hz}$) und $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 210 \text{ Hz}$) beobachtet. Wie erwartet haben die beiden Signale ein integrales Verhältnis von 2:1.

Der Nachweis, dass es sich tatsächlich um zwei Diphenylphosphan-Einheiten und keine Phosphid-Fragmente am Wolfram handelt, erfolgt über ein Protonen-gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum, das nachfolgend in Abbildung 12 gezeigt ist. Im Protonen-entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist für die Phosphan-Gruppe ein Singulett bei δ -16.9 mit den zuvor genannten ^{183}W - und $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu finden. Wird das ^{31}P -NMR-Spektrum Protonen-gekoppelt aufgenommen, so erfolgt eine Aufspaltung zu einem Dublett-artigen Signal. Hierbei ist zu beachten, dass neben der Kopplung mit dem direkt am Phosphor gebundenen Proton der Diphenylphosphan-Gruppe auch noch Kopplungen mit weiteren Protonen aus der Umgebung des Phosphoratoms erfolgen. Daher liegt kein scharfes Dublett als Signal vor, sondern ein komplex aufgespaltenes Signal, welches eine Dublett-artige Struktur aufweist. Die ermittelte $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beträgt 355 Hz.

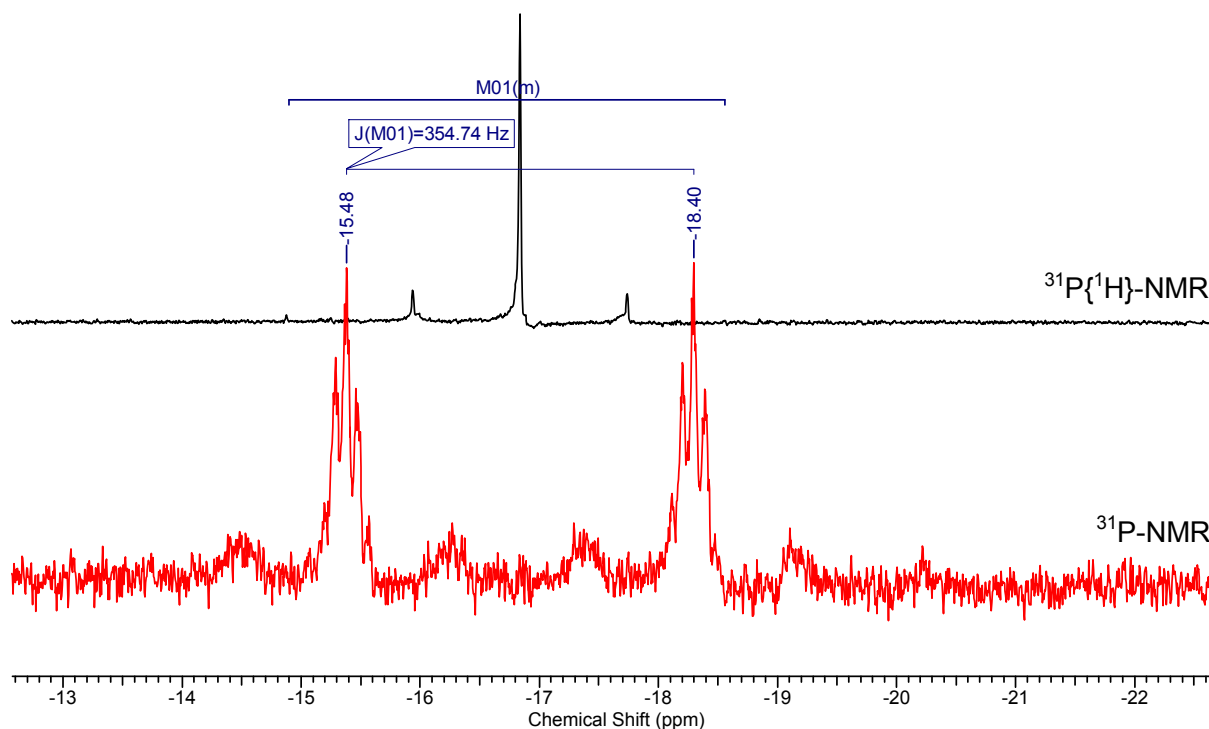


Abb. 12: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren des Stannylen-Wolframat-Derivats **19**.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt sich für die Verbindung ein Dublett von Triplets bei δ -134 mit Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 166 \text{ Hz}$ und $^2J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 212 \text{ Hz}$, welche denen entsprechen, die im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden worden sind. Wolframsatelliten wurden nicht gefunden.

4.5 Organozinn(II)amide als Ausgangsverbindungen zur einfachen Synthese von Fluorstannylenen

4.5.1 Synthese und Molekülstruktur des Organofluoridostannylens {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF (**20**)

Aktuell sind nur drei Organozinn(II)fluoride in der Literatur bekannt, bei denen die Zinnatome an kein Übergangsmetall-Fragment koordiniert sind. 1992 synthetisierten LAPPERT et al. die beiden binuklearen Zinn(II)fluoride [Sn(μ -F)NR₂]₂ (NR₂ = N[cyclo-C(Me)₂(CH₂)₃CMe₂], N(SiMe₃)₂). Zinn(II)fluorid, SnF₂, und ein Zinn(II)diamid Sn(NR₂)₂ reagieren in einer Komproportionierungsreaktion miteinander zum jeweiligen Amidozinn(II)fluorid^[10]. 2009 konnten ROESKY et al. den β -Diketiminato-Zinn(II)-Komplex HC(CMeNAr)₂SnF (**P**) (Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃) darstellen und strukturell charakterisieren. Die Darstellung erfolgt durch Reaktion des Zinn(II)amids bzw. des Zinn(II)methyls, HC(CMeNAr)₂SnN(SiMe₃)₂ und HC(CMeNAr)₂SnMe, mit Trimethylzinnfluorid, Me₃SnF. Eine alternative Route zum Organozinn(II)fluorid bietet die Umsetzung des Zinn(II)hydrids HC(CMeNAr)₂SnH mit fluorierten Aromaten wie Pentafluoridobenzophenon (PhCOC₆F₅) und Hexafluoridobenzol (C₆F₆). In diesen Fällen wird das Zinn(II)fluorid nicht isoliert, sondern über NMR-spektroskopische Methoden nachgewiesen^[39, 62].

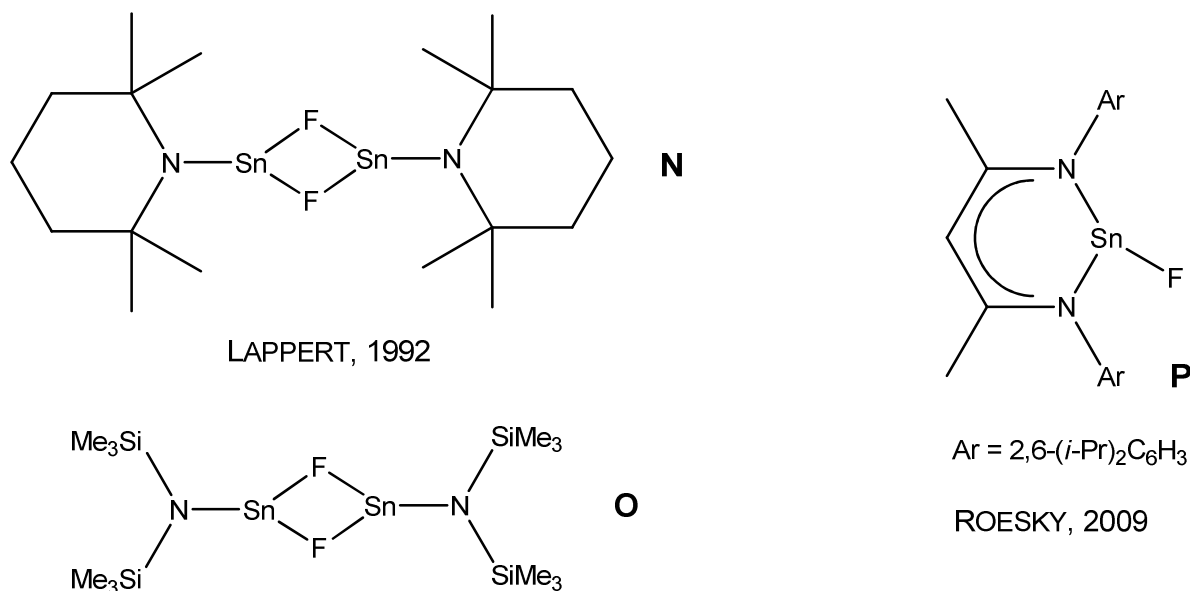


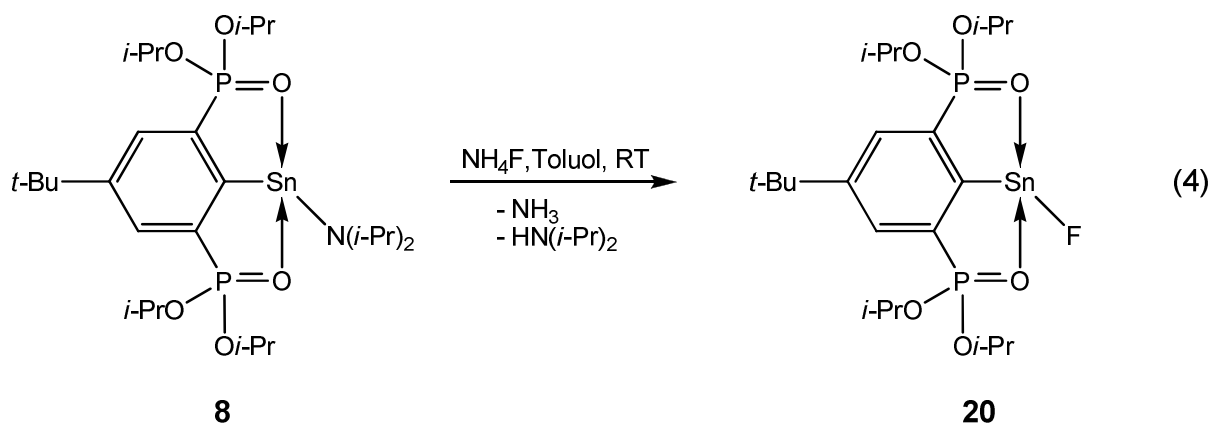
Abb. 13: Bekannte Zinn(II)fluoride.

Übergangsmetall-komplexierte Stannylene des Typs {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(Cl)[M(CO)₅] konnten mit Silberfluorid (M = Cr) oder einem Überschuss Kaliumfluorid

(M = W) in die jeweiligen Fluoridostannylene-Komplexe überführt werden^[49, 60]. Der Versuch von HENN, das Organostannylene **1** mit einem Überschuss Kaliumfluorid in das korrespondierende Organofluoridostannylene zu überführen, scheiterte^[49].

Die Darstellung des Organozinn(II)phosphids **18** zeigt, dass das Organozinn(II)amid {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) sehr gut mit H-aciden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden kann, um neuartige Stannylene-Derivate des Typs 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnX darzustellen. Es ergibt sich ein breites Spektrum an möglichen Reaktionspartnern zur Darstellung von heteroleptischen Stannylene. Zugleich wird die Frage aufgeworfen, ob es möglich ist, das Organozinn(II)amid mit einem einfachen HF-Derivat zur Reaktion zu bringen, um das korrespondierende Organofluoridostannylene darzustellen. Unter Abspaltung von Diisopropylamin sollte das Fluorid an das Zinnatom gebunden werden.

Als Reaktionspartner bietet sich trockenes Ammoniumfluorid, NH₄F, an. Die Reaktion des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) mit trockenem NH₄F in Toluol liefert das Organofluoridostannylene {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF (**20**) in exzellenten Ausbeuten. Die Synthese erfolgt gemäß Gleichung 4.



Dieser Reaktionsweg beinhaltet einige praktische Vorteile, die die Isolierung des Organofluoridostannylens erleichtern. Ammoniumfluorid ist nur schwer löslich in Toluol, überschüssiges Ammoniumfluorid kann durch einfaches Dekantieren der Reaktionslösung abgetrennt werden. Es entstehen keine störenden Salze, die die Aufarbeitung erschweren. Entstehender Ammoniak entweicht als Gas, das gebildete Diisopropylamin hat einen niedrigeren Siedepunkt als Toluol und kann beim Einengen der Reaktionslösung mit dem Lösungsmittel entfernt werden. In Lösung verbleibt nur das gewünschte Reaktionsprodukt, das Organofluoridostannylene **20**.

Aus Toluol/*n*-Hexan wurden bei -20°C farblose Kristalle des Organofluoridostannylens **20** erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung

kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist ebenso wie das ROESKY-Fluorstannylen **P** monomer im Festkörper, wie Abbildung 14 zeigt. Die kürzesten intermolekularen Sn-Sn-Abstände betragen 8.87 Å und 9.45 Å, die kürzesten intermolekularen Sn-F-Abstände 7.78 Å und 10.59 Å. Im Gegensatz dazu weist das LAPPERT-Amidozinn(II)fluorid eine über die Fluoride verbrückte, hochsymmetrische dimere Struktur auf.

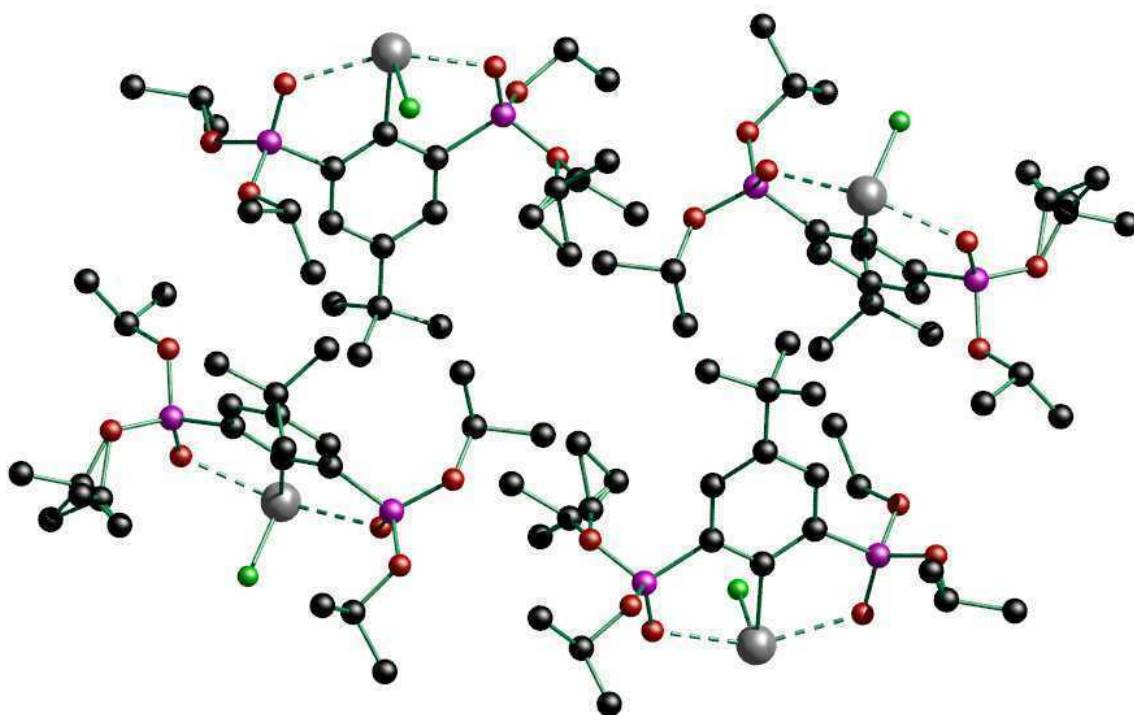


Abb. 14: Struktur des Organofluoridostannylens **20** im Festkörper. Es liegt in monomerer Form vor und bildet weder Dimere noch Oligomere aus.

Die Molekülstruktur des Organofluoridostannylens $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_2]\text{SnF}$ (**20**) ist in Abbildung 15 gezeigt. Das Zinnatom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur auf, wobei die beiden koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen, während das F(1)- und C(1)-Atom sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen einnehmen.

Die Sn(1)-F(1)-Bindungslänge beträgt 2.0072(14) Å und ist vergleichbar mit dem Sn-F-Abstand von 1.988(2) Å in der ROESKY-Verbindung **P**. In der LAPPERT-Verbindung **N** ist der Sn-F-Abstand mit 2.156(3) Å deutlich größer. Im Folgenden werden die Bindungslängen und -winkel im Organofluoridostannylen **20** mit denen der weiteren Organohalogenidostannylene diskutiert. Tabelle 7 stellt ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenüber.

Aufgrund der zunehmenden Ionenradien der Halogenid-Ionen nimmt der Sn-X-Abstand vom Organofluoridostannylen bis hin zum Organoiodidostannylen zu. Einen geringen Einfluss hat der jeweilige Halogenid-Substituent auf die Sn-C-Bindungslänge, die für alle Verbindungen im Bereich von 2.24 Å (± 0.01 Å) liegt. Gleiches gilt für die Abstände P(1)-O(1) und P(2)-O(2). Beim Organofluoridostannylen **20** betragen diese etwa 1.475 Å, hin zum Organoiodidostannylen beobachtet man eine marginale Zunahme der Bindungslänge auf ca. 1.489 Å.

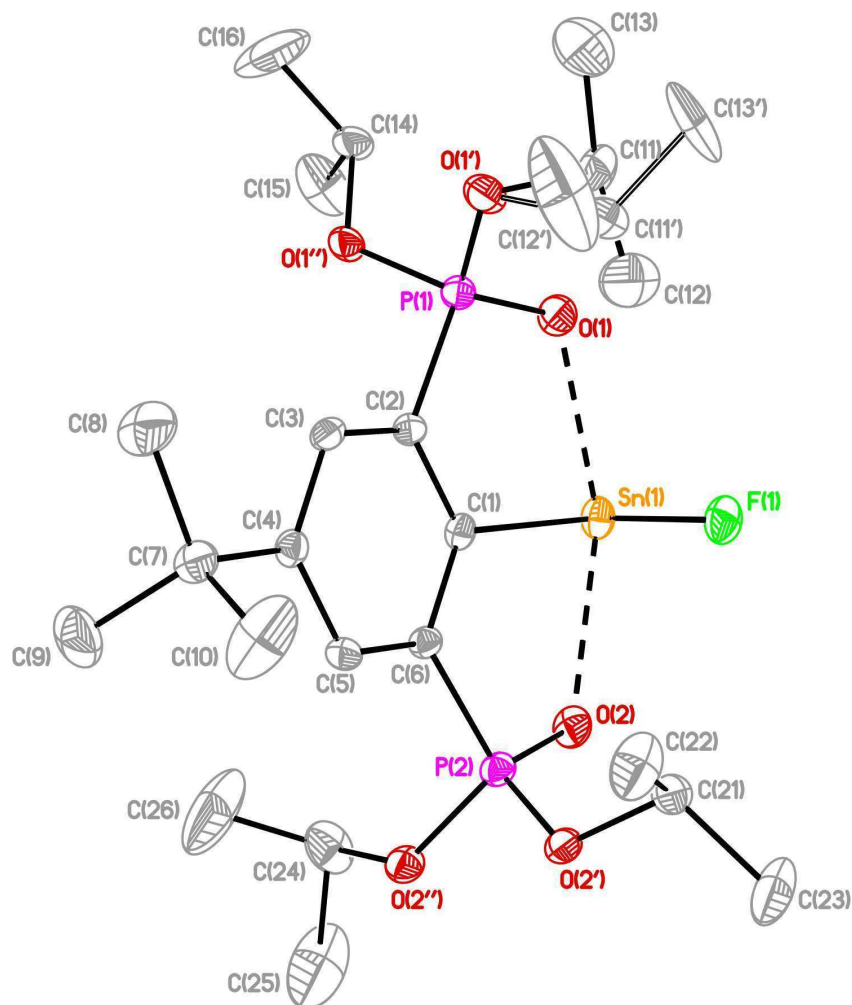


Abb. 15: Molekülstruktur des Organofluoridostannylen **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Isopropoxy-Gruppe an O(1') ist über zwei Positionen fehlgeordnet, wobei beide Positionen zu 50% besetzt sind.

Bei den Abständen der koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) zum Zinnatom Sn(1) fällt auf, dass die Sn(1)-O(1/2)-Abstände bei den Derivaten des Fluors und des Chlors jeweils recht ähnlich sind. Sie betragen 2.444(2) Å und 2.459(2) Å für X = F bzw. 2.430(2) Å und 2.427(2) Å für X = Cl. Bei den Derivaten des Broms und Iods ergibt sich eine mittlere Sn-O-Bindungslänge von 2.44 Å, was im Bereich der Bindungslängen bei den Fluor- und

Chlorverbindungen liegt, allerdings differieren die einzelnen Bindungslängen stärker. Für X = Br betragen die Sn-O-Abstände 2.420(2) Å und 2.463(2) Å, für X = I 2.408(2) Å und 2.473(2) Å.

Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel für Verbindung **20** beträgt 151.93(6)° und weist keinen signifikanten Unterschied zu den anderen drei Organostannylenen auf. Ein deutlicher Unterschied ist für den Sn(1)-X-Bindungswinkel festzustellen. So liegt dieser für X = Cl, Br, I zwischen 93.73(5)° und 94.92(6)°, während er beim Organofluoridostannylen **20** deutlich kleiner ist und nur bei 88.36(7)° liegt. Ein möglicher Grund für den kleineren Winkel sind elektronische Abstoßungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Fluor und dem freien Elektronenpaar des Zinns, die sich durch die kurze Sn-F-Bindungslänge beim Organofluoridostannylen **20** stärker auswirken als bei den anderen Organohalogenidostannylenen.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in Organostannylenen des Typs {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnX.

	X = F (20)	X = Cl (1) ^[51]	X = Br ^[51]	X = I ^[51]
Sn(1)-X	2.0072(14)	2.4708(8)	2.6286(3)	2.8544(3)
Sn(1)-C(1)	2.234(2)	2.244(2)	2.237(2)	2.233(2)
Sn(1)-O(1)	2.444(2)	2.430(2)	2.463(2)	2.473(2)
Sn(1)-O(2)	2.459(2)	2.427(2)	2.420(2)	2.408(2)
P(1)-O(1)	1.476(2)	1.489(2)	1.484(1)	1.487(2)
P(2)-O(2)	1.474(2)	1.483(2)	1.490(2)	1.491(2)
C(1)-Sn(1)-X(1)	88.36(7)	94.23(6)	93.73(5)	94.92(6)
O(1)-Sn(1)-O(2)	151.93(6)	152.01(6)	151.94(5)	152.23(6)

4.5.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen des Organofluoridostannylens **20**

In Lösung werden beim Organofluoridostannylen **20** im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300.13 MHz) auch bei höherer Konzentration für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.90, 1.01, 1.18 und 1.28 beobachtet. Für die Methinprotonen der *Isopropoxy*-Gruppen ist jeweils ein Dublett von Septetts zu erwarten. Diese Signale sind bei δ 4.59 und 5.07 zu finden, wobei das erwartete Dublett von Septetts erkennbar ist. Die beiden aromatischen Protonen werden durch ein Signal bei δ 8.03 (AA'XX'-System) repräsentiert. Im Unterschied zum Organochloridostannylen **1** ist bei Erhöhung der Konzentration kein Zusammenfallen der vier

Methyl-Dubletts auf nur noch zwei Dubletts gleicher Intensität zu beobachten. Auch eine Koaleszenz der Methyl-Dubletts und der Signale der Methin-Protonen zu nicht aufgelösten Signalen ist nicht zu beobachten.

Die Zugabe von Tetraphenylphosphoniumchlorid, $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$, bewirkt keine Änderung im ^1H -NMR-Spektrum des Organofluoridostannylens. Erst die Zugabe von Tetrabutylammoniumdifluoridotriphenylstannat, $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_3\text{SnF}_2]^-$, führt zu einer Koaleszenz der Signale der Methyl- und Methin-Protonen. Anstatt vier scharfer Dubletts für die Methylprotonen werden zwei stark verbreiterte Singulets bei δ 0.96 und 1.23 beobachtet. Die beiden Signale komplexer Aufspaltung der Methinprotonen sind zu je einem abgeflachten und stark verbreiterten Signal verschmolzen mit Maxima bei δ 4.62 und 5.03 (Abbildung 16).

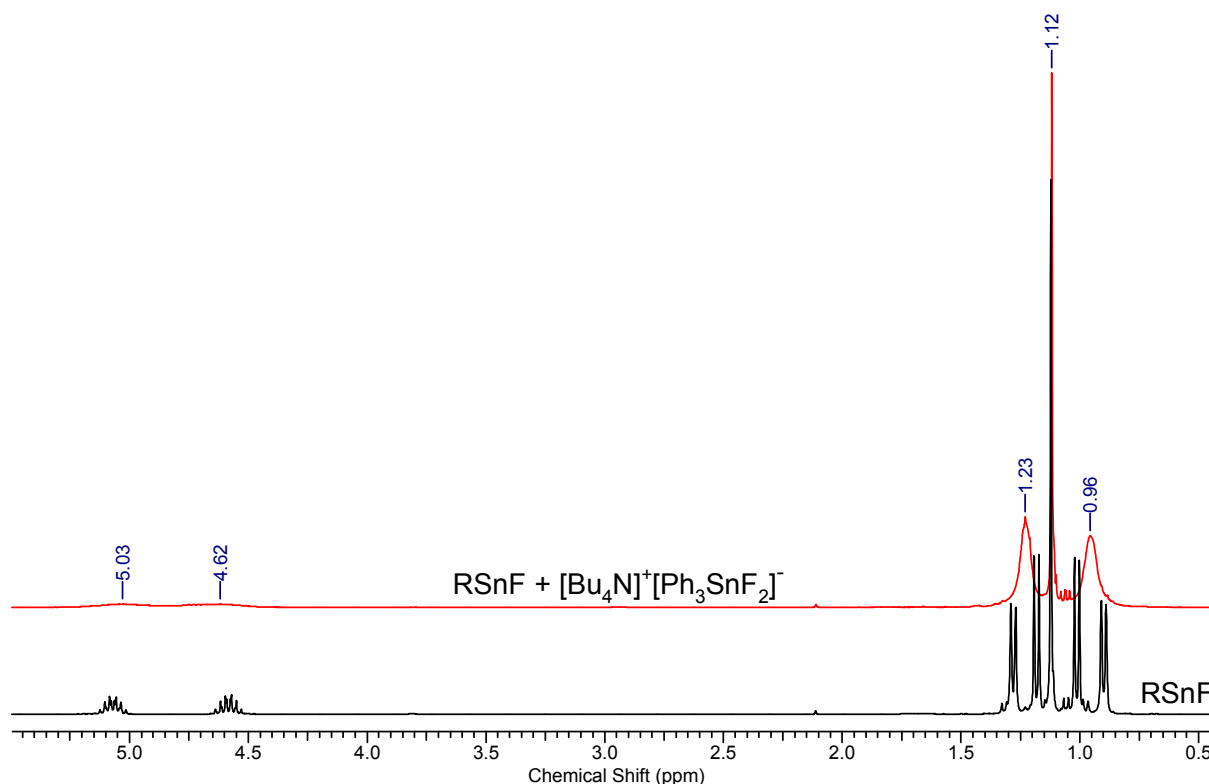


Abb. 16: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300.13 MHz) des Organofluoridostannylens **20** vor und nach Zugabe von $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_3\text{SnF}_2]^-$.
 $\text{R} = 4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2$

Wird ein ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 499.79 MHz) von Verbindung **20** aufgenommen, so ist eine Vereinfachung der Signale der Methinprotonen und der aromatischen Protonen erkennbar. Die beiden Signale der Methinprotonen bei δ 4.59 und 5.07 geben je ein scharfes Septett mit einer ^1H - ^1H -Kopplungskonstante von 6.1 Hz bzw. 6.2 Hz (Abbildung 17). Die beiden aromatischen Protonen werden durch Singulett bei δ 8.02 repräsentiert.

Im nächsten Schritt erfolgt zusätzlich zur ^{31}P -Entkopplung die Entkopplung der Methinprotonen, welche durch das Septett bei δ 5.07 wiedergegeben werden. Infolge der zusätzlichen Protonen-Entkopplung ist für diese beiden Protonen nur noch ein Singulett bei δ 5.04 zu beobachten. Zugleich fallen die beiden Dubletts bei δ 1.01 und 1.18 zu je einem Singulett zusammen. Entkoppelt man die Methinprotonen, die das Septett bei δ 4.59 erzeugen, so fallen die ursprünglichen Dubletts bei δ 1.01 und 1.18 zu je einem Singulett zusammen.

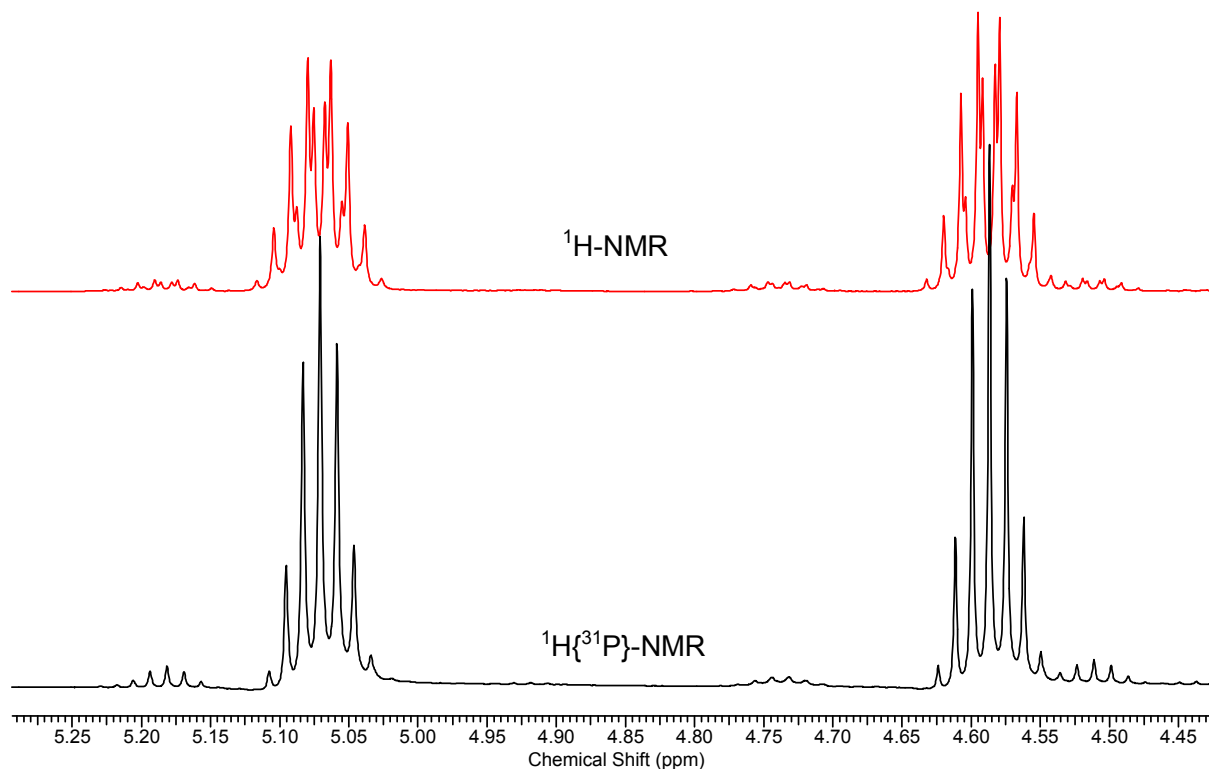


Abb. 17: Ausschnitt aus dem ^{31}P -gekoppelten und ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 499.79 MHz) des Organofluoridostannyllens **20**.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum (125.7 MHz, C_6D_6) des Organofluoridostannyllens **20** zeigt vier Dubletts für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei δ 23.7, 24.2, 24.3 und 24.5 mit ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 5.3 Hz, 5.3 Hz, 3.8 Hz und 3.4 Hz. Die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppe zeigen zwei Singulets bei δ 31.4 (Methyl-C-Atome) und δ 35.1 (quartäres C-Atom). Die an die Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der Isopropoxy-Gruppen werden durch zwei Dubletts bei δ 72.3 und 72.6 repräsentiert, die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten betragen 5.8 Hz bzw. 3.8 Hz. Im aromatischen Bereich sind nur drei der zu erwartenden vier Signale zu identifizieren. Die C2/C6-Atome zeigen ein Dublett von Dubletts bei δ 133.3 mit Kopplungskonstanten von $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 192.9$ Hz und $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 24.5$ Hz, die C3/C5-Atome ein Dublett von Dubletts bei δ 131.9 mit

Kopplungskonstanten von $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.3 \text{ Hz}$ und $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.3 \text{ Hz}$. Das C4-Atom wird durch ein Triplett bei δ 151.4 repräsentiert, die $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante beträgt 12.7 Hz. Nicht erkennbar in diesem ^{13}C -NMR-Spektrum ist das für das C1-Atom zu erwartende Triplett.

Bei einer ^{31}P -Entkopplung fallen alle Signale erwartungsgemäß zu Singulett zusammen. Für die Methylgruppen der *Isopropoxy*-Reste sind diese Singulett wie im ^{31}P -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum bei δ 23.7, 24.2, 24.3 und 24.5 zu finden, für die an die Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der *Isopropoxy*-Gruppen finden sich zwei Singulett bei δ 72.3 und 72.6, die aromatischen Kohlenstoffatome entsprechend drei Singulett bei δ 131.9, 133.3 und 151.4. Auch hier wurde das Signal für das C1-Atom nicht gefunden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz, C_6D_6) zeigt ein Singulett bei δ -138.6 mit klar aufgelösten $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 3048 \text{ Hz}$ und $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3189 \text{ Hz}$. Letztere ist mit der Kopplungskonstante vergleichbar, welche für das ROESKY-Stannylen **P** bestimmt wird ($^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3100 \text{ Hz}$). Im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6) findet man ein Singulett bei δ 37.9 mit Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 107.5 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 112 \text{ Hz}$. Die genannten Kopplungskonstanten finden sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (111.89 MHz, C_6D_6) wieder, das bei δ -201 das erwartete Dublett von Triplett zeigt (Abbildung 18). Die Kopplungskonstanten betragen $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3182 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 111 \text{ Hz}$.

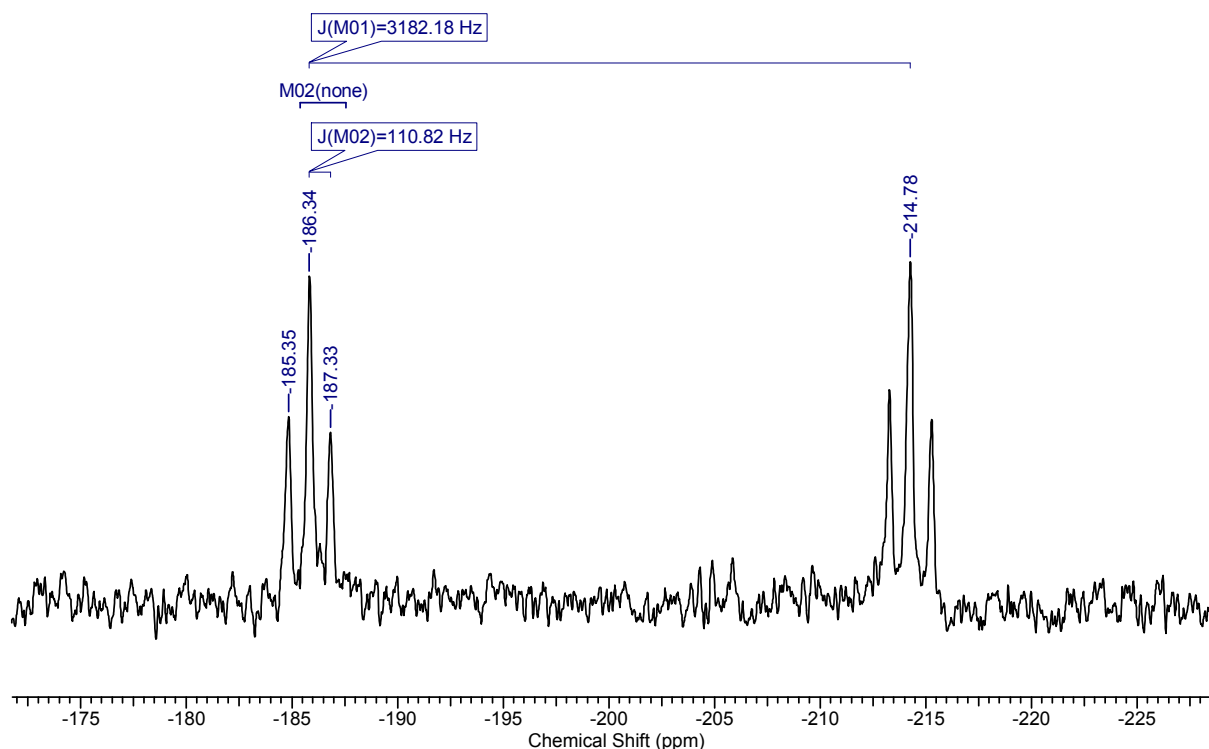


Abb. 18: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Organofluoridostannylens **20**.

Wird bei der Synthese des Organofluoridostannylen **20** über das Organozinn(II)amid **8** Lithiumchlorid eingeschleppt, so wird eine Mischung des Organofluoridostannylen **20** und des Organochloridostannylen **1** erhalten. Sowohl im ^{31}P -NMR-Spektrum als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Rohprodukt-Lösung (Toluol, C_6D_6) werden für beide Verbindungen klar aufgelöste Signale beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 19) wird das Organochloridostannylen **1** durch ein Singulett bei δ 37.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 115/119$ Hz) repräsentiert, das Organofluoridostannylen **20** durch ein scharfes Singulett bei δ 37.7 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 108/112$ Hz). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 20) zeigt ein Triplett bei δ -100 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 119$ Hz), das dem Organochloridostannylen **1** zuzuordnen ist, sowie ein Dublett von Triplets bei δ -202 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 110$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3191$ Hz) für das Organofluoridostannylen **20**. Im Gegensatz dazu wird in einem ^{31}P -NMR-Spektrum einer Mischung des Organochloridostannylen **1** und des Organoiodidostannylen $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnI}$ (δ 36.9) nur ein stark verbreitertes Singulett bei δ 37.2 beobachtet^[51]. Dies zeigt, dass das Zinnatom im Organofluoridostannylen **20** konfigurativer stabiler ist und kein bzw. nur ein sehr langsamer Halogenid-Austausch (auf der NMR-Zeitskala) erfolgt.

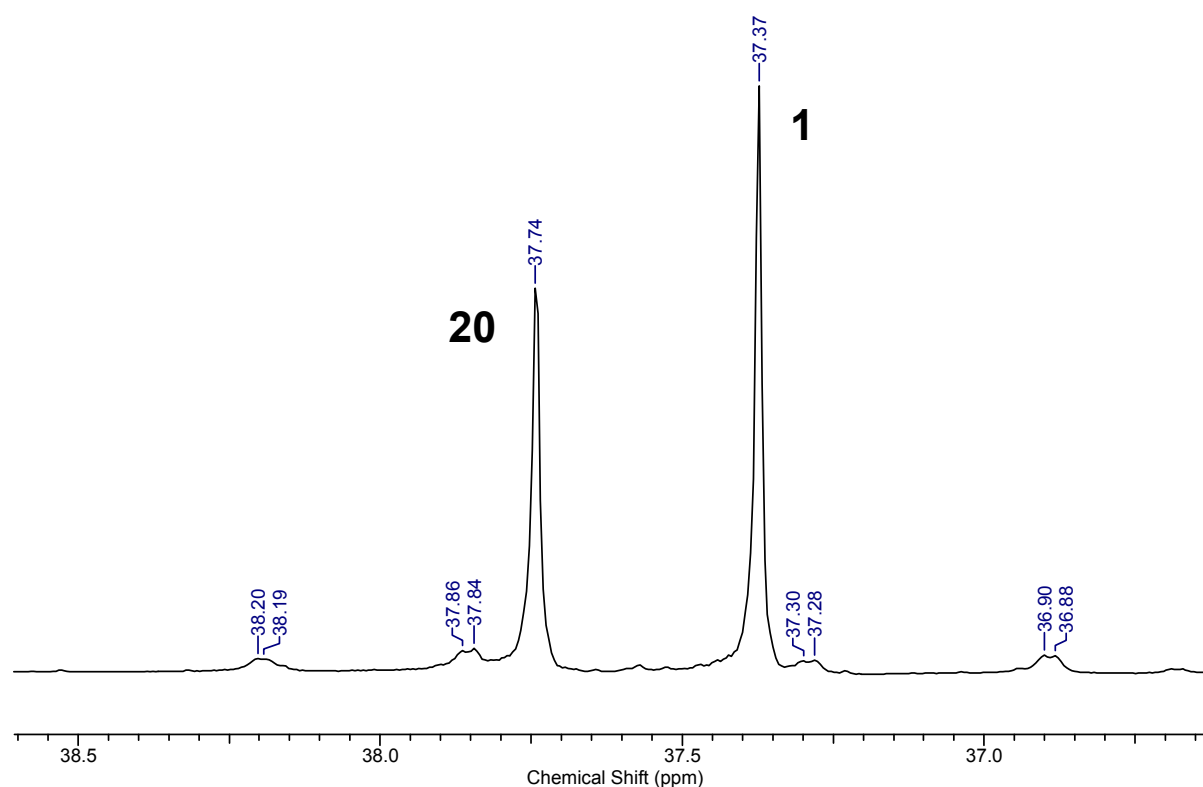


Abb. 19: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum einer Mischung des Organochloridostannylen **1** und des Organofluoridostannylen **20**.

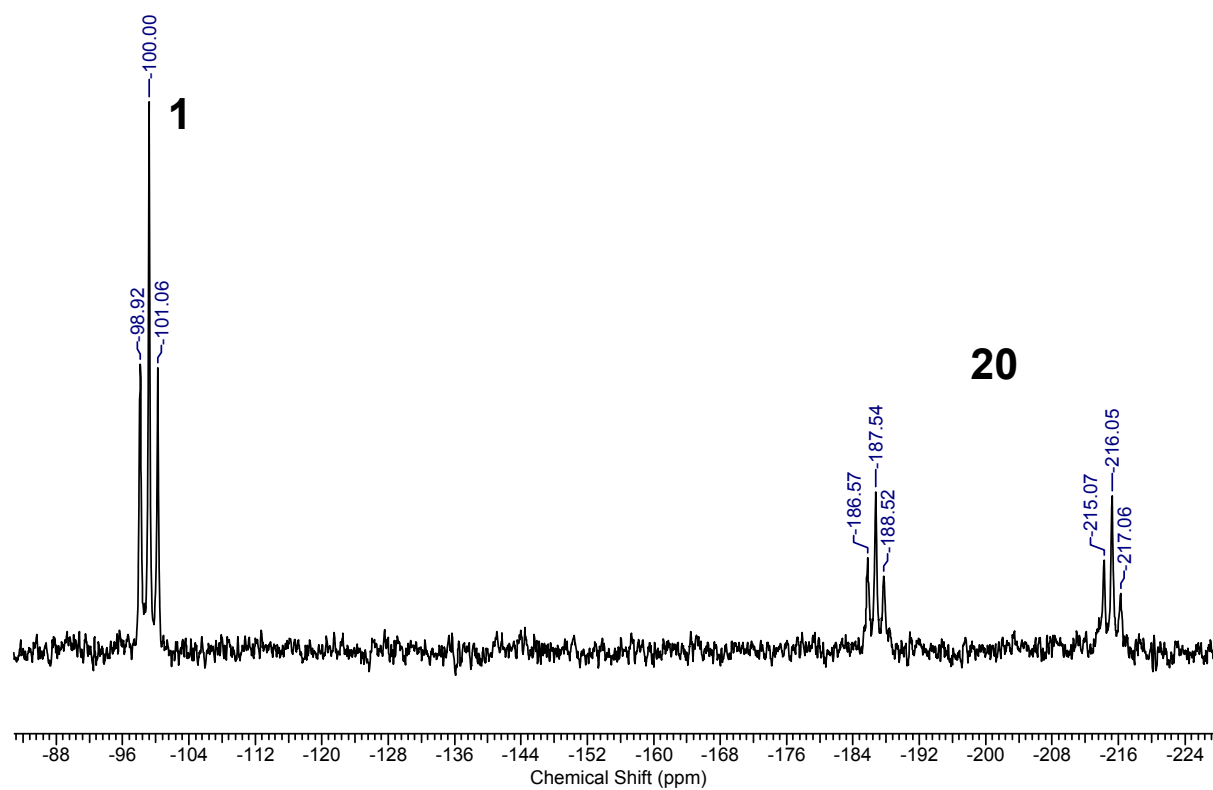


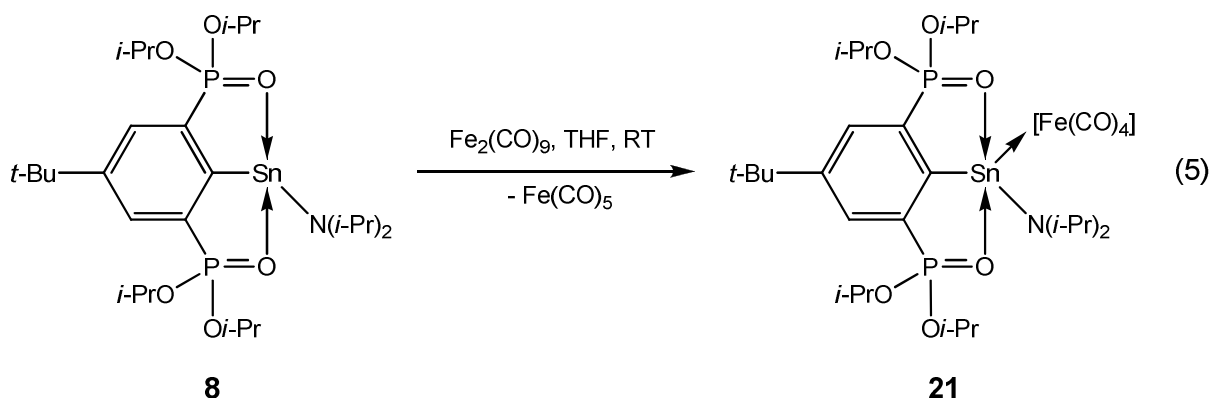
Abb. 20: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Mischung des Organochloridostannylens **1** und des Organofluoridostannylens **20**.

4.6 Organozinn(II)amide – Edukte zur Darstellung von Organozinn(II)hydroxiden und -thiolen?

ROESKY et al. gelang die Darstellung eines Zinn(II)hydroxid-Derivats durch Umsetzung eines Eisen-komplexierten Zinn(II)amids mit einer äquimolaren Menge Wasser. Wird hingegen das unkomplexierte Zinn(II)amid mit Wasser umgesetzt, kann nur der protonierte Ligand als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Komplexierung mit einem Eisentetracarbonyl-Fragment verhindert gemäß ROESKY die Protonierung des Zinn(II)atoms und ermöglicht die Darstellung und Isolierung des Zinn(II)hydroxids^[43].

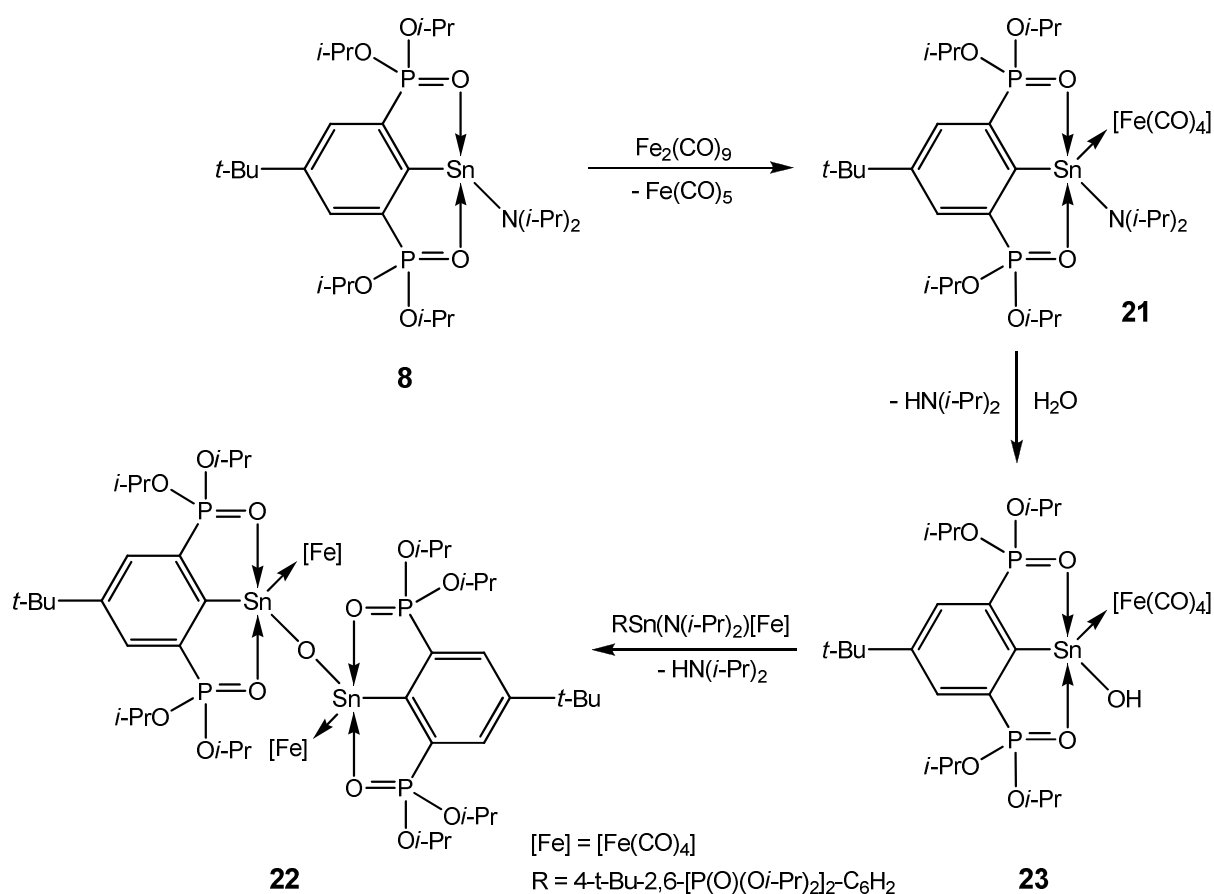
4.6.1 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Dieisennonacarbonyl

Aufbauend auf den Ergebnissen von ROESKY sollte die Umsetzung des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) mit Dieisennonacarbonyl, Fe₂(CO)₉, gemäß Gleichung 5 eine einfache Möglichkeit darstellen, den Eisen-Organozinn(II)amid-Komplex {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂][Fe(CO)₄] (**21**) darzustellen.



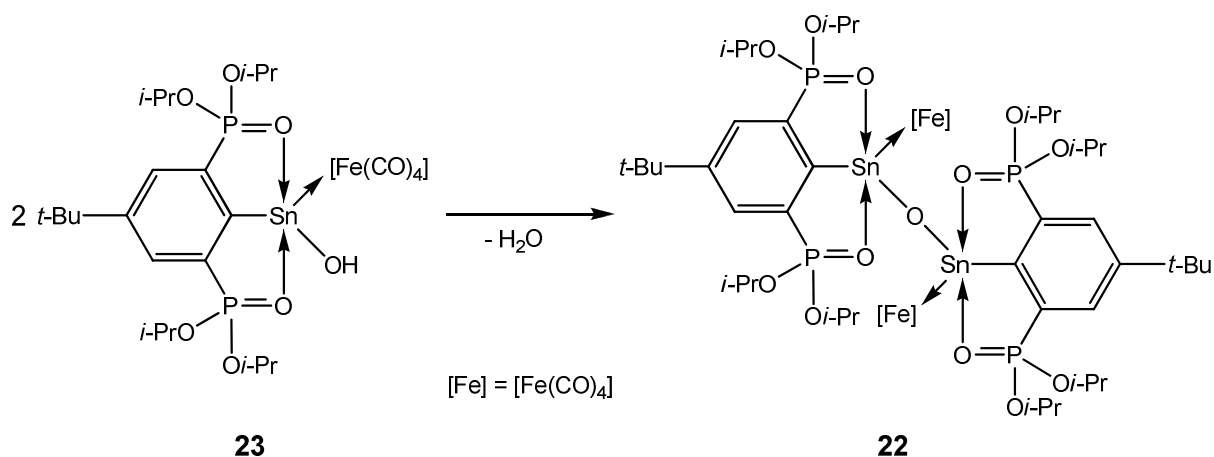
Der Reaktionsfortschritt wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. In einem ³¹P-NMR-Spektrum werden fünf Singulets bei δ 16.4 (s, 10 %), 25.5 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 104 Hz, 32 %), 26.3 (s, 7 %), 26.7 (s, 9 %) und 27.5 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 159 Hz, 42 %) beobachtet. Bis auf die Signale bei δ 16.4 und 27.5, die den Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃ und den Eisen-Stannylen-Komplex **10** repräsentieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit die weiteren Signale nicht zugeordnet. Nach einer Reaktionszeit von vier Monaten wird die Lösung filtriert und *n*-Hexan aufdestilliert. Anstatt des gewünschten Eisen-Organozinn(II)amid-Komplexes **21** wird ein Bis(organostannylen)oxid-Komplex der Formel {{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[Fe(CO)₄]}₂O (**22**) isoliert und charakterisiert. Die Bildung des Bis(organostannylen)oxid-Komplexes **22** ist durch Diffusion von Feuchtigkeit und Hydrolyse des gewünschten Organozinn(II)amid-Komplexes **21** zu erklären.

Eine Erklärung ist, dass im ersten Schritt der gewünschte Eisentetracarbonyl-Organozinn(II)amid-Komplex (**21**) gebildet wird. Durch das langsame Einsickern von Wasser reagiert ein erstes Organozinn(II)amid-Molekül mit einem Wassermolekül zum Eisentetracarbonyl-Organozinn(II)hydroxid-Komplex $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(OH)[Fe(CO)}_4\text{]}$ (**23**). Dies entspricht der von ROESKY et al. beschriebenen Syntheseroute^[43]. Das entstandene Organozinn(II)hydroxid-Derivat **23** kann dann mit einem zweiten Molekül des Eisen-Organozinn(II)amid-Komplexes **21** unter Abspaltung von Diisopropylamin zum Endprodukt, dem Bis(organostannylen)oxid **22** reagieren. Schema 4a veranschaulicht die vorgeschlagene Reaktionssequenz.



Schema 4a: Postulierter Reaktionsweg zur Bildung des Bis(organostannylen)oxids **22**.

Ein alternativer Reaktionsweg zum Bis(organostannylen)oxid-Komplex **22** ist die Kondensation von zwei Molekülen des Organozinn(II)hydroxid-Komplexes **23** (Schema 4b).



Schema 4b: Alternativer Reaktionsweg zur Bildung des Bis(organostannylen)oxids **22** aus dem Organozinn(II)hydroxid **23**.

Der Bis(organostannylen)oxid-Komplex **22** ist ein gelber kristalliner Feststoff, der gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich ist. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus THF/*n*-Hexan bei -20°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Der kürzeste intermolekulare Zinn-Zinn-Abstand beträgt 11.3 Å. Auf der Sn-O-Sn-Bindungsachse befindet sich im O(40)-Atom ein Inversionszentrum, wodurch eine Hälfte des Moleküls symmetrieezeugt ist. Die asymmetrische Einheit der Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 21 gezeigt, die vollständige Molekülstruktur in Abbildung 22.

Das Zinnatom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen, die äquatorialen Positionen werden von den Atomen C(1), Fe(1) und O(40) eingenommen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Bis(organostannylen)oxids **22**.

Sn(1)-O(40)	1.9154(3)	C(1)-Sn(1)-O(40)	101.35(8)
Sn(1)-C(1)	2.158(3)	C(1)-Sn(1)-Fe(1)	135.84(8)
Sn(1)-Fe(1)	2.4871(6)	O(40)-Sn(1)-Fe(1)	122.79(3)
Sn(1)-O(1)	2.400(2)	O(1)-Sn(1)-O(2)	155.64(8)
Sn(1)-O(2)	2.319(2)	Sn(1)-O(40)-Sn(1)'	180.00(1)

Im Vergleich zu dem von HENN isolierten Bis(organostannylen)oxid ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{)}_2\text{Sn}_2\text{O}^{[49]}$) ergeben sich Unterschiede in Bindungslängen und

-winkeln rund um das Zinnatom. So erfährt die Sn(1)-C(1)-Bindung bei der HENN-Verbindung eine Aufweitung um etwa 0.11 Å. Sie beträgt 2.270(3) Å, während die korrespondierende Bindung in der Eisen-komplexierten Verbindung **22** eine Bindungslänge von 2.158(3) Å aufweist. Ebenfalls erkennbar aufgeweitet sind die Abstände zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen O(1/2) und dem Zinnatom Sn(1), die in Verbindung **22** nur 2.319(2)/2.400(2) Å betragen, in der unkomplexierten Verbindung hingegen 2.510(2)/2.536(2) Å. Ebenso ist im Bis(organostannylen)oxid-Komplex **22** die Bindung zwischen Sn(1) und dem verbrückenden Sauerstoffatom mit 1.9154(3) Å etwas kürzer als in der unkomplexierten Verbindung, wo dieser Abstand 1.9668(3) Å beträgt. In den zuvor vorgestellten Wolframat-verbrückten Stannylen-Derivaten liegen die Sn-O-Bindungslängen bei etwa 2.05 Å (Kap. 4.4, Verbindung **19**).

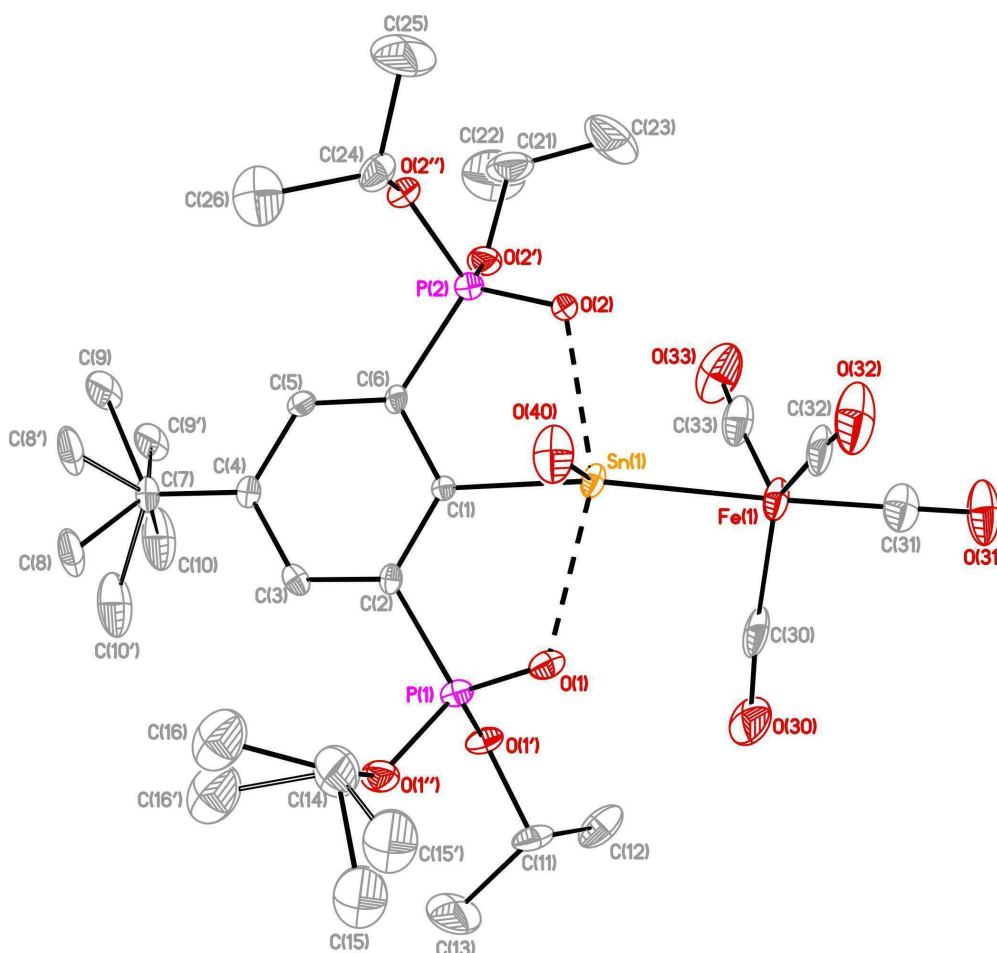


Abb. 21: Asymmetrische Einheit von Verbindung **22**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Es liegt eine Rotationsfehlordnung der *t*-Butyl-Gruppe um zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 75/25 und Lagefehlordnung einer *Isopropyl*-Gruppe um zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 55/45 vor.

Im Vergleich zum Eisen-Chlorstannylen-Komplex **10** (Kap. 3.2) ergeben sich geringfügige Unterschiede in den Sn(1)-Fe(1)-, Sn(1)-C(1)- und Sn(1)-O(1/2)-Bindungslängen, die 2.4664(5) Å (Sn(1)-Fe(1)), 2.177(3) Å (Sn(1)-C(1)) und 2.3181(18)/2.3416(18) Å (Sn(1)-O(1/2)) betragen.

Bei den Bindungswinkeln lassen sich ebenfalls Unterschiede zur unkomplexierten HENN-Verbindung feststellen. Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel beträgt im Eisen-Komplex **22** 155.64(8)°, bei der HENN-Verbindung 149.96(6)°. Der C(1)-Sn(1)-O(3)-Winkel ist mit 101.35(8)° deutlich größer als der korrespondierende Winkel in der unkomplexierten Verbindung, der bei 96.50(7)° liegt.

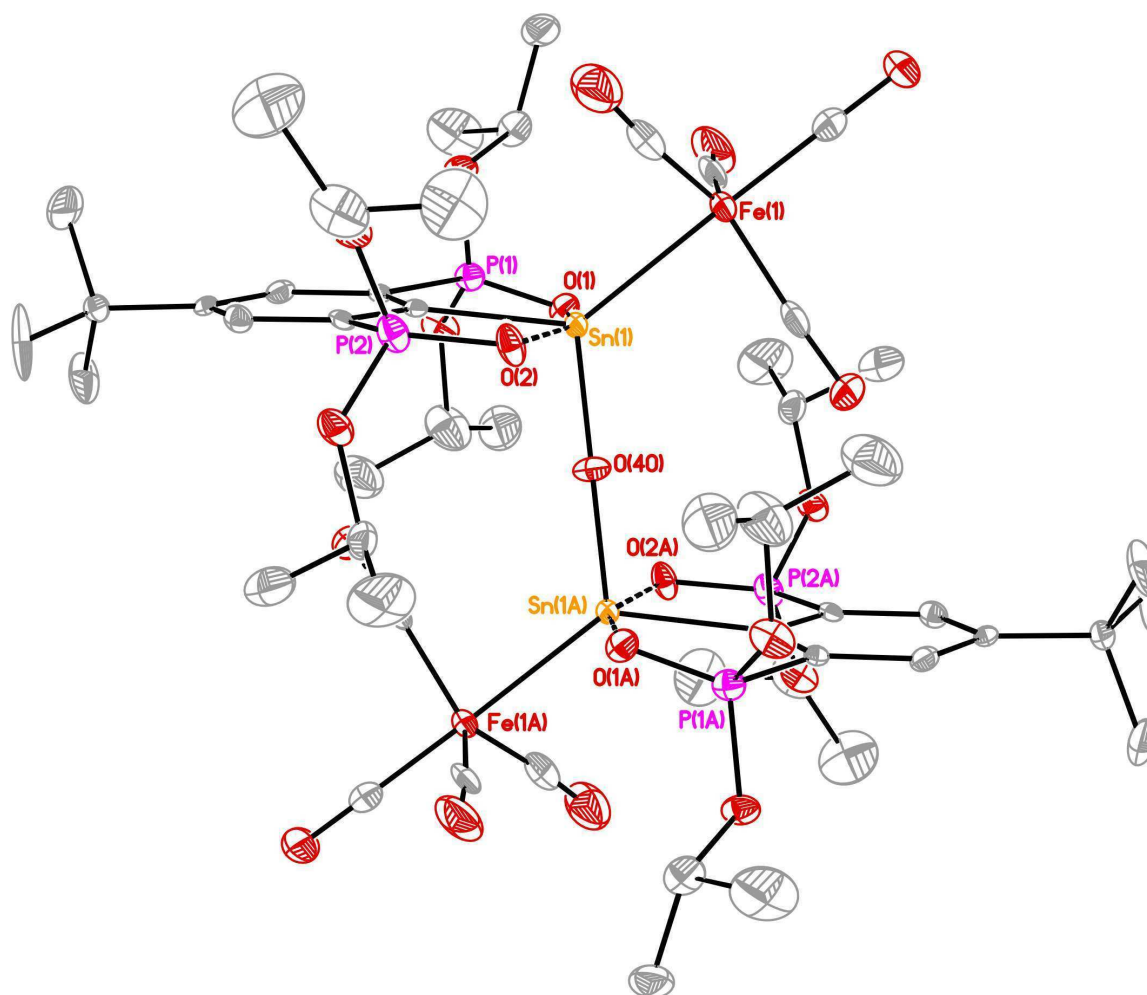


Abb. 22: Molekülstruktur des Bis(organostannylen)oxid-Komplexes **22**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Im Vergleich zum Eisen-Chlorstannylen-Komplex **10** ist beim O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel kein signifikanter Unterschied festzustellen. In Verbindung **10** beträgt er 155.95(7)°, in Verbindung **22** 155.64(8)°. Unterschiede ergeben sich für die Winkel, die von den äquatorial koordinierenden Atomen aufgespannt werden. Der C(1)-Sn(1)-Fe(1)-Winkel beträgt im

Eisen-Bis(organostannylen)-Komplex **22** $135.84(8)^\circ$, der C(1)-Sn(1)-O(40)-Winkel $101.35(8)^\circ$ und der O(40)-Sn(1)-Fe(1)-Winkel $122.79(3)^\circ$. Die korrespondierenden Winkel im Eisen-Chlorstannylen-Komplex **10** betragen $141.04(7)^\circ$ für C(1)-Sn(1)-Fe(1), $99.10(8)^\circ$ für C(1)-Sn(1)-Cl(1) und $119.82(2)^\circ$ für Cl(1)-Sn(1)-Fe(1).

Wie aus der Molekülstruktur des Bis(organostannylen)oxid-Komplexes **22** ersichtlich ist, weist der Sn(1)-O(40)-Sn(1')-Bindungswinkel einen ungewöhnlichen Wert von $180.00(1)^\circ$ auf, der auch in der HENN-Verbindung zu finden ist. Dieser Winkel ist vorgetäuscht wird durch das Inversionszentrum im Sauerstoffatom O(40) erzeugt. Bedingt durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Zinnatom ist ein großer Sn-O-Sn-Bindungswinkel zu erwarten.

Neben der bereits schon erwähnten Verbindung von HENN gibt es nur wenige literaturbekannte Bis(tetrylen)oxide. Beispielhaft sind die in Abbildung 23 gezeigten Verbindungen zu nennen.

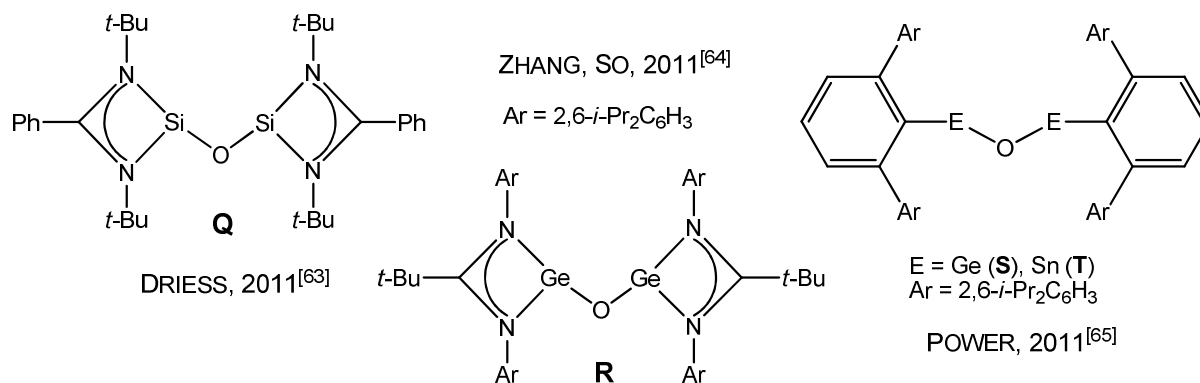


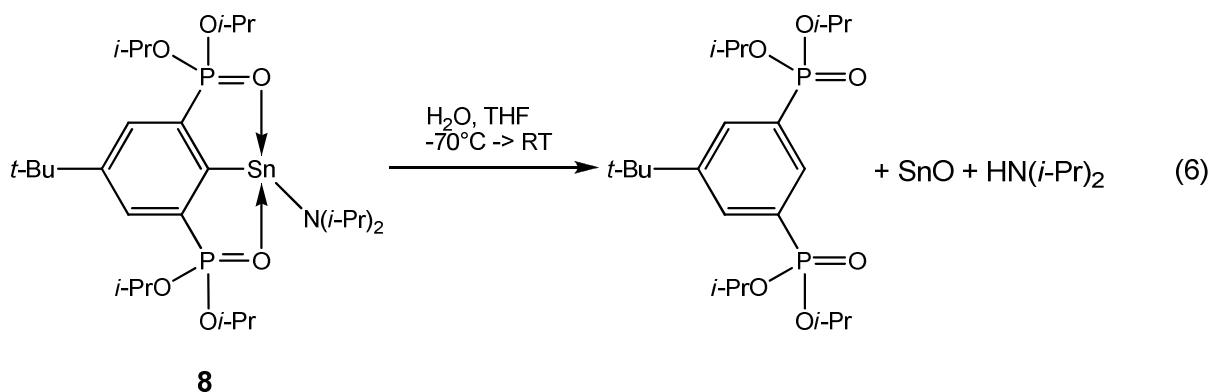
Abb. 23: Bekannte Bis(tetrylen)oxide.

Zu erwähnen ist, dass die Sn-O-Bindungslänge im von POWER et al. dargestellten Bis(organostannylen)oxid **T** $1.957(6) \text{ \AA}$ beträgt, welche im Bereich der im eigenen Arbeitskreis dargestellten Verbindungen liegt. Unterschiedlich sind die Bindungswinkel E-O-E, die für die gezeigten Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns gefunden werden. Diese betragen $159.9(2)^\circ$ für **Q**, $147.2(3)^\circ$ für **R**, $154.75(12)^\circ$ für **S** und $154.7(3)^\circ$ für **T**^[63-65].

4.6.2 Reaktionen des Organozinn(II)amids **8** mit Wasser und Schwefelwasserstoff

Angesichts der Bildung von Verbindung **22** und den eingangs erwähnten Ergebnissen von ROESKY stellt sich die Frage, ob durch die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit einem halben Äquivalent Wasser das bereits von HENN dargestellte Bis(organozinn(II)amiden)oxid reproduzieren lässt, bei einer äquimolaren Umsetzung ein Organozinn(II)hydroxid gebildet wird oder - analog zu ROESKY - eine Zersetzung des O,C,O-kordinierten Organozinn(II)amids erfolgt.

Um diese Frage zu klären, wird eine auf -70°C gekühlte, intensiv gelb gefärbte Organozinn(II)amid-Lösung in THF mit einer äquimolaren Menge Wasser umgesetzt, wobei das Wasser als stark verdünnte Lösung ($20\ \mu\text{L}$ in $10\ \text{mL}$ THF) langsam zugetropft wird. Nach einer Zutropfdauer von $60\ \text{min}$ lässt man die Lösung über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen und untersucht sie im Anschluss NMR-spektroskopisch. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der klaren und farblosen Reaktionslösung zeigt ein Singulett ohne Zinnsatelliten bei $\delta\ 16.8$, welches dem protonierten Zangenliganden $5\text{-}t\text{-Bu-}1,3\text{-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$ zugeordnet wird. Weitere Signale sind im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht zu finden. Am Boden des Reaktionsgefäßes setzt sich ein weißer Niederschlag ab, der nach Abdekantieren der Lösung untersucht wird. Es wird vermutet, dass es sich um Zinn(II)oxid, SnO , handelt. Um dieses nachzuweisen, wird ein Nachweis durchgeführt, der analog zum Cassius'schen Goldpurpur ist^[66]. Der isolierte Niederschlag wird zusammen mit einem Kupfer(II)salz, hier CuF_2 , in einer Boraxperle aufgeschmolzen. Die Boraxperle färbt sich beim Erhitzen infolge der Reduktion des Kupfers von $\text{Cu}(\text{II})$ zu $\text{Cu}(0)$ rot, während das Zinn gleichzeitig von $\text{Sn}(\text{II})$ zu $\text{Sn}(\text{IV})$ oxidiert wird. Aufgrund dieser Beobachtungen wird für die Umsetzung des Zinn(II)amids mit Wasser angenommen, dass sich bei dieser Reaktion der Zangenligand $5\text{-}t\text{-Bu-}1,3\text{-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, Zinn(II)oxid und Diisopropylamin bilden, wie in Gleichung 6 gezeigt.



Dies entspricht den Ergebnissen von ROESKY, wo erst durch Einführung eines Übergangsmetall-Fragments ein Übergangsmetall-komplexiertes Zinn(II)hydroxid isoliert werden kann.

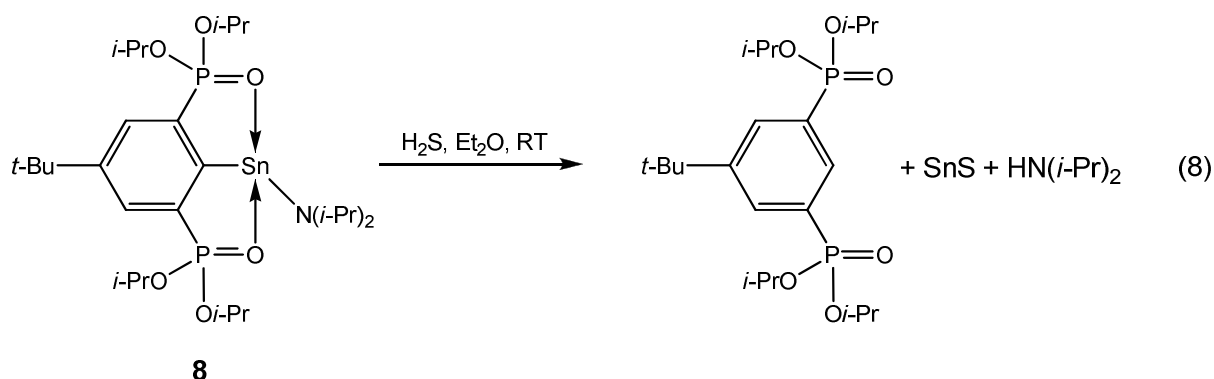
Ein von POWER et al. strukturell charakterisiertes, dimeres Organozinn(II)hydroxid, liegt nicht in reiner Form vor, sondern als Co-Kristallisat mit dem schon zuvor vorgestellten Bis(organostannylen)oxid **T**^[65]. Das Co-Kristallisat wird aus der Reaktion eines Distannins mit Pyridin-N-oxid erhalten. Auf ähnlichem Weg stellten ZHANG und SO das Bis(germylen)oxid **R** dar. Ein *in situ* präpariertes Digermin wurde mit Trimethylamin-N-oxid zum Bis(germylen)oxid umgesetzt^[64].

Entsprechend bietet es sich an, das O,C,O-koordinierte Distannin ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\}_2$ (**16**) mit einem Amin-N-Oxid als Oxidationsmittel zum Bis(organostannylen)oxid ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\}_2\text{O}$) umzusetzen. Die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Wasser scheidet als alternativer Syntheseweg aus.

Analog wird die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Schwefelwasserstoff, H₂S, untersucht. In Frage kommt die Bildung eines Bis(organostannylen)sulfids oder ebenfalls Sn-C-Bindungsspaltung und Protonierung des Zangenliganden. Dazu wird das Organozinn(II)amid **8** in Diethylether gelöst und wenig frisch dargestelltes H₂S-Gas in die Lösung eingeleitet. Bereits bei einsetzender Gasentwicklung und erstem Kontakt mit der Organozinn(II)amid-Lösung ist eine Trübung der Reaktionslösung erkennbar. Nach kurzer Zeit wird das Einleiten des H₂S-Gases gestoppt. Nach einiger Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag ab, zurück bleibt eine klare und farblose Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wird. Wie bei Reaktion des Organozinn(II)amids mit Wasser findet sich im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Singulett ohne Zinnsatelliten bei δ 16.7, welches dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(O*i*-Pr)₂]₂-C₆H₃ zugeordnet wird. Ein Teil des isolierten und getrockneten braunen Rückstands wird mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt. Der Rückstand löst sich, es wird ein für Schwefelwasserstoff charakteristischer Geruch von faulen Eiern wahrgenommen. Ein in das aufsteigende Gas gehaltenes und angefeuchtetes pH-Papier färbt sich rot. Ein zweiter Teil des braunen Feststoffs wird mit konzentrierter NaOH-Lösung versetzt. Der Feststoff löst sich vollständig, die entstehende Lösung ist klar und farblos. Die Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich bei dem entstandenen Feststoff um Zinn(II)sulfid, SnS, handelt, das gemäß Gleichung 7 in Natronlauge in Lösung geht.



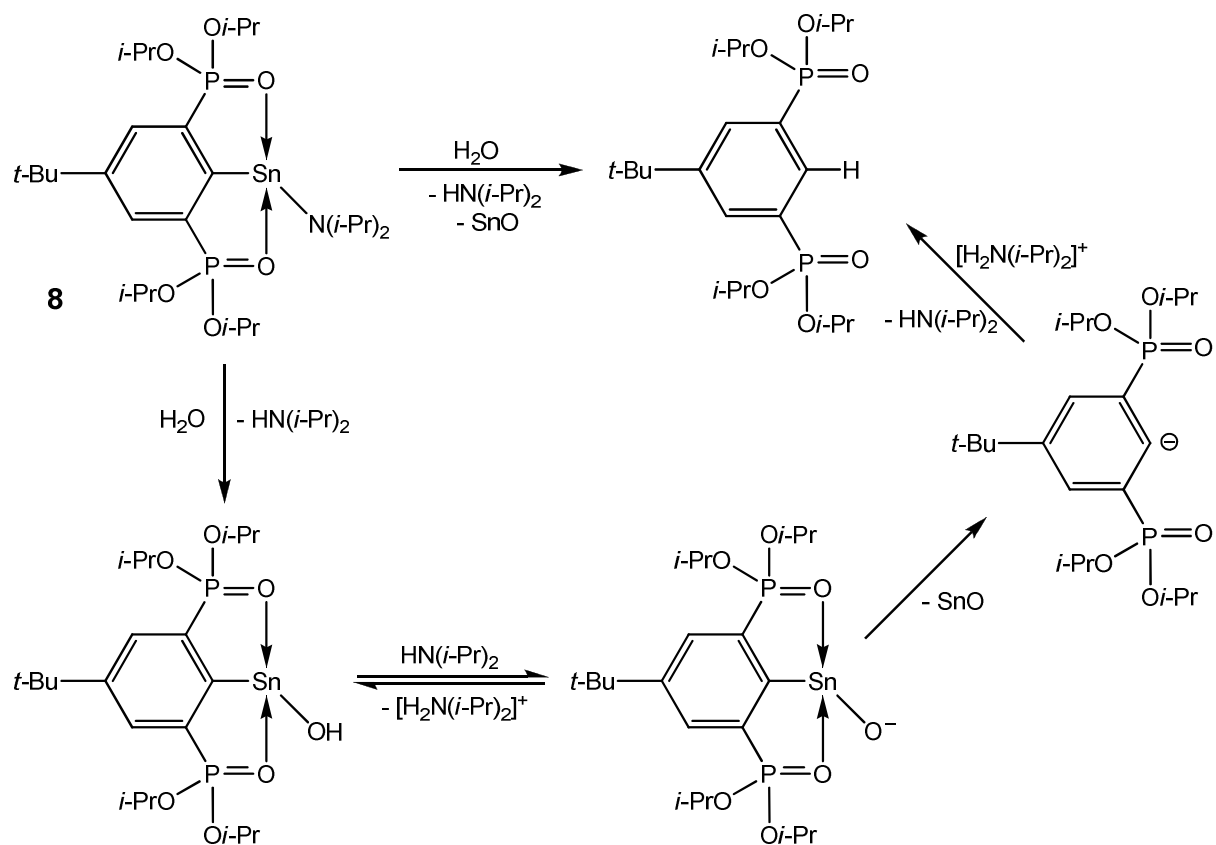
Entsprechend ergibt sich für die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Schwefelwasserstoff eine Reaktion gemäß Gleichung 8. Damit bietet das Organozinn(II)amid keine Alternative zur Darstellung des Bis(organostannylen)sulfids ($\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2\text{S}$).



ZHANG und SO gelang die Darstellung eines Bis(germylen)sulfids durch Reaktion eines *in situ* präparierten Digermins mit elementarem Schwefel^[64]. Umsetzungen des *in situ* präparierten Distannins ($\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2$ (**16**) mit Schwefel blieben im Rahmen dieser Arbeit ergebnislos. M. WAGNER aus unserem Arbeitskreis gelang letztlich die Darstellung des Bis(organostannylen)sulfids ($\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2\text{S}$ durch Umsetzung des Organostannylen **1** mit einem halben Äquivalent frisch präpariertem und trockenem Natriumsulfid, Na_2S ^[67].

Eine mögliche Erklärung für die nicht erfolgreiche Darstellung eines Organozinn(II)hydroxids bzw. -thiols ist in Schema 5 gegeben. Im ersten Schritt kann durch Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Wasser die Bildung des gewünschten Organozinn(II)hydroxids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnOH}$ erfolgen. Das bei der Reaktion gebildete Diisopropylamin deprotoniert das Organozinn(II)hydroxid zum Organozinn(II)alkoholat $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnO}^-$. Das Organozinn(II)alkoholat ist in Lösung nicht stabil und reagiert unter einer Sn-C-Bindungsspaltung zu Zinn(II)oxid und zum deprotonierten Zangenliganden $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}^-$. Dieser bildet mit Diisopropylammonium, $[\text{H}_2\text{N}(i\text{-Pr})_2]^+$, den protonierten Zangenliganden $5-t\text{-Bu-1,3-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, der NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

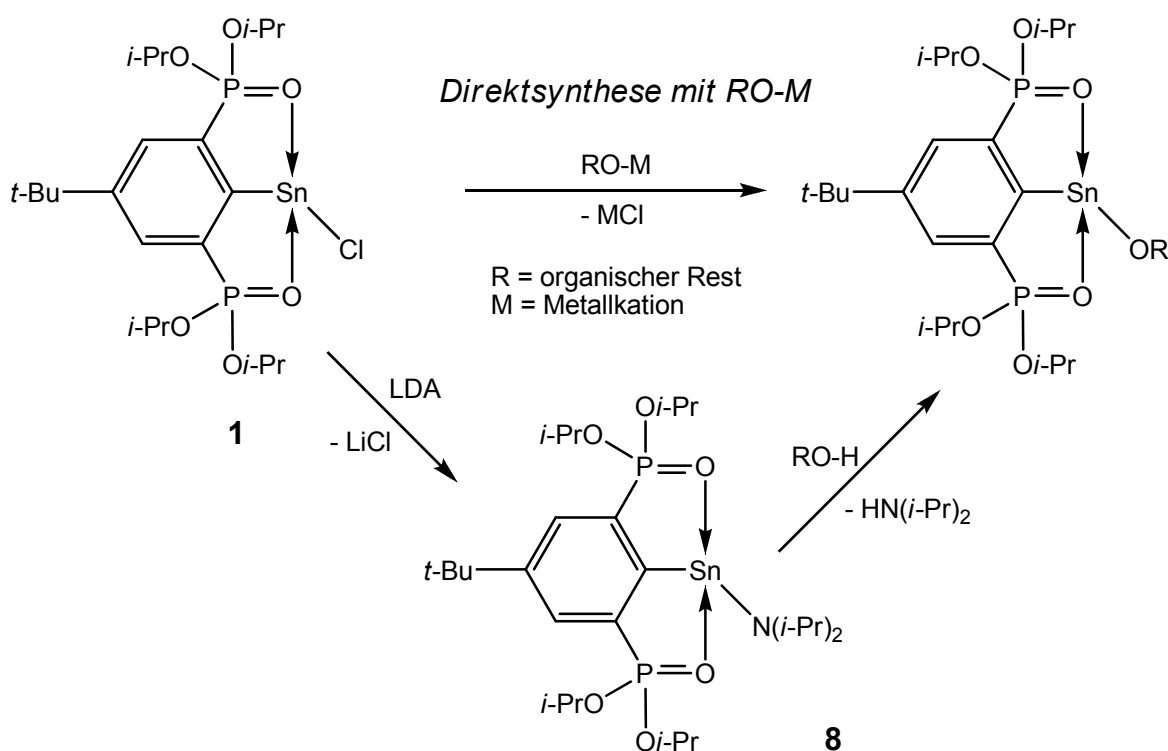
Dieser Reaktionsweg ist auf Umsetzung des Organozinn(II)amids mit Schwefelwasserstoff übertragbar.



Schema 5: Erklärungsansatz für die Bildung des protonierten Zangenliganden bei der Umsetzung des Organozinn(II)amids mit Wasser.

4.7 Darstellung von Alkoholat-, Carboxylat- und Amid-substituierten Organostannylenen aus Organozinn(II)amiden

Das Organozinn(II)amid **8** bietet sich in hervorragender Weise als Synthon für die Darstellung von heteroleptischen Alkoholat- und Carboxylat-substituierten Organostannylenen an. Die Umsetzung mit Alkoholen oder Säuren führt zu den entsprechenden Zielverbindungen ohne gleichzeitige Bildung (schwer) abzutrennender Salze, welche bei der Umsetzung des Organostannylens **1** mit Alkalimetall-Alkoholaten oder Carboxylaten bzw. der entsprechenden Silbersalzen der allgemeinen Form RO-M oder ROO-M (M = Li, Na, K, Ag; R = organischer Rest) entstehen würden. Die alternativen Syntheserouten sind in Schema 6 gezeigt.



Umweg über Amid, salzfreier zweiter Schritt

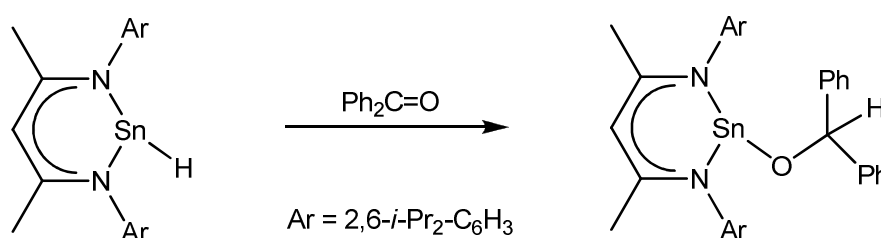
Schema 6: Synthesewege zur Darstellung von Alkoholat-substituierten Organostannylenen

Abseits der salzfreien Darstellung des gewünschten Reaktionsprodukts ergeben sich noch weitere Vorteile. Neben der Substitution des Chlorids beobachtet man bei der Umsetzung eines Alkoholats mit dem Organostannylen **1** vielfach eine Sn-C-Bindungsspaltung, da der O,C,O-kordinierende Zangenligand selber eine gute Abgangsgruppe ist. Erste Arbeiten von Löw zeigten, dass die Reaktion des Organostannylens {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit Natrium-*tert*-Butanolat und Natrium-4-*tert*-Butylphenolat nicht zur Substitution des

Chlorids und Bildung der Sauerstoff-substituierten Stannylene führt, sondern die Abspaltung des Zangenliganden dominiert. In ^{31}P -NMR-Spektren wurde der protonierte Zangenligand 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ in Anteilen von mehr als 90 % nachgewiesen^[68].

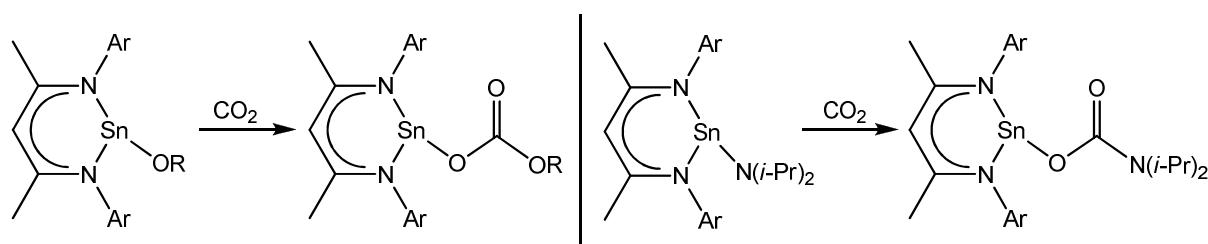
Die Umsetzung mit Silbersalzen unterliegt dem Risiko von Redoxreaktionen anstatt der gewünschten Substitution. HENN beobachtete bei der Reaktion des Organostannylen **1** mit Silberacetat Abscheidung von elementarem Silber, eine quantitative Zinn-Kohlenstoff-Bindungsspaltung und Bildung des protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$. Bei der Umsetzung des Organostannylen **1** mit Thalliumacetat wurde das gewünschte Acetat-substituierte Stannylen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn(O $_2$ CCH $_3$) in Lösung nachgewiesen, aber nicht isoliert und charakterisiert^[49].

Neben der klassischen Darstellung von Sauerstoff-substituierten Stannylenen durch Alkalimetall-Alkoholate wie bspw. bei GIBSON et al.^[26] sowie FULTON et al.^[69] wurden weitere Synthesewege beschrieben. Zinn(II)hydride wurden von ROESKY et al. mit Aldehyden und Ketonen umgesetzt, um Stannylen-Derivate primärer und sekundärer Alkohole darzustellen^[62, 70, 71].



ROESKY, 2009^[70]

CLYBURNE et al. setzten das Zinn(II)diamid Sn[N(SiMe $_3$) $_2$] $_2$ mit *m*-Terphenylcarbonsäuren zu den entsprechenden Zinn(II)carboxylaten um^[35]. FULTON et al. gelang die Aktivierung von Kohlendioxid, CO $_2$, mit Zinn(II)alkoxiden und Zinn(II)amiden; die resultierenden Carbonate und Carbamate wurden isoliert und strukturell charakterisiert^[72].



R = *i*-Pr, *s*-Bu, *t*-Bu

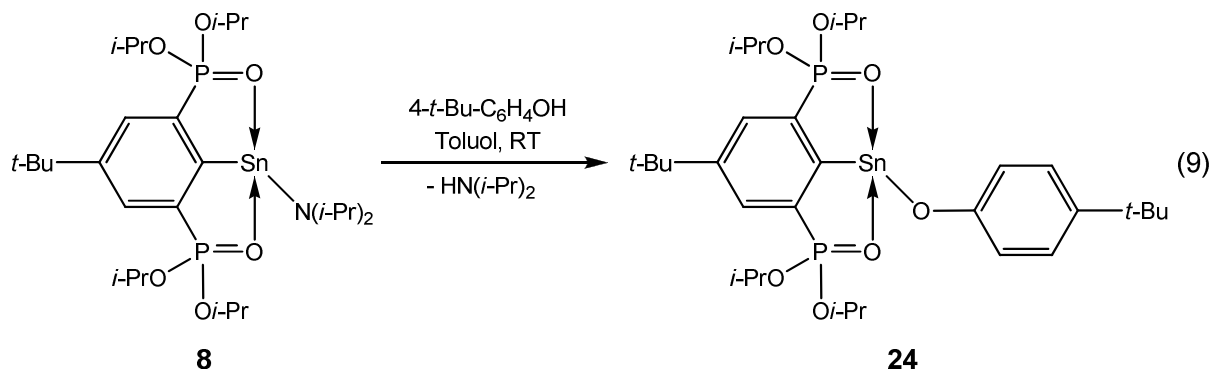
Ar = 2,6-*i*-Pr $_2$ -C $_6$ H $_3$

FULTON, 2011^[69]

FULTON, 2011^[72]

4.7.1 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit 4-*tert*-Butylphenol

Die Umsetzung des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) mit 4-*tert*-Butylphenol, 4-*t*-Bu-C₆H₄OH, liefert das gewünschte Reaktionsprodukt {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(OC₆H₄-4-*t*-Bu) (**24**). Die Darstellung erfolgt gemäß Gleichung 9. Das 4-*tert*-Butylphenol-substituierte Organostannylen **24** wird in Form eines hellgelben, viskosen Öls erhalten. Es ist hydrolyseempfindlich und wird nur über NMR-spektroskopische Methoden charakterisiert. Das Öl ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie THF und Toluol, aber nur sehr schlecht löslich in *n*-Hexan. Bei längerem Rühren in *n*-Hexan fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Kristallisationsversuche aus THF und Toluol sowie aus Mischungen dieser Lösungsmittel mit *n*-Hexan sind erfolglos.



In Lösung (C₆D₆) sind im ¹H-NMR-Spektrum für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.88, 1.01, 1.19 und 1.25 zu beobachten. Zwei Singulets bei δ 1.13 und 1.33 werden der *tert*-Butyl-Gruppe des Zangenliganden und der des 4-*tert*-Butylphenol-Substituenten zugeordnet. Für die Methin-Protonen der *Isopropoxy*-Substituenten sind zwei Signale gleicher Intensität mit einer komplexen Aufspaltung bei δ 4.57 und 5.10 zu beobachten. Die aromatischen Protonen des 4-*tert*-Butylphenol-Substituenten zeigen Signale zwischen δ 7.23 und 7.34, die aromatischen Protonen des Zangenliganden ein Signal bei δ 8.02.

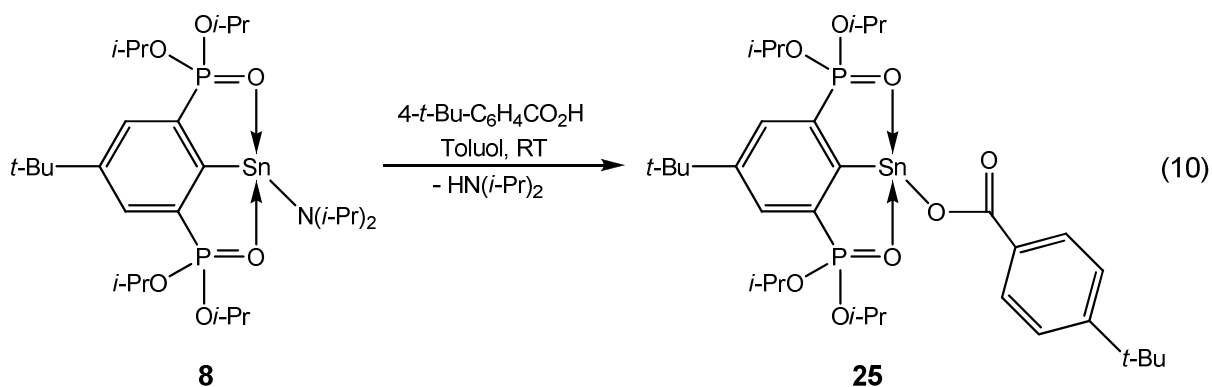
Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten insgesamt vier Dubletts bei δ 23.7, 24.2, 24.4 und 24.7 mit ¹³C-³¹P-Kopplungskonstanten zwischen 3.3 Hz und 5.6 Hz. Daneben finden sich insgesamt vier Singulets, wovon zwei bei δ 31.4 und 32.5 den Methylgruppen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen zuzuordnen sind, die anderen beiden Signale geringerer Intensität bei δ 34.4 und 35.1 den quartären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen. Die an die Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der *Isopropoxy*-Gruppen werden durch zwei Dubletts bei δ 72.3 und 72.4 repräsentiert, welche ¹³C-³¹P-Kopplungskonstanten von 5.5 Hz bzw. 4.0 Hz aufweisen. Für die aromatischen Kohlenstoffatome des 4-*tert*-Butylphenol-Substituenten

finden sich insgesamt vier Singulets bei δ 119.7, 126.5, 139.2 und 164.0. Dabei ist das Signal bei δ 164.0 dem an das Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom zuzuordnen, das Signal bei δ 139.2 dem Kohlenstoffatom, das den *tert*-Butyl-Rest trägt. Für die aromatischen Kohlenstoffatome des Zangenliganden findet man ebenfalls vier Signale, aufgrund der Kopplungen mit den Phosphoratomen sind hierbei zwei Triplets und zwei Dubletts von Dubletts zu beobachten. Die Dubletts von Dubletts sind bei δ 132.0 ($J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.1/4.4$ Hz) und 133.7 ($J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 191.8/24.0$ Hz) zu finden, die Triplets bei δ 151.4 ($J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.7$ Hz) und 185.7 ($J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 37.1$ Hz).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird Verbindung **24** durch ein Singulett bei δ 37.2 mit einer Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 110$ Hz repräsentiert. Diese Kopplungskonstante findet sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wieder, das bei δ -162 das erwartete Triplett zeigt ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 111$ Hz).

4.7.2 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit 4-*tert*-Butylbenzoesäure

Die Reaktion des Organozinn(II)amids $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) mit 4-*tert*-Butylbenzoesäure, $4\text{-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, liefert das gewünschte heteroleptische Organostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}t\text{-Bu})$ (**25**) (Gleichung 10).



Das 4-*tert*-Butylphenol-substituierte Organostannylen **25** ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich ist. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus THF/*n*-Hexan bei -20°C in Form von Kristallnadeln erhalten. Die Verbindung kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ist monomer im Festkörper. Die kürzesten intermolekularen Zinn-Zinn-Abstände betragen 8.5 Å. Die Molekülstruktur von Verbindung **25** ist Abbildung 24 gezeigt.

Die Konfiguration des Zinnatoms ist als verzerrte trigonale Bipyramide zu beschreiben, wobei der 4-*tert*-Butylbenzoesäure-Substituent monodentat mit dem Zinnatom verknüpft ist. Die axialen Positionen werden von den intramolekular koordinierenden Sauerstoffatomen O(1) und O(2) des Zangenliganden eingenommen, die äquatorialen Positionen von den Atomen C(1) und O(30) sowie dem freien Elektronenpaar des Zinns. Das koordinierende Sauerstoffatom O(31) des Carboxylat-Rests liegt nicht in der C(1)-Sn(1)-O(30)-Bindungsebene, sondern ist aus dieser herausgedreht (Abbildung 25).

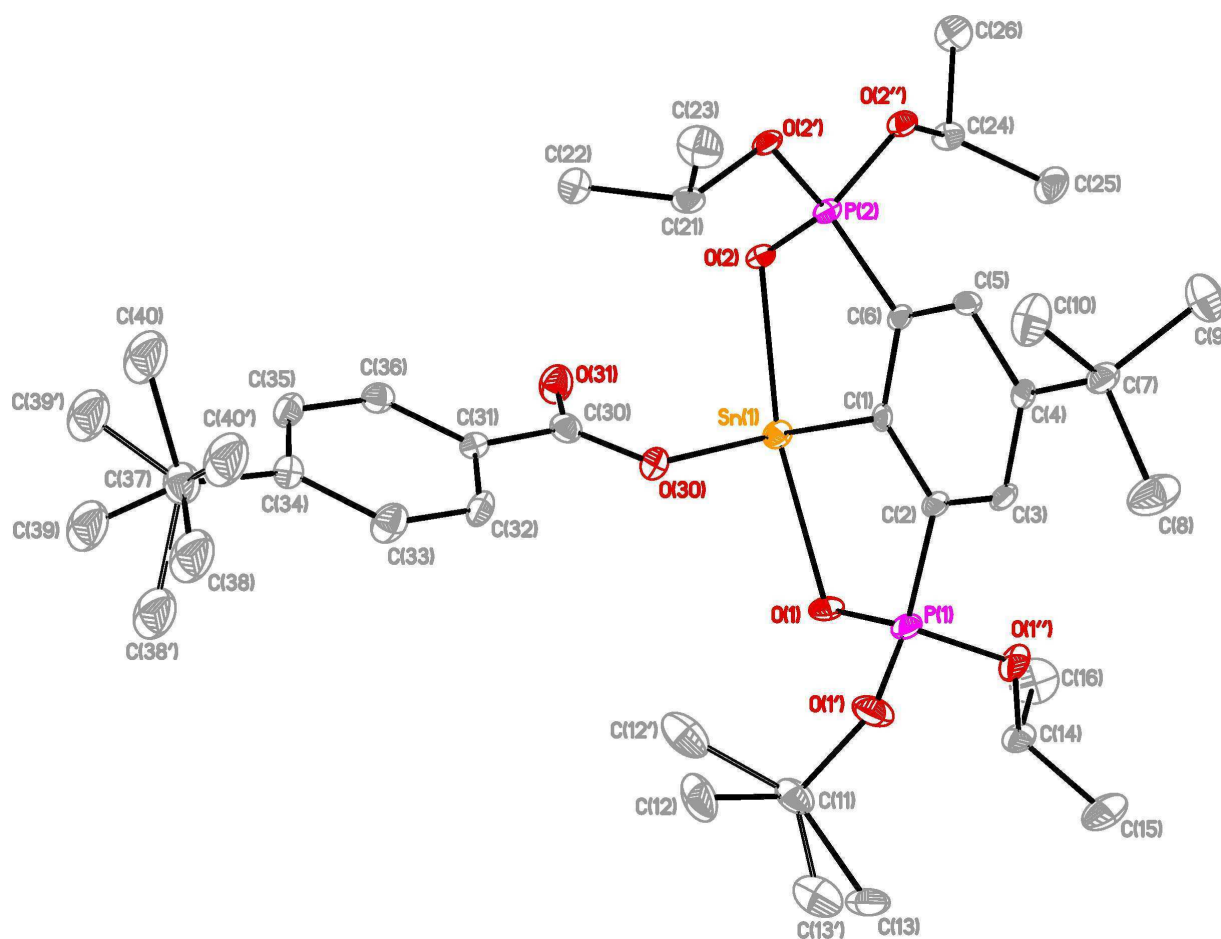


Abb. 24: Molekülstruktur des Organostannylen-Derivats **25**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Struktur ist an zwei Positionen fehlgeordnet: C12 u. C13 / C12' u. C13' mit einem Besetzungsverhältnis von 50/50; C38, C39, C40 / C38', C39', C40' mit einem Besetzungsverhältnis von 77/23.

Für die beiden koordinierenden Sauerstoffatome, O(1) und O(2), des Zangenliganden finden sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Abstände zum Zinnatom, die Bindungslängen betragen 2.416(3) Å für Sn(1)-O(1) und 2.409(3) Å für Sn(1)-O(2). Damit sind sie in Verbindung **25** leicht verkürzt gegenüber den Zinn-Sauerstoff-Bindungslängen im Organostannylen **1**, wo sie 2.430(2) Å bzw. 2.427(2) Å betragen. Die Sn(1)-C(1)-

Bindungslänge beträgt 2.249(4) Å und ist vergleichbar mit korrespondierenden Bindungslängen in anderen heteroleptischen Organostannylene, wie etwa der Bindungslänge im Organostannylene **1** (2.244(2) Å) oder im Organozinn(II)amid **8** (2.250(2) Å).

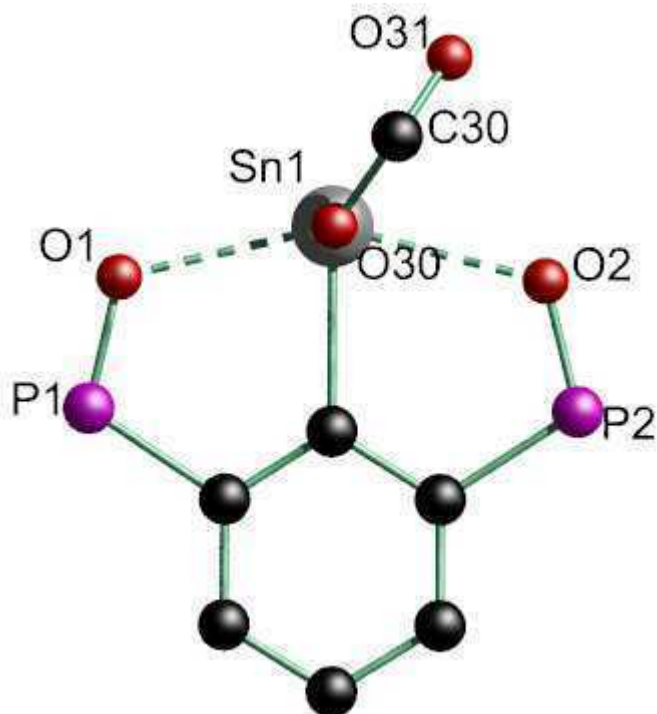


Abb. 25: Blick entlang der Sn-O-Bindungsachse. Vereinfachte Moleküldarstellung ohne 4-*tert*-Butylphenyl-Rest am Carboxylat; ohne *Isopropoxy*-Gruppen, 4-*tert*-Butyl-Rest und Wasserstoffatome am Zangenliganden.

Für die Sn(1)-O(30)-Bindung findet man eine Bindungslänge von 2.134(3) Å, die in Einklang mit den Bindungslängen in anderen Carboxylat-substituierten Stannylene ist (Abbildung 26). So finden sich für die monodentaten Stannylene-Derivate **V** – **X** von CLYBURNE, ROESKY und FULTON Sn-O-Bindungslängen um 2.15 Å. CLYBURNE et al. isolierten Verbindung **V**, ein 1,3-Diaza-2,4-distannacyclobutandiyl-Derivat, in kristalliner Form als Diethylether- und Dichlormethan-Solvat; es werden Sn-O-Bindungslängen von 2.169(2) Å und 2.149(2) Å gefunden^[35]. Das Ameisensäure-substituierte Stannylene **W** von ROESKY weist eine Sn-O-Bindungslänge von 2.1353(15) Å auf^[71]. Die Verbindung **X** von FULTON et al. kristallisiert in Form zweier kristallographisch unabhängiger Moleküle, die Sn-O-Abstände betragen in den beiden Molekülen 2.1489(16) Å bzw. 2.1534(16) Å^[69].

CLYBURNE et al. beschreiben ebenfalls Strukturen, bei denen die Carboxylat-Anionen als verbrückende, bidentate Substituenten auftreten. Für Verbindung **U** sind die Sn-O-Bindungslängen etwas größer als bei den monodentat koordinierten Verbindungen, sie betragen zwischen 2.2175(16) Å und 2.2407(16) Å^[35].

Für die Distanzen der koordinierenden Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppe zum Zinnatom finden sich für das CLYBURNE-Derivat **V** Abstände von 2.573(2) Å (Ether-Solvat) und 2.628(3) Å (Dichlormethan-Solvat), bei der FULTON-Verbindung **X** betragen die Abstände in den Molekülen 2.898 Å bzw. 2.954 Å. Im dargestellten 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Stannylen-Derivat **25** ist dieser Abstand mit 3.012(4) Å etwas größer, aber kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff.

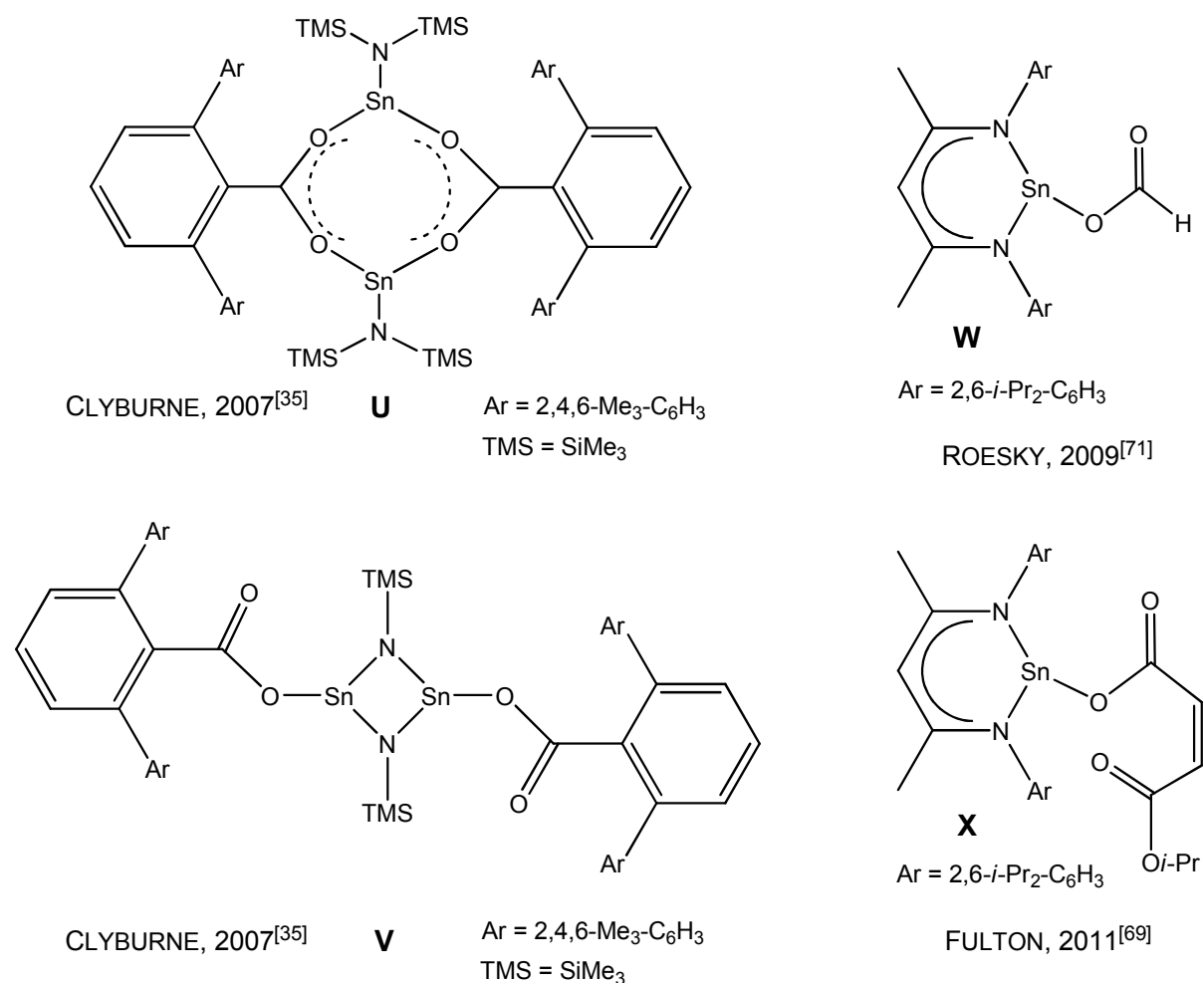


Abb. 26: Carboxylat-substituierte Stannylen-Derivate.

Wie in Abbildung 25 gezeigt, liegt das koordinierende Sauerstoffatom O(31) des Carboxylat-Substituenten nicht in der C(1)-Sn(1)-O(30)-Bindungsebene, sondern ist aus dieser herausgedreht. Der Torsionswinkel C(1)-Sn(1)-O(30)-O(31) beträgt 145.9(2)°.

Der Bindungswinkel O(30)-Sn(1)-C(1) beträgt nur 85.60(12)° und ist der kleinste Bindungswinkel zwischen Ligand und Substituent für alle bisher vorgestellten heteroleptischen Organostannylene, die den O,C,O-koordinierenden Zangenliganden {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}⁻ als Substituenten besitzen. Zum Vergleich: Beim

Organostannylene **1** beträgt der korrespondierende Bindungswinkel $94.23(6)^\circ$, beim Organozinn(II)amid **8** $94.00(8)^\circ$ und beim Organofluoridostannylene **20** $88.36(7)^\circ$. Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel ist hingegen mit dem anderer Verbindungen vergleichbar, er beträgt im 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Stannylene **25** $150.47(10)^\circ$ und weist keinen signifikanten Unterschied zum gleichen Winkel im Organozinn(II)amid **8** auf, in welchem dieser $150.50(5)^\circ$ beträgt. In Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) im heteroleptischen Organostannylene **25**.

Sn(1)-O(30)	2.134(3)	P(1)-O(1)	1.473(3)
Sn(1)-C(1)	2.249(4)	P(2)-O(2)	1.475(3)
Sn(1)-O(1)	2.416(3)	O(30)-Sn(1)-C(1)	85.60(12)
Sn(1)-O(2)	2.409(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)	150.47(10)
Sn(1)-O(31)	3.012(4)	C(1)-Sn(1)-O(30)-O(31)	145.9(2)

Bei der Charakterisierung von Verbindung **25** in Lösung (C_6D_6 , 300.13 MHz) fällt auf, dass im 1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten nur zwei stark verbreiterte Dubletts gleicher Intensität bei δ 1.01 und 1.21 mit einer 1H - 1H -Kopplungskonstante von 6.0 Hz zu beobachten sind. Für die Methin-Protonen der *Isopropoxy*-Substituenten ist ein stark verbreitertes Signal im Bereich von δ 4.25-5.45 zu erkennen. Die aromatischen Protonen des 4-*tert*-Butylbenzoesäure-Substituenten geben ebenfalls zwei stark verbreiterte Dubletts bei δ 7.23 und 8.26 mit 1H - 1H -Kopplungskonstanten von 8.1 Hz bzw. 7.7 Hz. Einzig die aromatischen Protonen des Zangenliganden geben ein scharfes Signal bei δ 8.04.

Eine ähnliche Beobachtung lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 75.48 MHz) machen. Für das 4-*tert*-Butylphenol-substituierte Stannylene **24** sind zuvor vier Dubletts für die Methylgruppen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten gefunden worden. Beim 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Stannylene **25** sind jedoch nur noch zwei Dubletts zu finden (δ 24.1, $J(^{13}C-^{31}P) = 5.5$ Hz und δ 24.4, $J(^{13}C-^{31}P) = 3.3$ Hz). Ebenso beobachtet man für die an die Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome der *Isopropoxy*-Gruppen nur noch ein Dublett bei δ 72.3 ($J(^{13}C-^{31}P) = 4.7$ Hz).

Solche Koaleszenzphänomene wurden bereits für die 1H -NMR-Spektren des Organostannylens **1** in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur beschrieben^[51]. Hohe Konzentrationen oder hohe Temperaturen führen zu Koaleszenz, niedrige Konzentrationen oder eine niedrige Temperatur führt zur Dekoaleszenz und damit zur Aufspaltung der Methylprotonen-Signale in vier Dubletts und der Methinprotonen-Signale in

zwei Dubletts. Abseits von Konzentration und/oder Temperatur kann die Koaleszenz im Fall des 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Stannylens **25** durch eine konfigurative Instabilität am Zinnatom aufgrund unterschiedlicher Bindungsmöglichkeiten des Carboxylat-Rests hervorgerufen werden. Es sind zwei monodentate als auch eine bidentate, chelat-artige Anbindung des Carboxylat-Rests möglich. Daneben kann ein Sauerstoffatom eines Carboxylat-Rests theoretisch auch an ein zweites Zinnatom eines anderen Stannylens koordinieren, was durch eine höhere Konzentration begünstigt würde. Dadurch würden sich weitere Bindungsmodi ergeben. In Abbildung 27 sind die Bindungsoptionen gezeigt, auf die das Auftreten der Koaleszenz zurückgeführt werden kann. Temperatur- und konzentrationsabhängige ¹H-NMR-Studien zur Klärung des Phänomens sind nicht durchgeführt worden.

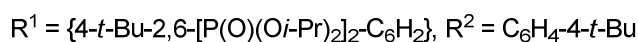
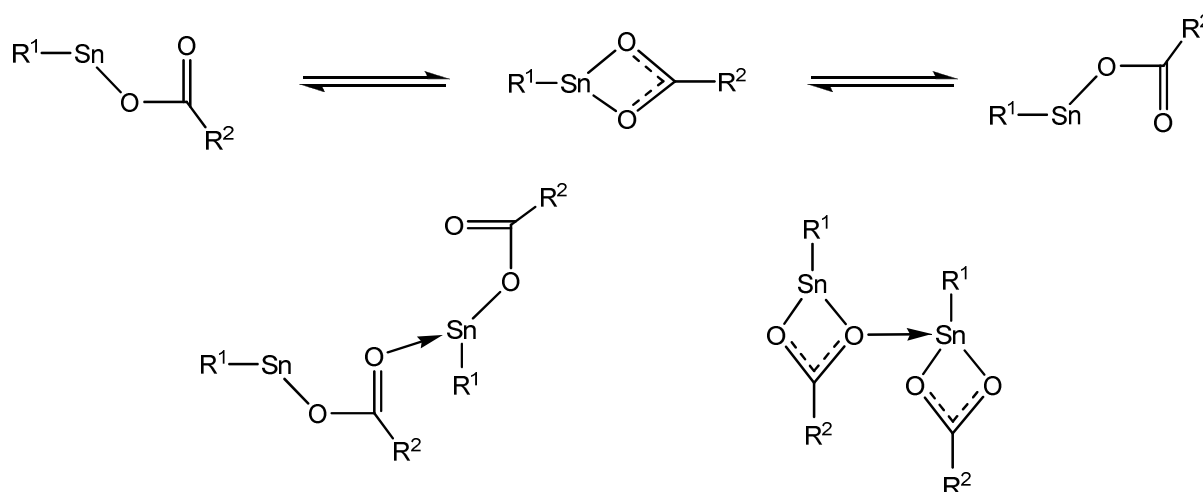
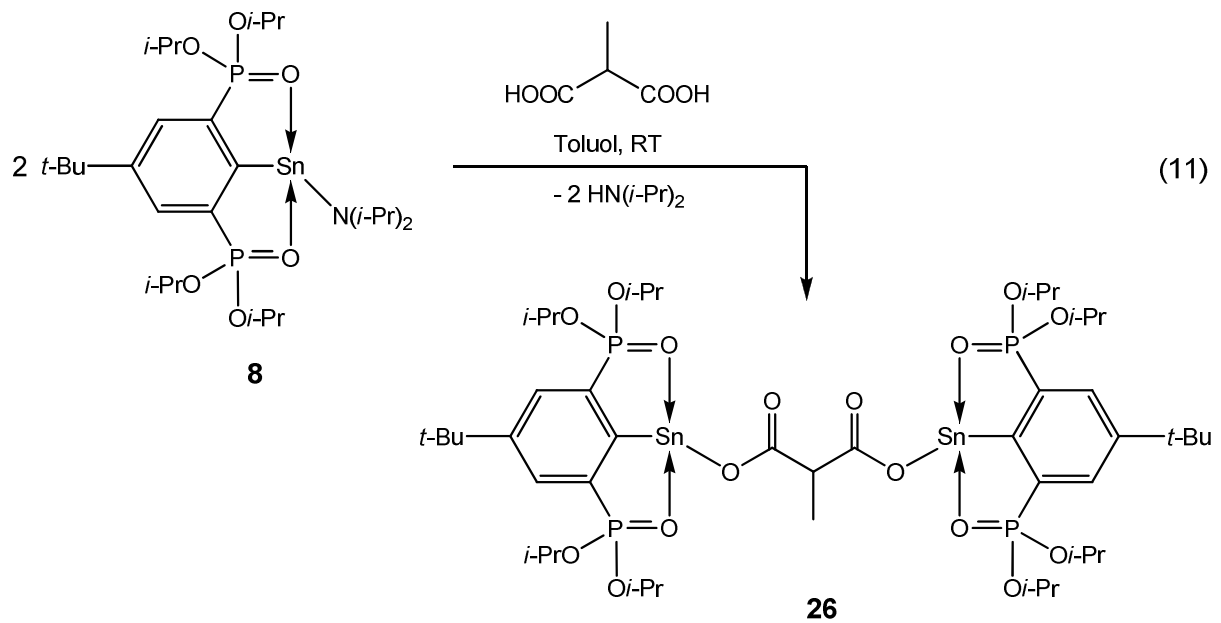


Abb. 27: Bindungs- und Koordinationsoptionen für Verbindung **25** in Lösung.

Im ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆, 121.50 MHz) ist ein Signal bei δ 36.8 mit einer Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn})$ von 105 Hz zu finden, im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (C₆D₆, 111.89 MHz) liegt das erwartete Triplet bei einer chemischen Verschiebung von δ -233 mit einer Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz.

4.7.3 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Methylmalonsäure

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Organozinn(II)amids **8** mit Methylmalonsäure, H₃CC(H)(CO₂H)₂, sollte zu einem verbrückten Bis(organostannylen) der Formel ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}$)₂Sn₂[(O₂C)₂(H)CCH₃] (**26**) führen (Gleichung 11).



Nach einer Reaktionszeit von 3.5 h wird eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

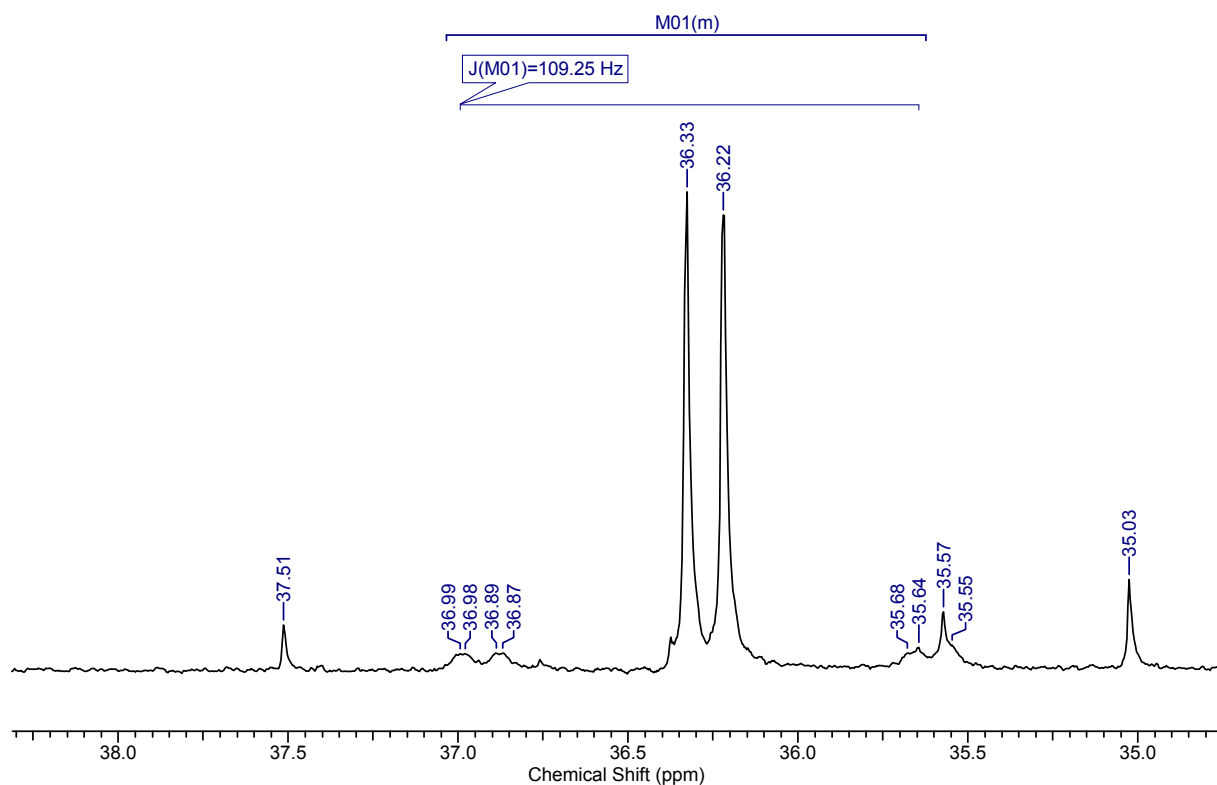


Abb. 28: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Methylmalonsäure.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 25) zeigt neben Singulettis sehr geringer Intensität bei δ 16.9 (3 %, protonierter Zangenligand), 31.4 (4 %, Organozinn(II)amid **8**), 35.0 (5 %) und

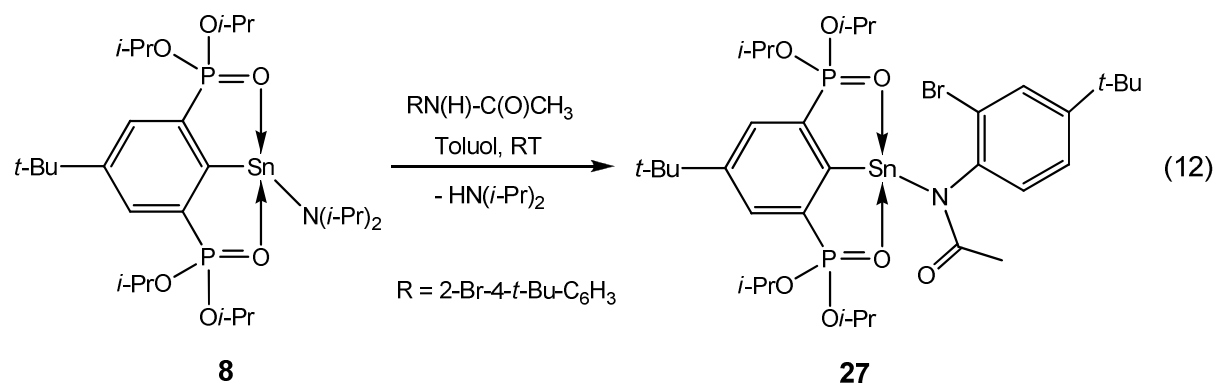
37.5 (3 %) zwei eng nebeneinander liegende Hauptsignale bei δ 36.2 und 36.3 (zusammen 85 %), die unter Vorbehalt beide dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Für beide Singulets sind Zinnsatelliten erkennbar, deren Kopplungskonstanten zu $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112 \text{ Hz}$ bestimmt werden.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nur ein Signal bei δ -221 zu beobachten, welches unter Vorbehalt Verbindung **26** zugeordnet wird. Bei diesem Signal handelt es sich um ein Triplett mit einer $^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 111 Hz. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante weisen ähnliche Werte auf, wie sie für das *tert*-Butylbenzoesäure-substituierte Stannylen **25** gefunden worden sind.

Für die zwei eng beieinander liegenden Singulets im ^{31}P -NMR-Spektrum gibt es zwei mögliche Erklärungen. Einerseits können die beiden Phosphoratome des Zangenliganden eine leicht unterschiedliche Umgebung aufweisen, so dass zwei Singulets zu beobachten sind. Andererseits könnte das Bis(organostannylen)oxid ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}_2\text{O}$) gebildet worden sein, das eine ähnliche chemische Verschiebung und Kopplungskonstante aufweist (δ 36.4, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106 \text{ Hz}$). Das Bis(organostannylen)oxid kann allerdings nicht im ^{119}Sn -NMR-Spektrum gefunden werden.

4.7.4 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit *N*-(2-Bromo-4-*tert*-butylphenyl)-acetamid

Das Organozinn(II)amid **8** bietet die Möglichkeit, andere Organoamidostannylene darzustellen, indem man ein Amin einsetzt, dessen Proton eine höhere Acidität aufweist als das Proton des Diisopropylamins. Die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit *N*-(2-Bromo-4-*tert*-butylphenyl)-acetamid, $2\text{-Br-4-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_3\text{-N}(\text{H})\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$, liefert das Acetamid-substituierte Organoamidostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnN}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_3](2\text{-Br-4-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_3)$ (**27**) (Gleichung 12).



Die farblosen Kristalle von Verbindung **27** lassen sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder THF in Lösung bringen. Ebenso wie das als Edukt eingesetzte Organozinn(II)amid **8** ist das dargestellte Organozinn(II)amid **27** extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol/*n*-Hexan bei -20°C erhalten.

Verbindung **27** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist nicht monomer im Festkörper, sondern weist eine intermolekulare Sn...Sn-Verbrückung auf (Abbildung 29). Der Sn...Sn-Abstand beträgt 3.8200(3) Å und ist damit kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius des Zinns (2.20 Å). Eine solche intermolekulare Verbrückung wird für das Organobromidostannylen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnBr und das Organoiodidostannylen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnI beschrieben, bei denen die intermolekularen Sn...Sn-Abstände 3.6809(4) Å bzw. 3.5953(4) Å betragen^[51].

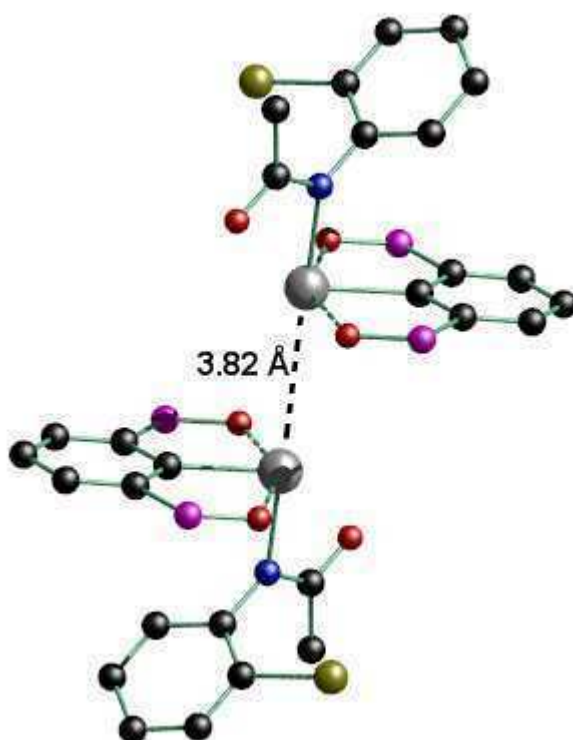


Abb. 29: Intermolekulare Sn...Sn-Verbrückung im Organozinn(II)amid **27**. *tert*-Butyl- und Isopropoxy-Gruppen sind ebenso wie Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Abbildung 30 zeigt die Molekülstruktur des Organozinn(II)amids **27** im Festkörper. Das Zinnatom weist eine verzerrt trigonale bipyramidale Konfiguration auf, wobei die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) des Zangenliganden die axialen Positionen besetzen, die Atome C(1) und N(3) sowie das freie Elektronenpaar des Zinnatoms die äquatorialen Positionen. Das Sauerstoffatom O(30) des Acetamid-Rests ist aus der

C(1)-Sn(1)-N(3)-Bindungsebene herausgedreht und liegt in einer Fläche, die von O(2), N(3) und dem freien Elektronenpaar aufgespannt werden.

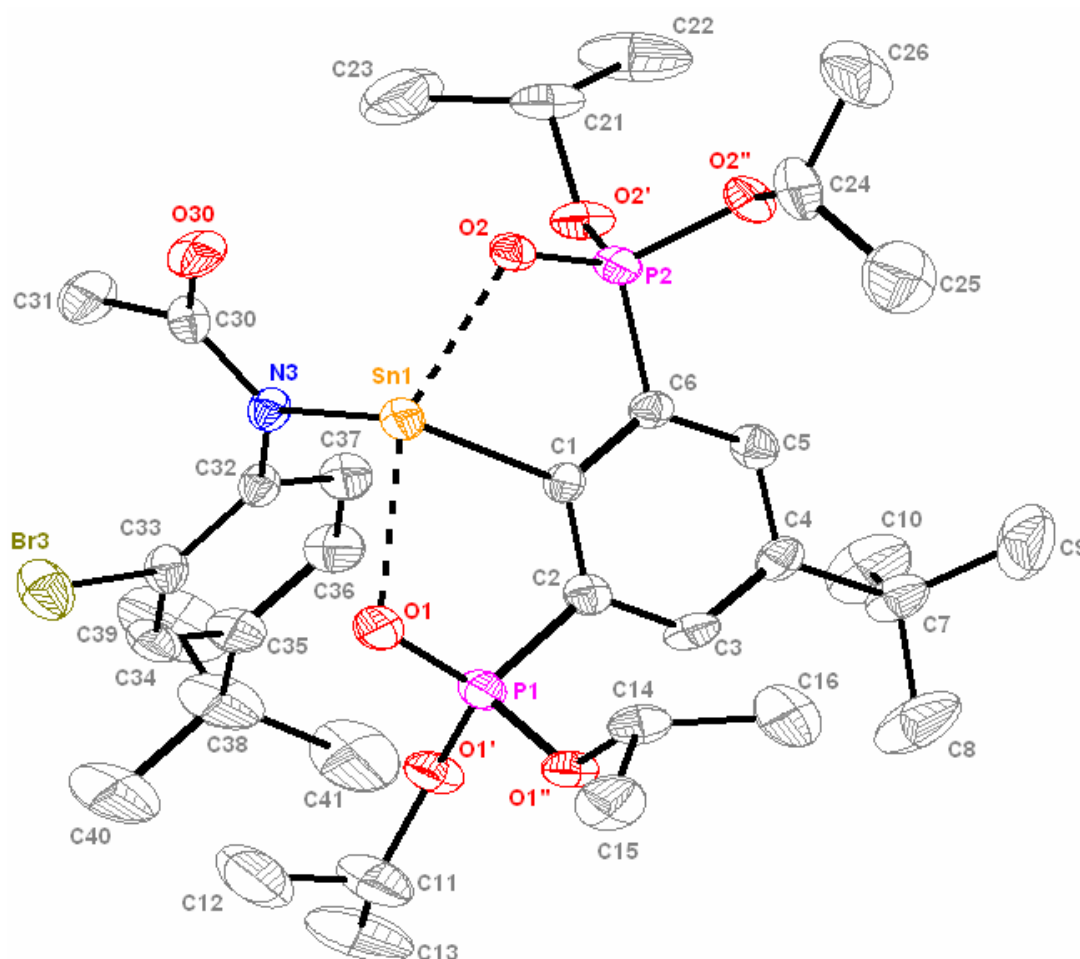


Abb. 30: Molekülstruktur des Organozinn(II)amids **27**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Der Sn(1)-N(3)-Abstand beträgt 2.192(2) Å und ist damit deutlich größer als in der Ausgangsverbindung **8**, bei der der Sn(1)-N(3)-Abstand bei 2.077(2) Å liegt. Zugleich ist dies der größte Zinn-Stickstoff-Abstand für Amid-Substituenten in allen bisher vorgestellten Zinn(II)amiden. Der nächst größte Abstand ist im Zinn(II)amid **A** von POWER und ROESKY mit einer Bindungslänge von 2.166(6) Å zu finden. Für die Abstände der intermolekular koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) ist eine Verkürzung der Abstände zum Sn(1)-Atom zu beobachten, im Vergleich mit dem Organozinn(II)amid **8**. Die Abstände betragen in Verbindung **27** 2.523(2) Å und 2.404(2) Å, während die korrespondierenden Abstände im Organozinn(II)amid **8** 2.5686(16) Å und 2.4912(17) Å betragen. Ein möglicher Grund für den Unterschied der koordinativen Sn-O-Bindungslängen ist ein elektronenziehender Effekt der Carbamid-Gruppe, wodurch die Elektronendichte am

Zinnatom verringert und eine stärkere Annäherung der koordinativen Sauerstoffatome ermöglicht wird. Die *Isopropyl*-Substituenten am Stickstoffatom im Organozinn(II)amid **8** üben keinen solchen Effekt aus.

Das Sauerstoffatom O(30) weist einen Abstand von 2.9326(22) Å zum Sn(1)-Atom auf. Dieser Abstand ist kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff. Der Sn(1)-O(30)-Abstand liegt in einem Bereich, der für die zugehörigen Sn-O-Abstände im Carboxylat-substituierten Stannylene **X** von FULTON et al. gefunden wird (2.898 Å bzw. 2.954 Å). Er ist etwas kürzer als der Sn(1)-O(31)-Abstand im 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Organostannylene **25** (3.012(4) Å). Keinen merklichen Einfluss hat der Acetamid-Substituent auf den Sn(1)-C(1)-Abstand, der in Verbindung **27** 2.244(3) Å beträgt. In der Ausgangsverbindung **8** liegt der Sn(1)-C(1)-Abstand bei 2.250(2) Å, es liegt kein signifikanter Unterschied vor.

Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel beträgt im Organozinn(II)amid **27** 150.63(7)° und weist keinen signifikanten Unterschied auf zu den korrespondierenden Bindungswinkeln im 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Organostannylene **25**, der 150.47(10)° beträgt, und im Organozinn(II)amid **8**, der 150.50(5)° beträgt. Unterschiede sind beim C-Sn-N-Bindungswinkel zu beobachten. Im Organozinn(II)amid **27** beträgt der C(1)-Sn(1)-N(3)-Bindungswinkel 88.76(10)°, er ist deutlich kleiner als der korrespondierende Bindungswinkel in der Ausgangsverbindung **8** (94.00(8)°). Der C(1)-Sn(1)-O(30)-Bindungswinkel von 85.60(12)° im 4-*tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Organostannylene **25** wird nicht erreicht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Organoamidostannylene **27** sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Organozinn(II)amid **27**.

Sn(1)-N(3)	2.192(2)	Sn(1)-Br(30)	4.3394(5)
Sn(1)-C(1)	2.244(3)	N(3)-Sn(1)-C(1)	88.76(10)
Sn(1)-O(1)	2.523(2)	O(1)-Sn(1)-O(2)	150.63(7)
Sn(1)-O(2)	2.404(2)	Sn(1)-N(3)-C(30)-O(30)	1.6(4)
Sn(1)-O(30)	2.9326(22)	C(1)-Sn(1)-N(3)-O(30)	142.3(2)

Eine eindeutige Charakterisierung von Verbindung **27** in Lösung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Bringt man einen Teil der isolierten Kristalle in Lösung (C₆D₆), so sind im ³¹P-NMR-Spektrum insgesamt vier Singulets zu beobachten, wovon drei Zinn-Satelliten tragen. Das Signal bei δ 16.9 (24 %), welches keine Zinn-Satelliten aufweist, wird dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₃ zugeordnet. Ferner sind drei Singulets bei δ 33.7 (37 %, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 91 \text{ Hz}$), 35.4 (30 %, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 92 \text{ Hz}$) und 36.4 (10 %, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106 \text{ Hz}$) zu finden (Abbildung 31).

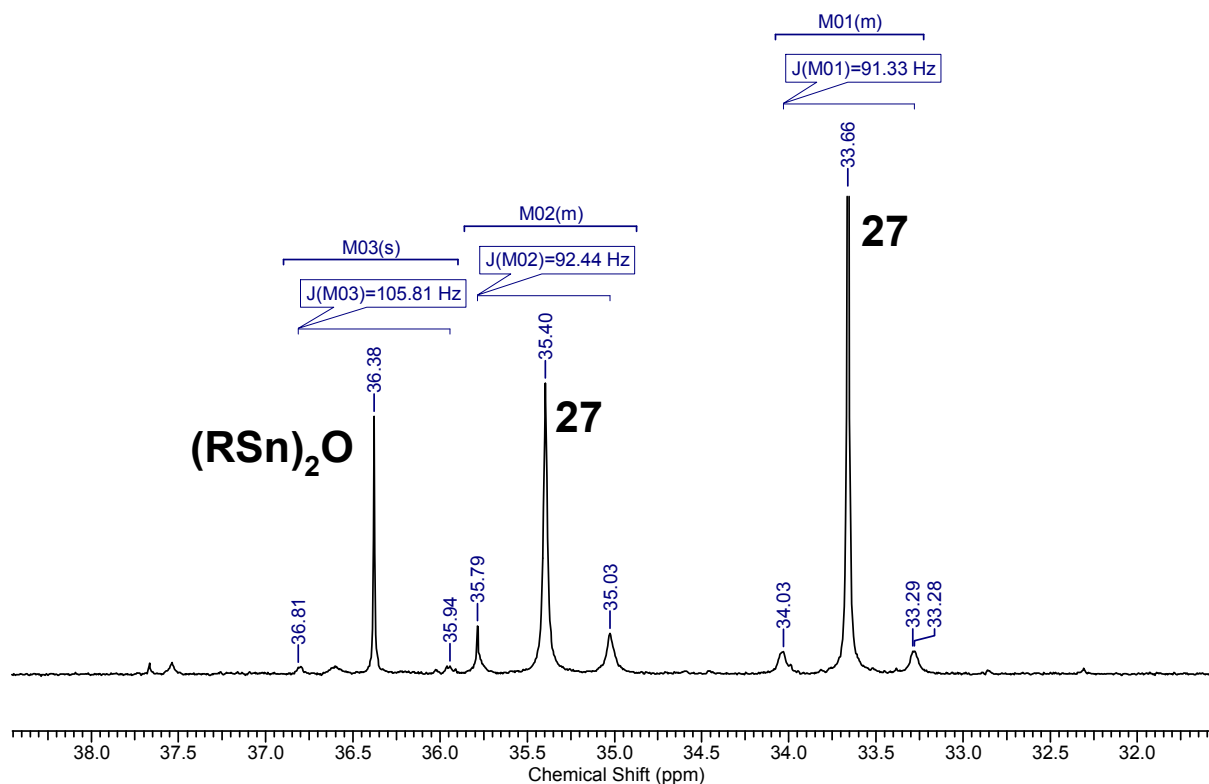


Abb. 31: Ausschnitt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum der in Lösung gebrachten Kristalle von Verbindung 27. R = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂

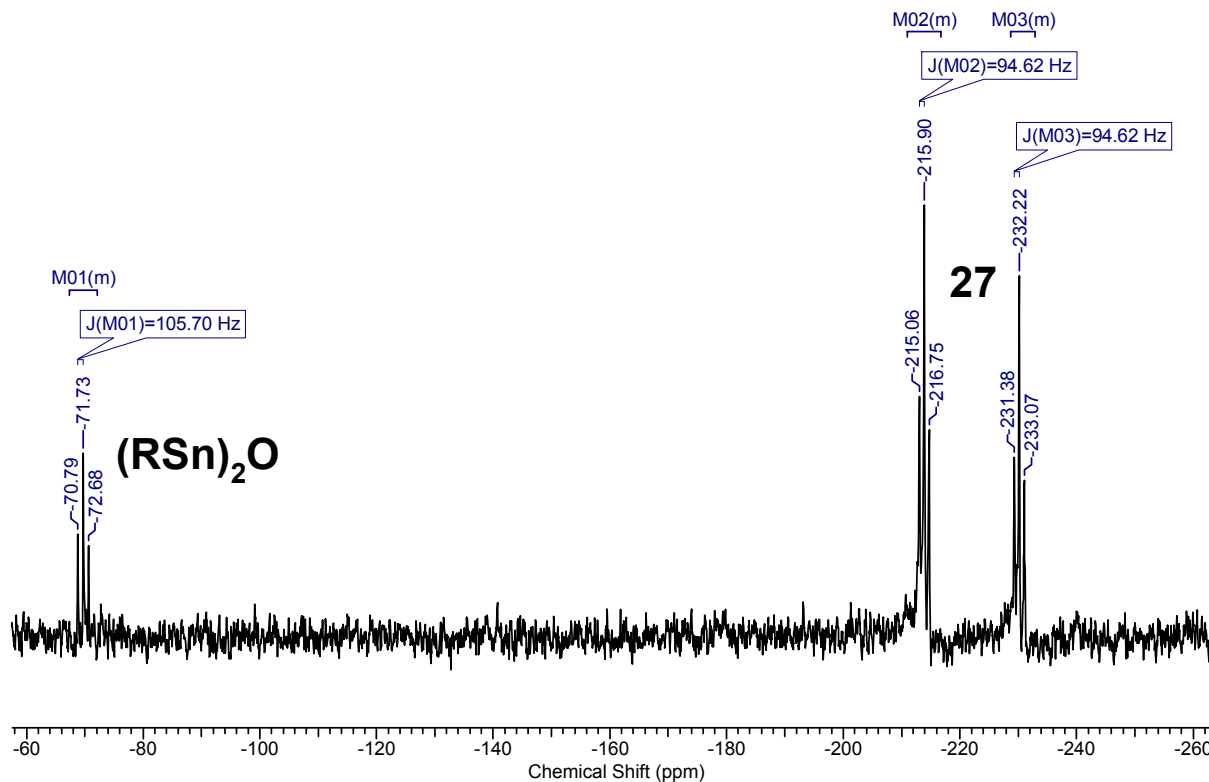


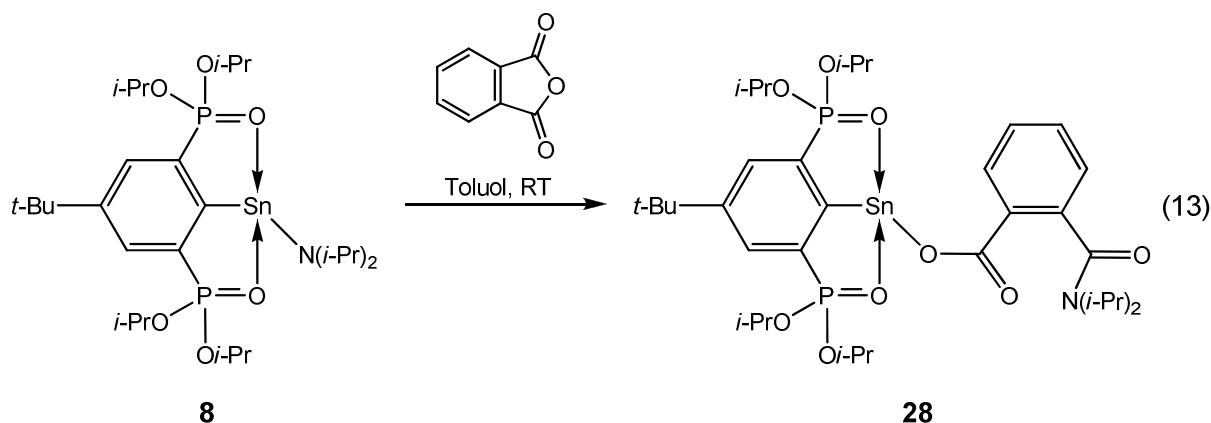
Abb. 32: Ausschnitt aus dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der in Lösung gebrachten Kristalle von Verbindung 27. R = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂

Diese Beobachtungen werfen die Frage auf, ob ein sterisch sehr anspruchsvoller Amid-Rest am Zinnatom eine langsame und kontrollierte Hydrolyse bedingen kann, bei der es durch Umsetzung des Organozinn(II)amids **27** mit einem halben Äquivalent Wasser zur Bildung des Bis(organostannylen)oxids ($\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2\text{O}$) kommt. Da HENN das Bis(organostannylen)oxid nur einkristallin aus einem Produktgemisch isoliert, nicht aber die Reinsubstanz charakterisiert hat, bietet sich ein zweiter Syntheseweg zur Isolierung der reinen Substanz an, der eine Alternative zur in Kap. 4.6 vorgeschlagenen Oxidation des Distannins **16** darstellt.

4.7.5 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Phtalsäureanhydrid

Wie bereits erwähnt wurde, können Zinn(II)amide zur Aktivierung von CO_2 eingesetzt werden^[72]. FULTON et al. zeigten zudem, dass z. B. Maleinsäureanhydrid mit Zinn(II)alkoxiden reagiert^[69]. Für die Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Phtalsäureanhydrid wird gemäß Gleichung 13 die Bildung des Stannylen-Derivats $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-2-C(O)[N}(i\text{-Pr)}_2]\}$ (**28**) erwartet.

Wird eine Lösung des Organozinn(II)amids **8** in Toluol mit Phtalsäureanhydrid versetzt, so bildet sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Anhydrids zunächst eine Suspension. Nach einer Reaktionszeit von 16 h liegt eine klare, nahezu farblose Lösung vor, die ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wird (Toluol, C_6D_6). Neben einem Signal sehr geringer Intensität bei δ 16.9 (4 %) für den protonierten Zangenliganden $5-t\text{-Bu-1,3-[P(O)(Oi-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ist nur ein weiteres Hauptsignal bei δ 36.6 (96 %, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 109.5$ Hz) zu finden. Ein Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden.



In Lage und Kopplungskonstante ähnelt es dem Signal des *tert*-Butylbenzoesäure-substituierten Stannylen-Derivats, welches in Lösung (C_6D_6) eine chemische Verschiebung

von δ 36.8 bei einer $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 105 Hz aufweist. Daher wird das Signal bei δ 36.6 unter Vorbehalt dem erwarteten Reaktionsprodukt **28** zugeordnet.

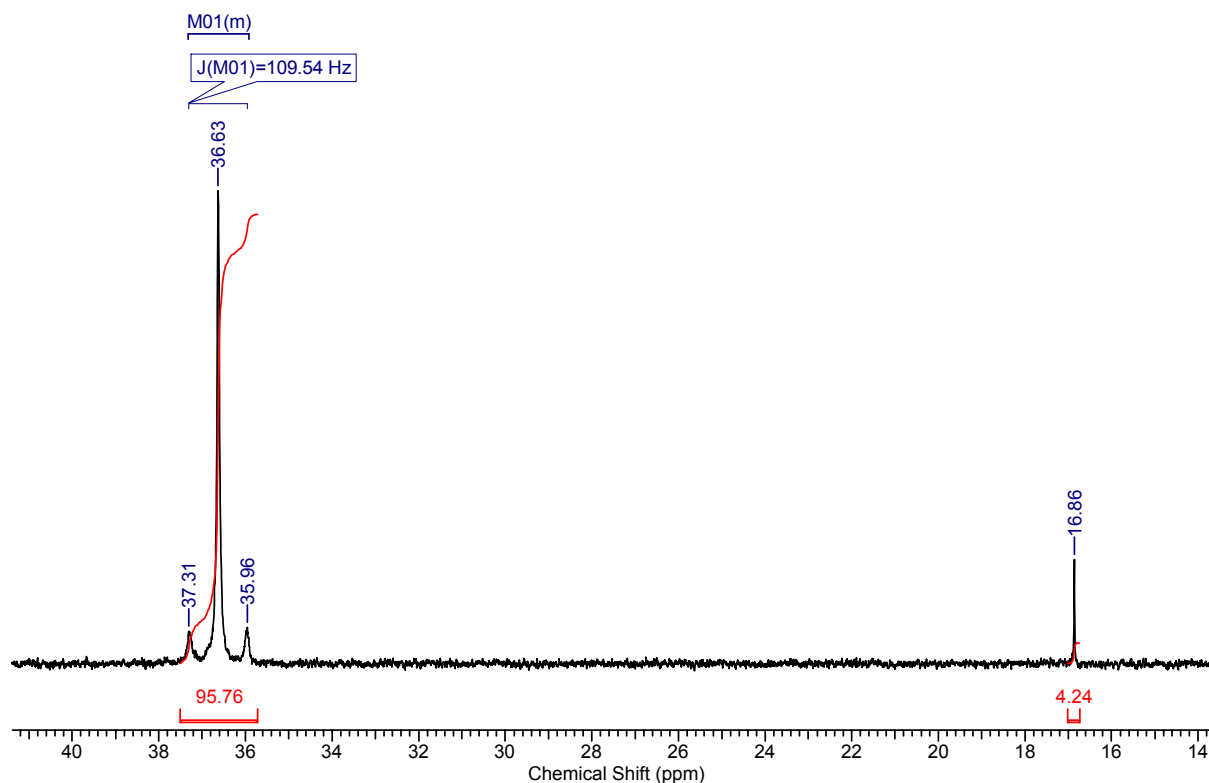


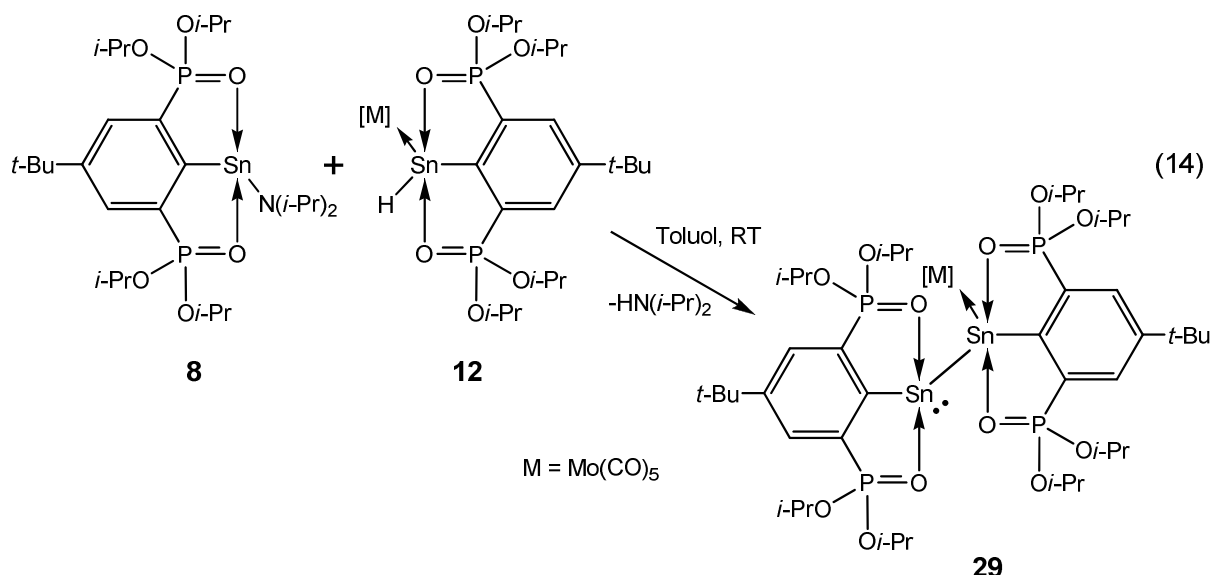
Abb. 33: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Phtalsäureanhydrid.

Kristallisationsansätze aus Toluol, THF und Gemischen mit *n*-Hexan führten nicht zur Bildung von Kristallen des reinen Produkts. Bei Erhöhung des *n*-Hexan-Anteils in den Gemischen fällt ein weißer, pulverartiger Feststoff aus, der in C_6D_6 nahezu unlöslich ist. Beim löslichen Teil des weißen Feststoffs handelt es sich um den protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$, der im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann. Eine Elementaranalyse des Feststoffs zeigt einen Stickstoffanteil von 0.9 %, der niedriger als der erwartete Wert von 1.7 % ist. Ebenso ist der experimentell gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil geringer als berechnet, was für eine partielle Hydrolyse des Reaktionsprodukts **28** spricht. Da die Proben für die Elementaranalysen nicht unter Schutzgasatmosphäre präpariert werden können, ist eine Hydrolyse bei der Probenvorbereitung wahrscheinlich. Unter Vorbehalt wird angenommen, dass der isolierte weiße Feststoff das gewünschte Reaktionsprodukt **28** darstellt, welches Spuren des protonierten Zangenliganden enthält, die bereits im ^{31}P -NMR-Spektrum der Rohprodukt-Lösung nachgewiesen werden.

4.7.6 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Organozinn(II)hydriden

In ersten orientierenden Arbeiten zur Reaktivität des Organozinn(II)amids **8** konnte HENN bereits zeigen, dass die Umsetzung mit Organoelementhydriden die Knüpfung von Zinn-Element-Bindungen unter Abspaltung von Diisopropylamin ermöglicht. Die Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Triphenylstannan, Ph_3SnH , liefert das Triphenylstannyl-substituierte Stannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Sn}(\text{Ph})_3]$, das mittels ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann^[49].

Ausgehend von diesen Beobachtungen wird das Organozinn(II)amid **8** mit dem Übergangsmetall-komplexierten Organozinn(II)hydrid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**12**) umgesetzt, um zu einer Verbindung mit einer ‚unsymmetrischen‘ Zinn-Zinn-Bindung, dem Distannin $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\}$ (**29**) zu gelangen (Gleichung 14).



Setzt man das Organozinn(II)amid **8** mit dem Organozinn(II)hydrid-Komplex **12** in Toluol um und rührt für 16 h bei Raumtemperatur, so ist im ^{31}P -NMR-Spektrum zunächst keine Reaktion der beiden Komponenten miteinander zu beobachten. Das resultierende ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine Summe der ^{31}P -NMR-Spektren beider Edukte. Die Signale bei δ 30.6 (32 %, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 116$ Hz) und 31.4 (34 %, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 97$ Hz) sind dem Organozinn(II)hydrid **12** und dem Organozinn(II)amid **8** zuzuordnen. Weitere Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum entsprechen dem protonierten Zangenliganden $5\text{-}t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$ bei δ 16.8 (5 %) und dem Bis(organozinn(II)stannylen)oxid ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}_2\text{O}$ bei δ 36.4 (12 %). Weitere Singulets geringer Intensität bei δ 29.1 (3 %), 30.1 (5 %), 33.7 (4 %), 35.0 (2 %) und 37.5 (3 %) wurden nicht zugeordnet.

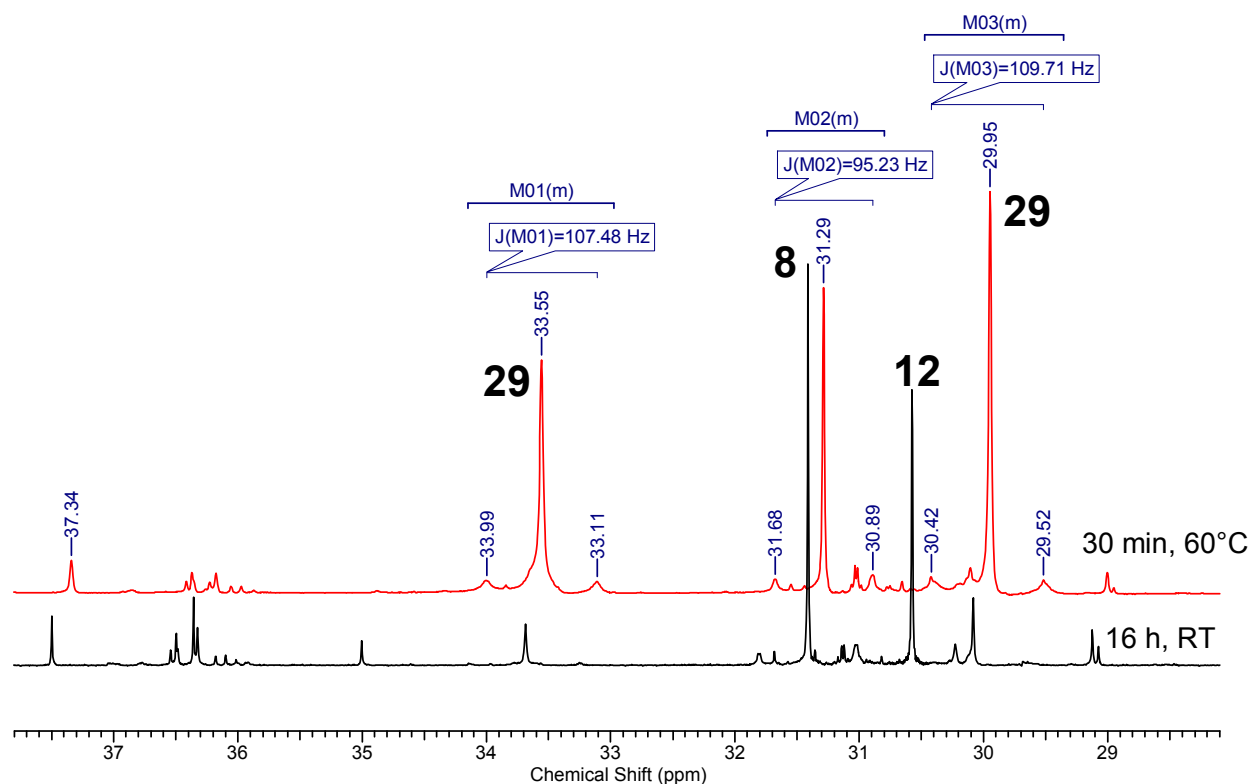


Abb. 34: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit dem Organozinn(II)hydrid-Komplex **12**.

Erwärmt man die Reaktionslösung für 30 min auf 60°C , so erfolgt ein Farbumschlag von tiefgelb zu einem intensiven orangerot. Im anschließend aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine deutliche Veränderung zu erkennen. Das Signal des Organozinn(II)hydrids **12** bei δ 30.6 ist verschwunden, für das Organozinn(II)amid **8** ist noch ein Signal bei δ 31.3 (22 %, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 95$ Hz) zu beobachten. Hinzu kommen zwei neue Signale, die Zinnsatelliten aufweisen und unter Vorbehalt dem unsymmetrischen Distannin **29** zugeordnet werden. Diese Signale liegen bei δ 30.0 (34 %, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 110$ Hz) und 33.6 (32 %, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz) und haben ein integrales Verhältnis von annähernd 1:1. Weiterhin sind im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale für den protonierten Zangenliganden bei δ 16.6 (4 %) und für das Bis(organozinn(II)oxid) ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}_2\text{O}$) bei δ 36.4 (4 %) zu finden, sowie weitere Signale geringer Intensität bei δ 29.0 (1 %) und 37.3 (3 %), die nicht zugeordnet werden.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind drei Hauptsignale zu finden, die dem Organozinn(II)amid **8** sowie dem Distannin-Derivat **29** zuzuordnen sind (Abbildung 35). Das Triplet bei δ 119 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 93$ Hz) ist dem Organozinn(II)amid **8** zuzuordnen, welches bei der Reaktion nicht vollständig umgesetzt wird. Die beiden weiteren gezeigten Signale bei δ 114 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 98$ Hz, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 6268$ Hz) sowie δ 371 (bs, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 6331$ Hz) werden dem Distannin-Derivat **29** zugeordnet.

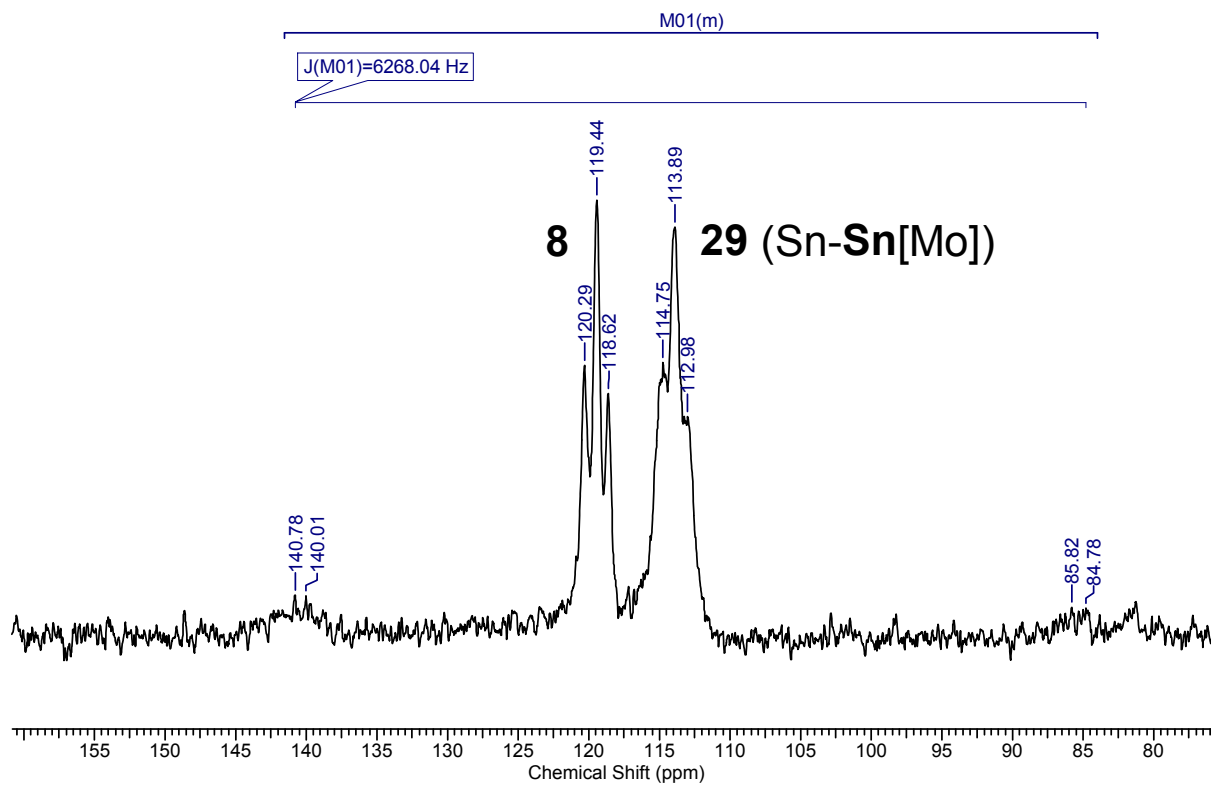


Abb. 35a: Ausschnitte aus den ^{119}Sn -NMR-Spektren der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit dem Organozinn(II)hydrid-Komplex **12** nach 30 min bei 60°C .

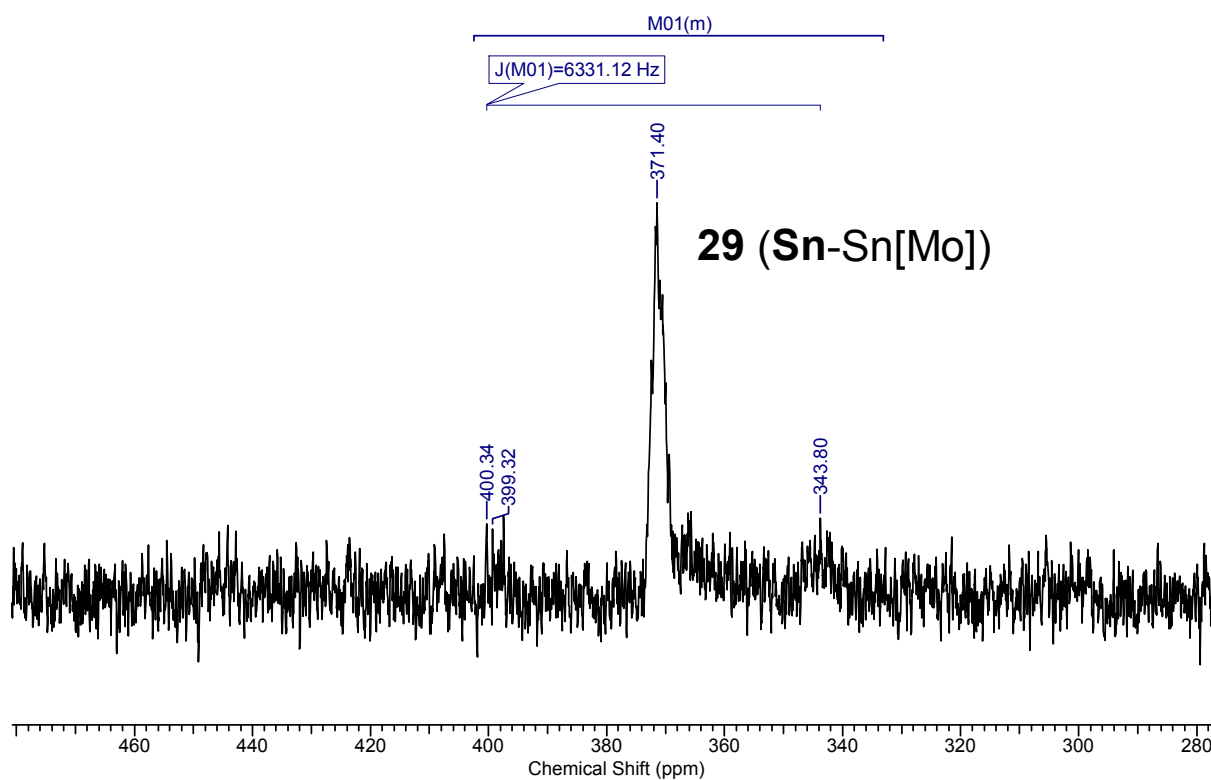
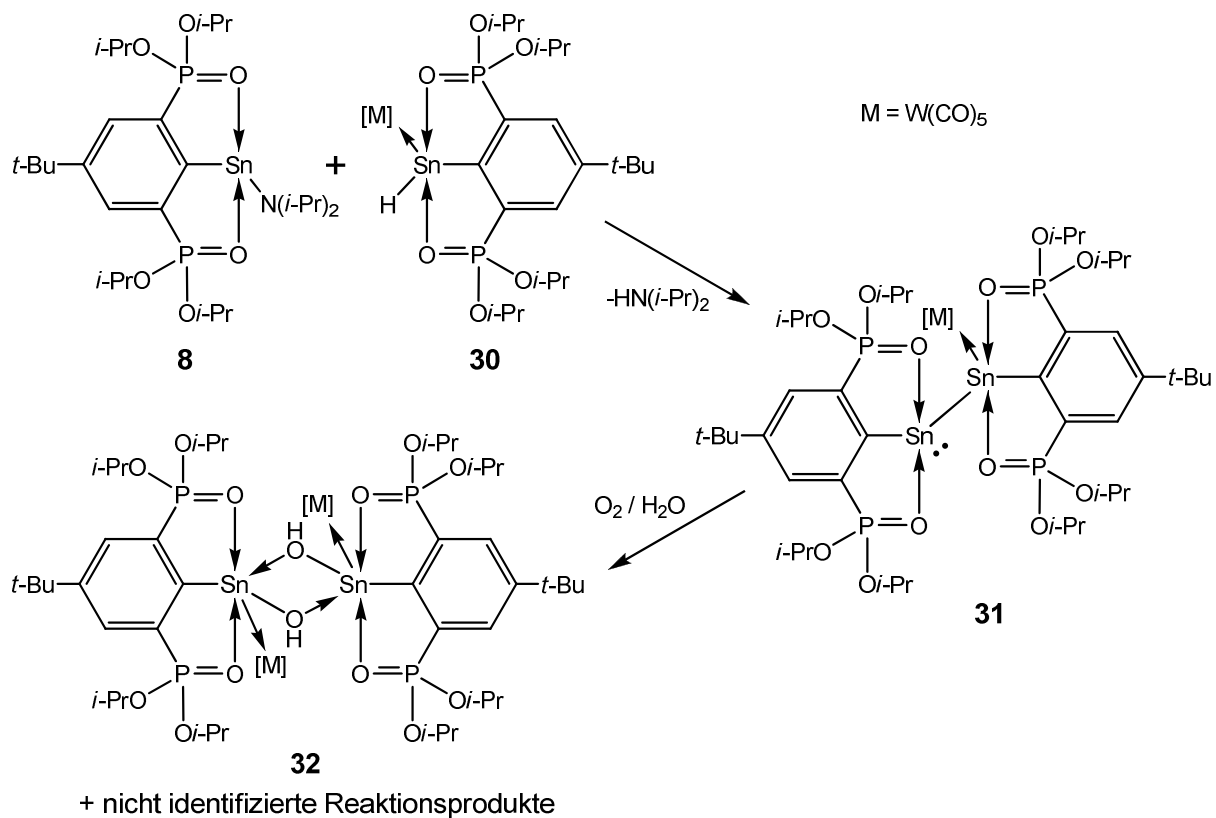


Abb. 35b: Ausschnitte aus den ^{119}Sn -NMR-Spektren der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit dem Organozinn(II)hydrid-Komplex **12** nach 30 min bei 60°C .

Auffällig ist, dass beide Signale keine scharfen Triplets geben. Das Signal bei δ 114 weist eine starke Verbreiterung auf, ist aber noch als Triplett erkennbar. Das Signal bei δ 371 ist zu einem Singulett verbreitert ($\nu_{1/2} = 290$ Hz), es sind keine Kopplungen mit dem Phosphoratomen des Zangenliganden erkennbar. Neben diesen Signalen treten noch weitere Signale geringerer Intensität im ^{119}Sn -NMR-Spektrum auf, die jedoch nicht zugeordnet werden.

Mehrere Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen führen nicht zur Kristallisation der Zielverbindung **29**. Das Distannin **29** kann nicht in reiner Form aus der Reaktionsmischung isoliert werden und wird lediglich durch die gezeigten NMR-Spektren nachgewiesen.

Die gleiche Reaktion wird mit dem Wolframpentacarbonyl-Organozinn(II)hydrid-Komplex $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**30**) in Toluol durchgeführt. Auch hier stellt sich nach Erwärmung der Reaktionslösung auf 60°C eine Verfärbung tiefgelb zu orange-rot ein. Nach Einengen der Lösung, Aufdestillieren von *n*-Hexan und Lagerung bei -20°C erfolgt über Nacht eine Entfärbung der Lösung, vermutlich infolge von Hydrolyse des darzustellenden Distannin-Derivats $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}[\text{W}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\}$ (**31**). Das Lösungsmittel wurde langsam bei Raumtemperatur verdampft. Es verblieben farblose Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Beim Hydrolyseprodukt handelt es sich um das Wolfram-komplexierte Organozinn(II)hydroxid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-OH})[\text{W}(\text{CO})_5]\}_2$ (**32**), das im Festkörper in dimerer Form vorliegt. Verbindung **32** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Bildung des Wolfram-Organozinn(II)hydroxid-Komplexes ist in Schema 8 gezeigt.



Schema 8: Reaktionsweg zur Darstellung des Wolfram-Organozinn(II)hydroxid-Komplexes **32**.

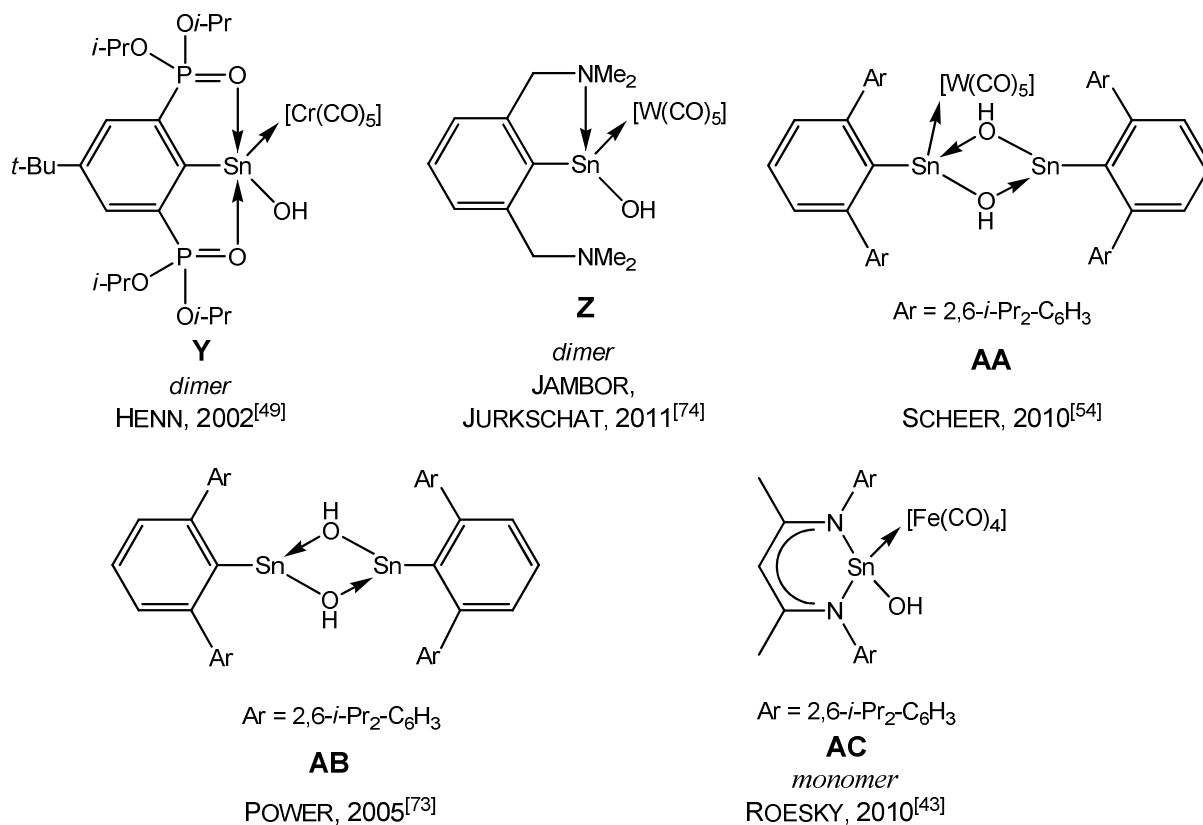


Abb. 36: Ausgewählte Zinn(II)hydroxide.

Abbildung 37 zeigt die Molekülstruktur des Organozinn(II)hydroxid-Komplexes **32**. Das Zinnatom weist eine verzerrt tetraedrische Struktur auf, wobei die Ecken des Tetraeders von den Atomen C(1), W(1), O(3) und O(3A) besetzt sind. Die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) des Zangenliganden besetzen zwei Seitenflächen des Tetraeders. Die von den Atomen C(1), W(1), O(3) und O(3A) um das Sn(1)-Atom erzeugten Bindungswinkel betragen im Mittel 105.9° und weichen damit um 3.6° vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab.

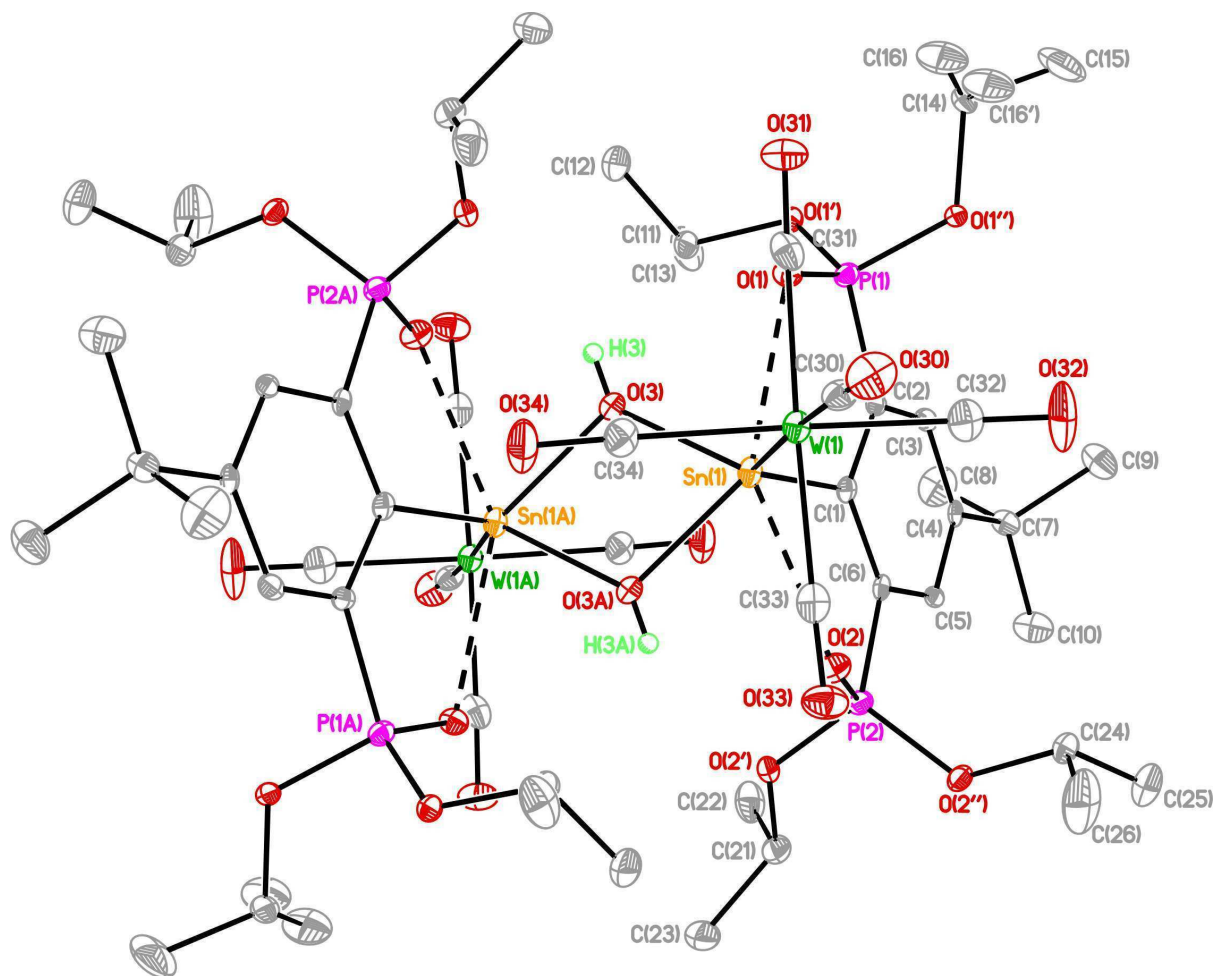


Abb. 37: Molekülstruktur des Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxids **32**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Kohlenstoffatom C16 ist über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 fehlgeordnet. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome der OH-Gruppen sind keine Wasserstoffatome gezeigt.

Die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) zum Sn(1)-Atom betragen $2.6171(21)$ Å bzw. $2.5884(23)$ Å. Diese Bindungslängen unterscheiden sich von den korrespondierenden Bindungslängen im von HENN dargestellten Organozinn(II)hydroxid-Komplex $\{(4-t\text{-Bu-}2,6\text{-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-OH})[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**Y**), bei dem diese Abstände $2.692(2)$ Å und $2.563(2)$ Å betragen^[49]. Die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome

sind jedoch merklich kürzer als im Cyclodistannoxan **17**, in dem die Sn(1)-O(1/2)-Abstände 2.8629(15) Å bzw. 2.7504(16) Å betragen.

Die Sn(1)-C(1)-Bindungslänge von 2.199(3) Å im Organozinn(II)hydroxid-Komplex **32** weist keinen signifikanten Unterschied zur korrespondierenden Sn-C-Bindungslänge im Chromkomplex **Y** von Henn auf (2.202(2) Å) und ist gegenüber der Sn-C-Bindung im Wolfram-komplexierten Organostannylen {4-*t*-Bu-2,6-P(O)(*O**i*-Pr)₂C₆H₂}Sn(Cl)[W(CO)₅]^[60] leicht vergrößert (2.181(3) Å). Die Sn(1)-W(1)-Bindungslänge von 2.7657(3) Å weist eine geringe Aufweitung gegenüber der korrespondierenden Bindungslänge im Organostannylen {4-*t*-Bu-2,6-P(O)(*O**i*-Pr)₂C₆H₂}Sn(Cl)[W(CO)₅] (2.7263(11) Å) auf, liegt aber im Bereich der Sn-W-Bindungslängen in den Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxiden **Z** und **AA**.

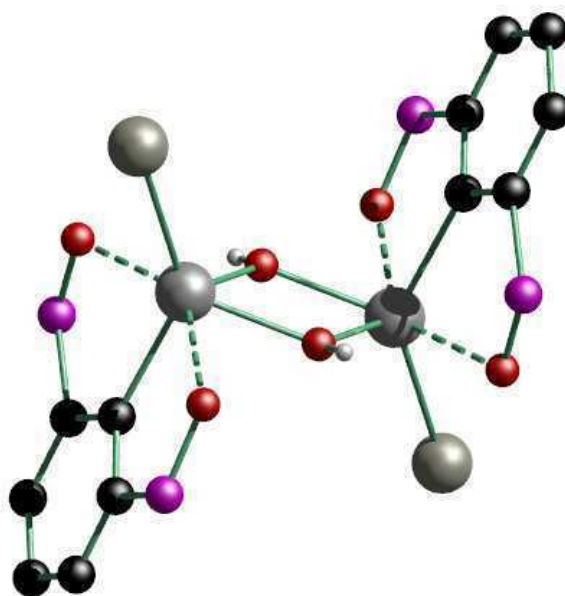


Abb. 37a: Blick auf die zentrale Einheit des Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxids **32**. *tert*-Butyl- und *Isopropoxy*-Gruppen des Zangenliganden sind ebenso wie die Carbonyl-Gruppen der [W(CO)₅]-Fragmente der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome der OH-Gruppen sind keine Wasserstoffatome gezeigt.

Das von JAMBOR und JURKSCHAT dargestellte dimere Organozinn(II)hydroxid **Z** weist eine Sn-W-Bindungslänge von 2.7644(6) Å auf^[74], das von SCHEER et al. charakterisierte dimere Organozinn(II)hydroxid **AA**, bei dem nur ein Zinnatom ein W(CO)₅-Fragment komplexiert, eine Sn-W-Bindungslänge von 2.743(2) Å^[54].

Der Sn(1)-O(3)-Abstand im Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxid **32** beträgt 2.113(3) Å, der Sn(1)-O(3A)-Abstand 2.130(3) Å. Die zentrale Sn₂O₂-Einheit weist somit eine hohe Symmetrie auf. Vergleichbare Abstände zeigen sich für die HENN-Verbindung **Y**, bei der Sn(1)-O(3)- und Sn(1)-O(3A)-Abstände von 2.132(2) Å und 2.118(2) Å gefunden werden. Eine noch höhere Symmetrie zeigt das Organozinn(II)hydroxid **AB** von POWER et al.,

welches Sn-O-Abstände von 2.145(2) Å und 2.149(1) Å beinhaltet^[73]. Deutlich unsymmetrischer sind die zentralen Sn₂O₂-Einheiten in den Verbindungen **Z** und **AA** von JAMBOR/JURKSCHAT und SCHEER, bei denen die Sn-O-Abstände 2.068(5) Å und 2.231(5) Å bzw. 2.140(5) Å und 2.224(5) Å betragen. Der kürzeste Sn-O-Abstand ist im monomeren Eisen-Organozinn(II)hydroxid-Komplex **AC** von ROESKY zu finden, der nur 2.001(3) Å beträgt^[43].

Die C-Sn-W-Bindungswinkel variieren in den gezeigten Bindungen um bis zu 8°. Im Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxid **32** beträgt der Bindungswinkel C(1)-Sn(1)-W(1) 134.98(9)° und liegt damit zwischen den Werten, die für die beiden anderen Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxide gefunden werden. In der Verbindung **Z** von JAMBOR und JURKSCHAT liegt der C(1)-Sn(1)-W(1)-Winkel bei 130.2°, bei der SCHEER-Verbindung **AA** beträgt der korrespondierende Winkel 137.9°. Zum Vergleich: beim Wolfram-komplexierten Organostannylen {4-*t*-Bu-2,6-P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂C₆H₂}Sn(Cl)[W(CO)₅] liegt der C(1)-Sn(1)-W(1)-Bindungswinkel bei 141.2(1)°^[60]. Im Chrom-komplexierten Organozinn(II)hydroxid **Y**, das ebenfalls den O,C,O-koordinierenden Zangenliganden als Grundgerüst beinhaltet, liegt der C(1)-Sn(1)-Cr(1)-Bindungswinkel bei 130.16(7)° und zeigt damit einen Unterschied von annähernd 5° zum Wolfram-Komplex **32**. Eine Gemeinsamkeit der Verbindungen **32** und **Y** ist ein verhältnismäßig kleiner O-Sn-O-Winkel in der zentralen Sn₂O₂-Einheit. Dieser weist keinen signifikanten Unterschied in beiden Verbindungen auf und beträgt im Chrom-Komplex **Y** 66.4(1)°, im Wolfram-Komplex **32** 66.67(13)°. Bei den anderen dimeren Zinn(II)hydroxiden werden größere Winkel gefunden: 69.9(3)° und 73.0(3)° für **AA**, 72.27(6)° für **AB** und 74.8(2)° für **Z**.

Die C-Sn-O-Bindungswinkel weisen im Wolfram-komplexierten Organozinn(II)hydroxid **32** keine signifikanten Unterschiede auf, sie betragen 97.85(11)° für C(1)-Sn(1)-O(3) und 98.30(12)° für C(1)-Sn(1)-O(3A). Unterschiedliche Bindungswinkel sind im Chrom-Komplex **Y** mit 99.13(8)/102.26(9)° für C(1)-Sn(1)-O(3/3A) zu finden, ebenso bei der SCHEER-Verbindung **AA** mit 101.9(3)° für C(1)-Sn(1)-O(1) und 99.2(3)° für C(20)-Sn(2)-O(1), als auch bei der Verbindung **Z** von JAMBOR und JURKSCHAT mit 102.1(2)/90.5(2)° für C(1)-Sn(1)-O(1/1A). Der Winkel, der von den koordinierenden Sauerstoffatomen um das Zinnatom aufgespannt wird (O(1)-Sn(1)-O(2)), beträgt bei Verbindung **32** nur 144.30(7)° und ist damit der kleinste bislang bekannte Winkel für Stannylen-Derivate des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}⁻. Im Chrom-komplexierten Organozinn(II)hydroxid **Y** beträgt der korrespondierende Winkel 147.18(5)°. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel für Verbindung **32** ist nachfolgend in Tabelle 11 zu finden.

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im dimeren Organozinn(II)hydroxid **32**.

Sn(1)-O(3)	2.113(3)	C(1)-Sn(1)-O(3)	97.85(11)
Sn(1)-C(1)	2.199(3)	C(1)-Sn(1)-W(1)	134.98(9)
Sn(1)-W(1)	2.7657(3)	C(1)-Sn(1)-O(3A)	98.30(12)
Sn(1)-O(1)	2.6171(21)	O(3)-Sn(1)-W(1)	119.93(8)
Sn(1)-O(2)	2.5884(23)	O(3A)-Sn(1)-W(1)	117.83(9)
Sn(1)-O(3A)	2.130(3)	O(3)-Sn(1)-O(3A)	66.67(13)
Sn(1)-Sn(1A)	3.5450(4)	Sn(1)-O(3)-Sn(1A)-O(3A)	0.0
O(1)-Sn(1)-O(2)	144.30(7)	C(1)-Sn(1)-Sn(1A)-C(1A)	180.0(2)

Das Organozinn(II)hydroxid **32** kann in Lösung (CDCl₃) charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 1.10, 1.22, 1.41 und 1.43 für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten zu finden. Die *tert*-Butyl-Gruppe gibt ein Singulett bei δ 1.38. Für die Methinprotonen beobachtet man ein Signal höherer Ordnung bei δ 4.74. Die aromatischen Protonen werden durch ein Signal bei δ 7.93 repräsentiert. Nicht detektiert werden kann ein Signal für die OH-Gruppe. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man ein Signal bei δ 30.8, welches ein Paar nicht aufgelöster Zinnsatelliten aufweist ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 139$ Hz). Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ist ein nur schlecht aufgelöstes, Triplett-artiges Signal bei δ -59 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 146$ Hz) zu finden.

4.8 Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Komplexen des Organozinn(II)amids **8**

Bereits in Kapitel 3.1 wurde darauf eingegangen, dass die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen schwerer Carben-Analoga möglich ist und zahlreiche Übergangsmetall-Tetrylen-Komplexe bekannt sind. Nachfolgend werden Übergangsmetall-Komplexe des Organozinn(II)amids **8** präsentiert. Synthetisiert werden ein Mangan-Organozinn(II)amid-Komplex und Platin-Organozinn(II)amid-Komplexe.

Nach eingehender Literaturrecherche sind nur zwei Stannylen-Komplexe zu finden, die an ein $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragment koordinieren und strukturell charakterisiert sind. Diese sind der auf einem Salengerüst basierende Mangan-Stannylen-Komplex **AD** von BARRAU^[75] und das Mangan-komplexierte N-heterocyclische Stannylen **AE** von RUSSELL^[76]. Beide Verbindungen sind in Abbildung 35 gezeigt. Die von Cornwell und Harrison dargestellten Mangan-Stannylen-Komplexe des Typs $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]\text{SnX}_2$ sind strukturell nicht charakterisiert^[77]. Ferner sind Metallheterocumulene und weitere Verbindungen mit Mangan-Zinn-Mehrfachbindungen bekannt, in denen das Zinnatom die formale Oxidationsstufe 0 besitzt^[78-80].

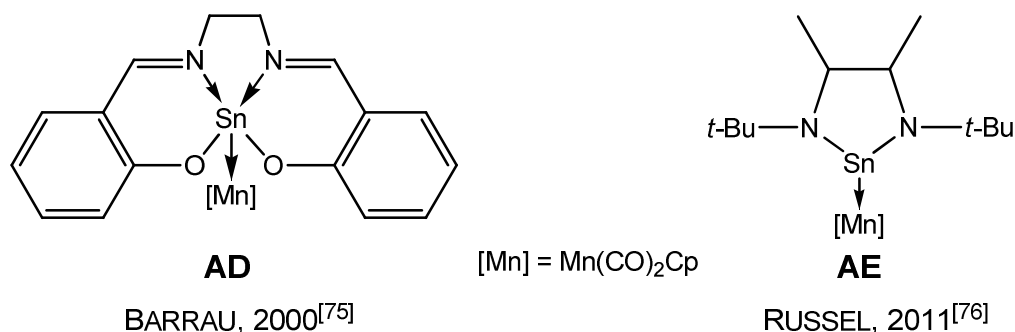
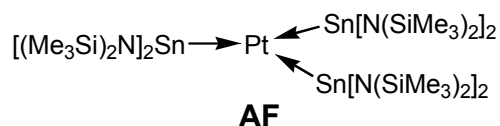


Abb. 38: Strukturell charakterisierte Mangan-Stannylen-Komplexe.

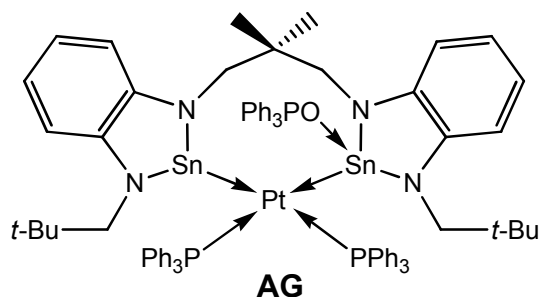
Die Darstellung eines $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Organozinn(II)amid-Komplexes bietet die Möglichkeit einer zielgerichteten Umsetzung mit einem Organozinn(II)hydrid-Komplex (z. B. Verbindung **30**) zu einem definierten Distannin-Derivat, bei dem die Zinnatome an zwei unterschiedliche Übergangsmetall-Fragmente koordinieren, die voneinander kristallographisch unterscheidbar sind.

In der Literatur finden sich viele Beispiele für Verbindungen, die eine zentrale Sn-Pt-Sn-Einheit enthalten. Oftmals handelt es sich dabei um Trichloridostannat-Komplexe des Platins^[81-85]. Dagegen sind nur wenige Beispiele für Platin-Stannylen-Komplexe bekannt, in

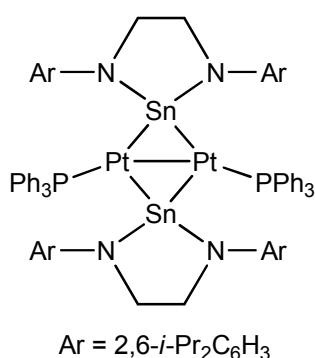
denen das Platin verschiedene Oxidationszahlen annimmt. 1985 gelang LAPPERT et al. die erste strukturelle Charakterisierung eines Platin(0)-Stannylen-Komplexes, $[\text{Pt}\{\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_3]$ (**AF**)^[86]. Weitere Beispiele für Platin(0)-Stannylen-Komplexe finden sich in den Arbeiten von HAHN et al. (**AG**)^[87] und RUSSELL et al. (**AH**)^[76].



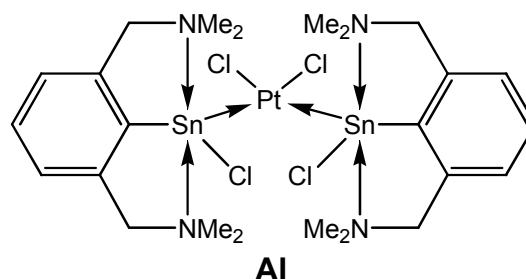
LAPPERT, 1985^[86]



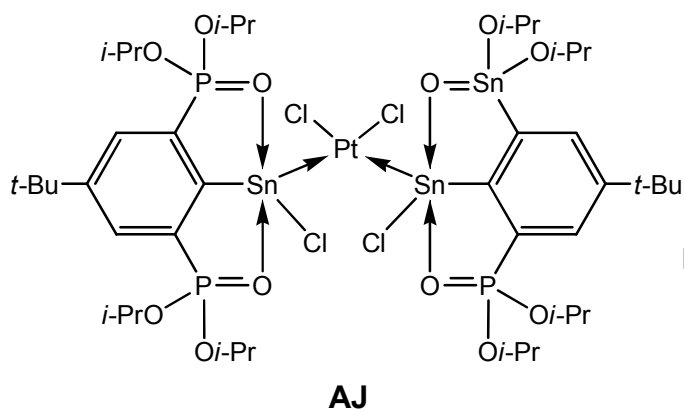
HAHN, 2008^[87]



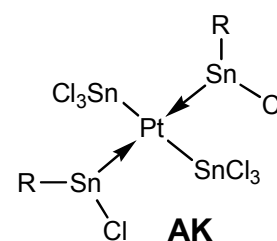
RUSSELL, 2011^[76]



JAMBOR, 2011^[88]



R = {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂}



DEÁKY, 2011^[52]

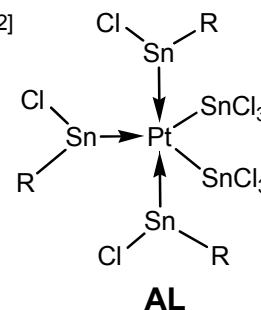


Abb. 39: Strukturell charakterisierte Platin-Stannylen-Komplexe.

Ebenso sind wenige Platin(II)-Stannylen-Komplexe bekannt. JAMBOR et al. beschreiben die Reaktivität des Komplexes *cis*-[({2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}SnCl)₂PtCl₂] (**AI**)^[88]. DEÁKY charakterisiert neben dem Platin-Komplex *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂C₆H₂}

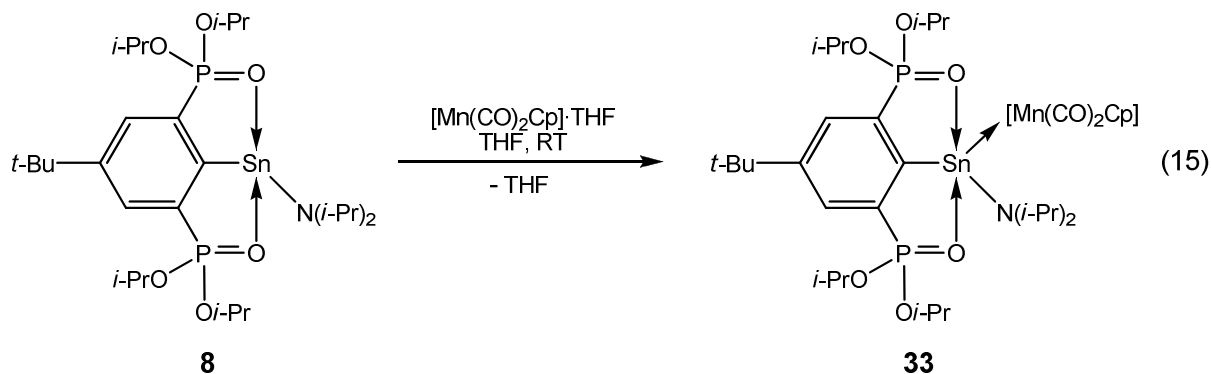
$\text{C}_6\text{H}_2\text{SnCl}_2\text{PtCl}_2$] (**AJ**) die Komplexe *trans*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂})₂SnCl₂]₂ (**AK**) und [({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂})₂SnCl]₃Pt(SnCl₃)₂] (**AL**)^[52].

Die Umsetzung von Platin(II)chlorid, PtCl₂, mit Phosphanen in einem äquimolaren Verhältnis liefert dinukleare Platin(II)-Phosphan-Komplexe, die über Chlor-Atome verbrückt sind, wie bspw. im Komplex [Pt(μ-Cl)Cl(PET₃)₂]^[89, 90].

Die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit PtCl₂ erfolgt in unterschiedlichen Verhältnissen. Die Synthese der erhaltenen Platin(II)-Organozinn(II)amid-Komplexe und deren Struktur werden im Einzelnen vorgestellt.

4.8.1 Darstellung eines Mangan-Organozinn(II)amid-Komplexes

Die Reaktion des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) mit (*η*⁵-Cyclopentadienyl)dicarbonylmangan·THF, [Mn(CO)₂Cp]·THF, liefert in moderater Ausbeute den resultierenden Mangan-Stannylene-Komplex {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂][Mn(CO)₂Cp] (**33**). Die Darstellung erfolgt gemäß Gleichung 15.



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol bei -20°C erhalten. Verbindung **33** wird als Toluol-Solvat in Form tiefgelber Kristalle isoliert. Der Komplex ist gut in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder Aceton löslich. {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂][Mn(CO)₂Cp]·C₇H₈ kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung ist monomer im Festkörper, die kürzesten intermolekularen Zinn-Zinn-Abstände betragen 11.00 Å, die kürzesten intermolekularen Zinn-Mangan-Abstände 10.10 Å. Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 38 gezeigt. Das Zinnatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal konfiguriert, wobei die intramolekular koordinierenden Sauerstoffatome des Zangenliganden,

O(1) und O(2), die axialen Positionen einnehmen, die Atome C(1), Mn(1) und N(1) besetzen die äquatorialen Positionen.

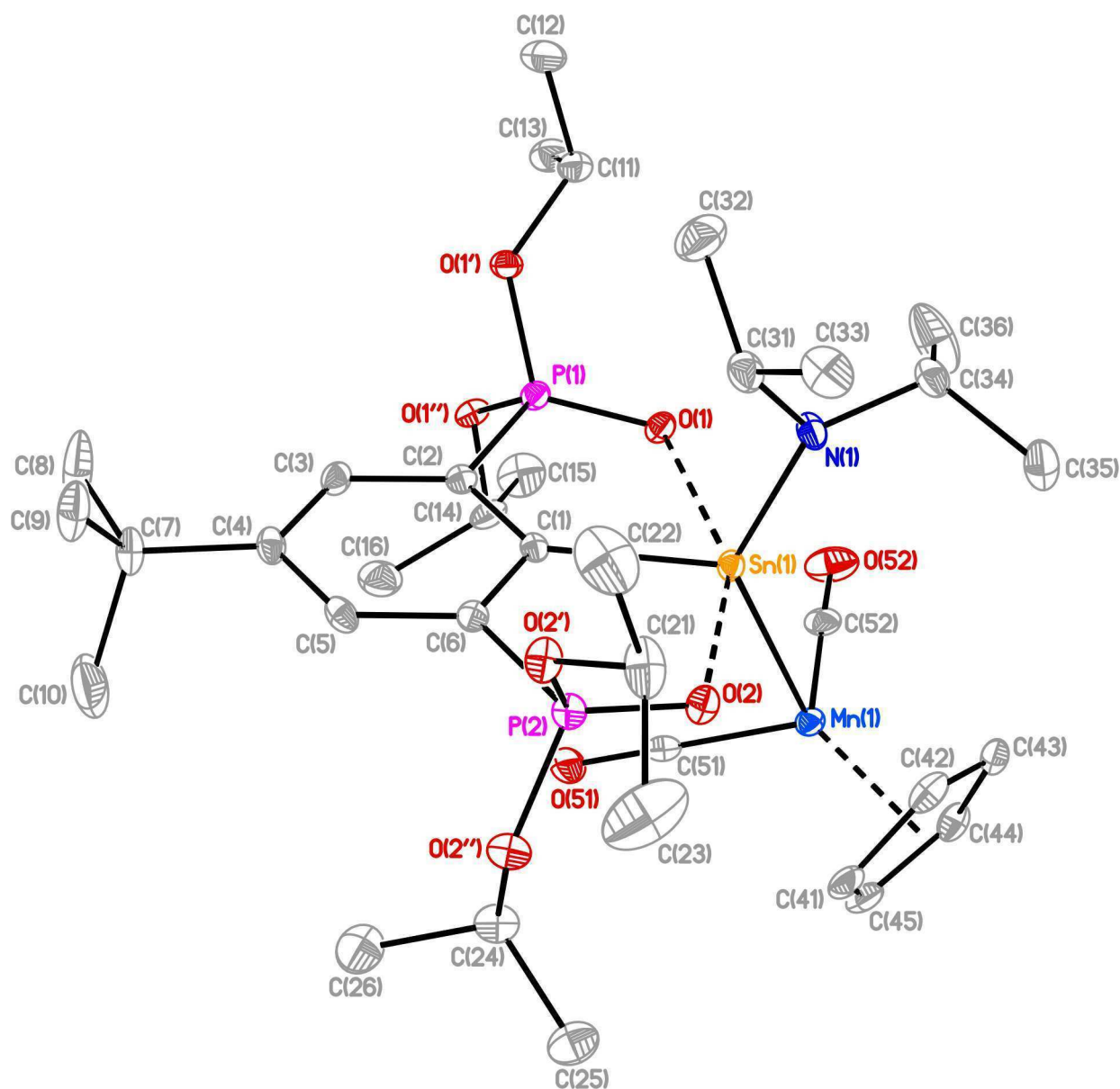


Abb. 40: Molekülstruktur des Organozinn(II)amid-Komplexes **33**. Gezeigt ist die asymmetrische Einheit der Verbindung. Ein fehlgeordnetes Molekül Toluol pro asym. Einheit wurde mit dem Programm Platon/Squeeze entfernt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Für die Sn(1)-N(1)-Bindung im Komplex **33** ergibt sich eine Verkürzung der Bindungslänge gegenüber der korrespondierenden Bindung in der Ausgangsverbindung. Die Bindungslänge beträgt 2.015(2) Å und ist damit etwa 0.06 Å kürzer als im Organozinn(II)amid **8**, in dem sie 2.077(2) Å beträgt. Die Sn(1)-N(1)-Bindungslänge im Komplex **33** entspricht der, die für das Eisen-komplexierte Zinn(II)amid **E** von ROESKY gefunden wird (2.014(3) Å). Leichte Verkürzungen ergeben sich für die Bindungslängen vom Sn(1)-Atom zum C(1)-Atom und zu

den beiden Sauerstoffatomen O(1) und O(2), vergleicht man Verbindung **33** mit dem Organozinn(II)amid **8**. Der Sn(1)-C(1)-Abstand beträgt 2.211(3) Å (ca. 0.04 Å kürzer), die Abstände Sn(1)-O(1/2) betragen 2.4327(19) Å bzw. 2.5334(19) Å (ca. 0.06/0.035 Å kürzer). Die Bindungslängen der Zinn-Mangan-Bindungen in den Komplexen von BARRAU (**AD**, 2.4428(7) Å) und RUSSELL (**AE**, 2.4705(4) Å) sind mit der Sn(1)-Mn(1)-Bindungslänge im Mangan-Stannylen-Komplex **33** vergleichbar. Diese beträgt 2.4822(5) Å und ist geringfügig länger als die Bindung in den beiden anderen Komplexen.

Der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel im Mangan-Organozinn(II)amid-Komplex **33** beträgt 152.62(6)° und ist gegenüber dem zugehörigen Bindungswinkel im Organozinn(II)amid **8** um etwa 2° aufgeweitet. Dort beträgt der entsprechende Winkel 150.50(5)°. Für die in der äquatorialen Ebene liegenden Atome ergibt sich eine Bindungswinkelsumme von 359.8°, allerdings weichen die einzelnen Bindungswinkel vom erwarteten theoretischen Wert von 120° ab. Der C(1)-Sn(1)-N(1)-Bindungswinkel beträgt 102.70(9)° und ist gegenüber dem korrespondierenden Winkel im Organozinn(II)amid **8** (94.00(8)°) deutlich aufgeweitet. Für den C(1)-Sn(1)-Mn(1)-Bindungswinkel wird ein Wert von 123.64(7)°, für N(1)-Sn(1)-Mn(1) von 133.47(7)° beobachtet.

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Mangan-Stannylen-Komplexes **33**.

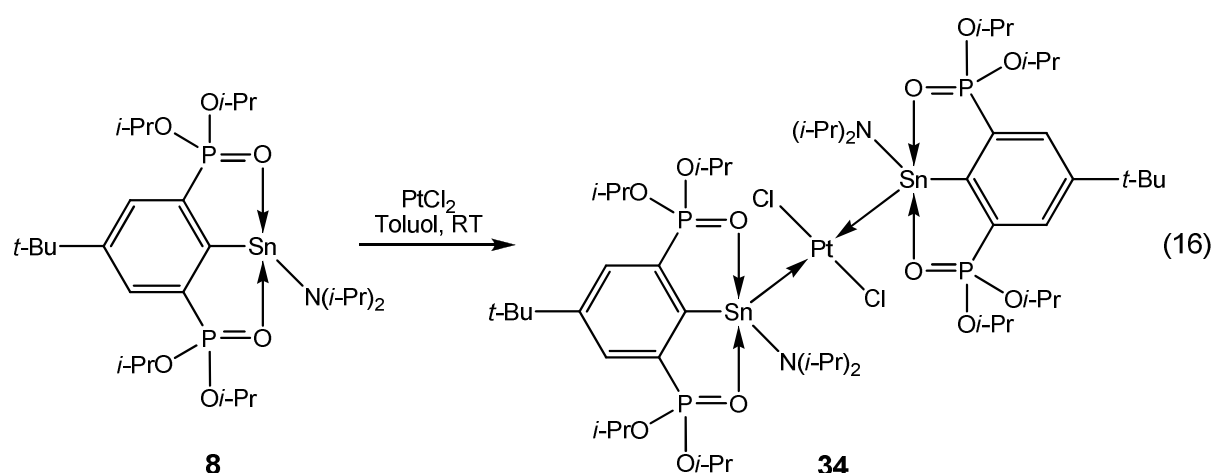
Sn(1)-Mn(1)	2.4822(5)	C(1)-Sn(1)-N(1)	102.70(9)
Sn(1)-N(1)	2.015(2)	C(1)-Sn(1)-Mn(1)	123.64(7)
Sn(1)-C(1)	2.211(3)	N(1)-Sn(1)-Mn(1)	133.47(7)
Sn(1)-O(1)	2.4327(19)	O(1)-Sn(1)-O(2)	152.62(6)
Sn(1)-O(2)	2.5334(19)		

Der Mangan-Organozinn(II)amid-Komplex **33** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300.13 MHz) für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 1.06, 1.18, 1.22 und 1.37. Für die Methylprotonen der *Isopropyl*-Gruppen des Amid-Rests ist nur ein Dublett bei δ 1.49 zu beobachten. Die Existenz des η⁵-gebundenen Cyclopentadienylrings wird durch ein Singulett bei δ 4.73 bestätigt. Das Singulett bei δ 2.11 gehört zur Methylgruppe des mit auskristallisierten Toluols. Die Methinprotonen der *Isopropoxy*- und *Isopropyl*-Gruppen werden durch insgesamt drei Signale komplexer Aufspaltung bei δ 3.84, 4.82 und 5.00 repräsentiert. Die aromatischen Protonen des Zangenliganden geben ein Signal bei δ 8.01.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 121.5 MHz) beobachtet man ein Singulett bei δ 26.9 mit Zinnsatelliten ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz), das gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung **8** ins hohe Feld verschoben ist. Dies entspricht den Beobachtungen für die Übergangsmetall-Komplexe des Organostannylens **1**, deren Signale - verglichen mit denen der Verbindung **1** - ebenfalls ins hohe Feld verschoben sind (siehe Kap. 3.2, Tab. 3). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Organozinn(II)amid-Mangan-Komplexes zeigt nicht das erwartete Triplett, sondern ein breites Singulett bei δ 265 ($\nu_{1/2} = 330$ Hz). Für die RUSSELL-Verbindung **AE** wird ebenfalls ein stark verbreitertes Singulett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei δ 625 beschrieben, zurückgeführt wird dies von den Autoren auf eine Kopplung mit dem quadrupolaren Mangan-Atom (^{55}Mn , 100%, $I = 5/2$)^[76].

4.8.2 Reaktionen des Organozinn(II)amids **8** mit Platin(II)chlorid

Die Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Platin(II)chlorid in einem Verhältnis von 2:1 in Toluol liefert in einer moderaten Ausbeute von 25 % die Komplexverbindung *trans*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂})₂Sn[N(*i*-Pr)₂]₂PtCl₂] (**34**) (Gleichung 16). Während Platin(II)chlorid nur schlecht in Toluol löslich ist, weist der resultierende Platin(II)-Stannylen-Komplex **34** eine gute Löslichkeit auf. Nach vollständiger Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** wird die orangefarbene Lösung vom verbleibenden Feststoff per Doppelnadel abgetrennt.



Bei -20°C wurde der Platin-Organozinn(II)amid-Komplex **34** in Form orangefarbener Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, aus Toluol/*n*-Hexan erhalten. Er ist gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich. Ebenso wie das Organozinn(II)amid **8** ist der Platin-Stannylen-Komplex **34** stark hydrolyseempfindlich.

Der Platin-Stannylen-Komplex **34** ist monomer im Festkörper. Die Verbindung kristallisiert *orthorhombisch* in der Raumgruppe *Fdd2* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Platinatom Pt(1) liegt ein Inversionszentrum, so dass eine Hälfte des Moleküls symmetrierzeugt wird. Abbildung 41 zeigt die asymmetrische Einheit des Moleküls.

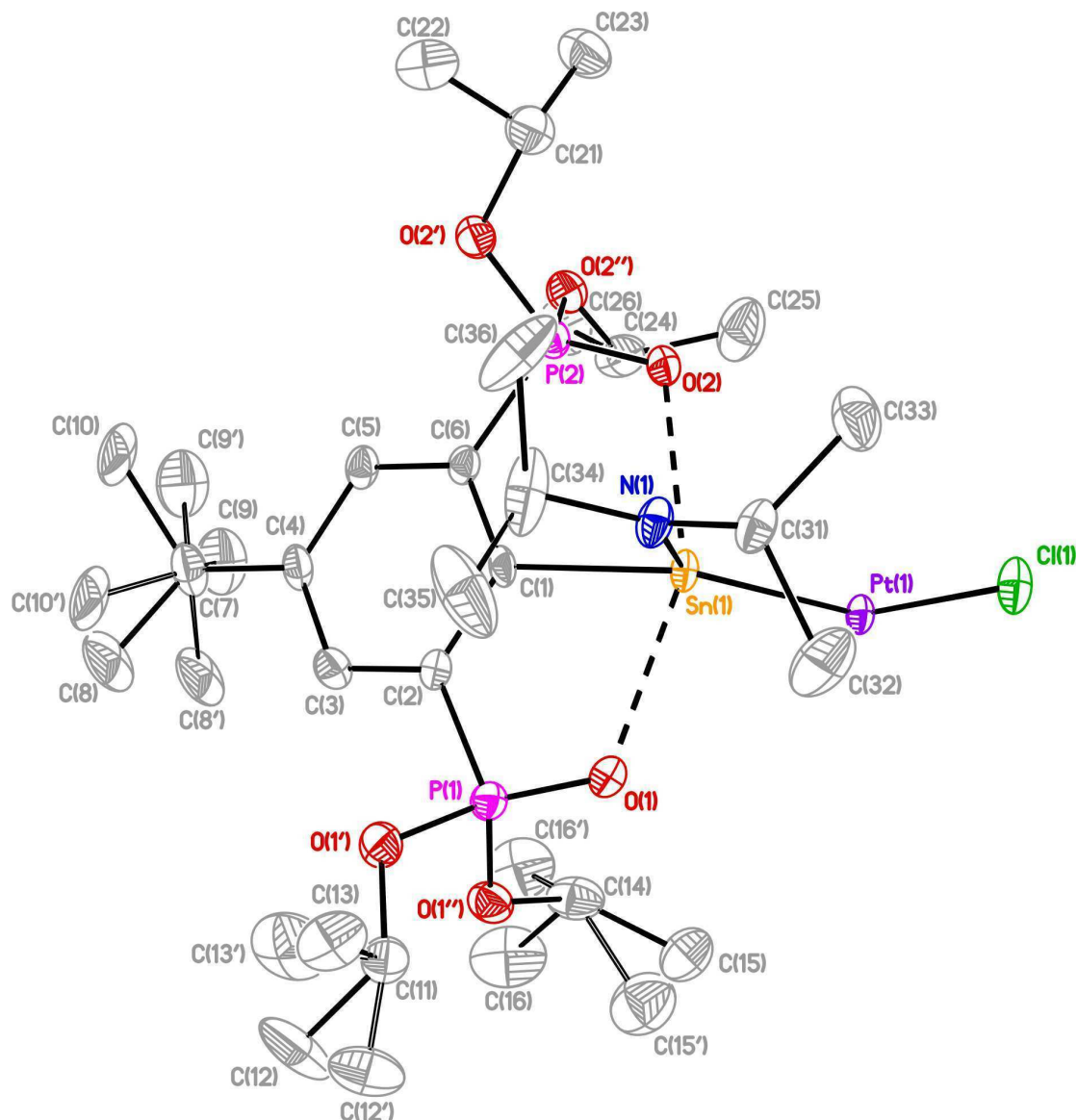


Abb. 41: Asymmetrische Einheit des Platin-Stannylen-Komplexes **34**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 65:35 fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome C12 und C13 sind über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50, die Kohlenstoffatome C15 und C16 mit einem Besetzungsverhältnis von 60:40 fehlgeordnet.

Das Zinnatom Sn(1) weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die koordinierenden Sauerstoffatome des Zangenliganden, O(1) und O(2), die axialen Positionen einnehmen, während die Atome C(1), N(1) und Pt(1) die äquatorialen Positionen besetzen.

Die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) weisen Abstände von 2.426(3) Å und 2.411(3) Å zum Zinnatom Sn(1) auf. Die Sn-O-Bindungslängen sind um etwa 0.1 Å bis 0.15 Å größer als in den Verbindungen **AJ**, **AK** und **AL** von DEÁKY, in denen die korrespondierenden Sn-O-Bindungslängen Werte von 2.280(10) Å bis 2.320(3) Å annehmen. Ebenso beobachtet man eine Aufweitung der Sn(1)-C(1)-Bindungslänge im Vergleich zu den DEÁKY-Komplexen. Im Platin-Stannylen-Komplex **34** beträgt sie 2.228(2) Å, während die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen in den Komplexen **AJ**, **AK** und **AL** Werte von 2.142(5) Å bis 2.187(5) Å annehmen. Zurückgeführt wird die Aufweitung auf den Amid-Substituenten am Zinnatom in Verbindung **34**, der im Vergleich zu einem Chlorido-Substituenten die Elektronendichte am Zinnatom erhöht und so eine Aufweitung der genannten Bindungslängen hervorruft. Die Sn(1)-N(1)-Bindungslänge beträgt im Platin-Stannylen-Komplex **34** 2.018(4) Å und ist gegenüber dem Organozinn(II)amid **8** (Sn(1)-N(1): 2.077(2) Å) um etwa 0.06 Å verkürzt. Die Bindungslänge entspricht der Sn(1)-N(1)-Bindungslänge im Mangan-Organozinn(II)amid-Komplex **33** (Sn(1)-N(1): 2.015(2) Å). Für die Sn(1)-Pt(1)-Bindung findet sich eine Länge von 2.5740(3) Å. Damit ist die Sn-Pt-Bindung geringfügig länger als in den Komplexen **AK** und **AL**. Im *trans*-Komplex **AK** betragen die Bindungslängen für Sn(1)-Pt(1) 2.5461(6) Å und für Sn(2)-Pt(1) 2.5348(6) Å, im pentakoordinierten Platin(II)-Stannylen-Komplex **AL** finden sich Bindungslängen von 2.5610(4) Å für Sn(1)-Pt(1), 2.5581(4) Å für Sn(2)-Pt(1) und 2.5645(5) Å für Sn(3)-Pt(1). Im *cis*-Komplex **AJ** betragen die Bindungslängen 2.4683(12) Å (Sn(1)-Pt(1)) und 2.4759(12) Å (Sn(2)-Pt(1)).

Vergleicht man die für Verbindung **34** gefundenen Bindungslängen mit den Zinn-Platin-Bindungslängen in Platin(0)-Stannylen-Komplexen, zeigen sich teilweise Unterschiede. Im Platin(0)-Bis(stannylen)-Komplex **AG** von HAHN et al., bei dem ein Zinnatom zusätzlich von Triphenylphosphanoxid, Ph₃PO, koordiniert wird, finden sich Bindungslängen von 2.5735(9) Å für Sn(1)-Pt(1) und 2.5868(8) Å für Sn(2)-Pt(1). Im Platin(0)-Stannylen-Komplex **AH** von RUSSELL, bei dem ein Pt-Pt-Fragment verbrückend von zwei Stannylenen koordiniert wird, betragen die Sn(1)-Pt(1)- und Sn(1)-Pt(1A)-Abstände 2.6096(2) Å bzw. 2.5994(2) Å. Im Platin(0)-Zinndiamid-Komplex **AF** von LAPPERT finden sich Sn-Pt-Bindungslängen zwischen 2.470(6) Å und 2.504(5) Å. In weiteren homoleptischen Platin(0)-Tetrakis(stannylen)-Komplexen von HAHN (ohne Abbildung) variieren die Sn-Pt-Bindungslängen zwischen 2.4825(15) Å und 2.4977(15) Å^[87].

Die Winkel, die von den in der äquatorialen Ebene liegenden Atomen um das Zinnatom aufgespannt werden, weichen bei Verbindung **34** vom idealen Winkel von 120° ab. Der Bindungswinkel C(1)-Sn(1)-N(1) beträgt 103.32(13)° und ist gegenüber dem korrespondierenden Winkel im Organozinn(II)amid **8** um mehr als 9° aufgeweitet

(C(1)-Sn(1)-N(1) in **8**: 94.00(8)°). Der Bindungswinkel N(1)-Sn(1)-Pt(1) beträgt 137.84(10)°, der C(1)-Sn(1)-Pt(1)-Bindungswinkel von 118.74(8)°. Diese Bindungswinkel sind nicht mit den korrespondierenden Winkeln in den Verbindungen von DEÁKY vergleichbar. Im *cis*-Komplex **AJ** betragen die Werte für die entsprechenden Bindungswinkel 126.8(4)° (C(1)-Sn(1)-Pt(1)), 101.4(4)° (C(1)-Sn(1)-Cl(1)) und 131.79(12)° (Cl(1)-Sn(1)-Pt(1)). Größere Abweichungen zeigen sich im Vergleich mit dem *trans*-Komplex **AK**, in dem die zugehörigen Bindungswinkel 157.3(2)° (C(1)-Sn(1)-Pt(1)), 91.9(3)° (C(1)-Sn(1)-Cl(1)) und 110.57(7)° (Cl(1)-Sn(1)-Pt(1)) betragen. Für den Komplex **AL** lauten die Werte der entsprechenden Bindungswinkel 139.52(13)° (C(1)-Sn(1)-Pt(1)), 94.19(19)° (C(1)-Sn(1)-Cl(1)) und 126.11(14)° (Cl(1)-Sn(1)-Pt(1)).

Der O(1)-Sn(1)-O(2) beträgt 153.53(11)°. Er ist größer als der korrespondierende Winkel im Organozinn(II)amid **8** (150.50(5)°), aber kleiner als die zugehörigen Winkel in den DEÁKY-Verbindungen. Im *cis*-Komplex **AJ** betragen die Winkel 157.2(3)° für O(1)-Sn(1)-O(2) und 156.0(4)° für O(3)-Sn(2)-O(4), im *trans*-Komplex **AK** beträgt der O(1)-Sn(1)-O(2)-Bindungswinkel 155.3(2)°, und im Komplex **AL** sind Bindungswinkel von 155.65(11)° für O(1)-Sn(1)-O(2), 156.97(11)° für O(11)-Sn(2)-O(12) und 156.70(11)° für O(21)-Sn(3)-O(22) zu finden.

Abbildung 42 zeigt die vollständige Molekülstruktur des Platin(II)-Organozinn(II)amid-Komplexes *trans*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₂})₂Sn[N(*i*-Pr)₂]₂PtCl₂]. Das Platinatom weist eine verzerrt quadratisch-planare Struktur auf. Der Pt(1)-Cl(1)-Abstand ist mit 2.3075(11) Å um etwa 0.05 Å kürzer als im *cis*-Komplex **AJ** von DEÁKY, hier betragen die Pt(1)-Cl(3)- und Pt(1)-Cl(4)-Abstände 2.367(4) Å bzw. 2.357(4) Å.

Eine zusammenfassende Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 13 gegeben.

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Platin-Organozinn(II)amid-Komplexes **34**.

Sn(1)-N(1)	2.018(4)	C(1)-Sn(1)-N(1)	103.32(13)
Sn(1)-Pt(1)	2.5740(3)	C(1)-Sn(1)-Pt(1)	118.74(8)
Sn(1)-C(1)	2.228(2)	N(1)-Sn(1)-Pt(1)	137.84(10)
Sn(1)-O(1)	2.426(3)	Sn(1)-Pt(1)-Cl(1)	94.96(3)
Sn(1)-O(2)	2.411(3)	Sn(1)-Pt(1)-Sn(1A)	175.75(2)
Pt(1)-Cl(1)	2.3075(11)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(1A)	179.27(2)
O(1)-Sn(1)-O(2)	153.53(11)	Cl(1)-Pt(1)-Sn(1A)	85.02(3)

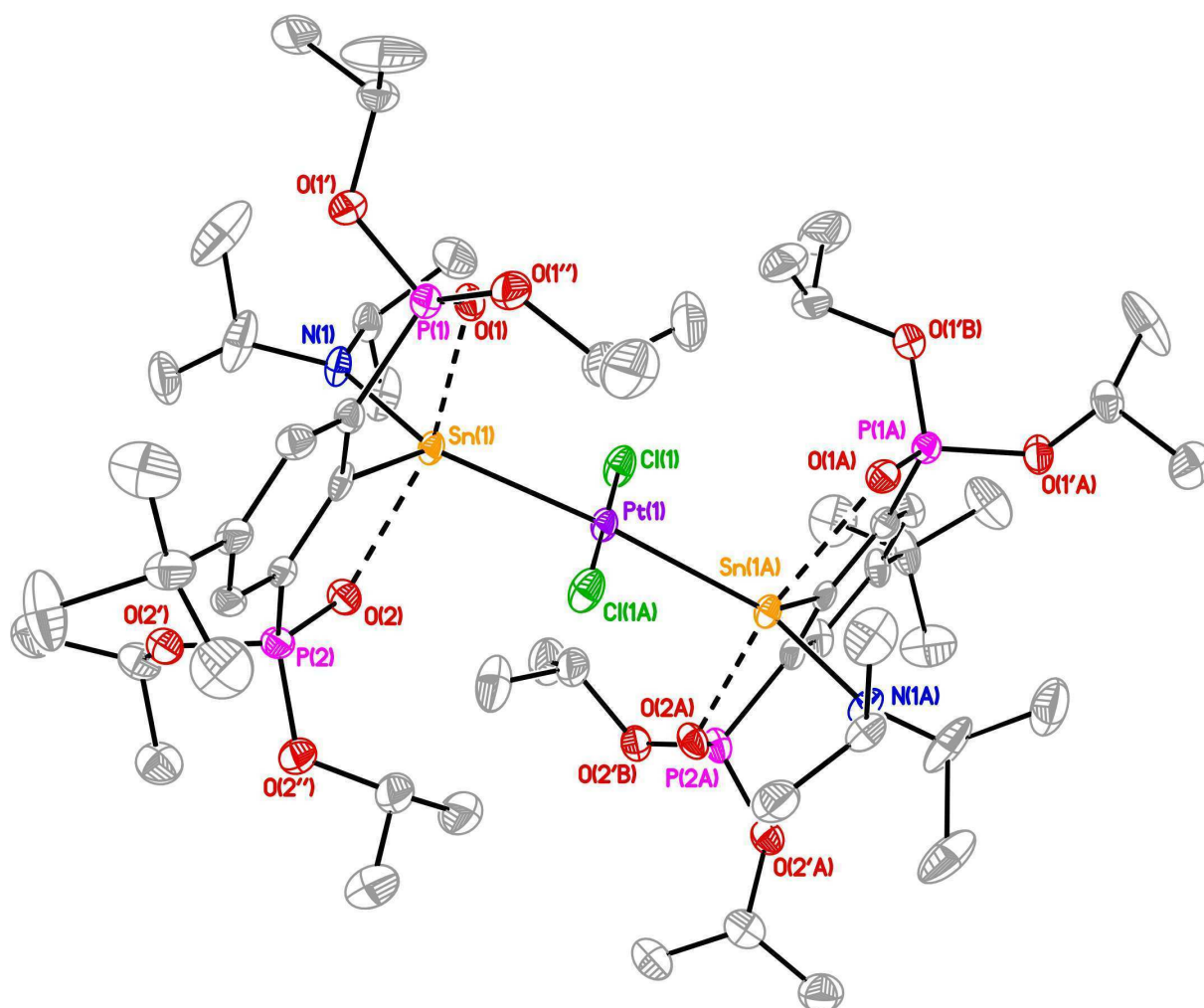


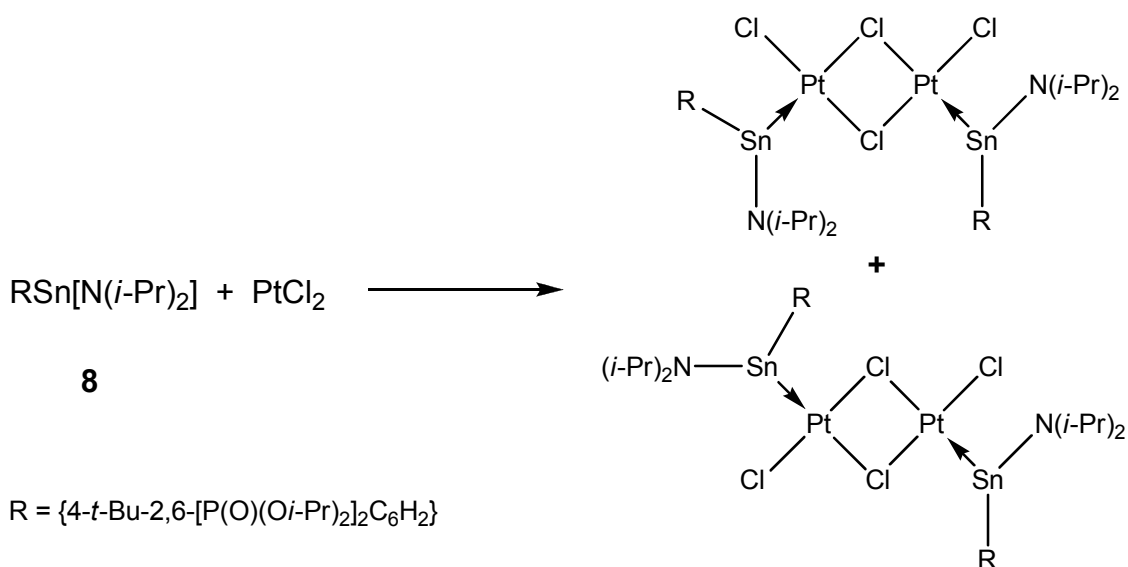
Abb. 42: Molekulare Einheit des Platin-Organozinn(II)amid-Komplexes **34**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Fehlordnungen der *tert*-Butyl-Gruppe und der *Isopropoxy*-Gruppen sind nicht gezeigt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 300.13 MHz) des Platin-Organozinn(II)amid-Komplexes **34** werden für die Methylprotonen der am Phosphor gebundenen *Isopropoxy*-Substituenten vier Dubletts gleicher Intensität bei δ 0.95, 1.24, 1.29 und 1.65 beobachtet. Hinzu kommt ein Dublett bei δ 1.54 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz) für die Methylprotonen der *Isopropyl*-Reste am Stickstoff-Atom des Amid-Substituenten. Für die Methinprotonen der *Isopropoxy*-Gruppen werden zwei Signale gleicher Intensität bei δ 4.90 und 5.71 gefunden, die einem Dublett von Septetts entsprechen. Für die Methinprotonen der Amid-*Isopropyl*-Reste wird ein Septett bei δ 3.72 beobachtet ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz). Die aromatischen Protonen des Zangenliganden zeigen ein Signal bei δ 8.04.

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 121.5 MHz) beobachtet man ein Singulett bei δ 26.9 mit zwei Paaren von Zinnsatelliten, die Kopplungskonstanten von $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 158$ Hz und $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 108$ Hz aufweisen. Das $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 111.89 MHz) zeigt ein

komplexes Signal bei δ -161. Aufgrund des ungenügenden Signal-Rausch-Verhältnisses konnte keine eindeutige ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstante zugeordnet werden.

Im Gegensatz zur vorherigen Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit Platin(II)chlorid in einem Verhältnis von 2:1 wird in einem zweiten Versuch ein äquimolares Verhältnis eingesetzt, um zu untersuchen, ob eine Produktbildung gemäß Schema 9 eintritt.



Schema 9: Mögliche Reaktion des Organozinn(II)amids mit PtCl_2 bei äquimolarem Umsatz beider Komponenten.

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wird erstmalig eine NMR-Probe zur Reaktionskontrolle entnommen. Ein Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abbildung 43 gezeigt. Zu erkennen sind zwei Hauptsignale bei δ 26.4 (21 %) und 28.0 (30 %), wobei nur dem Singulett bei δ 26.4 eine Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 118$ Hz zugewiesen werden kann. Für das zweite Singulett kann keine Kopplungskonstante ermittelt werden. Gleiches gilt für die weiteren Signale geringerer Intensität bei δ 26.5 (10 %), 27.4 (9 %), 27.6 (12 %) und 28.3 (11 %). Neben diesen Signalen ist noch ein Signal bei δ 16.5 (7 %) für den protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_3$ zu beobachten. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen beobachtet man eine Veränderung der Intensität der einzelnen Signale. Das Signal bei δ 28.0 (8 %) weist eine deutlich geringere Intensität auf. Hauptsignal ist das Singulett bei δ 26.4 (34 %), das eine Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 117$ Hz aufweist. Hinzu kommen mehrere Signale geringerer Intensität bei bspw. δ 26.5 (13 %), 27.7 (15 %) und 28.4 (17 %), sowie ein nicht in der Abbildung gezeigtes Signal bei δ 16.3 (13 %) für den protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{C}_6\text{H}_3$.

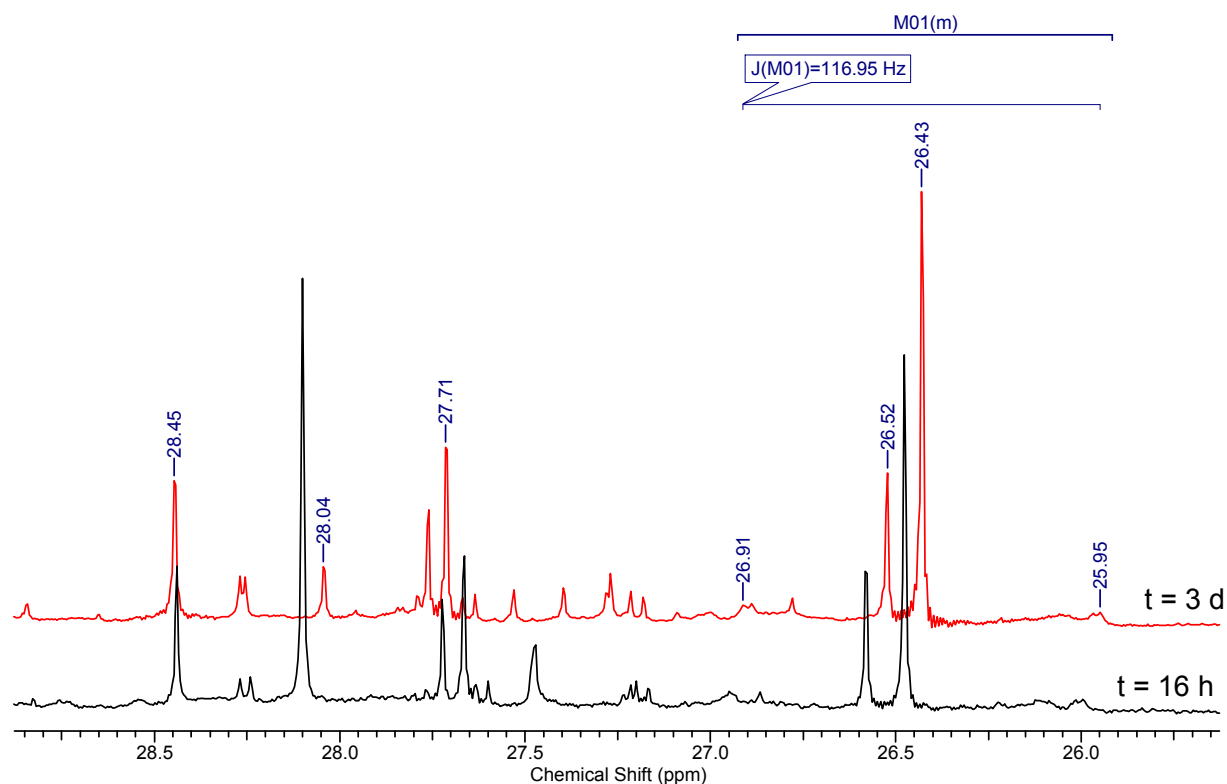


Abb. 43: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit PtCl_2 (1:1) in THF nach 16 Stunden und drei Tagen Reaktionszeit. Das ^{31}P -NMR-Spektrum für $t = 16 \text{ h}$ ist zur besseren Übersichtlichkeit leicht versetzt abgebildet.

Nach insgesamt 14 Tagen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und *n*-Hexan aufdestilliert. Bei -20°C bildeten sich gelbe Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Bei den Kristallen handelt es sich um Kristalle des Komplexes *trans*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }) $_2$ Sn[N(*i*-Pr) $_2$](HN(*i*-Pr) $_2$)PtCl $_2$] (**35**), die in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Die Bildung des Amin-Komplexes wird auf Hydrolyse des koordinierenden Organozinn(II)amids **8** zurückgeführt (siehe Kap. 4.6).

Der Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplex **35** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Festkörper ist das Wasserstoffatom H(2) des Amin-Substituenten in eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Cl(2)-Atom und eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zum Cl(2)-Atom eines benachbarten Moleküls involviert (Abbildung 42). Der intramolekulare Cl-H-Abstand beträgt 2.52(3) Å, der intermolekulare Cl-H-Abstand beträgt 2.81(4) Å.

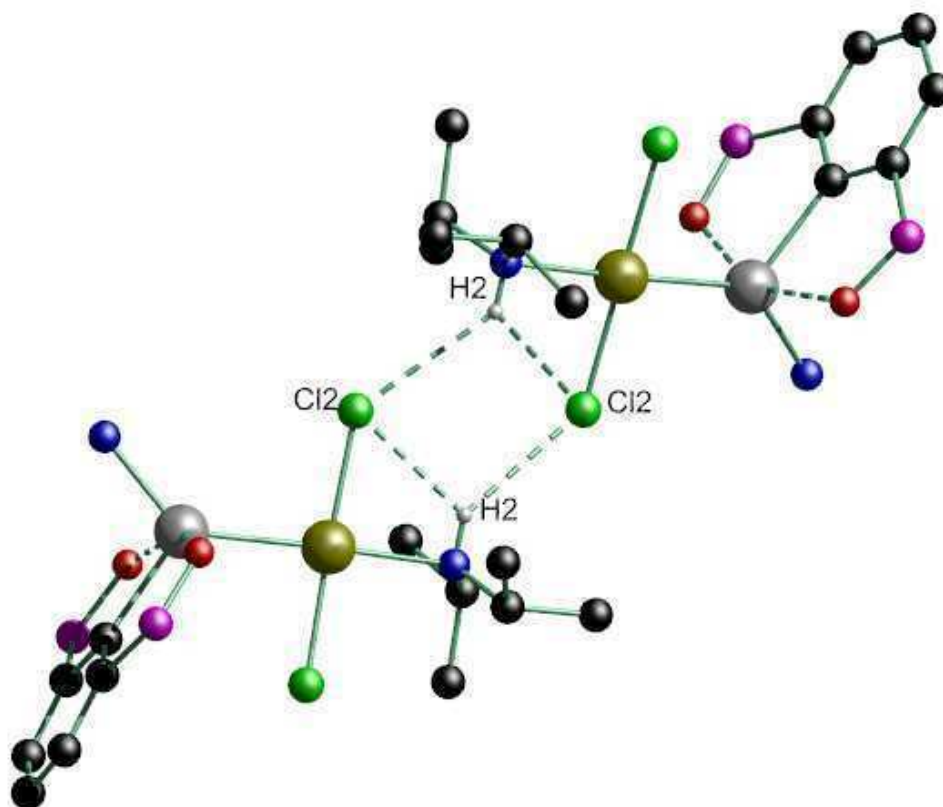


Abb. 44: Intermolekulare Verbrückung im Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplex **35**. Die *Isopropoxy*- und *tert*-Butyl-Gruppen des Zangenliganden sowie die *Isopropyl*-Gruppen der Amid-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber ebenso wenig gezeigt wie Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H(2).

Das Zinnatom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration auf, wobei die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) des Zangenliganden die axialen Positionen einnehmen, die äquatorialen Positionen werden von den Atomen C(1), N(1) und Pt(1) eingenommen. Abbildung 45 zeigt die molekulare Struktur von Verbindung **35** im Festkörper.

Im Vergleich zum Platin-Organozinn(II)amid-Komplex **34** ergibt sich bei der Sn(1)-N(1)-Bindungslänge kein signifikanter Unterschied. In Verbindung **34** beträgt sie 2.018(4) Å, im Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplex **35** 2.015(2) Å. Leichte Unterschiede zeigen sich hinsichtlich der Sn(1)-O(1/2)- und Sn(1)-C(1)-Bindungslängen im Vergleich zu Verbindung **34** und den DEÁKY-Komplexen. Die Sn(1)-C(1)-Bindungslänge beträgt 2.185(3) Å für Verbindung **35** und entspricht der Sn(1)-C(1)-Bindungslänge von 2.182(7) Å im DEÁKY-Komplex **AK**, während die korrespondierende Bindungslänge im Komplex **34** 2.228(2) Å beträgt. Für die koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) findet man bei Verbindung **35** Abstände von 2.460(2) Å und 2.401(2) Å zum Sn(1)-Atom. Damit sind diese Abstände immer noch deutlich größer als in den Komplexen **AJ**, **AK** und **AL** von DEÁKY (Sn(1)-O(1/2): 2.280(10) Å bis 2.320(3) Å), ähneln aber den korrespondierenden Bindungslängen im Komplex **34** (Sn(1)-O(1/2) 2.426(3) Å und 2.411(3) Å).

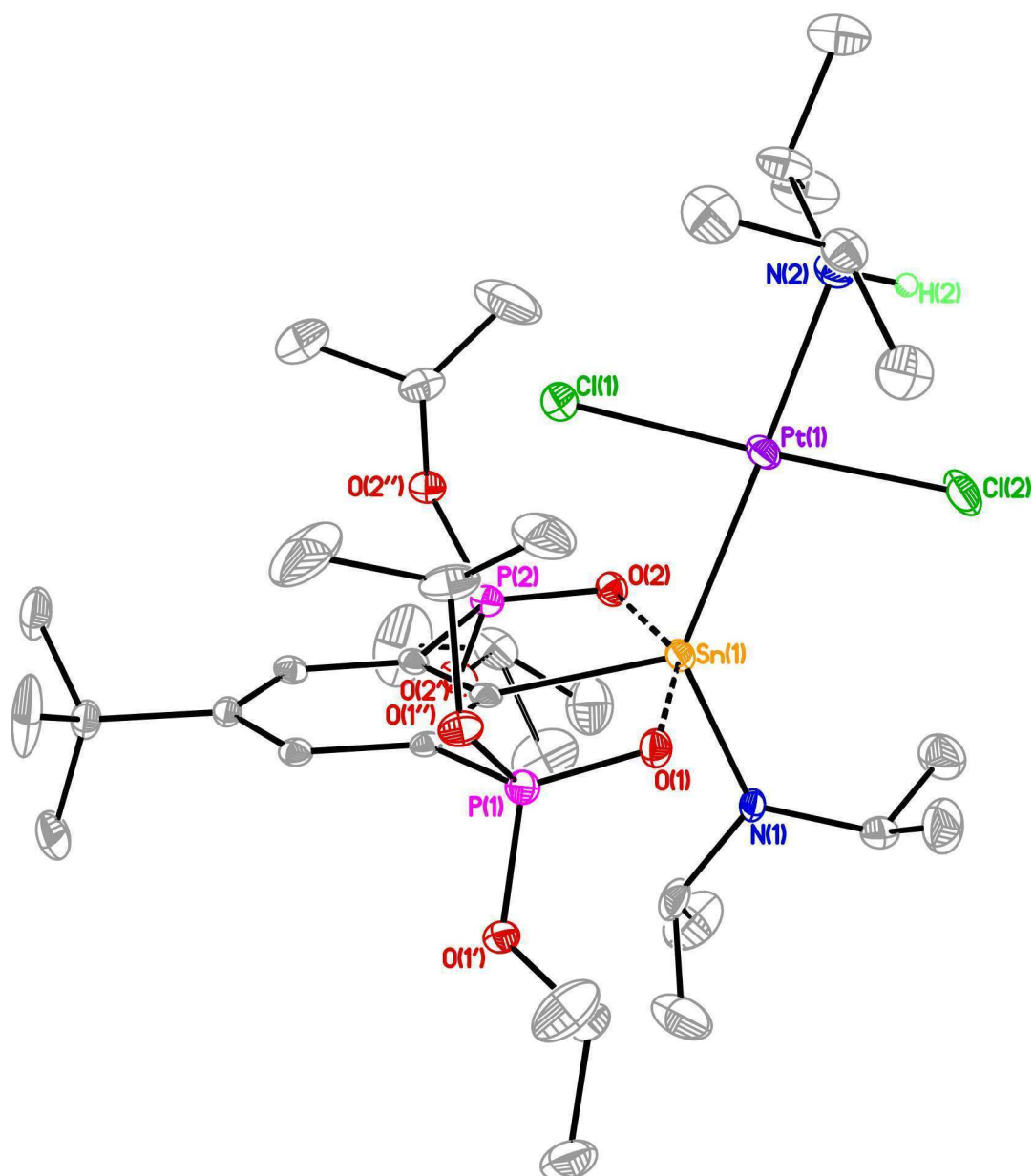


Abb. 45: Molekulare Struktur des Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplexes **35**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H(2) an N(2), sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Der Sn(1)-Pt(1)-Abstand beträgt nur 2.5169(2) Å und ist damit um etwa 0.06 Å kürzer als im Komplex **34**. Ebenso sind in den Komplexen **AK** und **AL** größere Sn-Pt-Bindungslängen zu finden, die im Bereich von 2.5461(6) Å bis 2.5645(5) Å liegen. Der gefundene Sn(1)-Pt(1)-Abstand ist etwas größer als die Sn-Pt-Bindungslängen im trigonal-planaren Platin(0)-Stannylen-Komplex **AF** von LAPPERT (2.470(6) bis 2.504(5) Å).

Hinsichtlich der Bindungswinkel um das Zinnatom Sn(1) unterscheiden sich die Komplexe **34** und **35** geringfügig voneinander. So beträgt der O(1)-Sn(1)-O(2)-Winkel für Verbindung **35** 154.52(6)°, für Verbindung **34** 153.53(11)°. Im Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplex **35**

finden sich ferner Bindungswinkel von $104.07(10)^\circ$ für C(1)-Sn(1)-N(1), $120.55(7)^\circ$ für C(1)-Sn(1)-Pt(1) und N(1)-Sn(1)-Pt(1) für $135.34(6)^\circ$. Die korrespondierenden Winkel im Platin-Organozinn(II)amid-Komplex **34** betragen $103.32(13)^\circ$ (C(1)-Sn(1)-N(1)), $118.74(8)^\circ$ (C(1)-Sn(1)-Pt(1)) und $137.84(10)^\circ$ (N(1)-Sn(1)-Pt(1)). Die Unterschiede zu den Bindungswinkeln in den Komplexen von DEÁKY und im Organozinn(II)amid **8** sind in der Diskussion zum Komplex **34** bereits ausführlich erfolgt, so dass auf eine erneute detaillierte Diskussion verzichtet wird.

Das Pt(1)-Atom zeigt eine verzerrte quadratisch-planare Konfiguration. Die Pt(1)-Cl(1/2)-Abstände von $2.2917(8) \text{ \AA}$ und $2.2784(9) \text{ \AA}$ sind etwas kürzer als im Komplex **34** ($2.3075(11) \text{ \AA}$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplexes **35** sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) im Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplexes **35**.

Sn(1)-N(1)	2.015(2)	C(1)-Sn(1)-N(1)	104.07(10)
Sn(1)-Pt(1)	2.5169(2)	C(1)-Sn(1)-Pt(1)	120.55(7)
Sn(1)-C(1)	2.185(3)	N(1)-Sn(1)-Pt(1)	135.34(6)
Sn(1)-O(1)	2.460(2)	O(1)-Sn(1)-O(2)	154.52(6)
Sn(1)-O(2)	2.401(2)	Sn(1)-Pt(1)-Cl(1)	85.52(2)
Pt(1)-N(2)	2.188(2)	Sn(1)-Pt(1)-Cl(2)	95.87(2)
Pt(1)-Cl(1)	2.2917(8)	Sn(1)-Pt(1)-N(2)	176.92(8)
Pt(1)-Cl(2)	2.2784(9)	Cl(1)-Pt(1)-N(2)	92.83(8)
H(2)-Cl(2)	2.52(3)	Cl(2)-Pt(1)-N(2)	85.92(8)
H(2)-Cl(2a)	2.81(4)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	176.58(4)

Eine weitere Charakterisierung von Verbindung **35** gelang nicht. Bringt man Kristalle des isolierten Produkts wieder in Lösung (C_6D_6), sind im ^{31}P -NMR-Spektrum drei Singulett erkennbar, von denen zwei Zinnsatelliten besitzen (Abbildung 46). Die Signale bei δ 26.7 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 117.5 \text{ Hz}$), 27.3 und 28.0 ($J(^{31}P-^{117/119}Sn) = 142 \text{ Hz}$) weisen ein integrales Verhältnis von ca. 30:10:60 auf. Unter Vorbehalt wird das Signal bei δ 28.0 mit einer $^{31}P-^{117/119}Sn$ -Kopplungskonstante von 142 Hz dem Platin-Organozinn(II)amid-Amin-Komplex **35** zugeordnet. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten mehrerer Signale ist eine *cis-trans*-Isomerie des Produkts in Lösung sowie eine Hydrolyse von Verbindung **35**. Ein Nachweis für eine oder beide Annahmen wurde nicht erbracht.

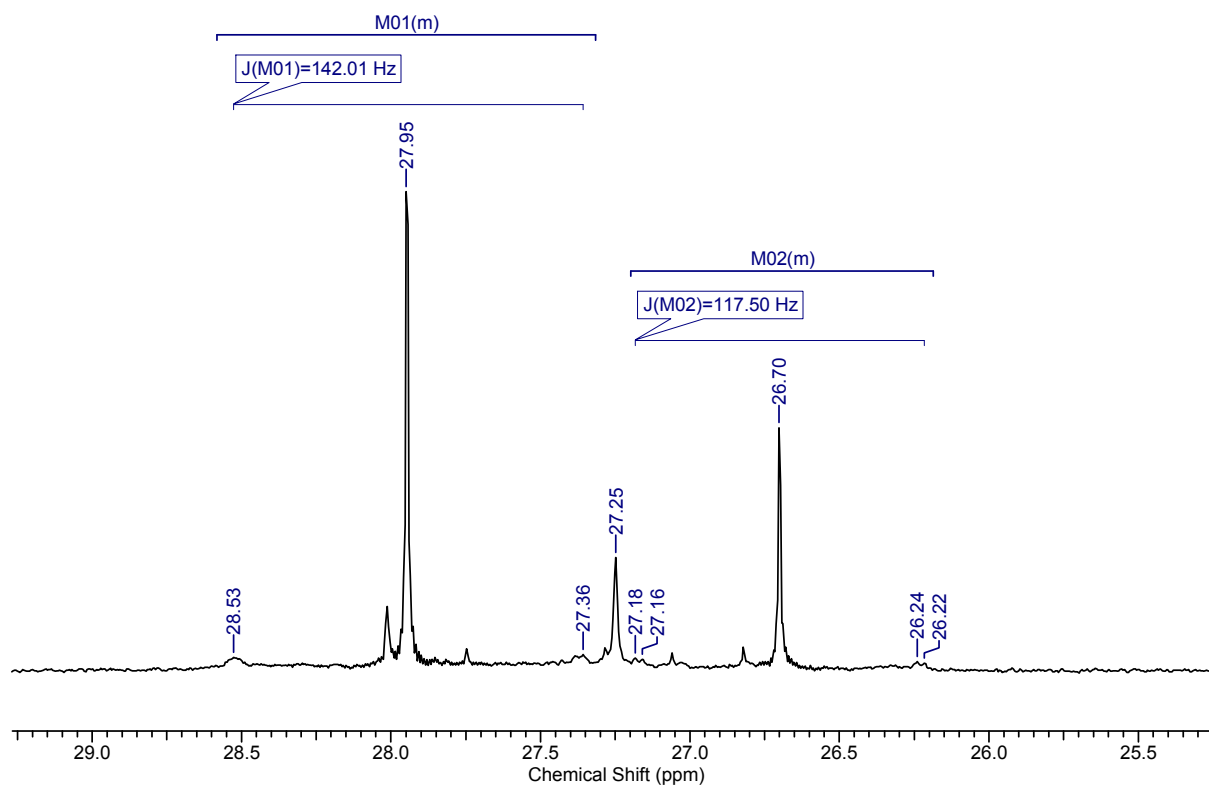


Abb. 46: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der in Lösung (C_6D_6) gebrachten Kristalle von Verbindung **35**.

4.9 Experimenteller Teil

4.9.1 Allgemeines

Es gelten die gleichen Angaben wie in Kapitel 2.7.1 bezogen auf die praktischen Arbeiten und die durchgeführte Analytik.

Das eingesetzte Ammoniumfluorid, NH_4F , wird vor Gebrauch durch azeotrope Destillation in Tetrachlormethan getrocknet und in einem Exsikkator über Orangegel als Trockenmittel gelagert.

4.9.2 Standardsynthesen der eingesetzten Edukte

Die Synthesen der LDA und des Stannylens **1** sind in Kapitel 2.7.2 beschrieben. Die Synthese des Komplexes $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**12**) ist in Kapitel 3.6.3 beschrieben. Die Synthese von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**30**) erfolgt analog.

4.9.3 Durchgeführte Reaktionen

Darstellung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$, **4-tert-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenylzinn(II)diisopropylamid (8)**

Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) (3.87 g, 6.3 mmol) in THF (25 mL) wird eine LDA-Lösung getropft (0.75 M in THF/*n*-Hexan, 8.7 ml, 6.5 mmol). Die Reaktionslösung wird für 4 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird drei Mal mit 30 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Lösung wird über eine mit Seesand bedeckte G4-Fritte filtriert. Die Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und bei -20°C gelagert. $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (3.21 g, 4.7 mmol, 75 % Ausbeute) kristallisiert in Form gelber Kristalle, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt 120-122°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.83 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 12 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 3.91 (sept, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 4.43-4.60 (komplexes Muster, 2 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.88-5.02 (komplexes Muster, 2 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.03 (AA'XX'-System, 2H, CH_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 31.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 96$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ 122 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 97$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Sn}$: C 49.4, H 7.9, N 2.1. Gefunden C: 46.0; H: 7.3; N: 0.7.*

*Die Proben konnten nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Organozinn(II)amids **8** kommt es zu einer deutlichen Abweichung bei der Elementaranalyse.

Darstellung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-O})[\text{N}(i\text{-Pr})_2]_2$ (**17**)

Eine Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) in *n*-Hexan wird mit elementarem Sauerstoff umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von vier Wochen wird $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-O})[\text{N}(i\text{-Pr})_2]_2$ (**17**) in Form farbloser Kristalle isoliert, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt 140-145°C (unter Zersetzung).

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.84 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (s, 18 H, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 24 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 1.64 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.87 (sept, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 4 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 4.44 (dsept, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.91 (dsept, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6.2$ Hz, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.10 (AA'XX'-System, 4 H, CH_{ar}).

^{13}C -NMR (75.48 MHz, C_6D_6): δ 23.9 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.4$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (bs, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.5$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (bs, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17.8$ Hz, 8 C, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 31.3 (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.8 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.0$ Hz, 4 C, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 70.2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.8$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 72.7 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 132.5 (komplexes Muster, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.3$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 72$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24$ Hz, 4 C, C_{ar}), 137.4 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 186.0$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 18.5$ Hz, 4 C, C_{ar}), 151.2 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.3$ Hz, 2 C, C_{ar}), 161.5 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.4$ Hz, 2 C, C_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 19.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 63.5$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -238 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 64$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_4\text{Sn}_2$: C 48.3, H 7.7, N 2.0. Gefunden: C 41.6, H 6.3, N 0.0.*

*Die Proben konnten nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Cyclodistannoxans **17** kommt es zu einer deutlichen Abweichung bei der Elementaranalyse.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnPPh₂, {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)diphenylphosphid (18)**

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) (1.24 g, 1.8 mmol) in Toluol (10 mL) wird Diphenylphosphan (335 mg, 1.8 mmol) gegeben. Die Lösung wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und *n*-Hexan aufdestilliert. Lagerung bei -20°C liefert {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnPPh₂ (**17**) (1.31 g, 1.7 mmol, 93 % Ausbeute) in Form gelber Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt 88-92°C (unter Zersetzung).

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 0.87 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.05 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.13 (s, 9 H, CH₃, C(CH₃)₃), 1.22 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 4.39-4.61 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 6.95 (d, ³J(¹H-¹H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.09 (t, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.79 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.7 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.97 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ -11.2 (t, J(³¹P-³¹P) = 1.1 Hz), ¹J(³¹P-¹¹⁷Sn) = 1123 Hz, ¹J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 1175 Hz), 33.7 (d, J(³¹P-³¹P) = 1.1 Hz, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 102 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ 107.5 (dt, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 103 Hz, ¹J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 1175 Hz).

Elementaranalyse Berechnet für C₃₄H₄₉O₆P₃Sn: C 53.35, H 6.45. Gefunden: C 52.3, H 6.5 (leichte Gewichtszunahme).

Darstellung von ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn{W(CO)₄[P(H)Ph₂]}₂WO₄ (19)**

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnPPh₂ (**17**) (1.31 g, 1.7 mmol) in THF (20 mL) gibt man eine Suspension von W(CO)₄·2 Pip (0.80 g, 1.7 mmol) in THF (30 mL). Die Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über eine mit Seesand bedeckte G4-Fritte filtriert und im Vakuum eingengt. Es wird *n*-Hexan aufdestilliert und die Lösung bei -20°C gelagert. Es erfolgt Kristallisation von W(CO)₄·2 Pip. Die Lösung wird per Doppelnadel vom Feststoff abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und *n*-Hexan aufdestilliert. Es bildet sich bei -20°C ein brauner Rückstand, von dem die Lösung abdekantiert wird. Nachfolgend erhält man bei -20°C ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn{W(CO)₄[P(H)Ph₂]}₂WO₄ (**19**) (ca. 200 mg, 8.4·10⁻² mmol, 10 % Ausbeute) in Form gelber Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt > 165°C (unter Zersetzung).

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 0.96 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.02 (s, 18 H, CH₃, C(CH₃)₃), 1.16 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.18 (d, ³J(¹H-¹H) nicht ermittelt, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.50 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 3.54-3.61

(komplexes Muster, 2 H, P(*H*)Ph₂), 4.66-4.79 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 5.13-5.26 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 6.89-6.97 (komplexes Muster, 4H, CH_{ar}), 7.02-7.10 (komplexes Muster, 8H, CH_{ar}), 7.95-8.07 (komplexes Muster, 8H + 4H, CH_{ar}).

³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ -16.9 (s, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 219 Hz, ²J(³¹P-^{117/119}Sn) = 210 Hz), 31.4 (s, J(³¹P-¹¹⁷Sn) = 156 Hz, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 167 Hz).

³¹P-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ -16.9 (d, ¹J(¹H-³¹P) = 355 Hz), 31.4 (s, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 167 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ -134 (dt, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 166 Hz, ²J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 212 Hz).

Elementaranalyse Berechnet für C₇₆H₁₀₀O₂₄P₆Sn₂W₃: C 38.5, H 4.25. Gefunden: C 38.3, H 4.4.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF, {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)fluorid (**20**)

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) (1.51 g, 2.2 mmol) in Toluol (15 mL) gibt man trockenes NH₄F (82 mg, 2.2 mmol). Die Lösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Per Doppelnadel wird die Lösung von verbleibendem NH₄F abgetrennt. Die Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und *n*-Hexan aufdestilliert. Lagerung bei -20°C liefert eine erste Fraktion {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF (**20**) (440 mg) in Form farbloser Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Nach erneutem Einengen der Lösung und Aufdestillieren von *n*-Hexan wird eine zweite Kristallfraktion erhalten (490 mg; insg. 930 mg, 1.55 mmol, 70.5 % Ausbeute).

Schmelzpunkt 109°C - 111°C.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 0.90 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.12 (s, 9 H, CH₃, C(CH₃)₃), 1.18 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.28 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 4.51-4.66 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH₃)₂), 4.99-5.15 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH₃)₂), 8.03 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ 23.7 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.2 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.3 (d, J(¹³C-³¹P) = 3.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.5 (d, J(¹³C-³¹P) = 3.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 35.1 (s, C(CH₃)₃), 72.3 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, OCH(CH₃)₂), 72.6 (bd, J(¹³C-³¹P) = 2.9 Hz, OCH(CH₃)₂), 131.9 (dd, J(¹³C-³¹P) = 17.0 Hz, J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{ar}), 133.3 (dd, J(¹³C-³¹P) = 192.9 Hz, J(¹³C-³¹P) = 23.8 Hz, C_{ar}), 151.4 (t, J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, C_{ar}), 187.5 (t, J(¹³C-³¹P) = 36.7 Hz, C_{ar}).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, C₆D₆): δ -138.6 (s, ¹J(¹⁹F-¹¹⁷Sn) = 3048 Hz, ¹J(¹⁹F-¹¹⁹Sn) = 3190 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 37.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 107.5$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 112$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -201 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{F}) = 3182$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 111$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{FO}_6\text{P}_2\text{Sn}$: C 44.10, H 6.56. Gefunden: C 43.8, H 6.5.

Darstellung von $\{[4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{O}$ (**22**)

$\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (1.70 g, 2.5 mmol) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.91 g, 2.5 mmol) werden in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einer Reaktionsdauer von vier Monaten wird die Lösung auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und *n*-Hexan aufdestilliert. Lagerung bei -20°C liefert $\{[4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{O}$ (**22**) (200 mg, 0.13 mmol, 11 % Ausbeute) in Form gelber Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt $>220^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 1.05 (s, 18 H, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.09 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 12 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.85-4.98 (komplexes Muster, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.25-5.38 (komplexes Muster, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.03 (AA'XX'-System, 4 H, CH_{ar}).

^{13}C -NMR (75.48 MHz, C_6D_6): δ 24.0 (dd, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (bs, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.2 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.6 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 74.2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2$ Hz, 4 C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 132.2 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.5$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.1$ Hz, 2 C, C_{ar}), 133.1 (dd, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 186.7$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 20.0$ Hz, 2 C, C_{ar}), 153.4 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.5$ Hz, 2 C, C_{ar}), 170.3 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22.9$ Hz, 2 C, C_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 26.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 137$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -4 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 138$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{O}_{21}\text{P}_4\text{Sn}_2$: C 38.5, H 4.25. Gefunden C 38.3, H 4.4.

Darstellung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}t\text{-Bu})$, $\{4\text{-tert-butyl-}[\text{2,6-Bis}(\text{diisopropoxyphosphonyl})\text{phenyl}]\text{zinn(II)-}4\text{-tert-butylphenolat}$ (**24**)

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (0.45 g, 0.67 mmol) in Toluol (5 mL) gibt man 4-*t*-Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (0.10 g, 0.67 mmol). Die Lösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 4-*t*-Bu-

2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(OC₆H₄-4-*t*-Bu) (**24**) als schwach gelbes, hydrolyseempfindliches Öl erhalten, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ 0.88 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 1.25 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.57 (komplexes Muster, 2H, OCH(CH₃)₂), 5.10 (komplexes Muster, 2H, OCH(CH₃)₂), 7.28 (komplexes Muster, 4H, CH_{ar}), 8.02 (komplexes Muster, 2H, CH_{ar}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.48 MHz): δ 23.7 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.1 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.2 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.1 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.4 (d, J(¹³C-³¹P) = 3.6 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.7 (d, J(¹³C-³¹P) = 3.3 Hz, OCH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 32.5 (s, C(CH₃)₃), 34.4 (s, C(CH₃)₃), 35.1 (s, C(CH₃)₃), 72.3 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.5 Hz, OCH(CH₃)₂), 72.4 (d, J(¹³C-³¹P) = 4.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 119.7 (s, C_{ar}), 126.5 (s, C_{ar}), 132.0 (dd, J(¹³C-³¹P) = 17.1 Hz, J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{ar}), 133.7 (dd, J(¹³C-³¹P) = 191.8 Hz, J(¹³C-³¹P) = 24.0 Hz, C_{ar}), 139.2 (s, C_{ar}), 151.4 (t, J(¹³C-³¹P) = 12.7 Hz, C_{ar}), 164.0 (s, C_{ar}), 185.7 (t, J(¹³C-³¹P) = 37.1 Hz, C_{ar}).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 121.50 MHz): δ 37.2 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 110 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 111.89 MHz): δ -162 (t, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 110 Hz).

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(O₂CC₆H₄-4-*t*-Bu), {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)-4-*tert*-butylbenzoat (**25**)

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (**8**) (0.56 g, 0.81 mmol) in Toluol (5 mL) gibt man 4-*t*-Bu-C₆H₄CO₂H (0.15 g, 0.81 mmol). Es wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert und wenig THF zugegeben, so dass sich der Rückstand gerade löst. {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn(O₂CC₆H₄-4-*t*-Bu) (**25**) (65 mg, 0.14 mmol, 20 % Ausbeute) wird in Form farbloser Kristallnadeln erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt 94 °C.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.13 MHz): δ 1.01 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, OCH(CH₃)₂), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (d, ³J(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12H, OCH(CH₃)₂), 4.25-5.45 (verbreitertes Signal, 4H, OCH(CH₃)₂), 7.23 (d, ³J(¹H-¹H) = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.04 (d, ³J(¹H-³¹P) = 13.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.26 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.48 MHz): δ 24.1 (d, J(¹³C-³¹P) = 5.5 Hz, OCH(CH₃)₂), 24.4 (d, J(¹³C-³¹P) = 3.3 Hz, OCH(CH₃)₂), 31.4 (s, C(CH₃)₃), 31.6 (s, C(CH₃)₃), 35.0 (s, C(CH₃)₃), 35.1 (s, C(CH₃)₃), 72.3 (d, J(¹³C-³¹P) = 4.7 Hz, OCH(CH₃)₂), 125.2 (s, C_{ar}), 128.2 (s, C_{ar}), 130.7 (s, C_{ar}), 132.0 (dd, J(¹³C-³¹P) = 17.1 Hz, J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{ar}), 133.7 (s, O₂CC₆H₄), 134.1 (dd, J(¹³C-³¹P) = 192.9 Hz, J(¹³C-³¹P) = 24.0 Hz, C_{ar}), 151.1 (t, J(¹³C-³¹P) = 12.7 Hz, C_{ar}), 154.4 (s, C_{ar}), 187.4 (t, J(¹³C-³¹P) = 37.1 Hz, C_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.50 MHz): δ 36.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 105$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.89 MHz): δ -233 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{P}_2\text{Sn}$: C 52.3, H 6.9. Gefunden: C 51.6, H 7.0.

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (8) mit H $_3$ CC(H)(CO $_2$ H) $_2$

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) (0.38 g, 0.56 mmol) wird in Toluol (5 mL) gelöst und H $_3$ CC(H)(CO $_2$ H) $_2$ (33 mg, 0.28 mmol) zugegeben. Die Lösung wird für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zuordnung der Signale für das erwartete Produkt ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn) $_2$ [(O $_2$ C) $_2$ (H)CCH $_3$] (**26**) erfolgt unter Vorbehalt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.50 MHz): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$, 3 %), 31.4 (s, Verbindung **8**, 3 %), 35.0 (s, unbekannt, 5 %), 36.2/36.3 (s/s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz; $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 112$ Hz, Verbindung **26**, 86 %), 37.5 (s, unbekannt, 3 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.89 MHz): δ -221 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 111$ Hz).

Verbindung **26** kann nicht in kristalliner Form erhalten werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mittels Elementaranalyse untersucht.

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Sn}_2$: C 45.2, H 6.5. Gefunden: C 41.6, H 6.2. Die Abweichungen deuten darauf hin, dass Verbindung **26** nicht in reiner Form isoliert wurde.

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (8) mit 2-Br-4-*t*-Bu-C $_6$ H $_3$ -N(H)-C(O)CH $_3$

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) (0.48 g, 0.70 mmol) in Toluol (5 mL) wird 2-Br-4-*t*-Bu-C $_6$ H $_3$ -N(H)-C(O)CH $_3$ (0.19 g, 0.70 mmol) gegeben. Die Lösung wird für 11.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung wird *n*-Hexan aufdestilliert und die Reaktionslösung bei -20°C gelagert. {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnN[C(O)CH $_3$](2-Br-4-*t*-Bu-C $_6$ H $_3$) (**27**) (0.110 g, 0.14 mmol, 20% Ausbeute) wird in Form farbloser Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt 98-102 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 121.50 MHz): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$, 24 %), 33.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 91$ Hz, ohne Zuordnung, 37 %), 35.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 92$ Hz, ohne Zuordnung, 29 %), 36.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz, ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn) $_2$ O, 10 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 111.89 MHz): δ -232 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95$ Hz, ohne Zuordnung), -216 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95$ Hz, ohne Zuordnung), -72 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 106$ Hz, ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn) $_2$ O).

Die Proben für die Elementaranalyse konnten nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Organozinn(II)amids **27** und der nicht eindeutigen NMR-Spektren wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Reaktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ mit Phtalsäureanhydrid

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (600 mg, 0.9 mmol) in Toluol (5 mL) wird Phtalsäureanhydrid (131 mg, 0.9 mmol) gegeben. Die entstehende Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 h wird die nunmehr klare Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 4%), 36.6 (s, $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 109.5$ Hz, Verbindung **28**, 96%).

Unter Vorbehalt wird das Signal bei δ 36.6 der Verbindung $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-2-C}(\text{O})[\text{N}(i\text{-Pr})_2]\}$ (**28**) zugeordnet. Kristallisationsversuche aus THF, THF/*n*-Hexan, Toluol und Toluol/*n*-Hexan sind nicht erfolgreich. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein weißer Feststoff, der in C_6D_6 nicht löslich ist und nicht weiter NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Sn}$: C 52.2, H 6.9, N 1.7. Gefunden: C 44.1, H 5.2, N 0.9.*

*Die Proben konnten nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Verbindung **28** kommt es zu einer deutlichen Abweichung bei der Elementaranalyse.

Reaktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ mit $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{Mo}(\text{CO})_5]$

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**12**) (1.16 g, 1.7 mmol) in Toluol (10 mL) zu einer Lösung getropft von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (1.39 g, 1.7 mmol) in Toluol (10 mL) getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 5%), 29.1 (s, unbekannt, 4%), 30.6 (s, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 116$ Hz, Verbindung **12**, 36%), 31.4 (s, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 97$ Hz, Verbindung **8**, 32%), 33.7 (s, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 111$ Hz, unbekannt, 7%), 36.4 (s, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 106$ Hz, $(\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2\text{O}$, 13%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 117$ Hz, Verbindung **1**, 3%).

Die Lösung wird für 30 min bei 60°C gerührt, anschließend wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Unter Vorbehalt werden neue Signale der Verbindung $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\}$ (**29**) zugeordnet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.6 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- C_6H_3 , 4%), 29.0 (s, unbekannt, 1%), 30.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 110$ Hz, Verbindung **29**, 34%), 31.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95$ Hz, Verbindung **8**, 22%), 33.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 107$ Hz, Verbindung **29**, 32%), 36.2 (s, ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}$ Sn) $_{22}$ O, 4%), 37.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 119$ Hz, Verbindung **1**, 3%).$

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -148 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 123$ Hz, unbekannt), -100 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 119$ Hz, Verbindung **1**), -72 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 111$ Hz, ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}$ Sn) $_{22}$ O), -49 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 97$ Hz, unbekannt), -9 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 171$ Hz, unbekannt), 12 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 155$ Hz, unbekannt), 71 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 151$ Hz, unbekannt), 114 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 98$ Hz, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 6268$ Hz, Verbindung **29**), 119 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 93$ Hz, Verbindung **8**), 371 (bs, $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 6331$ Hz, Verbindung **29**).$

Kristallisationsversuche aus Toluol/*n*-Hexan und THF/*n*-Hexan bei -20°C sind nicht erfolgreich. Aus Toluol/*n*-Hexan wird ein Feststoff isoliert, der NMR-spektroskopisch untersucht wird.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- C_6H_3 , 2%), 29.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 116$ Hz, Verbindung **13**, 40%), 30.2 (s, unbekannt, 11%), 31.2 (bs, unbekannt, 47%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ 232 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 122$ Hz, Verbindung **13**).

Reaktion von $\{[4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}]_2\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ mit $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}]_2\text{Sn}(\text{H})[\text{W}(\text{CO})_5]$$$

$\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}]_2\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**8**) (1.27 g, 1.4 mmol) und $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}]_2\text{Sn}(\text{H})[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**30**) (0.88 g, 1.3 mmol) werden in 15 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird für 2.5 h bei 60°C gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in THF aufgenommen und *n*-Hexan aufdestilliert. Die Lösung wird bei -20°C gelagert. Nach mehreren Tagen ist die Lösung infolge von Kontamination mit Luft ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) nahezu entfärbt. Das Lösungsmittel wird langsam im Abzug verdampft. Es bilden sich farblose Kristalle von ($\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_{22}$]- $\text{C}_6\text{H}_2\}]_2\text{Sn}(\mu\text{-OH})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**32**) (250 mg, 0.27 mmol, 21 % Ausbeute), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.$$$

Schmelzpunkt $>220^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung).

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): δ 1.10 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.41 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.65-4.82 (komplexes Muster, 4 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.93 (AA'XX'-System, 2H, CH_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CDCl_3): δ 30.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 139$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3): δ -59 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 146$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{O}_{24}\text{P}_4\text{Sn}_2\text{W}_2$: C 35.2, H 4.4. Gefunden: C 36.5, H 5.0.

Darstellung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$][Mn(CO) $_2$ Cp]·C $_7$ H $_8$, {4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)diisopropylamid·[η^5 -(cyclopentadienyl)dicarbonylmangan]·Toluol (33**)**

Eine Lösung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (0.61 g, 3.0 mmol) in THF (270 mL) wird so lange bestrahlt bis 72 mL Kohlenmonoxid entstanden sind (Dauer: 105 min). Die Lösung wird auf ein Volumen von 50 mL eingengt und zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) (2.04 g, 3.0 mmol) in THF (15 mL) getropft. Die Lösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein ^{31}P -Kontroll-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass Verbindung **8** noch nicht vollständig umgesetzt ist. Es wird weiteres $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (0.30 g, 1.5 mmol) zugegeben und für insgesamt 72 h unter Rückfluss gerührt, bis Verbindung **8** vollständig umgesetzt ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei -20°C bilden sich tiefgelbe Kristalle von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$][Mn(CO) $_2$ (η^5 -C $_5$ H $_5$)]·C $_7$ H $_8$ (**33**) (500 mg, 0.53 mmol, 18 % Ausbeute), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 1.02 (s, 9 H, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.06 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.7$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 12 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 2.11 (s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 3.84 (sept, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$), 4.73 (s, 5 H, (η^5 -C $_5$ H $_5$)), 4.75-4.88 (komplexes Muster, 2 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.94-5.07 (komplexes Muster, 2 H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.98-7.15 (komplexes Muster, 5 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 8.01 (AA'XX'-System, 2 H, CH_{ar}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 26.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ 265 (bs).

Verbindung **33** ist unter Argon bei Raumtemperatur nicht stabil. Es wurde keine weitere Analytik durchgeführt.

Darstellung von *trans*-({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] $_2$)PtCl $_2$ (34**)**

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) (340 mg, 0.50 mmol) in Toluol (10 mL) gibt man PtCl_2 (66 mg, 0.25 mmol). Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Rühren gestoppt. Die klare Reaktionslösung wird mittels Doppelnadel vom abgesetzten Feststoff abgetrennt, auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und *n*-Hexan aufdestilliert. Lagerung bei -20°C liefert orangefarbene Kristalle von *trans*-

({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂]₂PtCl₂ (**34**) (100 mg, 0.06 mmol, 25 % Ausbeute), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt >110°C (Zersetzung).

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆): δ 0.95 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.05 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.24 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 1.54 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.6 Hz, 24 H, N[CH(CH₃)₂]₂), 1.65 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 12 H, OCH(CH₃)₂), 3.72 (sept, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 4 H, N[CH(CH₃)₂]₂), 4.82-4.98 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 5.65-5.79 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 8.03 (AA'XX'-System, 4 H, CH_{ar}).

³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ 28.3 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 158 Hz, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 108 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆): δ -161 (komplexes Signal, keine Zuordnung von *J*(³¹P-¹¹⁹Sn)-Kopplungskonstanten erfolgt).

Elementaranalyse Berechnet für C₅₆H₁₀₆Cl₂N₂O₁₂P₄PtSn₂: C 44.0, H 6.7, N 1.6. Gefunden: C 37.2, H 5.8, N 0.6.*

*Die Proben konnten nicht unter anaeroben Bedingungen eingewogen werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Verbindung **34** kommt es zu einer deutlichen Abweichung bei der Elementaranalyse.

Reaktion von [{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] mit PtCl₂ (1:1)

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂] (640 mg, 0.94 mmol) in THF (10 mL) wird PtCl₂ (250 mg, 0.94 mmol) gegeben. Die Lösung wird zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und *n*-Hexan aufdestilliert. Lagerung bei -20°C liefert gelbe Kristalle von *trans*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₂}Sn[N(*i*-Pr)₂])(HN(*i*-Pr)₂)PtCl₂] (**35**) (ca. 50 mg), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das ³¹P-NMR-Spektrum der isolierten Kristalle zeigt, dass die Verbindung **35** in Lösung nicht stabil ist.

³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ 26.7 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 107.5 Hz, 29%), 27.3 (s, 10%), 28.0 (s, *J*(³¹P-^{117/119}Sn) = 142.0 Hz, 61%).

Eine Zuordnung der Signale erfolgte nicht.

4.10 Literatur

- [1] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [2] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2268.
- [3] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 256.
- [4] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Chem. Dalton* **1977**, 2004.
- [5] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 621.
- [6] M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 413.
- [7] G. K. Campbell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, C1.
- [8] M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 51.
- [9] M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, P. P. Power, M. J. Slade, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 31.
- [10] R. W. Chorley, D. Ellis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 599.
- [11] H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311.
- [12] W.-B. Wang, E. J. Roskamp, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6101.
- [13] B. Wrackmeyer, E. Kupče, G. Kehr, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, 30, 964.
- [14] W.-B. Wang, E. J. Roskamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9417.
- [15] L. A. Smith, W.-B. Wang, C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *Synlett.* **1993**, 850.
- [16] B. S. Jolly, M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2653.
- [17] M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877.
- [18] M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1295.
- [19] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3848.
- [20] R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, P. García y García, *Chem. Commun.* **1996**, 519.
- [21] V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, P. García y García, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez, R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1025.
- [22] H. Braunschweig, C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 261.
- [23] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1998**, 17, 5602.
- [24] M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 373.
- [25] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, G. M. de Lima, L. J.-M. Pierssens, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 142.
- [26] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 283.
- [27] M. Veith, O. Schütt, J. Blin, S. Becker, J. Frères, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 138.
- [28] T. J. Boyle, J. M. Segall, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, J. M. Santana, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6904.
- [29] Y. Tang, A. M. Felix, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7239.
- [30] P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Dalton Trans.* **2004**, 4193.
- [31] C. Stanciu, S. S. Hinu, M. Stender, A. F. Richards, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2774.
- [32] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9834.

- [33] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Růžička, J. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [34] P. Alvarez, F. García, J. P. Hehn, F. Kraus, G. T. Lawson, N. Korber, M. E. G. Mosquera, M. McPartlin, D. Moncrieff, C. M. Pask, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1078.
- [35] D. A. Dickie, P. T. K. Lee, O. B. Labeodan, G. Schatte, N. Weinberg, A. R. Lewis, G. M. Bernard, R. E. Wasylishen, J. A. C. Clyburne, *Dalton Trans.* **2007**, 2862.
- [36] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, M. R. J. Elsegood, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5417.
- [37] W. A. Merrill, J. Steiner, A. Betzer, I. Nowik, R. H. Herber, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2008**, 5905.
- [38] A. V. Zabula, T. Pape, F. Hupka, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2009**, *28*, 4221.
- [39] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 193.
- [40] D. Olbert, A. Kalisch, H. Görls, I. M. Ondik, M. Reiher, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 462.
- [41] S. Nembenna, S. Singh, A. Jana, H. W. Roesky, Y. Yang, H. Ye, H. Ott, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273.
- [42] W. D. Woodul, A. F. Richards, A. Stasch, M. Driess, C. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 3655.
- [43] A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 707.
- [44] Z. Padělkova, A. Havlík, P. Švec, M. S. Nechaev, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2651.
- [45] S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304.
- [46] W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1778.
- [47] R. L. Melen, M. McPartlin, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1649.
- [48] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10448.
- [49] M. Henn, *Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden*, Shaker Verlag Aachen, **2005**.
- [50] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
- [51] M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. H. Prosenc, S. Herris-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 211.
- [52] V. Deáky, Dissertation *Intramolekular koordinierte heteroleptische Stannylene – Darstellung, Struktur und Anwendung*, TU Dortmund, **2011**.
- [53] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- [54] B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1275.
- [55] H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 81.
- [56] K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2009**, *28*, 3327.
- [57] K. Izod, J. Stewart, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2010**, *29*, 108.
- [58] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [59] E. Rivard, A. D. Sutton, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1278.
- [60] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839.
- [61] M. Wagner, Diplomarbeit, TU Dortmund, **2009**.
- [62] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2010**, *29*, 4837.
- [63] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748.
- [64] S.-H. Zhang, C.-W. So, *Organometallics* **2011**, *30*, 2059.

- [65] O. T. Summerscales, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 3468.
- [66] Jander/Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 15. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2002.
- [67] M. Wagner, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [68] C. Löw, *Dissertation „Neue heteroleptische Stannylene und Stannylene-Übergangsmetallkomplexe“*, TU Dortmund, **2002**.
- [69] L. Ferro, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, H. Cox, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1879.
- [70] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulze, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543.
- [71] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106.
- [72] L. A.-M. Harris, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 71.
- [73] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, J. Steiner, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2005**, 6041.
- [74] R. Jambor, S. Herres-Pawlis, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 344.
- [75] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5492.
- [76] S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252.
- [77] A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1054.
- [78] W. A. Hermann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 437.
- [79] F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 71.
- [80] F. Ettl, M. Schollenberger, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 153.
- [81] M. Kretschmer, P. S. Pregosin, H. Rügger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 87.
- [82] A. Albinati, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3223.
- [83] G. Douglas, M. C. Jennings, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 159.
- [84] M. C. Jennings, G. Schoettel, S. Roy, R. J. Puddephatt, G. Douglas, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *Organometallics* **1991**, *10*, 580.
- [85] I. Ara, L. R. Falvello, J. Domingo Fernández, J. Forniés, B. Gil, E. Lalinde, E. Usón, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 315.
- [86] T. A. K. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 548.
- [87] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886.
- [88] J. Martincová, L. Dostál, S. Herres-Pawlis, A. Růžička, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7423.
- [89] W. Kaufmann, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1178.
- [90] W. Baratta, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *209*, 85.

5. Reaktivität des Organofluoridostannylen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF gegenüber Platin(II)chlorid

Bereits in den Kapiteln 3.1, 3.2 und 4.8 wurde auf die Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Stannylen-Komplexen eingegangen. In diesem Kapitel wird über die Darstellung eines Platin-Organozinn(II)fluorid-Komplexes und dessen überraschende Folgechemie berichtet. Die bisher dargestellten Platin-Komplexe, die von O,C,O-koordinierten Stannylenen gebildet werden, sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Nummerierung der Verbindungen von DEÁKY wird der Einfachheit halber aus Kapitel 4 übernommen.

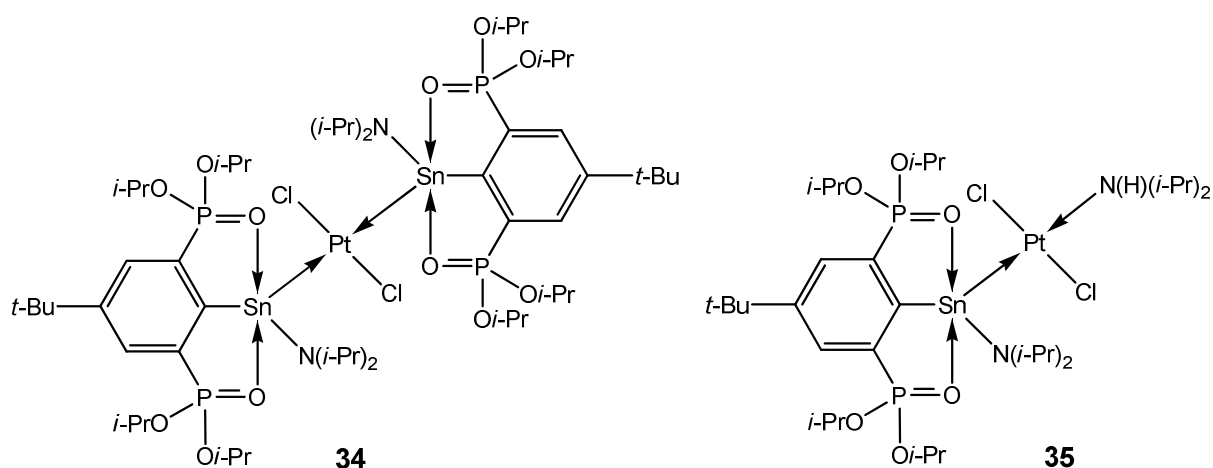
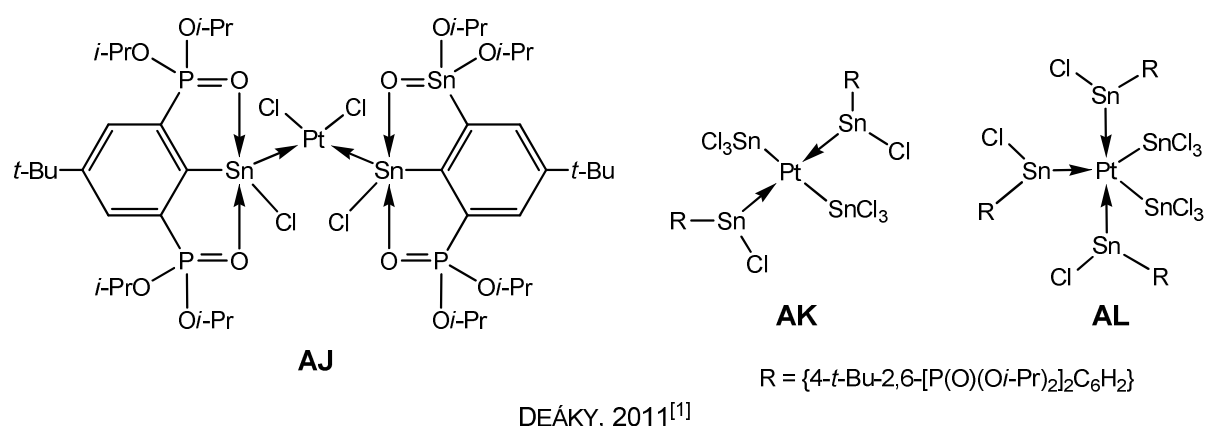
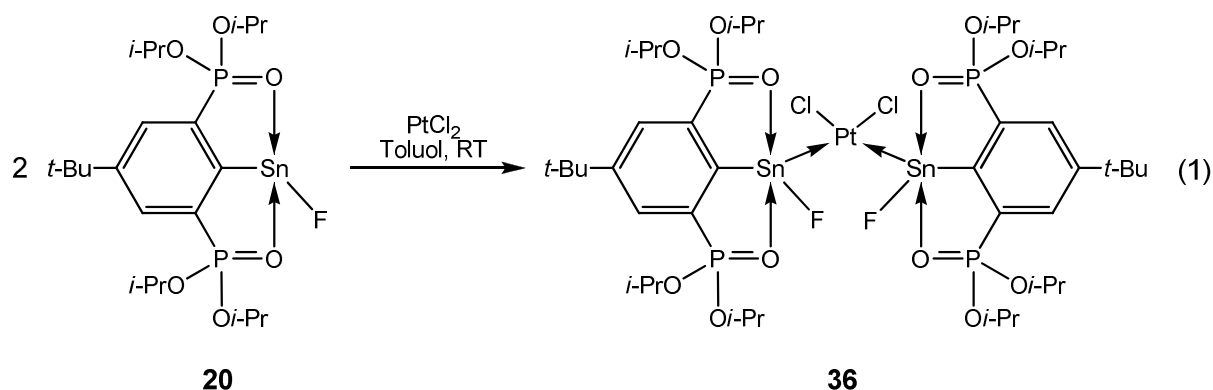


Abb. 1: Strukturell charakterisierte Platin-Stannylen-Komplexe O,C,O-koordinierter Stannylene.

Bei der Umsetzung des Organozinn(II)fluorids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF (**20**) mit Platin(II)chlorid wird die Bildung eines Platin-Stannylen-Komplexes analog zu den Verbindungen **AJ** und **34** erwartet.

5.1 Darstellung eines Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes

Die Reaktion des Organozinn(II)fluorids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnF}$ (**20**) mit Platin(II)chlorid, PtCl_2 , in einem Verhältnis von 2:1 in Toluol liefert in einer moderaten Ausbeute von 25 % die Komplexverbindung $\text{cis-}[\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnF)}_2\text{PtCl}_2]$ (**36**) (Gleichung 1). Während sich das Platin(II)salz nur schlecht in Toluol löst, ist der resultierende Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** sehr gut in Toluol löslich. Nach vollständiger Umsetzung des Organozinn(II)fluorids **20** wird die Reaktionslösung vom verbleibenden Feststoff per Doppelnadel abgetrennt, im Vakuum eingeeengt und *n*-Hexan aufdestilliert. Bei -20°C wurde der Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** in Form gelber Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Er ist gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Aceton löslich.



Verbindung **36** ist monomer im Festkörper und kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die molekulare Struktur von Verbindung **36** ist in Abbildung 2 gezeigt. Beide Zinnatome, Sn(1) und Sn(2), weisen eine verzerrte trigonal-bipyramidale Konfiguration auf. Die axialen Positionen werden von den koordinierenden Sauerstoffatomen O(1) und O(2) bzw. O(3) und O(4) des intramolekular koordinierenden Zangenliganden besetzt. Die äquatorialen Positionen werden von den Atomen C(1), Pt(1) und F(1) bzw. von den Atomen C(31), Pt(1) und F(2) eingenommen. Das Platinatom Pt(1) weist eine verzerrte quadratisch-planare Konfiguration auf. Die Atome Sn(1) und Sn(2) sind ebenso zueinander *cis*-ständig wie die beiden Atome Cl(1) und Cl(2).

Die Sn-F-Abstände im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** betragen $2.187(3) \text{ \AA}$ für Sn(1)-F(1) und $2.151(3) \text{ \AA}$ für Sn(2)-F(2). Damit erfahren die Sn-F-Bindungen im Platin-Komplex eine deutliche Aufweitung der Bindungslänge im Vergleich zur Ausgangsverbindung **20**, in der die Sn(1)-F(1)-Bindungslänge nur $2.0072(14) \text{ \AA}$ beträgt. Im Wolfram-komplexierten Organofluoridostannylen $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(Oi-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnF}[\text{W}(\text{CO})_5]$ beträgt die Sn(1)-F(1)-Bindungslänge $1.974(3) \text{ \AA}$ ^[2].

Die Aufweitung der Sn-F-Bindungslängen stellt einen bemerkenswerten Unterschied zu den Platin-Komplexen **AJ** - **AL** von DEÁKY dar, in denen die Sn-Cl-Bindungslängen der koordinierenden Stannylene eine Verkürzung gegenüber der Ausgangsverbindung, dem Organostannylene **1**, erfahren haben. Die Sn-Cl-Bindungslängen in den Komplexen **AK** und **AL** von DEÁKY betragen zwischen 2.377(3) Å und 2.409(4) Å, die Sn-Cl-Bindungslänge im Organostannylene **1** beträgt 2.4708(8) Å. Im *cis*-Komplex **AJ** werden Sn-Cl-Bindungslängen von 2.380(4) Å und 2.378(4) Å gefunden.

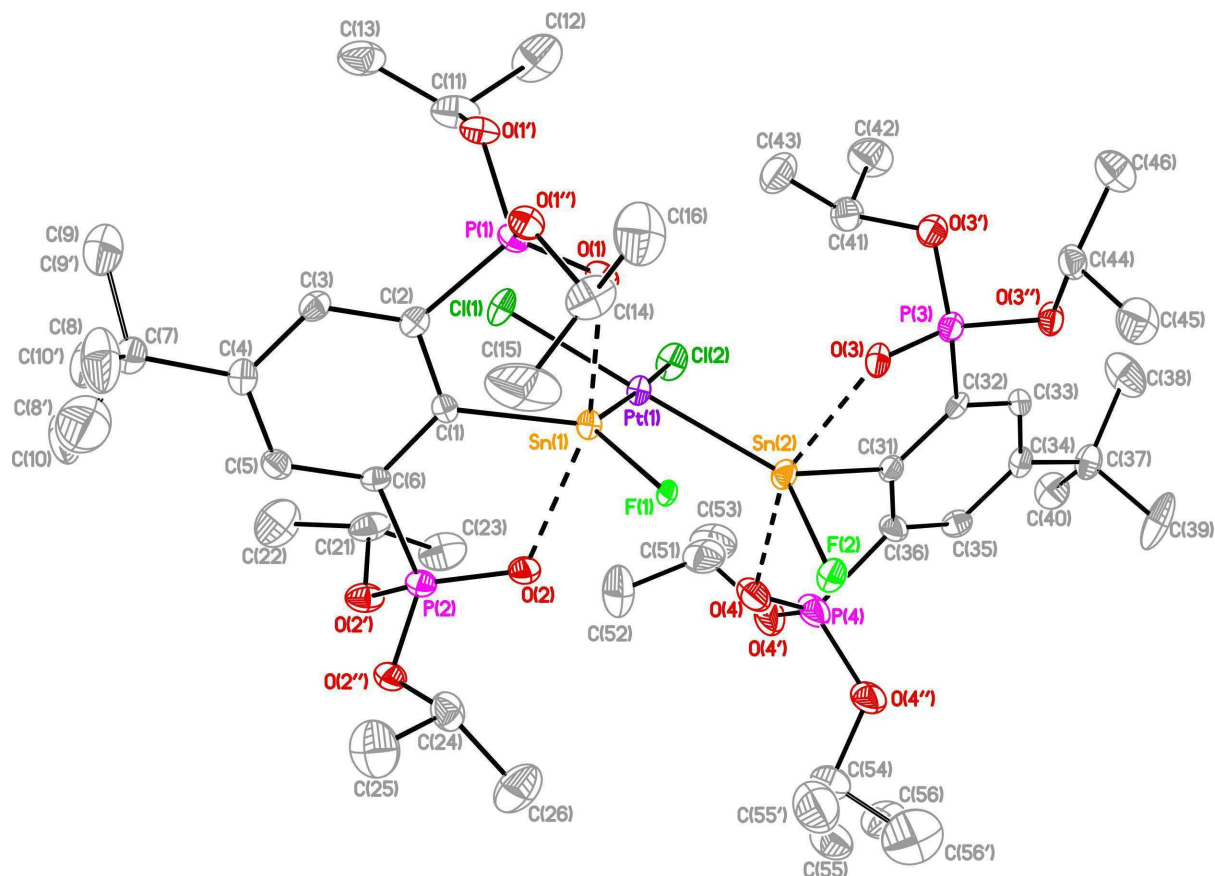


Abb. 2: Molekulare Struktur des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich noch ein halbes Molekül Toluol, welches nicht abgebildet ist. Die zwei Fehlordnungen einer *tert*-Butyl-Gruppe und einer *Isopropyl*-Gruppe sind jeweils zu 60:40 besetzt.

Wie im *cis*-Komplex **AJ** ist im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** eine Verkürzung der Sn-C- und Sn-O-Bindungslängen zu beobachten. Während die Sn(1)-C(1)-Bindungslänge im Organozinn(II)fluorid **20** 2.234(2) Å beträgt, liegen die korrespondierenden Bindungslängen im Platin-Komplex **36** bei 2.149(6) Å (Sn(1)-C(1)) und 2.160(6) Å (Sn(2)-C(31)). Die Sn-O-Bindungslängen verkürzen sich von 2.4440(19) Å (Sn(1)-O(1)) und 2.4588(17) Å (Sn(1)-O(2)) in Verbindung **20** auf 2.312(4) Å und 2.296(4) Å für Sn(1)-O(1/2) sowie 2.310(4) Å und 2.284(4) Å für Sn(2)-O(3/4) im Platin-Komplex **36**. Damit sind die

Sn-C- und Sn-O-Bindungslängen im Platin-Komplex **36** annähernd vergleichbar mit den korrespondierenden Bindungslängen im DEÁKY-Komplex **AJ**, für den Werte von 2.168(16) Å für die Sn(1)-C(1)-Bindung und 2.280(10) Å bzw. 2.282(9) Å für die Sn(1)-O(1/2)-Bindungen angegeben sind.

Ebenfalls vergleichbar sind die Sn-Pt-Bindungslängen, die im Komplex **AJ** für Sn(1)-Pt(1) 2.4615(5) Å und für Sn(2)-Pt(1) 2.4699(5) Å betragen. Im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** betragen die entsprechenden Bindungslängen 2.4683(12) Å (Sn(1)-Pt(1)) und 2.4759(12) Å (Sn(2)-Pt(1)). Im Platin(II)-Organozinn(II)amid-Komplex **34** beträgt die Sn(1)-Pt(1)-Bindungslänge 2.5740(3) Å.

Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Sn-Pt-Bindungslängen ist die unterschiedliche Substitution am Zinnatom. Während Halogenide wie Fluorid oder Chlorid Elektronendichte vom Zinnatom abziehen, erhöht der Amid-Substituent die Elektronendichte am Zinn. Dies kann sich entsprechend in einer längeren Sn-Pt-Bindung auswirken. Ein zweiter möglicher Grund ist der *trans*-Einfluss, der von beiden Stannyleneinheiten im Komplex **34** aufeinander ausgeübt wird. Um eine bessere Aussage zum *trans*-Einfluss treffen zu können, müsste von den Platin-Komplexen **34**, **36** und **AJ** sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Komplexe dargestellt und charakterisiert werden, um die Sn-Pt-Bindungslängen untereinander vergleichen zu können.

Beide Stannyleneinheiten im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** weisen leicht unterschiedliche C-Sn-F-, C-Sn-Pt- und F-Sn-Pt-Bindungswinkeln auf. Die um das Sn(1)-Atom aufgespannten Bindungswinkel betragen 101.05(15)° für C(1)-Sn(1)-F(1), 127.22(13)° für C(1)-Sn(1)-Pt(1) und 131.55(7)° für F(1)-Sn(1)-Pt(1). In der zweiten Stannyleneinheit finden sich Bindungswinkel von 103.90(17)° für C(31)-Sn(2)-F(2), 130.38(15)° für C(31)-Sn(2)-Pt(1) und 125.71(9)° für F(2)-Sn(2)-Pt(1). Für die C-Sn-F-Bindungswinkel ergibt sich eine deutliche Aufweitung im Vergleich zu Organozinn(II)fluorid **20**, in dem der korrespondierende Bindungswinkel 88.36(7)° beträgt. Die Winkel im Komplex **36** sind vergleichbar mit den korrespondierenden Winkeln im Komplex **AJ**, in dem diese 101.4(4)° (C(1)-Sn(1)-Pt(1)), 126.8(4)° (C(1)-Sn(1)-Pt(1)) und 131.79(12)° (Cl(1)-Sn(1)-Pt(1)) betragen. Die dort gefundenen O-Sn-O-Bindungswinkel von 157.2(3)° (O(1)-Sn(1)-O(2)) und 156.0(4)° (O(3)-Sn(2)-O(4)) sind leicht größer als im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36**, in dem diese Winkel 155.23(14)° (O(1)-Sn(1)-O(2)) und 155.11(15)° (O(3)-Sn(2)-O(4)) betragen. Das bedeutet eine Aufweitung gegenüber dem entsprechenden Bindungswinkel O(1)-Sn(1)-O(2) von 151.93(6)° im Organozinn(II)fluorid **20**.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass der Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** und der Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** eine ähnliche Struktur aufweisen, deren Hauptunterschied im Verhalten der Zinn-Halogen-Bindung liegt. Im Fall des Fluorid-substituierten Platin-Stannylene-Komplexes **36** erfolgt eine Aufweitung der Sn-F-Bindung gegenüber der Ausgangsverbindung **20**. Im Gegensatz dazu ist beim Komplex **AJ** eine Verkürzung der Sn-Cl-Bindung im Vergleich mit Verbindung **1** zu beobachten. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36** aufgeführt.

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36**.

Sn(1)-F(1)	2.187(3)	Sn(2)-F(2)	2.151(3)
Sn(1)-Pt(1)	2.4615(5)	Sn(2)-Pt(1)	2.4699(5)
Sn(1)-C(1)	2.149(6)	Sn(2)-C(31)	2.160(6)
Sn(1)-O(1)	2.312(4)	Sn(2)-O(3)	2.310(4)
Sn(1)-O(2)	2.296(4)	Sn(2)-O(4)	2.284(4)
Sn(1)-F(2)	4.1202(29)	Sn(2)-F(1)	4.3131(29)
Pt(1)-Cl(1)	2.3669(15)	Pt(1)-Cl(2)	2.3507(15)
C(1)-Sn(1)-F(1)	101.05(15)	C(31)-Sn(2)-F(2)	103.90(17)
C(1)-Sn(1)-Pt(1)	127.22(13)	C(31)-Sn(2)-Pt(1)	130.38(15)
F(1)-Sn(1)-Pt(1)	131.55(7)	F(2)-Sn(2)-Pt(1)	125.71(9)
O(1)-Sn(1)-O(2)	155.23(14)	O(3)-Sn(2)-O(4)	155.11(15)
Sn(1)-Pt(1)-Sn(2)	97.189(16)	Sn(2)-Pt(1)-Cl(2)	85.93(4)
Sn(1)-Pt(1)-Cl(1)	84.37(4)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	92.54(5)
Sn(1)-Pt(1)-Cl(2)	176.02(4)	Sn(2)-Pt(1)-Cl(1)	178.25(4)

Es ist nicht auszuschließen, dass in Verbindung **36** die Positionen der Fluoratome F(1) und F(2) teilweise durch Chloratome besetzt sind. Eine Verifizierung dieser Annahme wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die kleinen Schwingungsellipsoide für F(1) und F(2) sprechen allerdings gegen diese Annahme.

5.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36**

Der Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** zeigt in Lösung ein außergewöhnliches Verhalten. Um die Diskussion möglichst übersichtlich zu halten, werden die über einen längeren Zeitraum aufgenommen Spektren für jeden einzelnen Kern gemäß des zeitlichen Ablaufs diskutiert und nicht für jeden einzelnen Zeitpunkt alle aufgenommenen NMR-Spektren vorgestellt.

Für das ^1H -NMR-Spektrum des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36** ist ein ähnliches Spektrum wie beim analogen Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** von DEÁKY zu erwarten. Für den Komplex **AJ** werden im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für die *tert*-Butyl-Gruppen (18 Protonen), vier Dubletts für die Methyl-Gruppen (je 12 Protonen), zwei Dubletts von Septetts für die Methinprotonen der *Isopropoxy*-Substituenten (je vier Protonen), sowie eine $AA'XX'$ -Resonanz für die insgesamt vier aromatischen Protonen beobachtet. Ein analoges Signalmuster wird für den Komplex **36** erwartet.

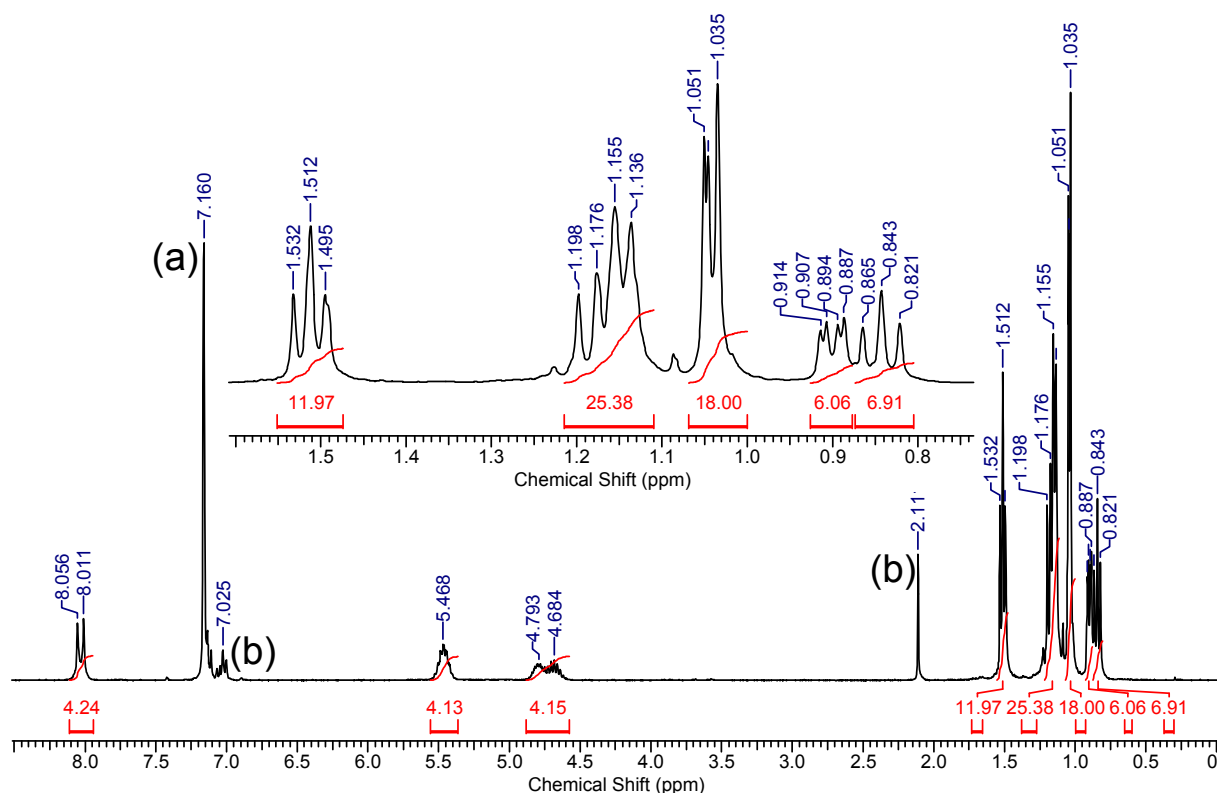


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektren (300.13 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Lösungsmittelsignale: (a) C_6D_6 , (b) Toluol.

Bringt man Kristalle von Verbindung **36** in Lösung (C_6D_6), so ist im 1H -NMR-Spektrum (300.13 MHz) ein deutlich komplizierteres Signalmuster zu beobachten (Abbildung 3). Im Bereich der aliphatischen Protonen können insgesamt acht Dubletts identifiziert werden, die wie nachfolgend gruppiert werden: δ 0.83 und 0.85 (zusammen 6 Protonen); δ 0.897 und 0.904 (zusammen 6 Protonen); δ 1.14 und 1.19 (zusammen 24 Protonen); δ 1.50 und 1.52 (zusammen 12 Protonen). Hinzu kommen drei Singulets bei δ 1.035, 1.046 und 1.051 (zusammen 18 Protonen). Ebenfalls drei Signale mit komplexer Aufspaltung sind für die Methinprotonen der *Isopropoxy*-Substituenten zu beobachten, die wie folgt unterteilt werden: δ 4.60 bis 4.80 und δ 4.72 bis 4.87 (zusammen 4 Protonen) sowie δ 5.39 bis 5.54 (4 Protonen). Die erwartete Aufspaltung zu Dubletts von Septetts ist in diesem 1H -NMR-Spektrum nicht erkennbar. Hinzu kommt ein unscharfes Signal für die aromatischen Protonen bei δ 8.03 (4 Protonen). Referenziert man auf eine Protonenzahl von 18 für die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen und summiert die Protonenzahl auf, so ergibt sich die erwartete Anzahl von insgesamt 78 Protonen für den Komplex **36**. Allerdings spricht das komplizierte Signalmuster dafür, dass nicht allein der *cis*-Komplex **36** in Lösung vorliegt. Es ist möglich, dass in Lösung ein Teil des *cis*-Komplexes **36** in den entsprechenden *trans*-Komplex **36a** umgewandelt wird (Abbildung 4). Dies wäre ein Erklärungsansatz für das komplizierte Signalmuster.

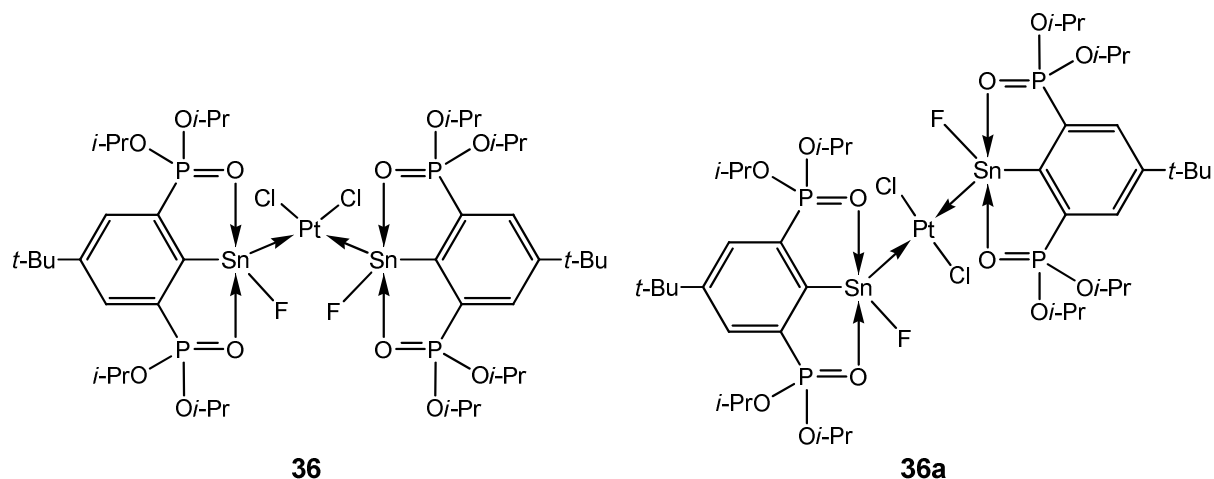


Abb. 4: *cis*-Komplex **36** und die mögliche *trans*-Verbindung **36a** des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes.

Die Molekülstruktur des *cis*-Komplexes **36** hat gezeigt, dass im Festkörper die beiden Stannylen-Einheiten am Platinatom leicht zueinander verdreht stehen und demzufolge die Protonen nicht chemisch äquivalent sind. Bleibt eine leicht unsymmetrische Konformation in Lösung erhalten, können für die jeweiligen Protonengruppen des Zangenliganden

(Methylprotonen, Methinprotonen, Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe und aromatische Protonen) zwei Signale leicht unterschiedlicher Verschiebung beobachtet werden.

Unter der Annahme einer *trans*-Komplex-Bildung wird das ^1H -NMR-Spektrum nochmals analysiert. Besonderes Augenmerk wird auf die Singulets der *tert*-Butyl-Gruppen gelegt. Hier findet man ein scharfes Singulett bei δ 1.035 und zwei weitere, eng beieinander liegende, scharfe Singulets bei δ 1.046 und 1.051. Die beiden letztgenannten Signale werden unter Vorbehalt dem *cis*-Komplex **36** zugeordnet, basierend auf der leichten Verdrehung der beiden Stannylene-Einheiten am Platinatom und der daraus resultierenden chemischen Inäquivalenz beider *tert*-Butyl-Gruppen. Das Signal bei δ 1.035 wird der *tert*-Butyl-Gruppe des *trans*-Komplexes zugeordnet.

Eine ähnliche Dopplung, wie sie für die Signale der *tert*-Butyl-Gruppe beobachtet wurde, kann auch bei zwei Methyl-Gruppen des *cis*-Komplexes festgestellt werden. So liegen bei δ 0.897 und 0.904 je zwei Dubletts eng beisammen. Auch bei den Methinprotonen ist beim Signal um δ 4.75 eine feinere Unterteilung möglich. So lässt sich das Signal in zwei Signale mit einem komplexen Aufspaltungsmuster unterteilen, welche Bereiche von δ 4.60 bis 4.80 und von δ 4.72 bis 4.87 umfassen. Besonders der Bereich von δ 4.72 bis 4.87 zeichnet sich durch eine sehr hohe Komplexität des Signals aus.

Da die beiden genannten Dubletts bei δ 0.897 und 0.904 eine integrale Größe von zusammen 6 Protonen aufweisen und auch die beiden Signalgruppen für die Methinprotonen um δ 4.75 und um δ 5.47 eine integrale Größe von jeweils 4 Protonen aufweisen, wird unter Vorbehalt von einem 1:1-Verhältnis von *cis*-Komplex zu *trans*-Komplex in Lösung ausgegangen. Allerdings lässt sich nicht mit Gewissheit sagen, ob

- a) tatsächlich nur der *cis*-Komplex isoliert worden ist und im Nachhinein eine Isomerisierung in Lösung stattgefunden hat;
- b) tatsächlich beide Komplexe im Festkörper isoliert worden sind und nur ein Kristall des *cis*-Komplexes mittels der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht worden ist;
- c) möglicherweise gar keine *cis/trans*-Isomerie vorliegt, sondern eine Reaktion oder Umwandlung des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36** zu einer anderen Verbindung.

Diese Fragestellung wird später weiter diskutiert. Zunächst wird das ^1H -NMR-Spektrum des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36** bei einer höheren Frequenz diskutiert, ebenso wie die Entwicklung des ^1H -NMR-Spektrums mit fortschreitender Zeitdauer.

Eine bessere Auflösung der komplizierten Signalstruktur liefert ein bei 599.83 MHz aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5). Hier sind die Signale für die *tert*-Butyl-Gruppen in vier einzelne Singulets aufgespalten, welche bei δ 1.036, 1.038, 1.048 und

1.052 zu finden sind. Insgesamt werden diese Signale eine integrale Größe von 18 Protonen referenziert.

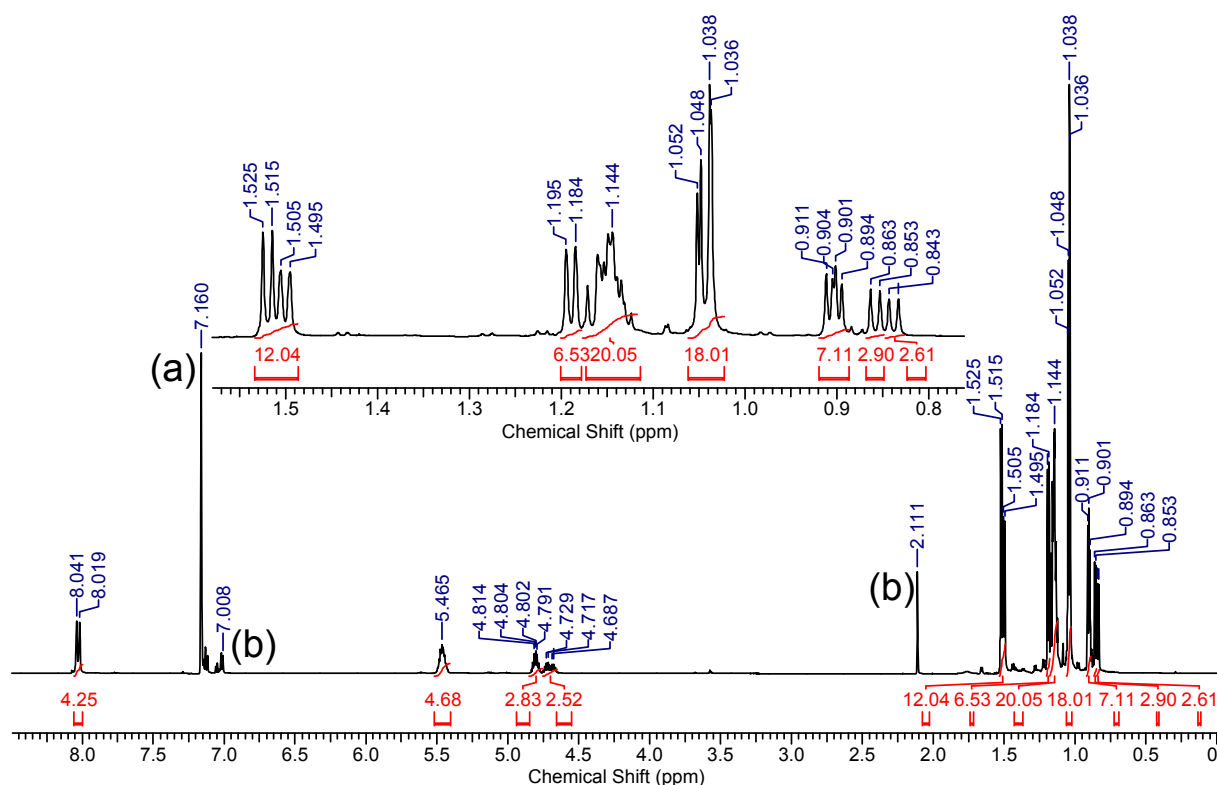


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektren (599.83 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Lösungsmittelsignale: (a) C_6D_6 , (b) Toluol.

Ebenso sind mehrere Dubletts für verschiedene Methyl-Gruppen der *Isopropoxy*-Substituenten deutlich erkennbar. Klar erkennbare Dubletts sind bei δ 0.84 (3 Protonen), 0.86 (3 Protonen), 0.90 und 0.91 (zusammen 6 Protonen), 1.19 (6 Protonen), 1.50 (6 Protonen) und 1.52 (6 Protonen) zu finden, zusätzlich überlagern sich weitere Dubletts im Bereich von δ 1.12 bis 1.17 (ca. 18 Protonen).

Für die Methinprotonen sind insgesamt vier Signale zu beobachten, die jedes für sich ein kompliziertes Kopplungsmuster beinhalten. Die Signale komplexer Aufspaltung liegen bei δ 4.68 und 4.73 (zusammen 2 Protonen), 4.80 (2 Protonen) und 5.46 (4 Protonen). Für die beiden aromatischen Protonen wird ein Signal bei δ 8.03 beobachtet, das eine Feinaufspaltung beinhaltet und nicht als Dublett oder eine $AA'XX'$ -Resonanz beschrieben werden kann. Die Aufteilung der einzelnen Signale spricht für die Existenz von zwei Verbindungen in Lösung und weist auf eine mögliche *cis-trans*-Isomerie des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36** hin.

14 Tage nach Aufnahme des ersten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird die gleiche Probe erneut vermessen (300.13 MHz). Es zeigt sich eine deutliche Vereinfachung des zuvor komplizierten Signalmusters. Für die Methyl-Gruppen sind vier deutlich erkennbare Dubletts hoher Intensität zu erkennen, die bei δ 0.90, 1.15, 1.19 und 1.52 liegen. Hinzu kommen zwei Dubletts geringerer Intensität bei δ 0.86 und 1.50. Weitere Signale sind im Bereich von δ 1.12 bis 1.20 zu vermuten, die aber von den genannten Dubletts in diesem Verschiebungsbereich überlagert werden. Für die *tert*-Butyl-Gruppen sind nur noch drei Signale zu beobachten, neben einem Singulett bei δ 1.03 sind zwei Signale geringerer Intensität bei δ 1.04 und 1.05 zu finden.

Die Signale für die Methinprotonen vereinfachen sich ebenfalls in Lage und Aufspaltungsmuster. Es sind noch zwei Signale um δ 4.81 und 5.47 zu finden, ersteres überlagert teilweise ein Signal geringerer Intensität bei δ 4.74. Die beobachteten Signale entsprechen den erwarteten Dubletts von Septetts. Für die aromatischen Protonen ist ein Signal bei δ 8.03 zu beobachten.

21 Tage und 33 Tage nach dem Lösen der Kristalle in C_6D_6 ist keine nennenswerte Änderung in den zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern festzustellen, vergleicht man mit dem nach 14 Tagen aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Erst nach weiteren 35 Tagen, also insgesamt 68 Tagen nach Lösen der Kristalle, zeigen sich geringfügige Veränderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Geblieben sind die Hauptsignale: für die *tert*-Butyl-Gruppen ein Singulett bei δ 1.03 und für die Methyl-Gruppen Dubletts bei δ 0.90, 1.15, 1.19 und 1.53. Es zeigen sich im Verschiebungsbereich von δ 0.85 bis 1.55 weitere Signale, zumeist Dubletts geringer Intensität, sowie bei δ 1.06 ein Singulett geringer Intensität. Die Signale für die Methinprotonen liegen bei δ 4.81 und 5.47 und entsprechen den erwarteten Dubletts von Septetts. Weitere Signale geringerer Intensität sind bei δ 4.75, 5.05 und 5.37 zu finden, die von den beiden anderen Signalen teilweise überlagert werden. Das Signal für die aromatischen Protonen bei δ 8.03 überlagert weitere Signale geringerer Intensität.

Vergleicht man die Hauptsignale dieses $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des von DEÁKY dargestellten Komplexes *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂})SnCl₂)₂PtCl₂] (**AJ**), so fällt auf, dass die genannten Hauptsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der ursprünglichen Verbindung **36** mit den Signalen im Spektrum von Verbindung **AJ** vollständig übereinstimmen. Der ursprünglich in Lösung gebrachte Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** hat sich gemäß des Protonen-Spektrums in den Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** umgewandelt. Weitere Signale geringerer Intensität deuten auf die Anwesenheit von mindestens einer weiteren Verbindung hin.

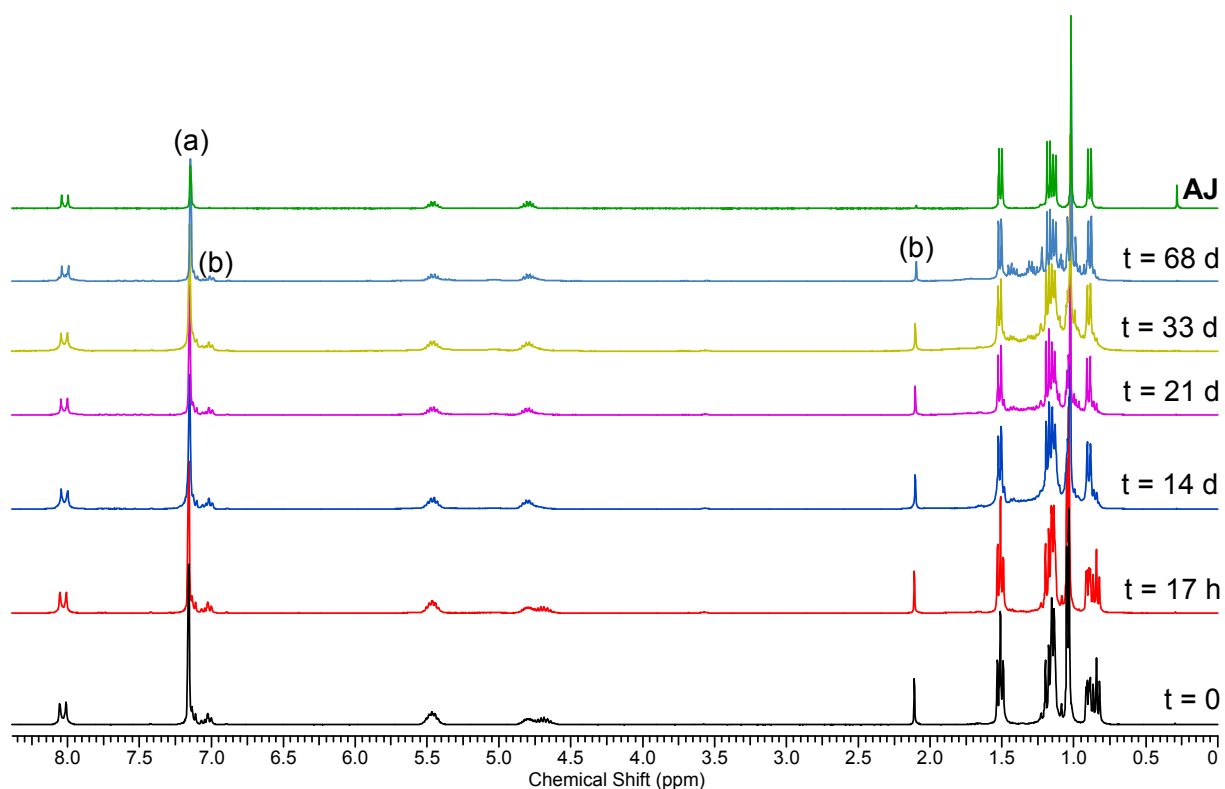


Abb. 6: Zeitlich abhängige ^1H -NMR-Spektren (300.13 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **AJ**. Lösungsmittelsignale: (a) C_6D_6 , (b) Toluol.

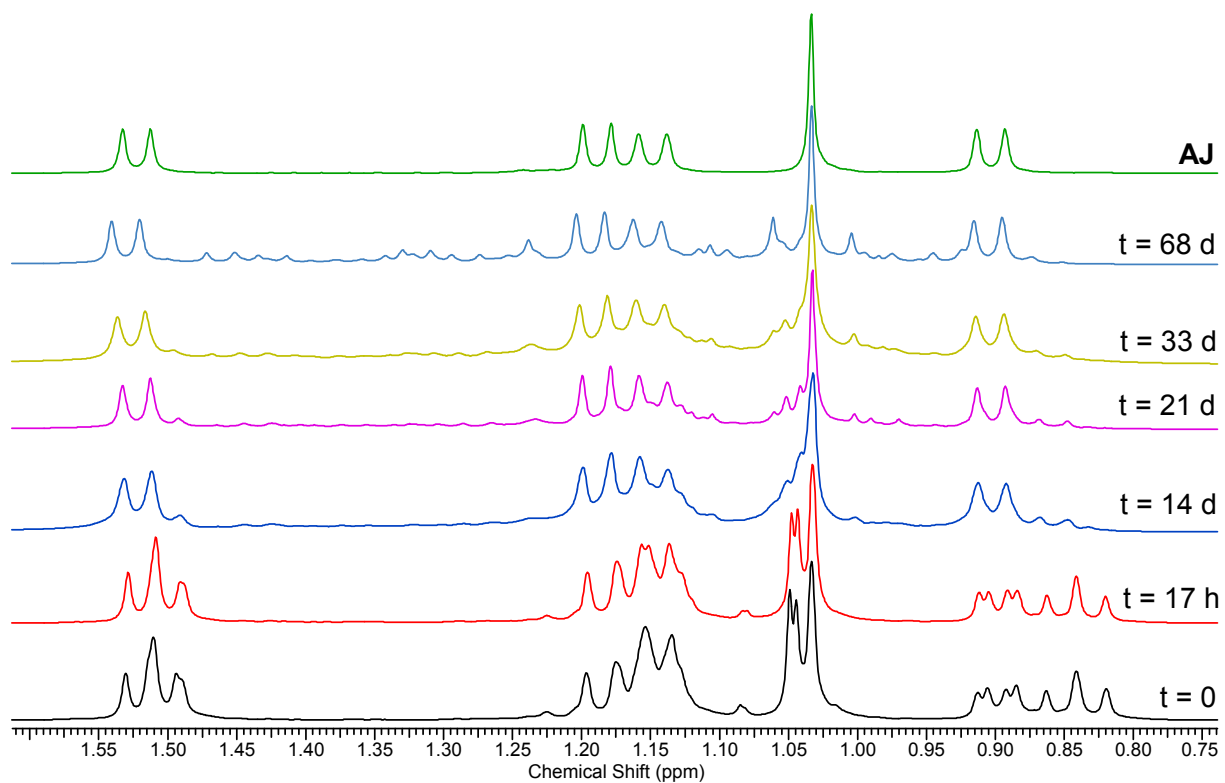


Abb. 7: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen ^1H -NMR-Spektren (300.13 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **AJ**. Die Entwicklung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von Verbindung **AJ** auf.

Die eingangs gestellte Frage nach der Reaktivität von Verbindung **36** in Lösung kann an dieser Stelle mit c) beantwortet werden. Es findet eine Reaktion und Umwandlung des ursprünglichen Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** statt. Vor weiteren Schlussfolgerungen werden die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren im zeitlichen Ablauf diskutiert.

Wie im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz) nach dem Lösen der Kristalle von Verbindung **36** in C_6D_6 mehrere Signale, die auf mehrere Verbindungen hindeuten (Abbildung 8). Es liegen drei Singulets hoher Intensität bei δ 28.49, 28.54 und 28.67 vor. Ferner finden sich Singulets geringer Intensität bei δ 28.10, 28.32 und 28.37. ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ - und/oder ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstanten können nicht bestimmt werden, da sich die entsprechenden $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten teilweise überlagern und eine eindeutige Zuordnung aufgrund der eng beieinander liegenden Singulets nicht möglich ist.

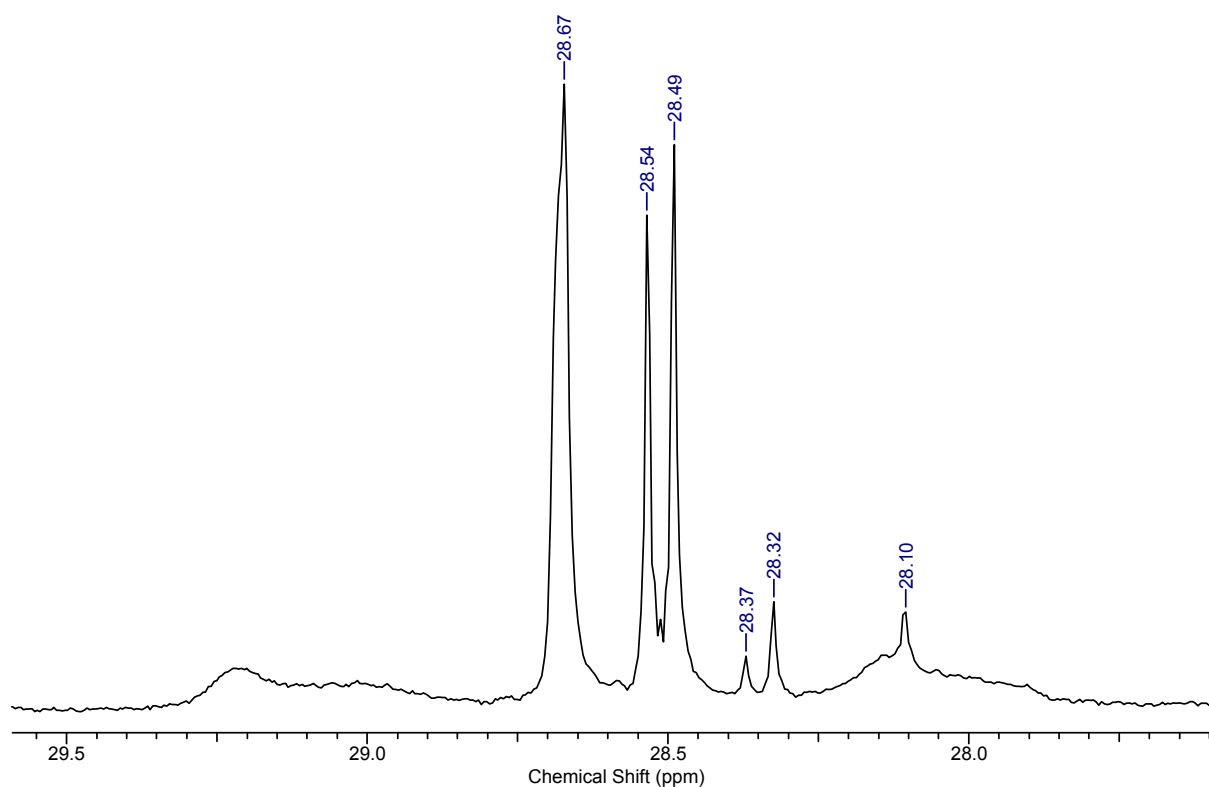


Abb. 8: Vergrößerter Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von Verbindung **36** nach dem Lösen in C_6D_6 .

Nach einer Zeitdauer von sieben Tagen hat sich das ^{31}P -NMR-Spektrum deutlich vereinfacht. Neben einem Hauptsignal bei δ 28.53 (Singulett) sind ein Singulett geringerer Intensität bei δ 28.48 und zwei eng nebeneinander liegende Singulets ebenfalls geringerer Intensität bei δ 28.64 und 28.66 zu beobachten. Flankiert werden diese Signale von stark verbreiterten Signalen bei δ 28.0 und 29.0, bei denen es sich um $^{117/119}\text{Sn}$ - und/oder ^{195}Pt -Satelliten

handeln könnte. Aufgrund der schlechten Auflösung kann keine Zuordnung erfolgen. Zwei Signale mit marginaler und nahezu vernachlässigender Intensität liegen bei δ 26.0 und 31.8. Nach einer Zeitdauer von 14 Tagen ergibt sich eine weitere markante Änderung im ^{31}P -NMR-Spektrum. Zusätzlich zu den Signalen, die schon nach sieben Tagen erkennbar waren, können zwei Dubletts geringer Intensität bei δ 29.3 und 37.5 identifiziert werden, für die eine ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstante von 11.7 Hz ermittelt wird. Eine solche Dublett-Aufspaltung ist nur dann zu erwarten, wenn beide Phosphoratome des O,C,O-kordinierenden Zangenliganden eine unterschiedliche Umgebung aufweisen, welche durch verschiedene Koordinationsmodi der koordinierenden Sauerstoffatome des Zangenliganden hervorgerufen wird. Eine Aussage zur Identität der neuen Verbindung kann an dieser Stelle nicht getroffen werden.

In der Folge treten nur noch geringe Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum auf. Nach insgesamt 21 Tagen sind keine nennenswerten Unterschiede zum vorherigen ^{31}P -NMR-Spektrum erkennbar. Nach insgesamt 33 Tagen sind neben einem Singulett bei δ 28.5 weitere Singulett geringer Intensität bei δ 16.9, 26.0, 28.1, 28.7 und 31.8 und vier Dubletts sehr geringer Intensität zu erkennen. Neben den schon erwähnten Dubletts bei δ 29.3 und 37.5 sind noch zwei weitere Dubletts bei δ 19.7 und 45.9 zu nennen. Nach insgesamt 68 Tagen ist das Singulett bei δ 28.7 verschwunden, alle anderen Signale sind nahezu unverändert geblieben. Die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten der Dubletts bei δ 19.7 und 45.9 lassen sich zu 8.9 Hz und 9.5 Hz bestimmen.

Von den genannten Signalen lassen sich zwei eindeutig zuordnen. Das Singulett sehr geringer Intensität bei δ 16.9 gehört dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O*-*i*-Pr)₂]₂-C₆H₃. Aufgrund von Vergleichsspektren und bekannten NMR-Daten wird das Singulett bei δ 28.5, welches das Signal höchster Intensität im ^{31}P -NMR-Spektrum darstellt, dem Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** zugeordnet. Das Signalmuster (Singulett und zugehörige Satelliten) stimmt mit dem der reinen Substanz von Verbindung **AJ** überein. Die weiteren Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum sind bis hierhin unbekannt und können nicht zugeordnet werden.

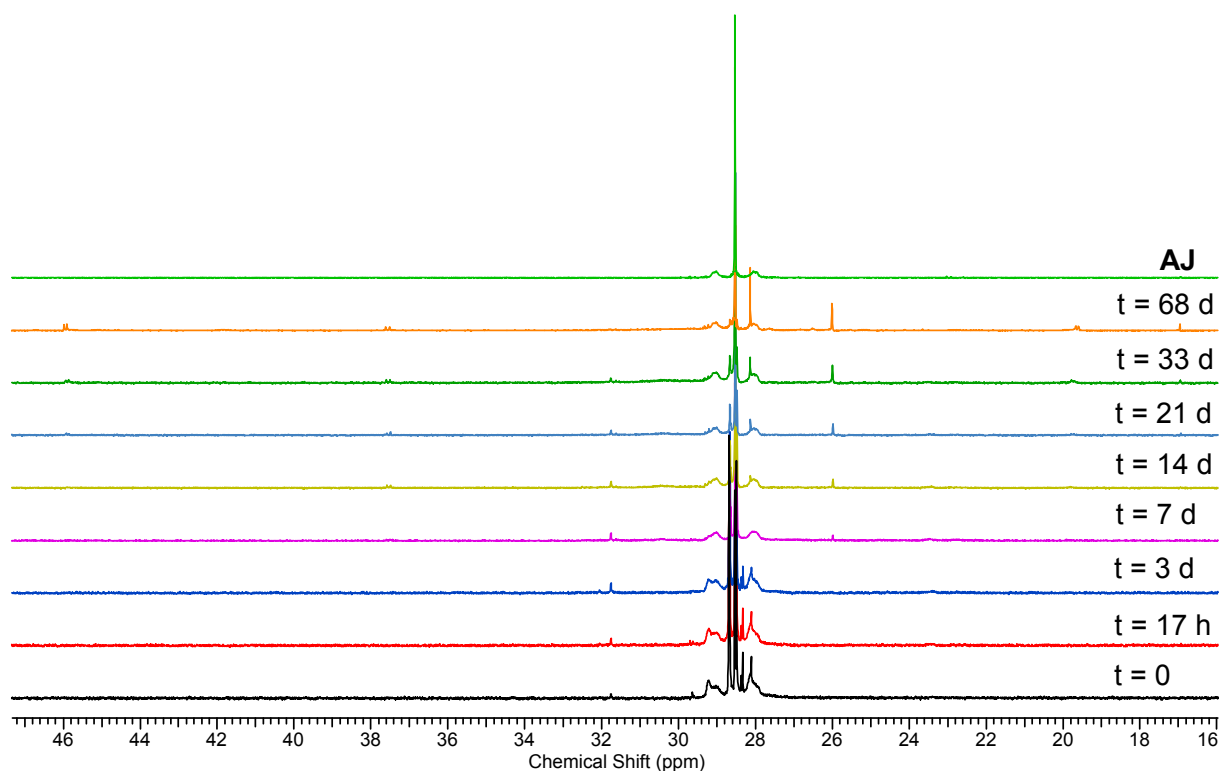


Abb. 9: Zeitlich abhängige ^{31}P -NMR-Spektren (121.5 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Oben: ^{31}P -NMR-Spektrum von **AJ**.

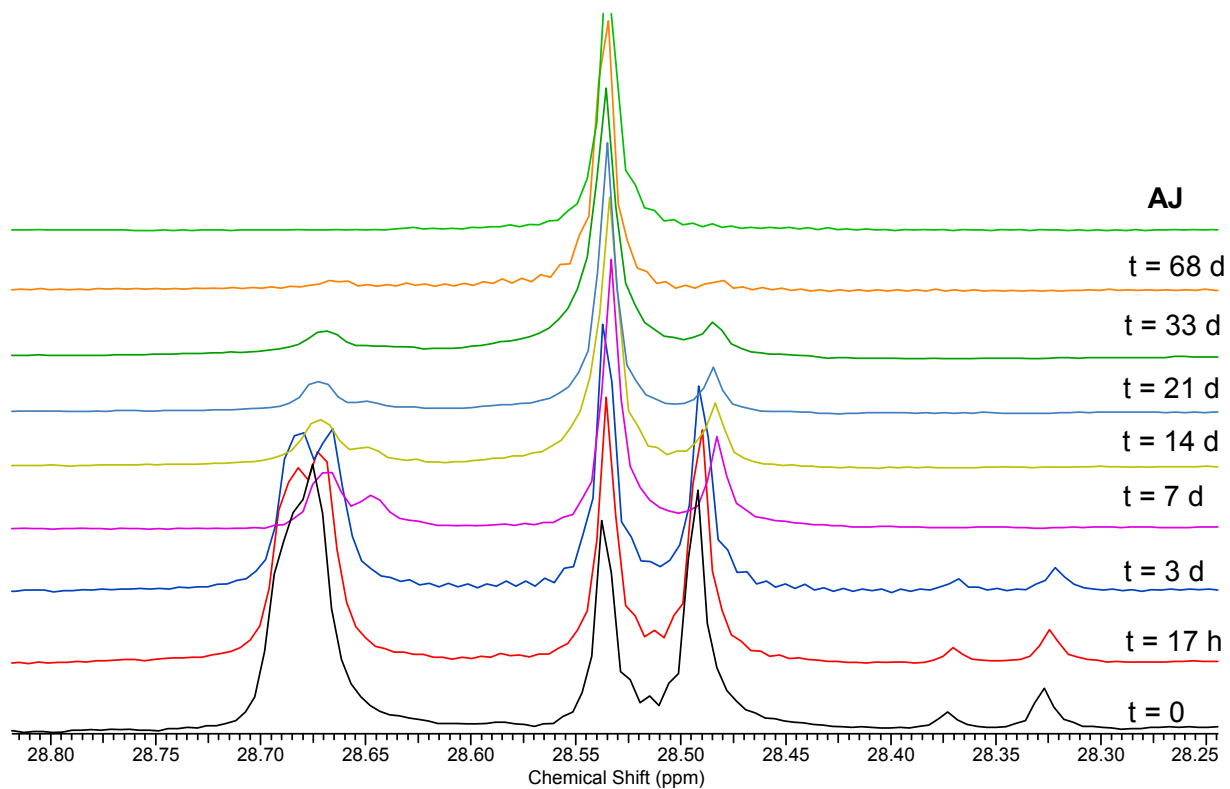


Abb. 10: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen ^{31}P -NMR-Spektren (121.5 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Oben: ^{31}P -NMR-Spektrum von **AJ**. Die Entwicklung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von Verbindung **AJ** auf.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz, C_6D_6) sind nach Lösen der isolierten Kristalle von Verbindung **36** zwei Signale zu beobachten, die ein integrales Verhältnis von nahezu 1:1 aufweisen. Da es bei Aufnahme des ersten ^{19}F -NMR-Spektrum zu Problemen beim automatischen Shimmen und Locken der Probe kam, wurde das erste diskutierte ^{19}F -NMR-Spektrum für den Zeitpunkt drei Tage nach Lösen der Kristalle erhalten. Klar erkennbar sind zwei Paare von Zinnsatelliten für die $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen, ein Satellitenpaar für die $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungen, sowie ein weiteres Satellitenpaar für die $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen mit dem Zinnatom des zweiten Stannylen-Fragments. Die Singulets weisen eine chemische Verschiebung von δ -158.2 und -161.9 auf. Für das Singulett bei δ -158.2 (48 %) ergeben sich Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3179/3331$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 536$ Hz und $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz; für das Singulett bei δ -161.9 (52 %) betragen diese $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3191/3343$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 498$ Hz und $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz. Weitere Signale sind nicht zu finden.

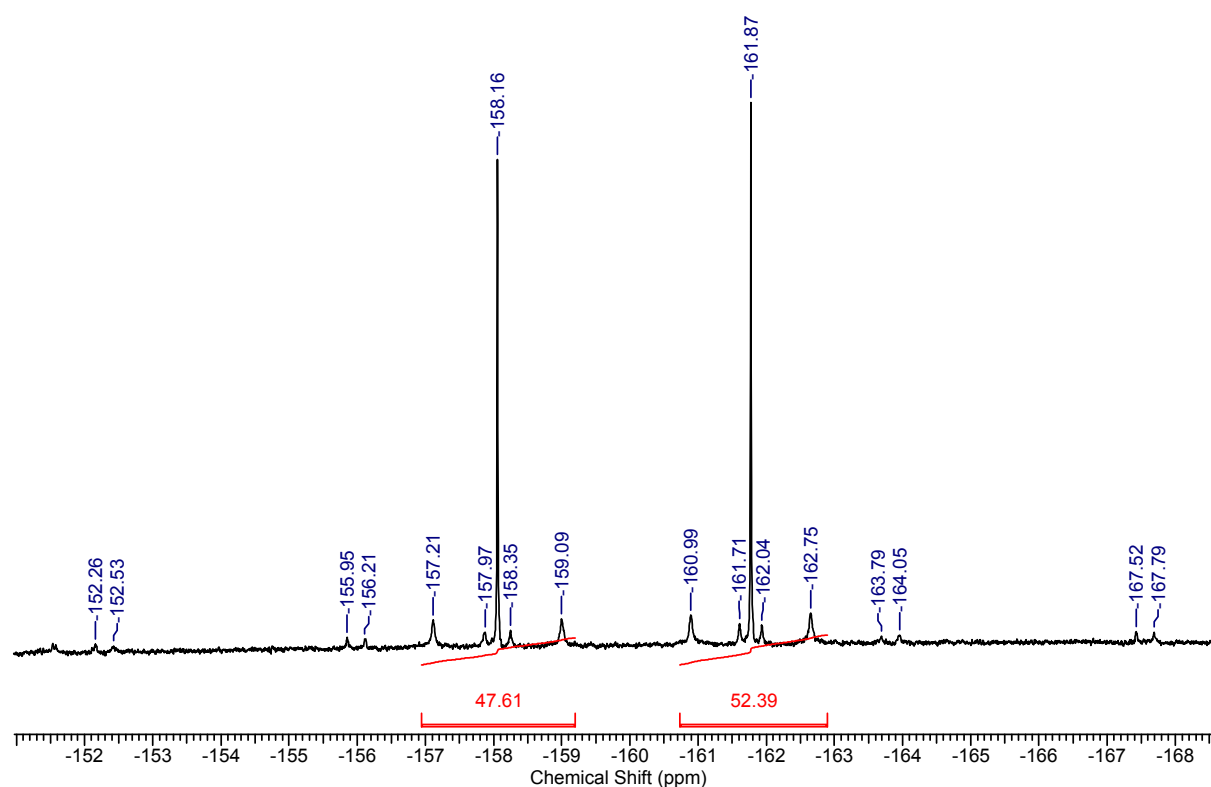


Abb. 11: ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 drei Tage nach Lösen der Kristalle.

Nach sieben Tagen ist eine Veränderung im ^{19}F -NMR-Spektrum festzustellen. Weiterhin liegen nur die beiden zuvor genannten Signale bei δ -158.2 (39 %) und -161.9 (61 %) vor, allerdings hat sich eine Veränderung im integralen Verhältnis ergeben. Änderungen der Kopplungskonstanten sind nicht festzustellen.

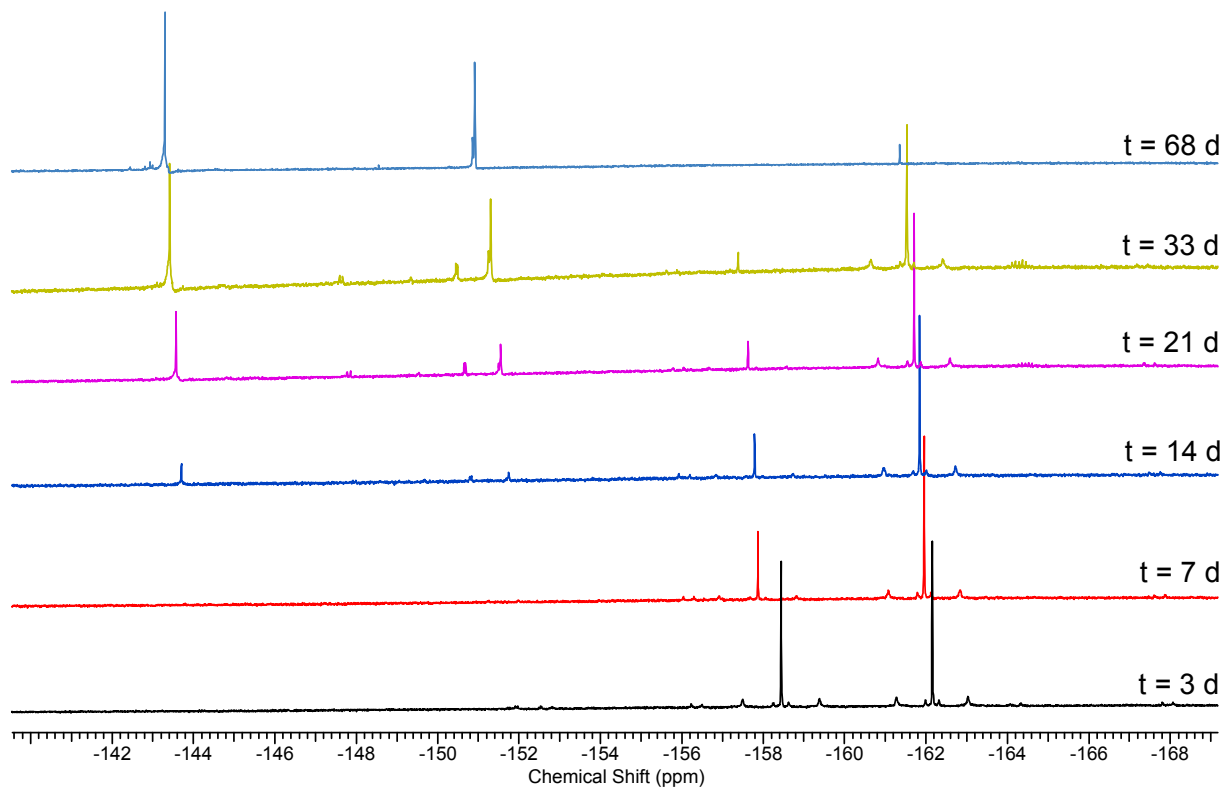


Abb. 12: Zeitlich abhängige ^{19}F -NMR-Spektren (282.4 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Die Spektren sind leicht versetzt abgebildet.

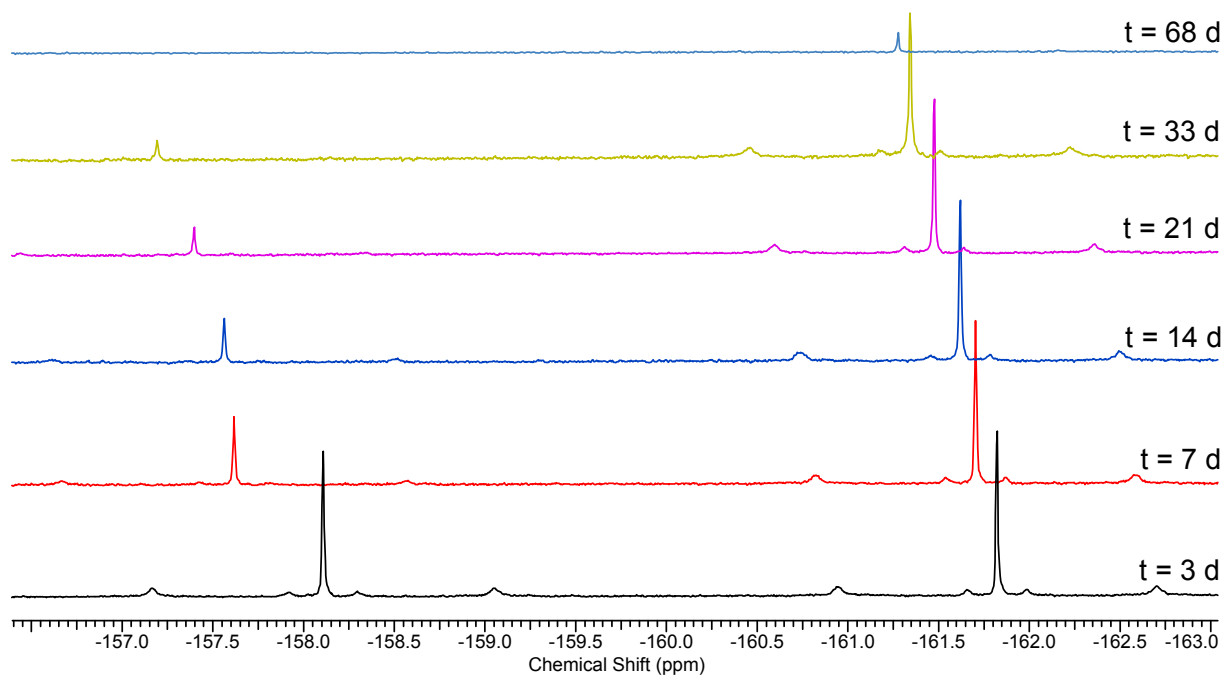


Abb. 13: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen ^{19}F -NMR-Spektren (282.4 MHz) von Verbindung **36** in C_6D_6 . Die Spektren sind leicht versetzt abgebildet.

Nach 14 Tagen unterscheidet sich das integrale Verhältnis der beiden Signale δ -158.2 (20 %) und -161.9 (65 %) deutlicher. Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitenpaare des Singulettts bei δ -158.2 sind nicht mehr erkennbar. Erstmals sind neue Signale geringerer Intensität zu erkennen, diese liegen bei δ -143.5 (5 %), -150.6 (5 %) und -151.6 (5 %). Eine Zuordnung dieser Signale zu bestimmten Verbindungen erfolgt nicht.

Das Singulett bei δ -158.2 (8 %) ist nach 21 Tagen Reaktionszeit im NMR-Röhrchen fast vollständig verschwunden. Weiterhin liegt in hoher Intensität das Singulett bei δ -161.9 (61 %) vor. In Relation hat das Signal bei δ -143.5 (9 %) leicht an Intensität gewonnen, es sind aber keine $^{117/119}\text{Sn}$ - oder ^{195}Pt -Satelliten erkennbar. Die Signale bei δ -150.6 (5 %) und -151.6 (8 %) liegen unverändert vor. Neue Signale sehr geringer Intensität treten bei δ -147.8 (3 %), -149.5 (3 %) und -164.4 (3 %) auf, wobei letzteres ein komplexes Aufspaltungsmuster aufweist.

Nach 33 Tagen ähnelt das Signalmuster im ^{19}F -NMR-Spektrum dem nach 21 Tagen Reaktionszeit. Unterschiede ergeben sich in der Intensität der einzelnen Signale. Die Signale höchster Intensität liegen bei δ -143.5 (13 %), -151.6 (15 %) und -161.9 (45 %), die anderen Signale bei δ -147.8 (4 %), -149.5 (4 %), -150.6 (7 %), -158.2 (6 %) und -164.4 (6 %) haben eine geringere Intensität.

Eine deutliche Vereinfachung zeigt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum nach einer Reaktionszeit von insgesamt 68 Tagen. Es sind nur noch drei Signale bei δ -143.5 (46 %), -151.5 (37 %) und -161.9 (17 %) erkennbar. Neben dem Hauptsignal bei δ -143.5 liegen weitere Signale sehr geringer Intensität, die nicht als Zinnsatelliten identifiziert werden. Eine Besonderheit des Signals bei δ -143.5 stellt dessen stark verbreiterte Basis dar, aus der das eigentliche Signal als scharfes Singulett herausragt. Das Verschwinden des Singulettts bei δ -158.2 und der Rückgang der Intensität des Signals bei δ -161.9 führt zu dem Schluss, dass die Ausgangsverbindung **36** nach 68 Tagen fast vollständig in andere Verbindungen umgewandelt ist.

Insgesamt ist festzuhalten, dass der ursprünglich in Lösung gebrachte Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** mit fortschreitender Zeitdauer einer Reaktion unterliegt und abgebaut bzw. umgewandelt wird. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen, dass der von DEÁKY synthetisierte und charakterisierte Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** gebildet wird. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen, dass der ursprüngliche Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** als Fluoridquelle dient und neue Fluor-Verbindungen gebildet werden. Diese neuen Verbindungen werden durch Singulettts bei δ -143.5 und -151.5 repräsentiert. Das Singulett bei δ -143.5 zeigt eine starke Basisverbreiterung. Zur Identität der neu gebildeten Verbindungen kann keine Aussage gemacht werden. Das

Auftreten von zwei Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum nach Lösen der Kristalle von Verbindung **36** in C_6D_6 deutet auf ein *cis-trans*-Gleichgewicht in Lösung hin. Die Frage, ob Verbindung **36** als *cis-trans*-Gemisch isoliert wird oder nur Kristalle des *cis*-Isomers isoliert werden, die in Lösung einem *cis-trans*-Gleichgewicht unterliegen, lässt sich anhand der ^{19}F -NMR-Spektren nicht beantworten.

Die Existenz des Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplexes **AJ** kann durch ^{119}Sn -NMR-Spektren (111.9 MHz) belegt werden. Bereits nach einem Tag ist ein Triplett bei δ -478 in sehr geringer Intensität zu erkennen. Nach 21 Tagen weist das Triplett eine höhere Intensität auf. Neben der chemischen Verschiebung entspricht die ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 142 Hz den von DEÁKY ermittelten Daten für die Verbindung **AJ**.

Wiederholt man das NMR-Experiment in THF- d_8 , so ergeben sich analoge Beobachtungen. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich nach Lösen der Kristalle von Verbindung **36** zunächst mehrere Dubletts im Bereich der aliphatischen Protonen und zwei Singulett für *tert*-Butyl-Gruppen, welche eine chemische Verschiebung von δ 1.40 und 1.41 haben. Die Zahl der Dubletts liegt bei 10, die nicht im Einzelnen aufgeführt werden. Darüber hinaus zeigen die Signale für die Methinprotonen bei δ 4.75 und 5.11 eine äußerst komplexe Signalstruktur, die auf Überlagerung mehrerer Signale verschiedener Verbindungen hindeutet. Bereits nach drei Tagen vereinfacht sich das ^1H -NMR-Spektrum deutlich, es ist nur noch ein Singulett bei δ 1.41 erkennbar, die Zahl der erkennbaren Dubletts ist zurückgegangen. Die Signalstruktur der Methinprotonen ist nicht mehr so komplex wie direkt nach dem Lösen, das Signal bei δ 5.11 zeigt die Aufspaltung zu einem Dublett von Septetts. Nach insgesamt 21 Tagen weisen beide Signale bei δ 4.77 und 5.11 eine identische Signalstruktur auf, welche keine Überlagerung mit Signalen anderer Verbindungen mehr zeigt. Hinzu kommen ein Singulett bei δ 1.40 und Dubletts bei δ 1.14, 1.29, 1.36 und 1.44, wobei weitere Signale geringer Intensität neben diesen Signalen beobachtet werden können.

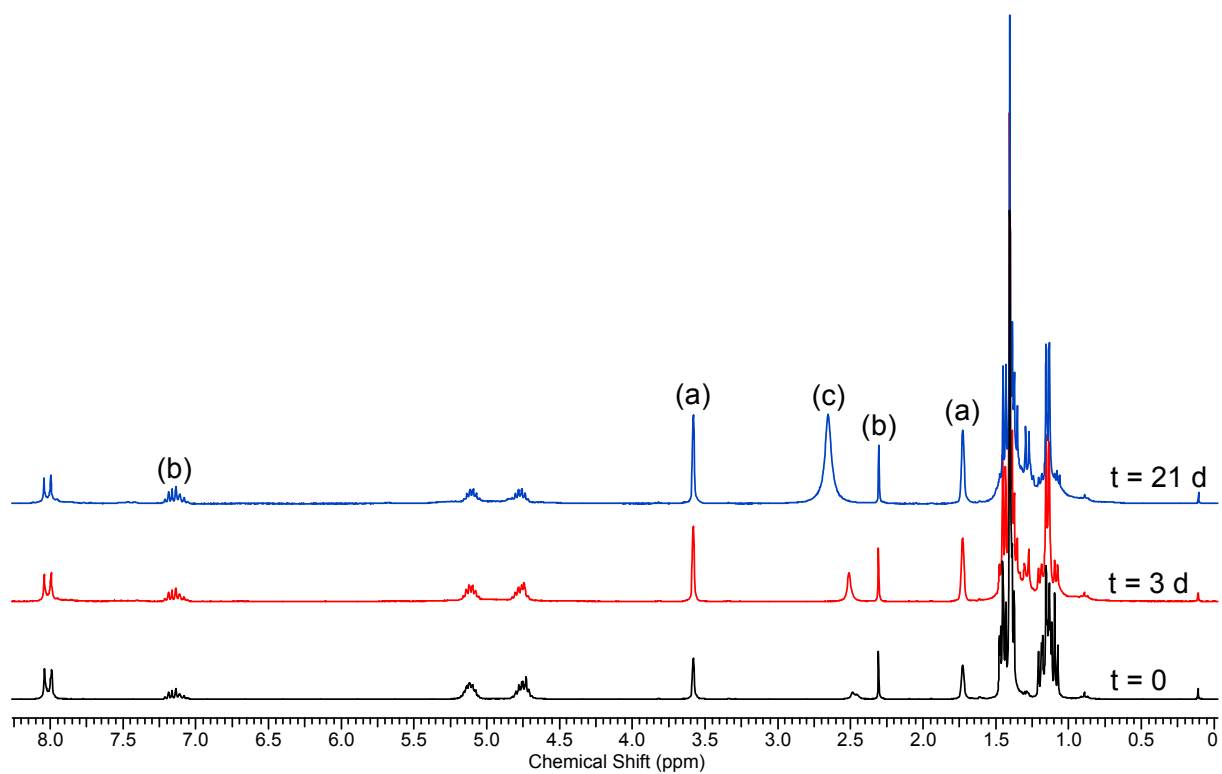


Abb. 14: Zeitlich abhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300.13 MHz) von Verbindung **36** in THF-d_8 . Lösungsmittelsignale: (a) THF-d_8 , (b) Toluol, (c) H_2O .

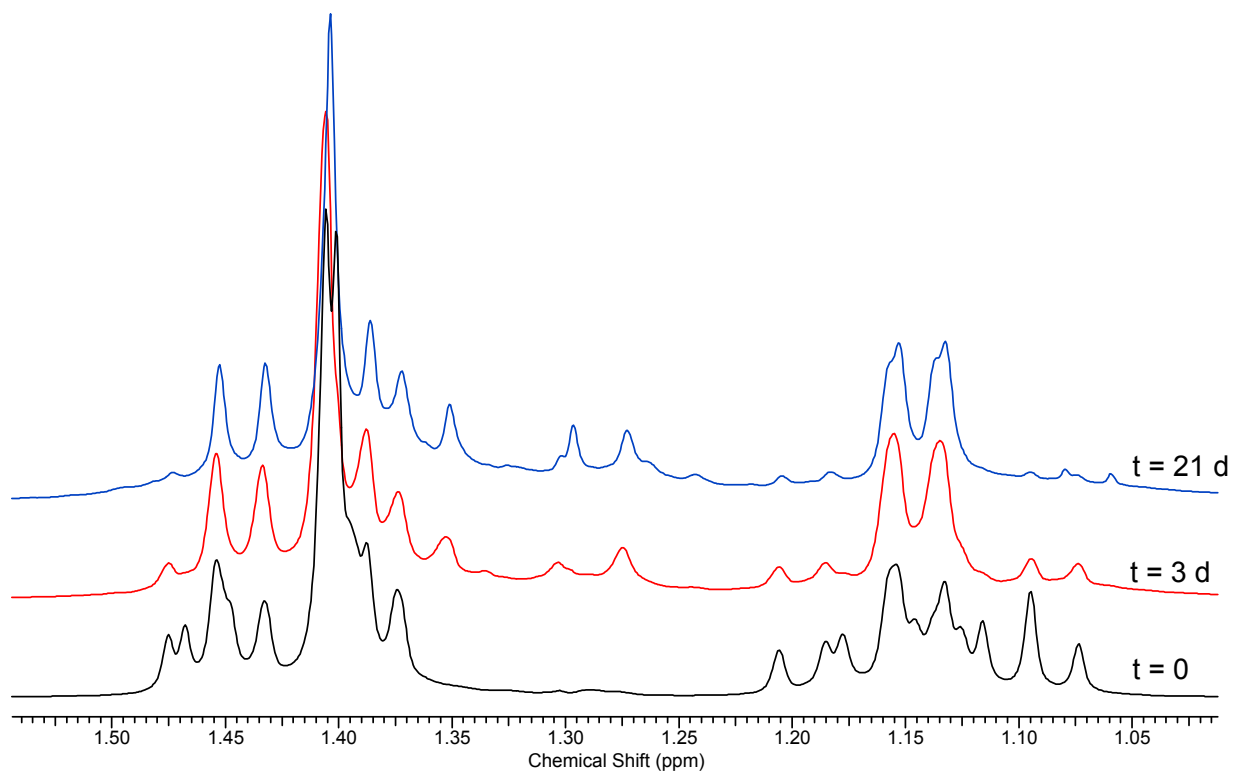


Abb. 15: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300.13 MHz) von Verbindung **36** in THF-d_8 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nach Lösen der Kristalle fünf eng beieinander liegende Singulets bei δ 26.18, 26.21, 26.38, 26.43 und 26.44. Nach drei Tagen liegt nur noch ein Hauptsignal vor, ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ 26.21. Zwei weitere Singulets geringerer Intensität sind bei δ 26.18 und 26.44 zu finden. Nach 21 Tagen zeigen sich Signale, die aus den vorherigen ^{31}P -NMR-Spektren (C_6D_6) bekannt sind. Neben dem Hauptsignal, einem Singulett bei δ 26.2, sind in geringer Intensität zwei Dubletts bei δ 26.9 und 33.7 zu beobachten, die beide eine Kopplungskonstante von $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11.7 \text{ Hz}$ aufweisen. Weitere Singulets geringerer Intensität liegen bei δ 14.3, 23.8 und 26.4.

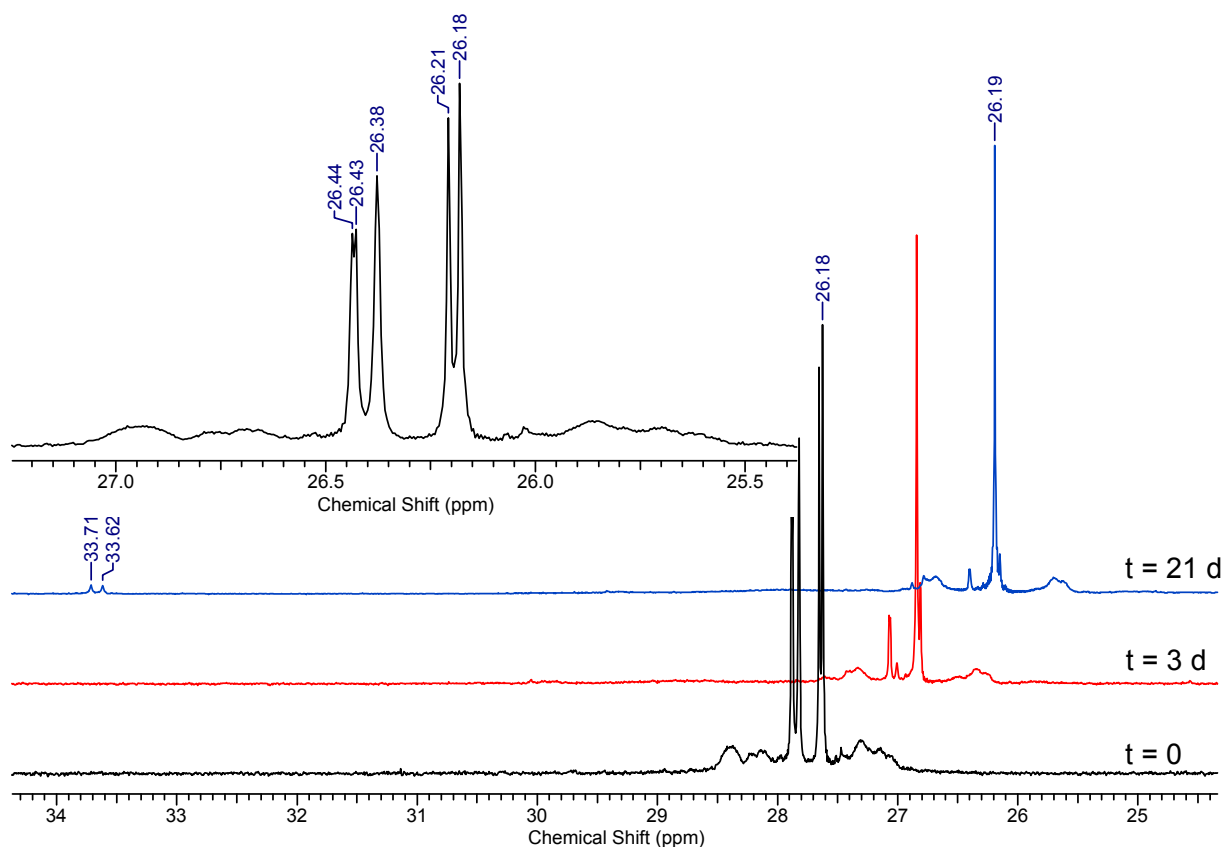


Abb. 16: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen ^{31}P -NMR-Spektren (121.5 MHz) von Verbindung **36** in THF- d_8 . Die Signalstruktur für den Zeitpunkt $t = 0$ ist hervorgehoben. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Spektren leicht versetzt dargestellt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind nach dem Lösen der isolierten Kristalle zwei Signale aufzufinden, die ein integrales Verhältnis von nahezu 1:1 aufweisen. Es sind zwei Paare von Zinnsatelliten für die $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen, ein Satellitenpaar für die $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungen, sowie ein weiteres Satellitenpaar für $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen klar erkennbar. Die Signale weisen eine chemische Verschiebung von δ -162.2 und -164.8 auf. Für das Signal bei δ -162.2 betragen die Kopplungskonstanten: $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3187/3336 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 511 \text{ Hz}$ und $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 101 \text{ Hz}$. Für das Signal bei δ -164.8 sind Kopplungskonstanten von $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 3179/3325 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 474 \text{ Hz}$ und

$J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 87 \text{ Hz}$ zu finden. Nach drei Tagen ist das Singulett bei δ -162.2 nahezu verschwunden, während das Singulett bei δ -164.8 gut erkennbar ist. Weitere Singulett geringer Intensität sind bei δ -117.0, -153.0 und -160.2 zu beobachten. Nach 21 Tagen ist das Singulett bei δ -162.2 komplett verschwunden, die Intensität des Singuletts bei δ -164.8 hat abgenommen. Ferner sind ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ -153.5, Singulett bei δ -156.9, -157.0 und -161.0, ein Signal komplexer Aufspaltung bei δ -167.3 und ein Signal in Form eines breiten Singuletts bei δ -191.9 zu finden.

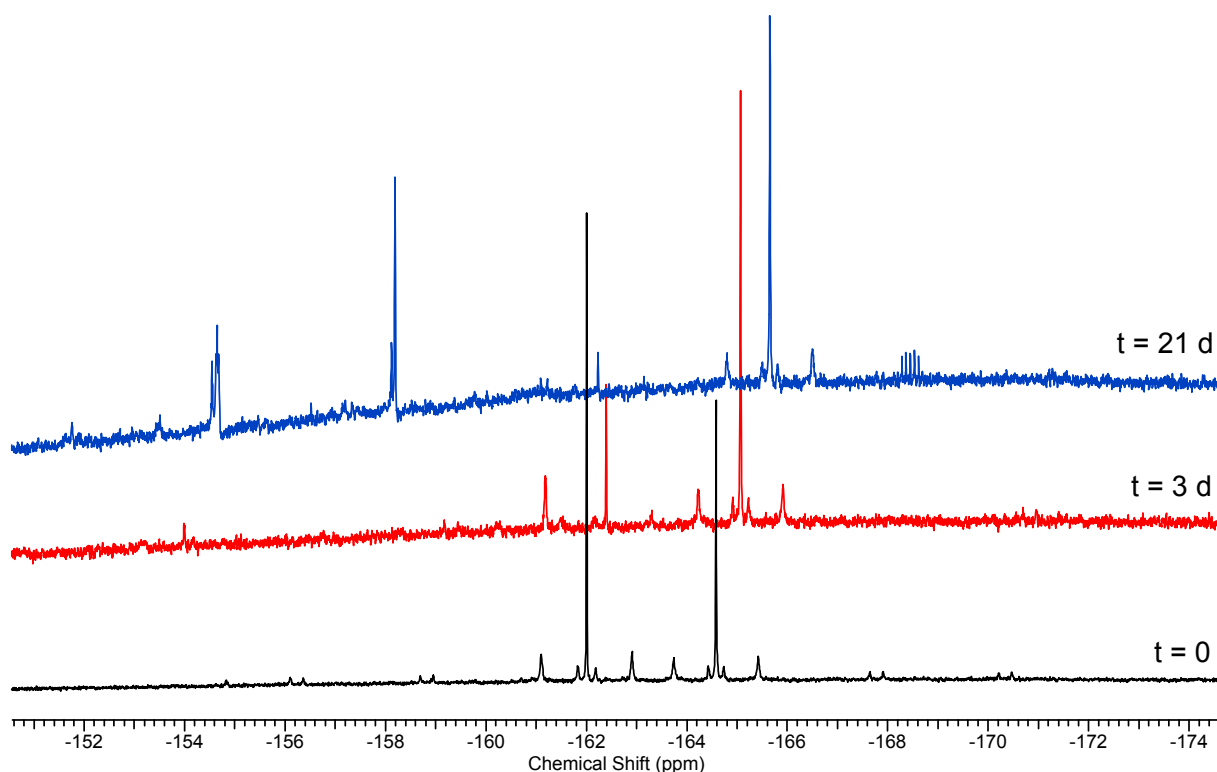


Abb. 17: Vergrößerter Ausschnitt aus den zeitlich abhängigen ^{19}F -NMR-Spektren (282.4 MHz) von Verbindung **36** in THF-d₈. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Spektren leicht versetzt dargestellt.

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren bestätigen die Bildung des Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplexes **AJ**. Nach Lösen der Kristalle von Verbindung **36** finden sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum drei Signale geringer Intensität. Es handelt sich um ein Dublett-artiges Signal bei δ -477, ein Triplett bei δ -487 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 147 \text{ Hz}$, **AJ**) und ein Triplett-artiges Signal bei δ -532 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 150 \text{ Hz}$), welches nicht zugeordnet werden kann. Nach drei Tagen liegt als einziges Signal das Triplett bei δ -487 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 143 \text{ Hz}$, **AJ**) vor.

Die in THF-d₈ aufgenommenen NMR-Spektren der in Lösung gebrachten Kristalle von Verbindung **36** entsprechen den in C₆D₆ aufgenommenen NMR-Spektren. Die Beobachtungen sind übertragbar. Die Instabilität des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-

Komplexes **36** in Lösung und seine Umwandlung in den Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** ist reproduzierbar. Allein anhand der NMR-Spektren ist keine Aussage möglich, wie die Reaktion in Lösung abläuft und welche weiteren Verbindungen neben dem Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** gebildet werden.

Weiterhin ist zu beachten, dass Hydrolyse oder Zersetzung der Komplexverbindungen **36** und **AJ** keine nennenswerte Rolle spielt. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen keine Signale bzw. nach längerer Zeit nur Signale sehr geringer Intensität, die dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ zuzuordnen sind.

5.3 Reaktion des Organozinn(II)fluorids **20** mit Platin(II)chlorid in THF bei äquimolarer Umsetzung

Die Reaktion des Organozinn(II)fluorids **20** mit Platin(II)chlorid in einem Verhältnis von 1:1 in THF führt im ersten Schritt zur Bildung des Platin(II)-Organozinn(II)fluorid-Komplexes **36**. Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (THF, C_6D_6) sind als Hauptsignale zwei Singulets bei δ -159.5 und -162.6 zu finden. Das Signal bei δ -159.5 ist stark verbreitert, $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten sind nicht eindeutig erkennbar, lediglich die $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante lässt sich zu 528 Hz bestimmen. Für das Singulett bei δ -162.6 lassen sich zwei Kopplungskonstanten bestimmen, diese betragen $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 488$ Hz und $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 87$ Hz. Die Signale entsprechen in chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten den Signalen, die beim Lösen der Kristalle von Verbindung **36** in THF-d8 beobachtet werden (siehe Kap. 5.2, Abb. 17).

Neben diesen Signalen sind weitere Signale geringerer Intensität im ^{19}F -NMR-Spektrum zu finden. Es handelt sich um zwei Signale mit einem komplexen Aufspaltungsmuster bei δ -130.7 und -147.5, sowie Singulets bei δ -150.1, -175.6, -176.3, -178.3 und -178.4.

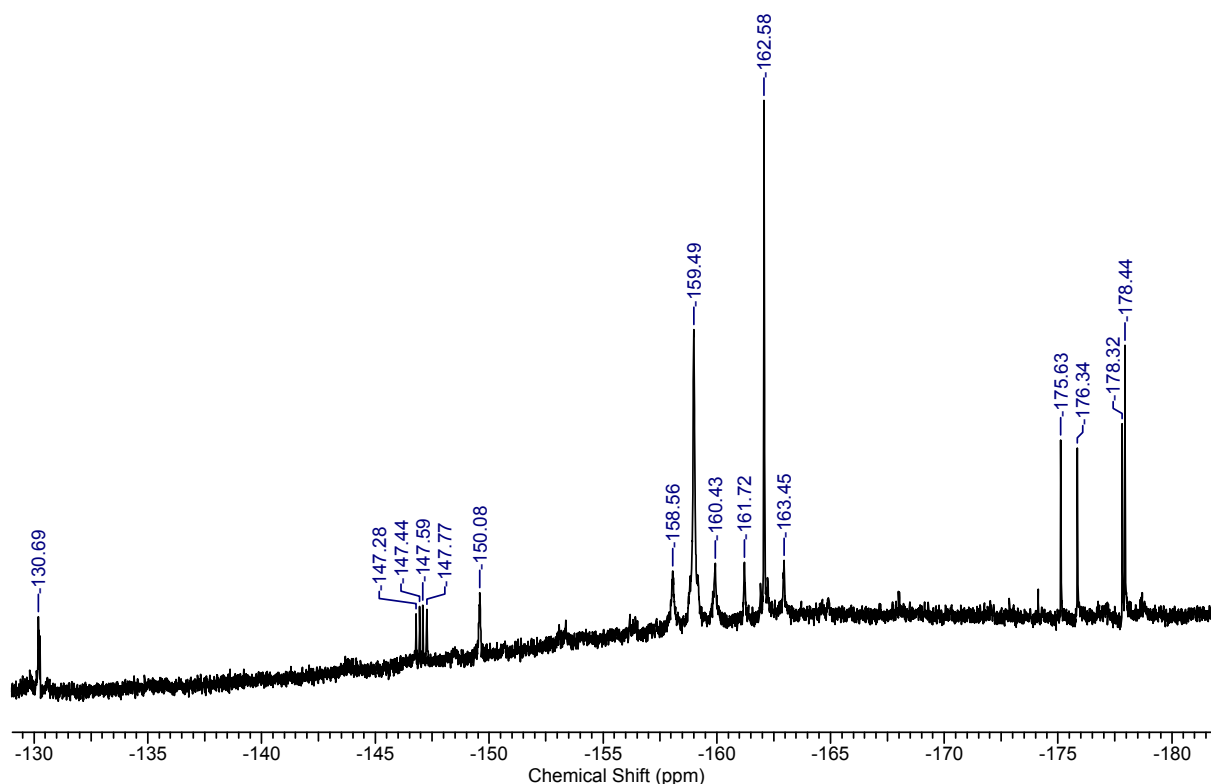


Abb. 18: Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 282.4 MHz) der Rohproduktlösung für die 1:1-Umsetzung des Organozinn(II)fluorids **20** mit Platin(II)chlorid.

Nach einer Reaktionszeit von vier Wochen zeigt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum bei δ -131.6 ein Signal komplexer Aufspaltung, welches einem Dublett von Dubletts ähnelt (unter Vorbehalt: $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 225 \text{ Hz}$). Ein Dublett-artiges Signal ist bei δ -148.8 zu beobachten. Ob es sich um ein Dublett oder zwei Singulett gleicher Intensität handelt, wurde nicht ermittelt. Die Singulett bei δ -159.5 und -162.6 sind verschwunden.

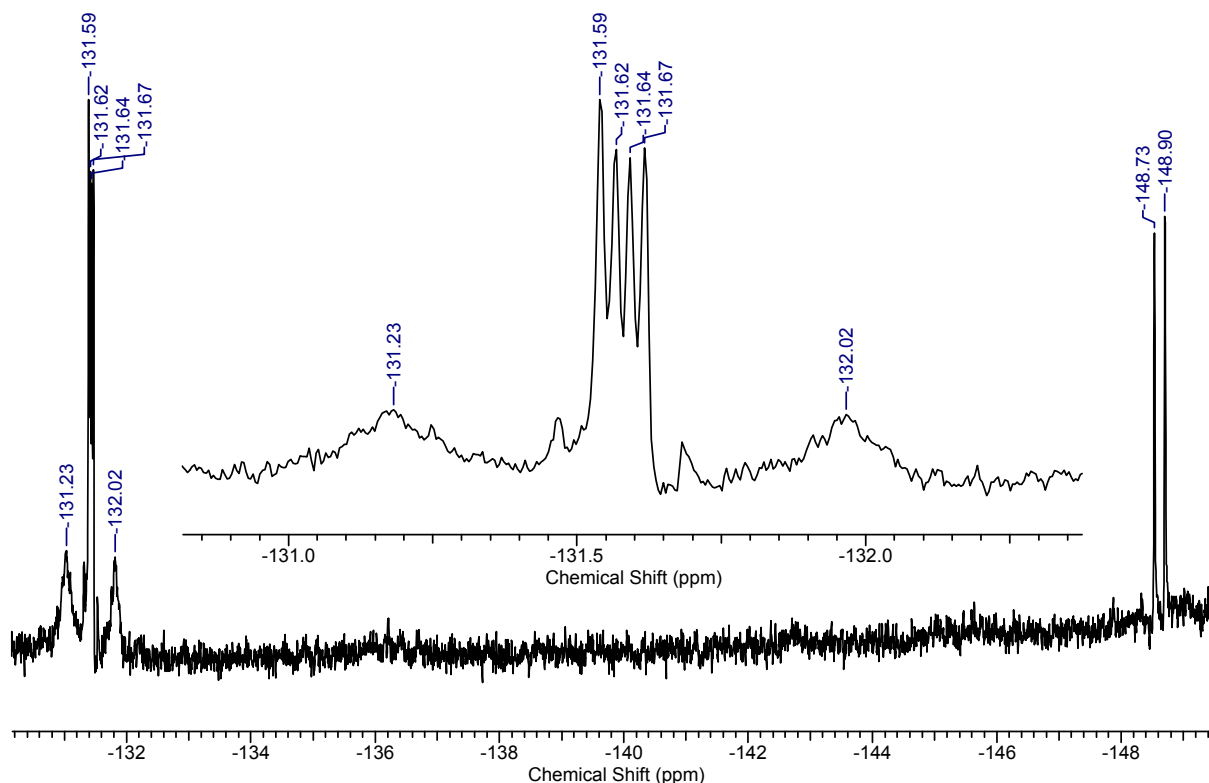


Abb. 19: Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 282.4 MHz) der Rohproduktlösung für die 1:1-Umsetzung Organofluoridostannylens des **20** mit Platin(II)chlorid nach einer Reaktionszeit von vier Wochen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind mehrere Signale zu finden, die bekannt sind. Bei δ 28.29 und 28.33 sowie δ 28.48 und 28.51 liegen je zwei Singulett eng nebeneinander. Das Signalmuster entspricht dem, welches beim Lösen der isolierten Kristalle von Verbindung **36** in C_6D_6 und THF- d_8 beobachtet wird. Ferner liegen Signale geringerer Intensität bei δ 25.4 und 25.7 vor.

Nach einer Reaktionszeit von vier Wochen ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett als Hauptsignal bei δ 28.68 zu finden, welches den Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** repräsentiert. Zwei Dubletts sehr geringer Intensität mit einer ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstante von 11.7 Hz werden bei δ 29.6 und 37.5 beobachtet. Weitere Signale sind zwei Singulett geringer Intensität bei δ 28.64 und 28.85.

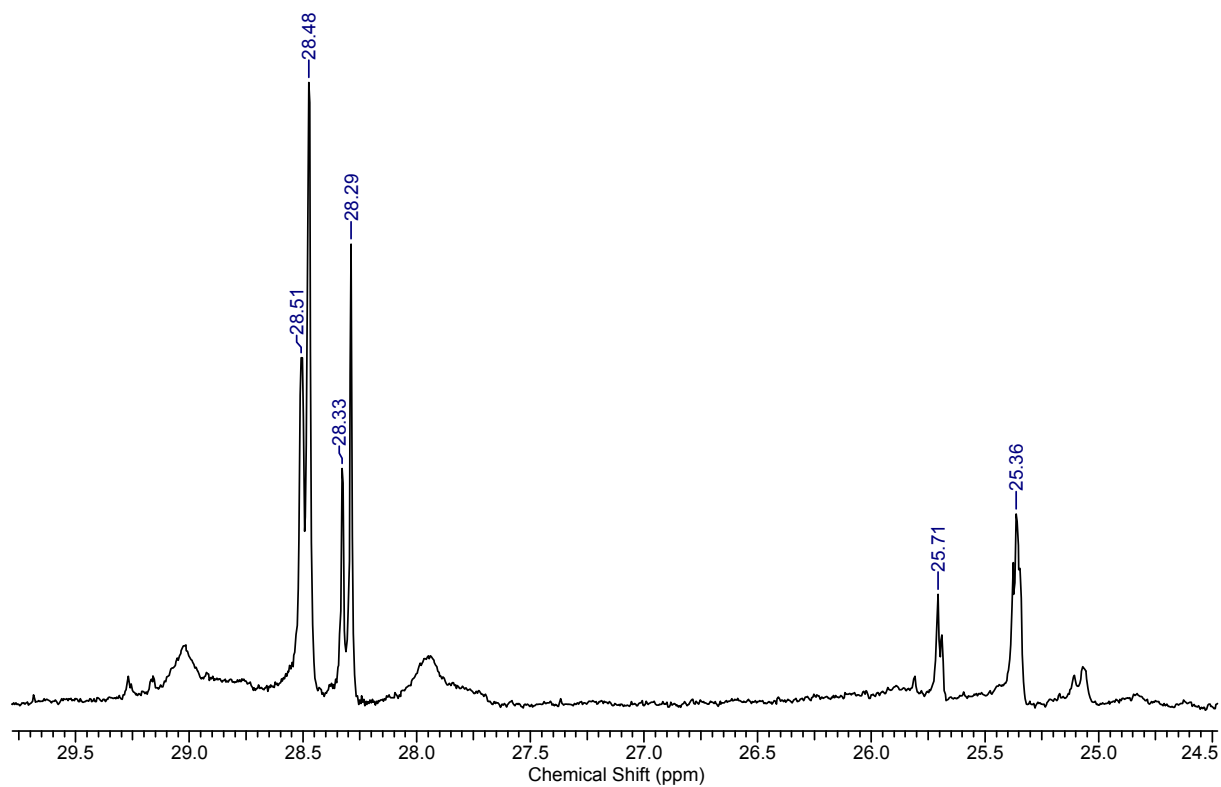


Abb. 20: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 121.5 MHz) der Rohproduktlösung für die 1:1-Umsetzung des Organofluoridostannylens **20** mit Platin(II)chlorid.

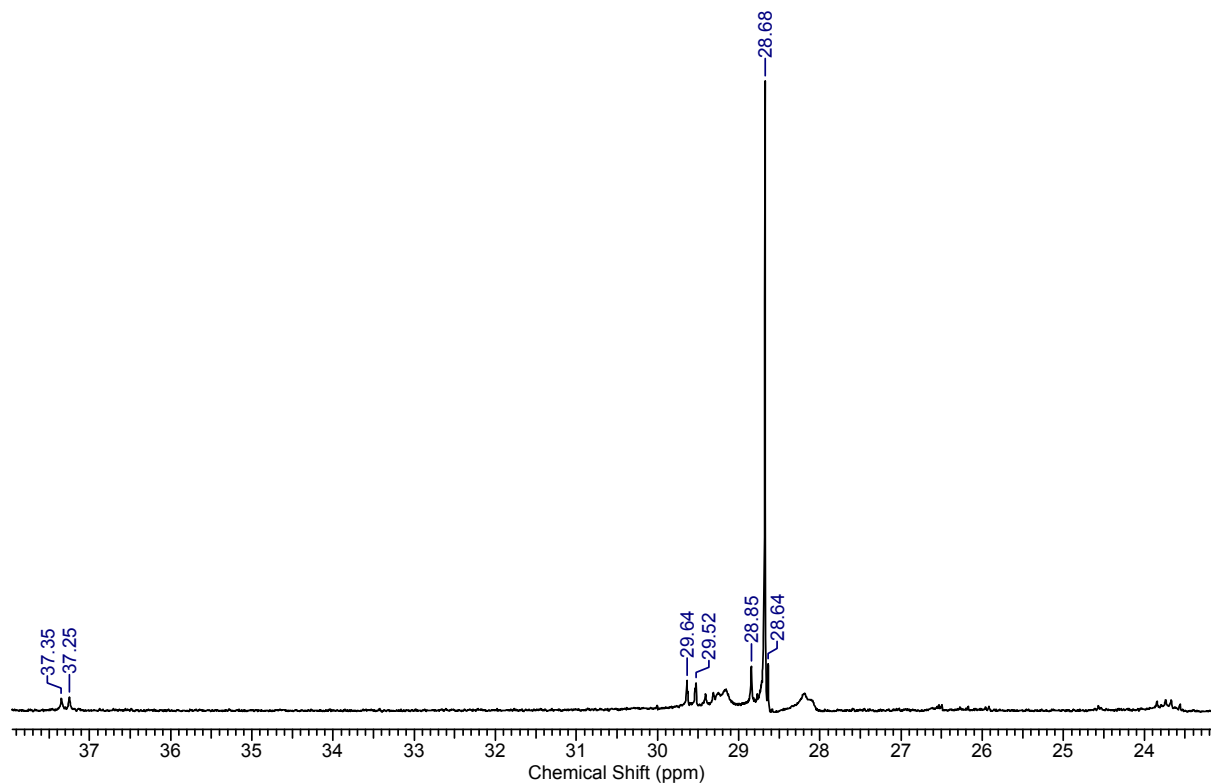
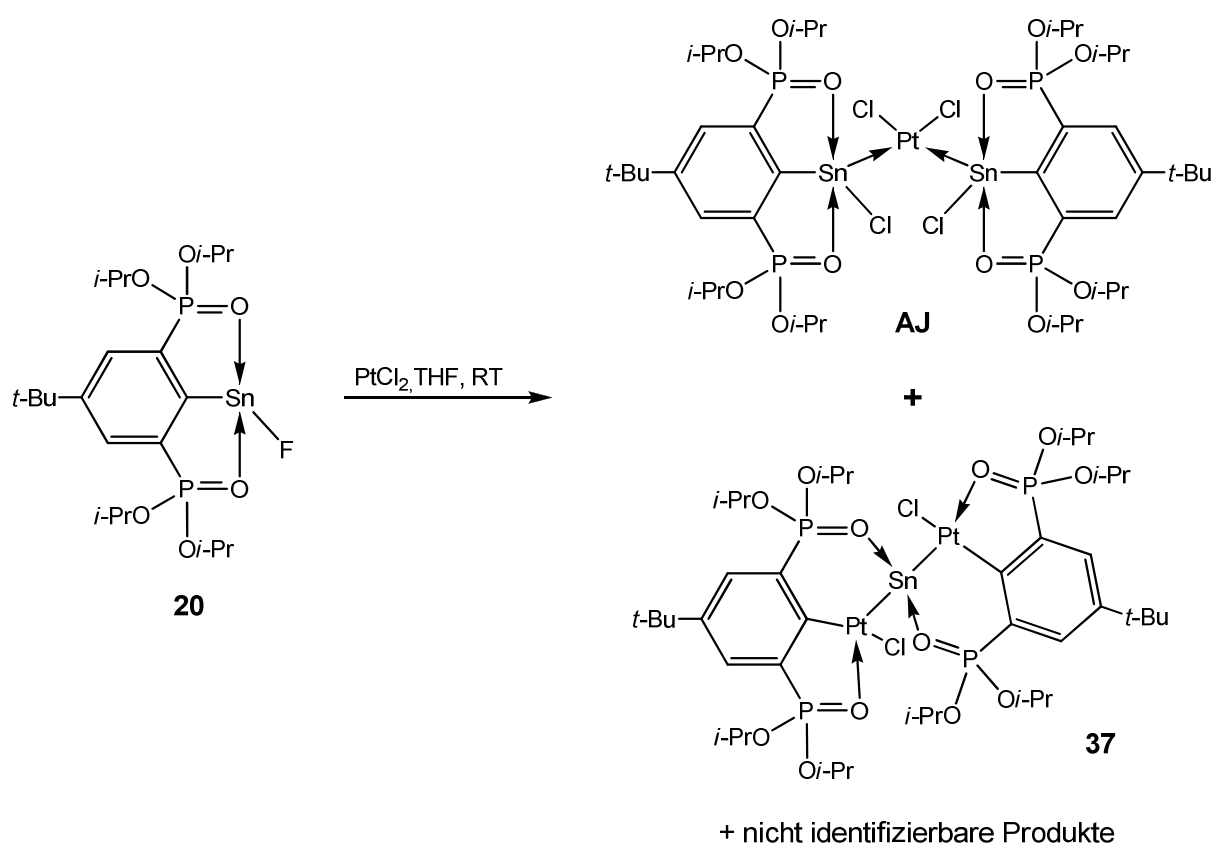


Abb. 21: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 121.5 MHz) der Rohproduktlösung für die 1:1-Umsetzung des Organofluoridostannylens **20** mit Platin(II)chlorid nach einer Reaktionszeit von vier Wochen.

Nach Aufdestillieren von *n*-Hexan und lagern bei -20°C werden aus der Reaktionsmischung zwei verschiedene Kristallfraktionen isoliert. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um den Platin(II)-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ**, der strukturell und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Auf eine Diskussion der Molekülstruktur dieser Verbindung wird verzichtet. Neben der Verbindung **AJ** werden als zweite Fraktion ockerfarbene Kristalle isoliert, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die Kristalle werden als Platin-Zinn-Platin-Komplex der Zusammensetzung $[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}_2\text{Sn}]$ (**37**) identifiziert. In dieser Verbindung sind formal zwei Organoplatin(II)chlorid-Moleküle an ein Zinnatom gebunden. Beim am Platin gebundenen organischen Rest handelt es sich um den O,C,O-koordinierenden Zangenliganden $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}^-$, der in Form des Organozinn(II)fluorids **20** in die Reaktion eingebracht wird. Formal ist das Sn-F-Fragment am Zangenliganden gegen ein Pt-Cl-Fragment ausgetauscht worden. Das zentrale Zinnatom ist nicht Halogenid-substituiert, neben den Bindungen an die beiden Platinatome wird es jeweils von einem Phosphonyl-Sauerstoffatom der beiden Zangenligand-Einheiten koordiniert. Das Sauerstoffatom des zweiten Phosphonyl-Arms koordiniert an das an den Zangenliganden gebundene Platinatom. Alle Metallatome im Platin-Zinn-Platin-Komplex, $[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}_2\text{Sn}]$, sind tetrakoordiniert.



Schema 1: Reaktivität des Organozinn(II)fluorids **20** gegenüber PtCl_2 in THF.

Der Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** wird in Form ockerfarbener Kristalle in einer Ausbeute von ca. 80 mg ($5.2 \cdot 10^{-2}$ mmol) aus der Reaktionsmischung isoliert, was einem Anteil von ca. 6 % an der eingesetzten Gesamtmasse entspricht. Verbindung **37** ist monomer im Festkörper und kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die molekulare Struktur der Verbindung ist in Abbildung 22 gezeigt. Das Zinnatom Sn(1) weist eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf und ist von den Platinatomen Pt(1) und Pt(2) sowie von den Sauerstoffatomen O(1) und O(3) umgeben. Beide Platinatome, Pt(1) und Pt(2), weisen eine verzerrte quadratisch-planare Konfiguration auf. Das Pt(1)-Atom wird von den Atomen C(1), Sn(1), Cl(1) und O(2) koordiniert, wobei einerseits das C(1)- und das Cl(1)-Atom, andererseits das Sn(1)- und O(2)-Atom *trans*-ständig sind. Analog wird das Pt(2)-Atom von den Atomen C(31), Sn(1), Cl(2) und O(4) koordiniert.

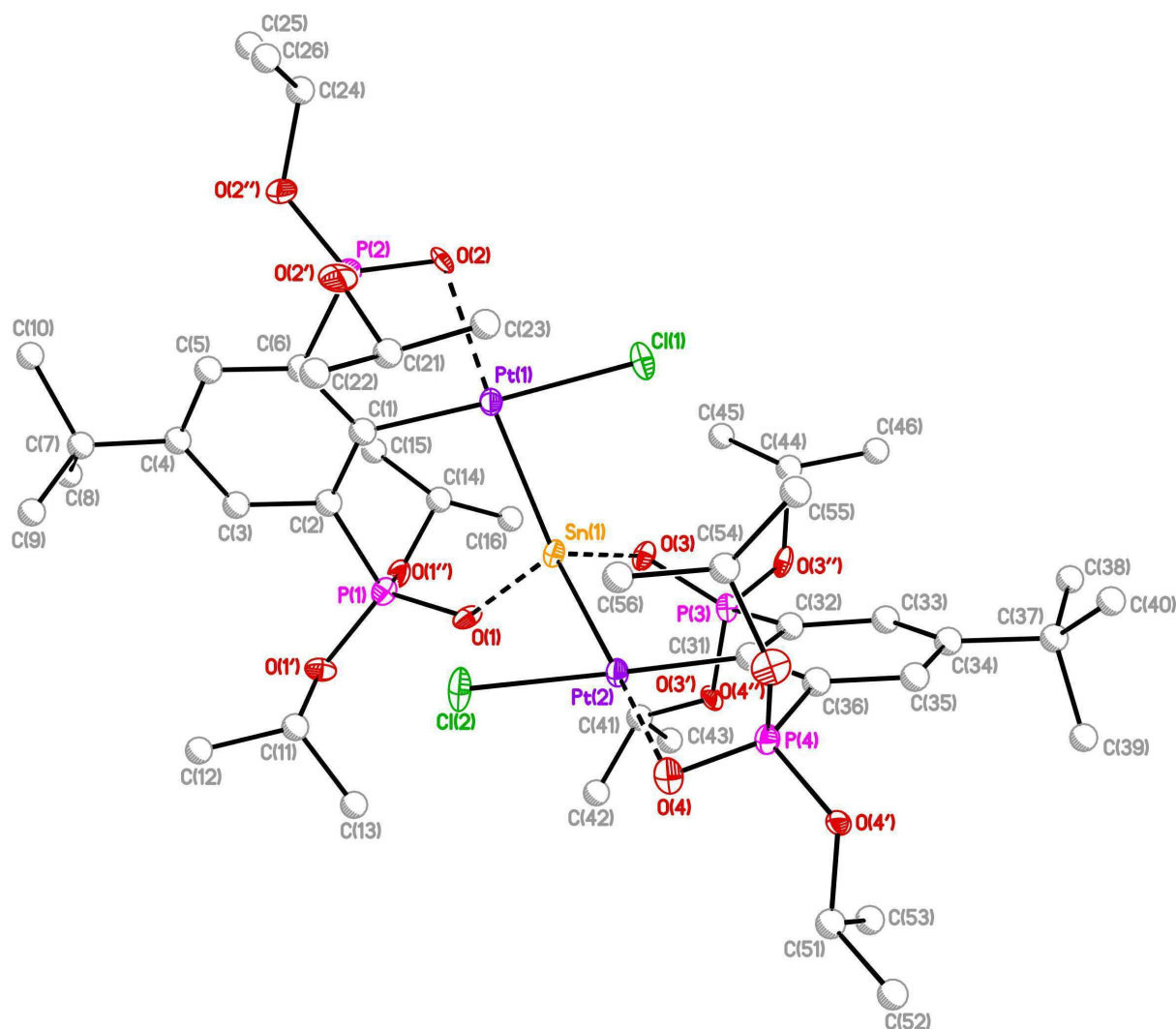


Abb. 22: Molekülstruktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**. Aufgrund der geringen Datenanzahl können die Kohlenstoffatome nicht anisotrop verfeinert werden. (Daraus resultieren ein noch hoher R1-Wert, ein kleiner Goof-Wert und eine geringe C-C-Bindungspräzision.) Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Wie schon erwähnt wurde, weist das Sn(1)-Atom eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf. Der durchschnittliche Winkel, der von den das Sn(1)-Atom koordinierenden Atomen aufgespannt wird, beträgt 107.2° und weicht damit leicht vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Besonders große Abweichungen erfahren der Pt(1)-Sn(1)-Pt(2)-Winkel mit $141.70(6)^\circ$ und der O(1)-Sn(1)-O(3)-Winkel mit $85.6(4)^\circ$. Die Abstände vom Sn(1)-Atom zu den Platinatomen betragen $2.4381(13)$ Å für Pt(1) und $2.4475(14)$ Å für Pt(2). Damit sind die Sn-Pt-Bindungslängen im Platin-Zinn-Platin-Komplex etwas kleiner als die Sn-Pt-Abstände in den Sn(II)-Pt(0)-Verbindungen von LAPPERT (**AF**) und HAHN (**AM**), welche zwischen $2.470(6)$ Å und $2.504(5)$ Å liegen. In den Platin(II)-Stannylen-Komplexen **36** und **AJ** liegen die Sn-Pt-Abstände zwischen $2.4615(5)$ Å und $2.4759(12)$ Å. Im Platin-Zinn-Komplex **AN** von JAMBOR beträgt der Sn(1)-Pt(1)-Abstand $2.4662(4)$ Å. Der dortige Pt(1)-Cl(1)-Abstand beträgt $2.4029(13)$ Å und ist somit etwas länger als der Pt(1)-Cl(1)-Abstand von $2.371(5)$ Å und der Pt(2)-Cl(2)-Abstand von $2.353(5)$ Å im Platin-Zinn-Platin-Komplex **37**.

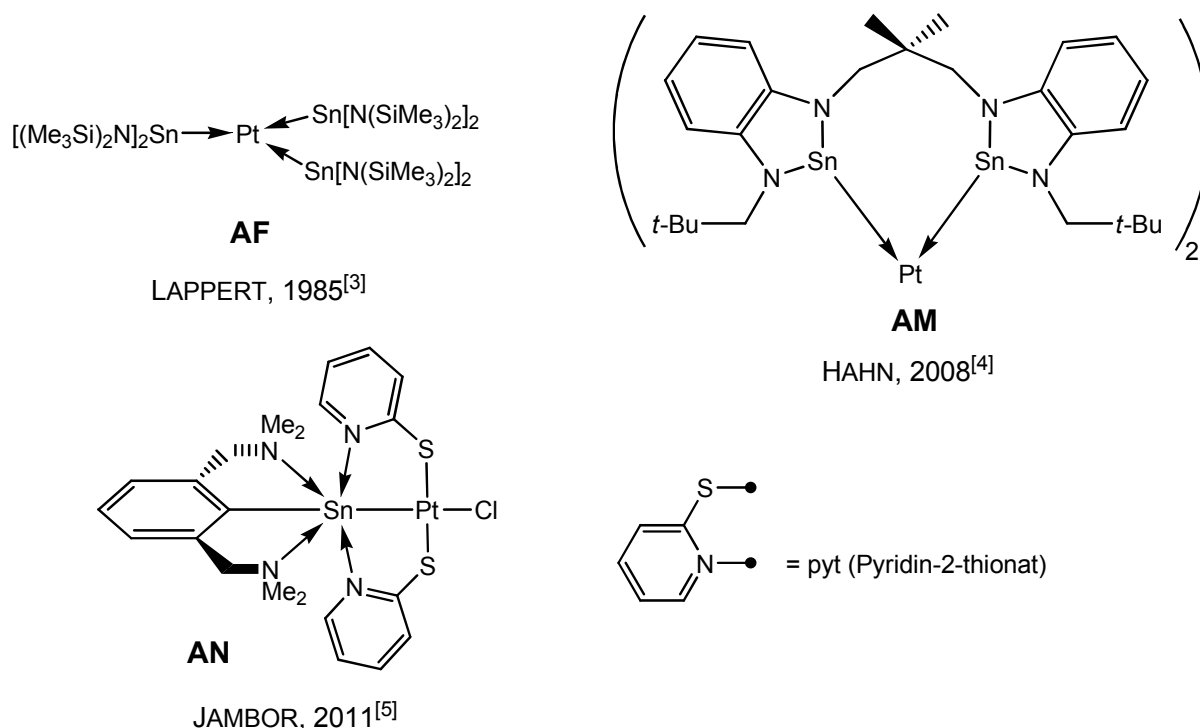


Abb. 23: Platin-Zinn-Komplexe. Die Bezeichnung der Komplexe wird aus Kapitel 4 übernommen (**AF** für den LAPPERT-Komplex) und daran anschließend fortgeführt (**AM, AN**).

Überraschend kurz sind die Sn-O-Abstände, die für die koordinativen Zinn-Sauerstoff-Bindungen in Verbindung **37** nur $2.108(10)$ Å (für Sn(1)-O(1)) und $2.122(11)$ Å (für Sn(1)-O(3)) betragen. Neben sterischen Gründen wird dies darauf zurückgeführt, dass das Sn(1)-Atom Elektronendichte auf die beiden Platinatome Pt(1) und Pt(2) überträgt und dadurch eine starke Koordination der Sauerstoffatome ermöglicht wird.

Die beiden Platinatome Pt(1) und Pt(2) weisen eine verzerrt quadratisch-planare Konfiguration auf. Die gefundenen Werte für die Bindungswinkel um die Platinatome weichen teilweise deutlich vom idealen Winkel von 90° ab. Der C(1)-Pt(1)-Sn(1)-Bindungswinkel beträgt 99.7(4)°, der Cl(1)-Pt(1)-Sn(1)-Bindungswinkel 82.16(13)°. Der C(1)-Pt(1)-O(2)- und der O(2)-Pt(1)-Cl(1)-Bindungswinkel betragen 86.0(5)° und 91.7(3)°. Für den C(1)-Pt(1)-Cl(1)-Bindungswinkel ergibt sich ein Wert von 176.9(5)°, für den O(2)-Pt(1)-Sn(1)-Bindungswinkel ein Wert von 168.6(3)°. Die Winkel um das Pt(2)-Atom weisen ähnliche Werte auf.

Die Pt-Cl-Bindungslängen betragen 2.371(5) Å für Pt(1)-Cl(1) und 2.353(5) Å für Pt(2)-Cl(2), was den Bindungslängen entspricht, die in den Platin-Zinn-Komplexen **36** und **AJ** gefunden werden. Dort liegen die Pt-Cl-Bindungslängen zwischen 2.3507(15) Å und 2.367(4) Å. Ferner betragen die Pt-O-Abstände 2.227(10) Å für Pt(1)-O(2) und 2.177(11) Å für Pt(2)-O(4).

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im Platin-Zinn-Platin-Komplex **37**.

Pt(1)-C(1)	2.015(17)	Pt(2)-C(31)	2.005(17)
Pt(1)-Cl(1)	2.371(5)	Pt(2)-Cl(2)	2.353(5)
Pt(1)-O(2)	2.227(10)	Pt(2)-O(4)	2.177(11)
Pt(1)-Sn(1)	2.4381(13)	Pt(2)-Sn(1)	2.4475(14)
Sn(1)-O(1)	2.108(10)	Sn(1)-O(3)	2.122(11)
C(1)-Pt(1)-Sn(1)	99.7(4)	C(31)-Pt(2)-Sn(1)	97.6(5)
C(1)-Pt(1)-O(2)	86.0(5)	C(31)-Pt(2)-O(4)	86.7(6)
O(2)-Pt(1)-Cl(1)	91.7(3)	O(4)-Pt(2)-Cl(2)	91.3(3)
Cl(1)-Pt(1)-Sn(1)	82.16(13)	Cl(2)-Pt(2)-Sn(1)	83.98(13)
C(1)-Pt(1)-Cl(1)	176.9(5)	C(31)-Pt(2)-Cl(2)	176.4(5)
O(2)-Pt(1)-Sn(1)	168.6(3)	O(4)-Pt(2)-Sn(1)	172.0(3)
O(1)-Sn(1)-O(3)	85.6(4)	Pt(1)-Sn(1)-Pt(2)	141.70(6)
O(1)-Sn(1)-Pt(1)	101.0(3)	O(3)-Sn(1)-Pt(1)	105.6(3)
O(1)-Sn(1)-Pt(2)	107.0(3)	O(3)-Sn(1)-Pt(2)	102.1(1)

Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300.13 MHz) des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37** ist mit der im Kristall gefundenen Struktur im Einklang. Für die *tert*-Butyl-Gruppen wird ein Singulett bei δ 1.11 beobachtet. Die pro Zangenligand vorliegenden acht Methyl-Gruppen werden durch insgesamt acht Dubletts wiedergegeben, welche bei δ 0.97, 1.14, 1.25, 1.31, 1.37, 1.39 und 1.44 zu finden sind. Es liegt ein integrales Verhältnis von 6:12:6:6:6:6:6 vor, das den

insgesamt 48 Methylprotonen entspricht. Die $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 6.0 und 6.4 Hz. Für die Methinprotonen finden sich insgesamt vier Dubletts von Septetts bei δ 4.49, 5.39, 5.54 und 5.93, die das zu erwartende integrale Verhältnis von 2:2:2:2 zueinander aufweisen. Die beiden aromatischen Protonen des Zangenliganden zeigen eine unterschiedliche chemische Verschiebung, bei δ 7.64 und 7.99 sind zwei Signale komplexer Aufspaltung zu finden, die beide ein integrales Verhältnis von 2 aufweisen und den erwarteten vier aromatischen Protonen entsprechen.

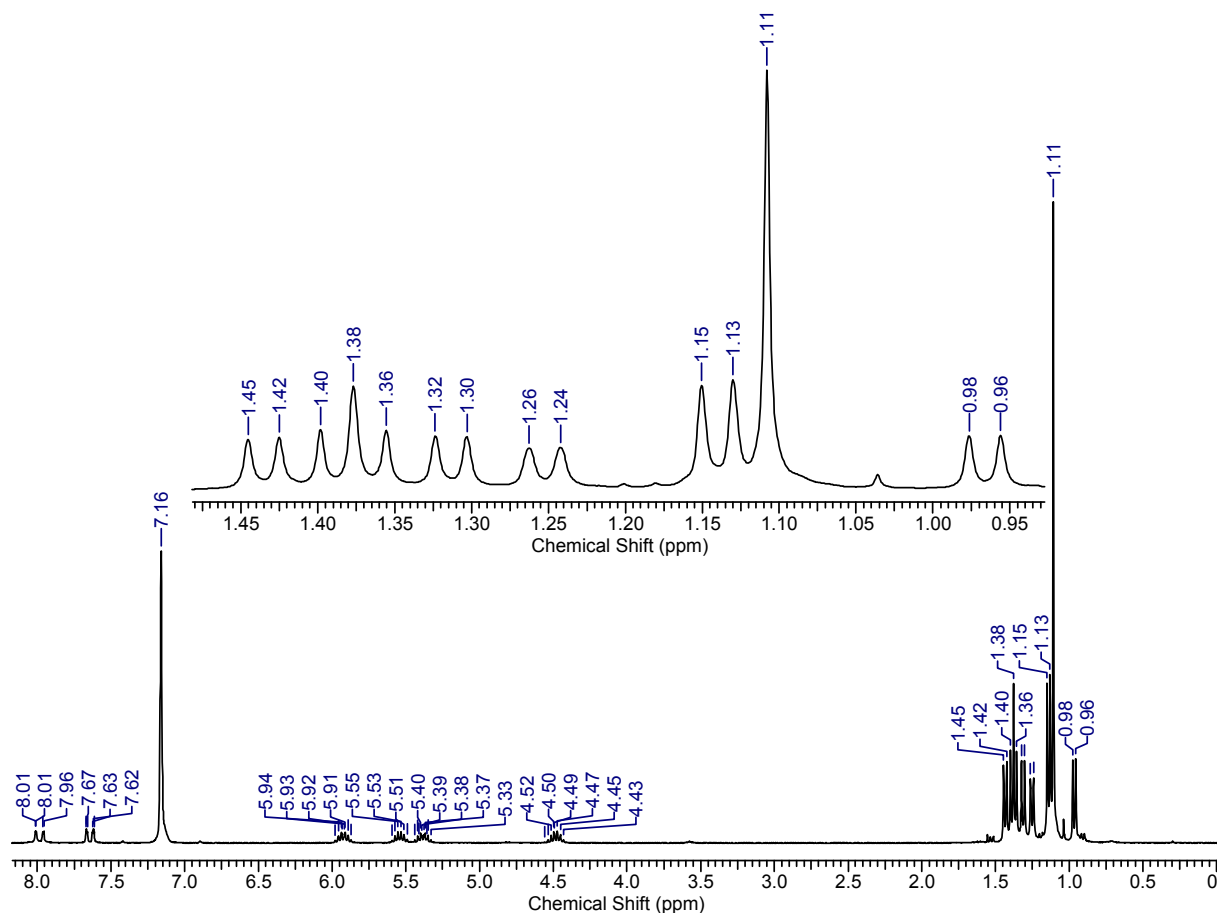


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300.13 MHz) des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 121.5 MHz) von Verbindung **37** sind zwei Dubletts zu finden, die keine scharfen $^{117/119}\text{Sn}$ - oder ^{195}Pt -Satelliten aufweisen. Das Dublett bei δ 29.3 zeigt eine stark verbreiterte und verrauschte Basis, aus der keine Kopplungskonstanten ermittelt werden können. Lediglich die $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 11.7 Hz kann identifiziert werden. Diese Kopplungskonstante weist auch das zweite Dublett bei δ 37.5 auf. Neben dem Hauptsignal kann ein stark verrauschtes Satellitenpaar identifiziert werden, welches unter Vorbehalt dem Zinn als Kopplungspartner zugeordnet wird. Die Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ wird zu 179 Hz bestimmt. Die beiden Dubletts entsprechen in chemischer

Verschiebung und ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstante Dubletts, die in den ^{31}P -NMR-Spektren (C_6D_6 , 121.5 MHz) der gelösten Kristalle von Verbindung **36** erstmalig nach 14 Tagen erkennbar sind (siehe Kap. 5.2, Diskussion der zeitabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren).

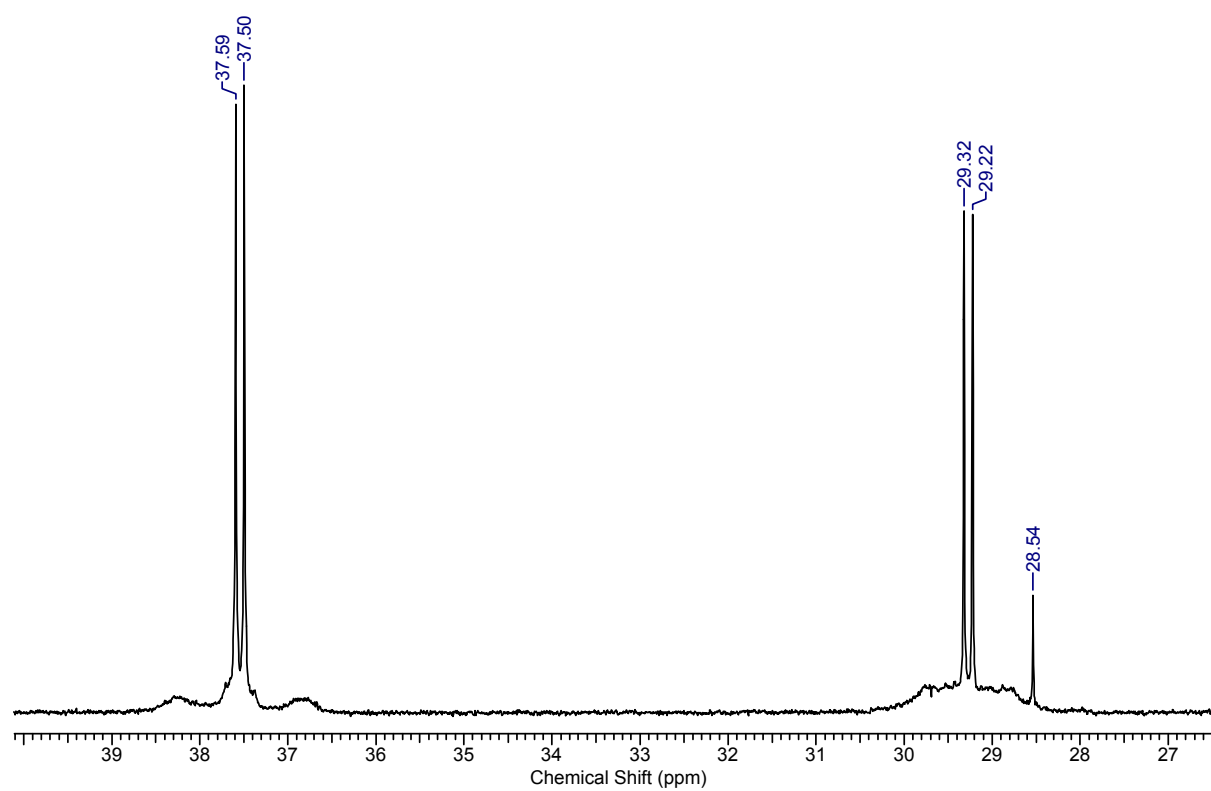


Abb. 25: ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 121.5 MHz) von Verbindung **37**.

5.4 Interpretation der Struktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37** und theoretische Rechnungen

5.4.1 Überlegungen zur Interpretation der Struktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes

Aufgrund der quadratisch-planaren Konfiguration der beiden Platinatome ist im einfachsten Fall davon auszugehen, dass es sich um eine d^8 -Konfiguration und Platin(II) handelt. Gemäß Hollemann/Wiberg^[6] sind quadratisch-planare Komplexe nur für Platin in der Oxidationsstufe +2 bekannt. Im Fall von Platin(IV) (d^6) sollte eine oktaedrische Koordination auftreten. Für Platin(0)-Verbindungen (d^{10}) sind trigonal-planare und tetraedrische Koordinationen bekannt. Unter der Annahme von Platin(II) ergeben sich zwei einfache Interpretationsmöglichkeiten der Struktur des Platin-Zinn-Platin-Komplexes. Die erste Variante ist eine Diplatinat(II)-Zinn(IV)-Verbindung **37a**, welche eine zwitterionische Struktur beinhaltet. Dabei sind beide Platin(II)-Fragmente einfach negativ geladen, das Zinn(IV)atom ist zweifach positiv geladen. Als zweite Interpretationsvariante wird die Diplatinat(II)-Zinn(0)-Struktur **37b** in Betracht gezogen, welche Stabilisierung durch mehrere intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erfährt. Abbildung 26 zeigt beide möglichen Varianten.

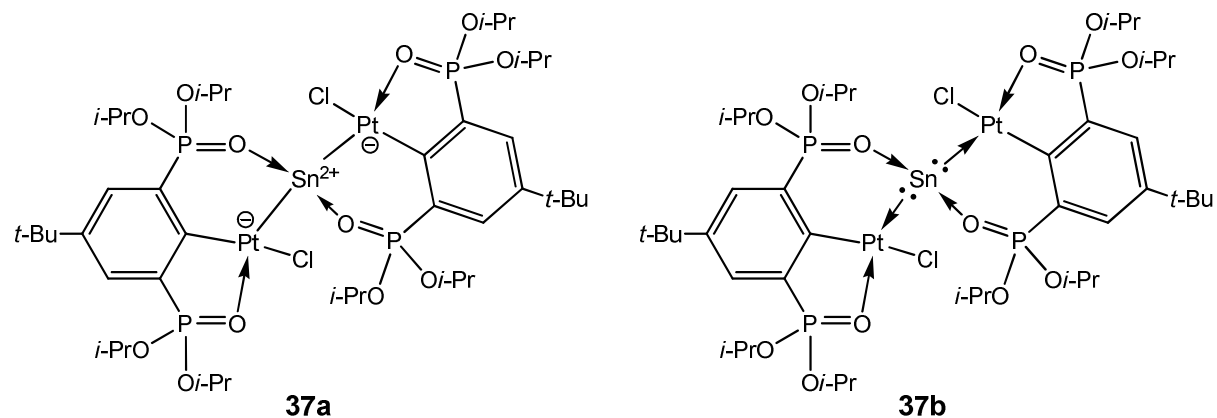


Abb. 26: Mögliche strukturelle Interpretationen des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**. Links die zwitterionische Interpretation **37a** als Pt(II)-Sn(IV)-Komplex, rechts die Interpretation **37b** als Pt(II)-Sn(0)-Komplex.

In Bezug auf die Interpretation **37a** stellt sich die Frage, warum der zwitterionische Komplex gegenüber einer partialladungsfreien Verbindung mit beiden Chloridatomen am Zinn bevorzugt sein soll. Ferner ist bekannt, dass die O,C,O-kordinierenden Zangenliganden zu einer intramolekularen Heterozyklenbildung tendieren, wenn die Sauerstoffatome an kationische Metallzentren koordinieren^[7]. Verbindung **37a** sollte entsprechend leicht zu einem sechsgliedrigen $C_2PtSnOP$ -Heterozyklus oder gar einem Spirozyklus reagieren. Die

^{31}P -NMR-Spektren (siehe Kap. 5.2) zeigen jedoch, dass Verbindung **37** über einen Zeitraum von mehr als sieben Wochen stabil vorliegt. Daher erscheint die Interpretation als **37a** zweifelhaft.

Ein Indiz für die Interpretation als Pt(II)-Sn(0)-Komplex **37b** sind theoretische Rechnungen von TAKAGI, SHIMIZU und FRENKING, die divalente E(0)-Verbindungen (E = C, Si, Ge, Sn) untersucht haben^[8]. In den Modellverbindungen dienen Tetrylene als Elektronenpaar-Donatoren, Borane als Elektronenpaar-Akzeptoren. Die zentralen E(0)-Atome weisen in den zugehörigen berechneten Strukturen eine tetraedrische Konfiguration auf. Abbildung 27 bildet beispielhaft einen Carben-Boran-E(0)-Komplex (**AO**) ab.

Übertragen auf den Platin-Zinn-Platin-Komplex **37b** bedeutet dies, dass jedes Platin(II)-Atom als Lewis-Säure und damit Elektronenpaar-Akzeptor fungiert, wie das Boran in den Modellverbindungen von FRENKING. Die das Zinn koordinierenden Sauerstoffatome des Zangenliganden übernehmen die Funktion der Lewis-Base, welche als Elektronenpaar-Donatoren an das Zinn(0)-Atom koordinieren. In den theoretischen Rechnungen von FRENKING werden Tetrylene als Lewis-Basen eingesetzt, wie ein N-heterocyclisches Carben in der berechneten Verbindung **AO**. FRENKING und Co-Autoren schlagen als Namen für diese Verbindungsklasse „Ylidon“ vor, der isolierte Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** wäre somit das erste isolierte und stabile Beispiel eines Stannyllons. Als erste isolierte und stabile Verbindung eines Ylidons wird von FRENKING das Carbodiphosphan $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}(0)$ von RAMIREZ et al.^[9] angeführt.

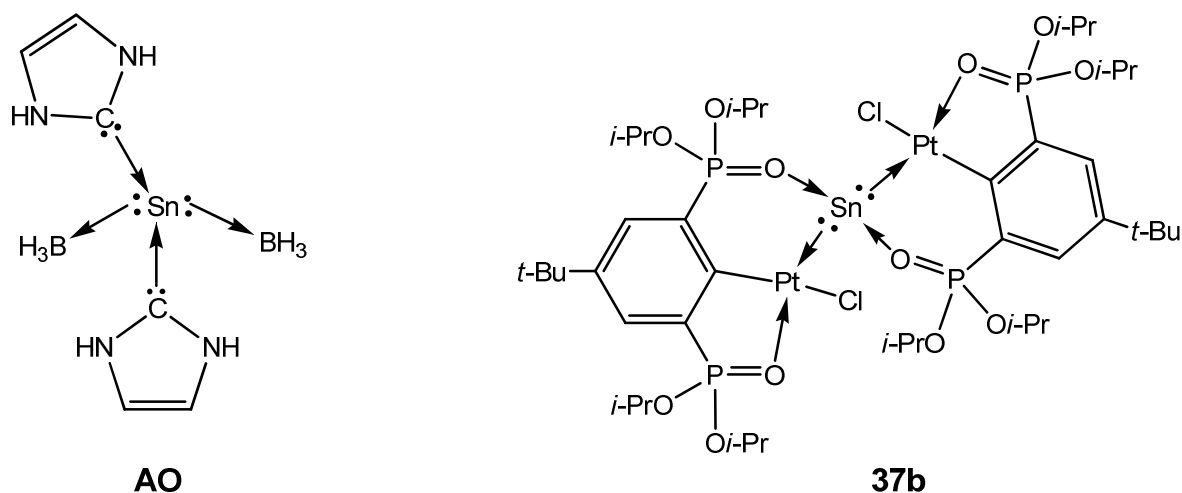


Abb. 27: Struktureller Vergleich einer berechneten Modellverbindung eines Stannyllons (**AO**) und des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**.

Ungeklärt ist die Bildung in Verbindung **37**. Im Fall von Sn(IV) in **37a** oder Sn(0) in **37b** muss eine Redoxreaktion des Zinns erfolgt sein, das als Sn(II) über Verbindung **20** in die Reaktion eingebracht wird. Der Austausch eines „Sn-F“-Fragments gegen ein „Pt-Cl“-Fragment am

Zangenliganden ist überraschend und über die NMR-Spektren nicht erklärbar. Die in Kap. 5.2 diskutierten NMR-Spektren zeigen lediglich, dass der Platin-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36** in den Platin-Organozinn(II)chlorid-Komplex **AJ** umgewandelt wird und in geringen Teilen die Bildung von Verbindung **37** erfolgt.

5.4.2 Theoretische Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie)

Neben einer Geometrieoptimierung sind weitere DFT-Rechnungen und NBO-Analysen (BP86/def2-TZVP) des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37** durchgeführt worden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Geometrieoptimierung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3: Ausgewählte geometrische Parameter der Geometrieoptimierung des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**. Angegeben sind Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°).

	Exp. Werte	DFT
Sn(1)-Pt(1/2)	2.4381, 2.4475	2.488, 2.491
Sn(1)-O(1/3)	2.108, 2.122	2.191, 2.198
Pt(1)-O(2)/Pt(2)-O(4)	2.227, 2.177	2.239, 2.239
Pt(1)-Cl(1)/Pt(2)-Cl(2)	2.371, 2.353	2.400, 2.398
Pt(1)-C(1)/Pt(2)-C(31)	2.015, 2.005	2.002, 2.007
Pt(1)-Sn(1)-Pt(2)	141.70	147.6
O(1)-Sn(1)-O(3)	85.6	84.6
Sn(1)-Pt(1)-C(1)	99.7	99.6

Auffällig ist der recht große Unterschied für den experimentell gefundenen und berechneten Pt(1)-Sn(1)-Pt(2)-Bindungswinkel, welche sich um annähernd 6° unterscheiden (141.70° zu 147.6°). Für den O(1)-Sn(1)-O(3)-Bindungswinkel ergibt sich nur ein geringer Unterschied in Praxis und Theorie, beim Sn(1)-Pt(1)-C(1)-Bindungswinkel sind nahezu gleiche Werte zu finden. Geringfügige Unterschiede in experimentell gefundenen und berechneten Werten sind noch bei den Bindungslängen zu finden, an denen das Sn(1)-Atom beteiligt ist. Für die Sn-Pt-Abstände betragen die Unterschiede etwa 0.05 Å, für die Sn-O-Bindungslängen etwa 0.08 Å. (Anzumerken ist, dass die angewandte Rechenmethode generell etwas größere Abstände liefert. Daher sind die berechneten Werte in gutem Einklang mit den experimentell gefundenen Werten).

Um eine weitere Interpretation der Bindungssituation im Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** vornehmen zu können, sind Wiberg-Bindungsindices, natürliche Ladungen, natürliche Elektronenkonfigurationen, Besetzungen von bindenden Orbitalen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mittels einer NBO-Analyse berechnet worden. Die berechneten natürlichen Ladungen sowie die natürlichen Elektronenkonfigurationen ausgewählter Atome sind in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4: Natürliche Ladungen (NBO-Ladung) und natürliche Elektronenkonfigurationen ausgewählter Atome.

Atom	NBO-Ladung	Elektronenkonfiguration
Sn(1)	1.506	$5s^{1.29}5p^{1.17}$
Pt(1)	-0.221	$6s^{0.70}5d^{9.14}6p^{0.38}$
Pt(2)	-0.179	$6s^{0.70}5d^{9.12}6p^{0.36}$
P(1)	2.400	$3s^{0.78}3p^{1.69}3d^{0.10}$
O(1)	-1.122	$2s^{1.77}2p^{5.32}$
P(2)	2.348	$3s^{0.78}3p^{1.69}3d^{0.10}$
O(2)	-1.017	$2s^{1.78}2p^{5.20}$

Tab. 5: Über NBO-Analyse ermittelte Besetzungen, Bindungsanteile (in %) und Hybridorbitalanteile (in %) für ausgewählte Bindungsorbitale.

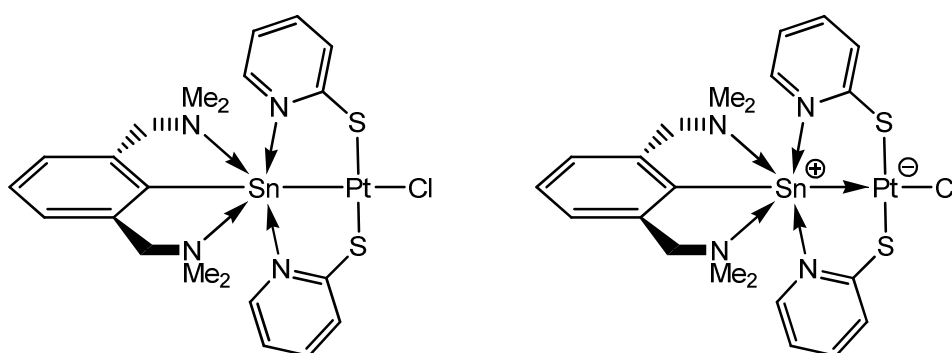
Bindungs-orbitale	e ⁻ -Besetzung	Bindungsanteil	Hybridorbitalanteile			
			s	p	d	f
Sn(1)-Pt(1)	1.835	Sn(1) 47.32	48.08	51.58	0.26	0.08
		Pt(1) 52.68	50.75	9.95	39.28	0.03
Sn(1)-Pt(2)	1.835	Sn(1) 48.09	48.42	51.23	0.27	0.09
		Pt(2) 51.91	50.67	9.98	39.32	0.03
Pt(1)-C(1)	1.911	Pt(1) 38.73	35.20	3.75	61.00	0.05
		C(1) 61.27	29.96	69.97	0.06	0.01
Pt(2)-C(31)	1.912	Pt(2) 38.70	35.53	3.51	60.91	0.05
		C(31) 61.30	29.80	70.13	0.06	0.01

Die NBO-Ladungen von +1.506 für das Zinnatom sowie -0.221 und -0.179 für die Platinatome deuten auf die Oxidationszahlen +IV für das Zinnatom und 0 für die beiden Platinatome hin. Für die Wiberg-Bindungsindices ergeben sich aus der NBO-Analyse Werte von 0.7642 und 0.7646 für die Sn(1)-Pt(1/2)-Bindungen sowie ein Wert von 0.2412 für die Sn(1)-O(1/3)-Bindungen. Dies deutet darauf hin, dass die Bindungen zwischen dem

Zinnatom und den Platinatomen einen kovalenten Charakter hat. Die Hybridorbital-Analyse zeigt, dass diese Bindung durch sp-Hybridorbitale am Zinnatom erreicht wird. Die natürliche Elektronenkonfiguration am Zinnatom von $5s^{1.29}5p^{1.17}$ legt nahe, dass insgesamt fast zwei Elektronen für die Ausbildung der beiden Zinn-Platin-Bindungen verbraucht worden sind, und vermittelt einen hohen kovalenten Charakter dieser Bindung. Rechnet man die kovalente Bindung dem elektronegativeren Platinatom zu, kann die Bindungssituation über einen $Pt^0 \rightarrow Sn^{IV}$ -Formalismus beschrieben werden.

Bedingt durch die hohe positive Ladung am Zinnatom von +1.506 wird Elektronendichte vom Platin zum Zinn ($Pt \rightarrow Sn$) übertragen. Zugleich erfolgt eine Sauerstoff-Donor-Stabilisierung der Platinatome und des Zinnatoms, wobei die Sauerstoff-Donor-Stabilisierung des Zinnatoms stärker ist als die der Platinatome ($69.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $67.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $O(1/3) \rightarrow Sn(1)$ gegenüber $25.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $O(2) \rightarrow Pt(1)$).

Vergleichbar sind diese Werte mit dem von JAMBOR et al. publizierten Zinn-Platin-Komplex **AN**, der strukturell als ein Stannylidenium-Platinat-Komplex, $(LSn(II))^+ [Pt(py\text{t})_2Cl]^-$ (Abbildung 18), interpretiert werden kann ($L = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$, $py\text{t} = \text{Pyridin-2-Thionat}$)^[5]. Auch hier weisen theoretische Rechnungen ein stark positiv geladenes Zinnatom (+1.709) und ein Platinatom mit einer Ladung von -0.486 aus. Der Wiberg-Bindungsindex beträgt 0.7657 für die Platin-Zinn-Bindung und ist nahezu identisch mit den Bindungsindices für die Platin-Zinn-Bindungen im Platin-Zinn-Platin-Komplex **37**. Die Elektronenkonfiguration des Zinnatoms von $5s^{1.26}5p^{0.98}$ entspricht dem Verbrauch von nahezu einem Elektron für die Ausbildung der Platin-Zinn-Bindung, welche einen stark kovalenten Charakter aufweist.



AN

JAMBOR, 2011^[4]

Abb. 28: Strukturformel des Stannylidenium-Platinat-Komplexes **AN**. Die Sn-Pt-Bindung kann gemäß JAMBOR et al. als Sn-Pt-Wechselwirkung oder als kovalente Bindung betrachtet werden.

Ähnliche Ergebnisse werden für Komplexe **AR** von WAGLER et al.^[10] und **AS** von DEELMAN et al.^[11] (Abbildung 19) erhalten. Der Komplex **AR** kann als Palladium-Stannylene-Komplex **ARa**, Stannypalladium-Komplex **ARb** und Palladastanna(IV)-ocan **ARc** interpretiert werden. NBO-Analysen von WAGLER für den Komplex **AR** ergeben, dass sich die berechneten natürlichen Ladungen nicht ähneln, wie es für den Komplextyp **ARa** zu erwarten wäre, sondern mit +1.77 für Zinn und -0.54 für Palladium deutliche Unterschiede zeigen. Neben der NBO-Analyse sprechen Einkristallröntgenstrukturanalyse, ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie und ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektroskopie für eine Interpretation der Verbindung **AR** als Intermediat zwischen dem Stannyl(III)palladium(I)-Komplex **ARb** und dem Palladastanna(IV)-ocan **ARc**. Dem Palladiumatom schreibt WAGLER eine herabgesetzte, dem Zinnatom eine erhöhte formale Oxidationsstufe zu, was einen intramolekularen Redoxprozess bei der Stannylene-Komplexbildung anzeigt. Für den Palladium-Zinn-Komplex **AS** nennt WAGLER natürliche Ladungen von +1.70 für das Zinnatom und -0.54 für das Palladiumatom.

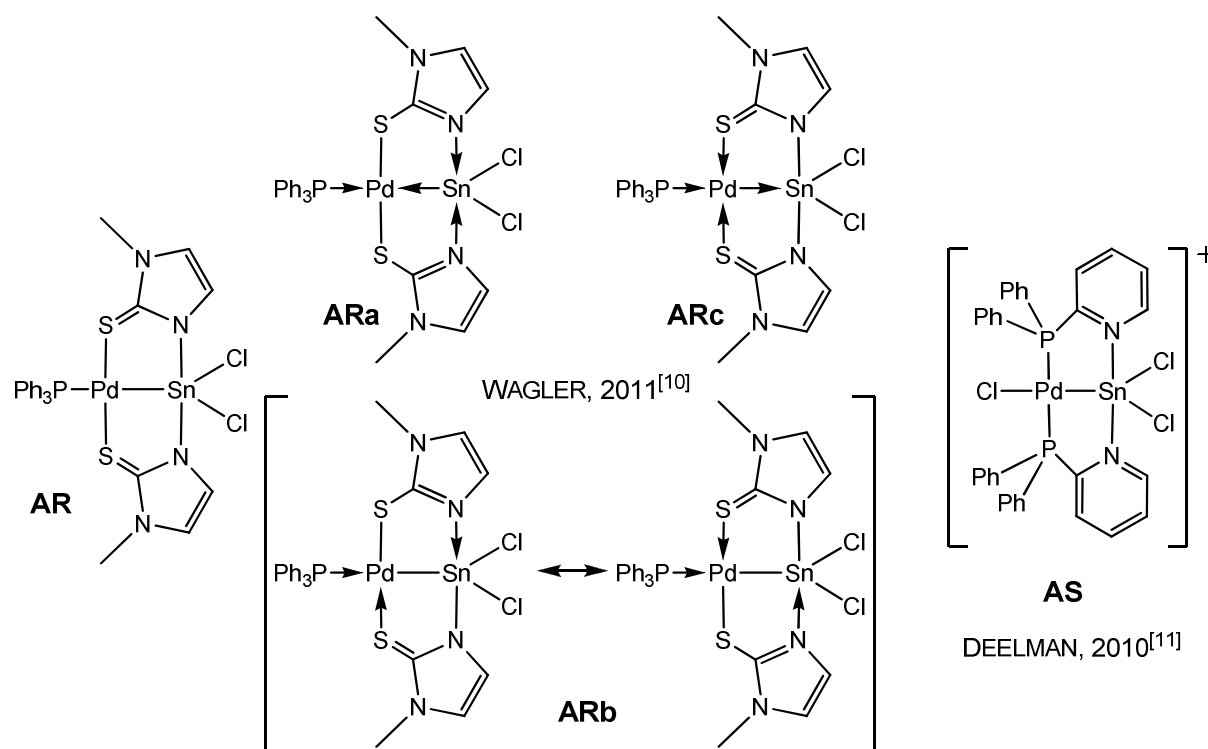


Abb. 29: Palladium-Zinn-Komplexe von WAGLER und DEELMAN sowie die strukturellen Interpretationsmöglichkeiten des Komplexes **AR**.

Die Ergebnisse von WAGLER et al. stützen damit die Interpretation der Bindungssituation von Verbindung **37** als $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}$ -Formalismus.

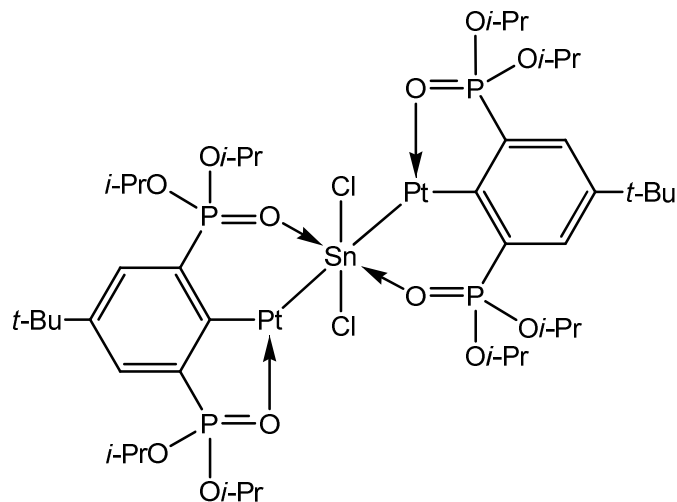
Als anderer Aspekt in der Interpretation der NBO-Analyse ist die Berücksichtigung der natürlichen Elektronenkonfigurationen der beiden Platinatome, die $6s^{0.70}5d^{9.14}6p^{0.38}$ und

$6s^{0.70}5d^{9.12}6p^{0.36}$ betragen. CUI, MUSAEV und MOROKUMA^[12] verweisen auf ältere Rechnungen von GODDARD et al., die gezeigt haben, dass sich der Oxidationsgrad von Palladium und Platin bei Reaktionen vom Typ oxidative Addition und reduktive Eliminierung über die Elektronenkonfiguration der Metallatome beschreiben lässt^[13, 14]. M^0 -, M^{II} - und M^{IV} -Komplexe des Palladiums und Platins verfügen über eine Elektronenkonfiguration von d^{10} , s^1d^9 bzw. s^2d^8 . Ausgehend von dieser älteren Betrachtungsweise spräche die für die beiden Platinatome berechnete natürliche Elektronenkonfiguration von $6s^{0.70}5d^{9.14}6p^{0.38}$ bzw. $6s^{0.70}5d^{9.12}6p^{0.36}$ tendenziell für zwei Pt(II)-Atome im Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** und würde das Platin(II)-Stannylon-Modell stützen. Es ist jedoch fraglich, ob dieses ältere Modell nicht bereits von den heutigen theoretischen Modellen überholt ist. Es soll jedoch als ein alternativer Interpretationsaspekt erwähnt werden.

Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt in der Interpretation des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37** ist die Tetrakoordination des Zinnatoms. Es ist bekannt, dass (Organo)-Zinn(IV)-verbindungen zu Penta-, Hexa- oder gar Heptakoordination neigen^[15]. Bei den Verbindungen von JAMBOR (**AN**), WAGLER (**AR**) und DEELMAN (**AS**) handelt es sich um penta- und hexakoordinierte Zinnverbindungen. WAGLER betont, dass entsprechende Hyperkoordination charakteristisch für Zinn(IV)-verbindungen ist und unterstreicht damit den Charakter der Verbindung **AR** als Zinn(IV)-verbindung. In von WAGLER et al. dargestellten Metallasilatranen, bei denen Palladium(II) und Platin(II) als Elektronenpaar-Donatoren gegenüber Lewis-sauren Silicium(IV)-atomen betrachtet werden, weisen die Siliciumatome ebenfalls Hexakoordination auf^[16]. Wenn gemäß der theoretischen Ergebnisse bei Verbindung **37** ein Pt(0)-Sn(IV)-Pt(0)-Komplex vorliegt, so muss die Frage gestellt werden, warum die Chlorid-Substituenten als harte Lewis-Basen an der relativ weichen Lewis-Säure Platin(0) gebunden sind und nicht an der im Vergleich relativ harten Lewis-Säure Zinn(IV). Die Bindung der Chloratome am Zinnatom würde eine Hexakoordination bedeuten, die nach gängiger Betrachtung für eine Zinn(IV)-verbindung zu erwarten wäre. Für Verbindung **37** ergäbe sich dann ein Konstitutionsisomer **37c**, das Abbildung in 30 gezeigt ist.

Unter Berücksichtigung aller genannten Aspekte muss festgehalten werden, dass der Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** auf verschiedene Arten interpretiert werden kann. Eine einfache Betrachtungsweise ist die Interpretation als Diplatin(II)-Stannylon-Komplex, die sich an Modellverbindungen von FRENKING et al. orientiert. Bei dieser Betrachtung koordiniert ein Zinn(0)-atom als Lewis-Base über zwei freie Elektronenpaare an zwei Platin(II)-atome. Zugleich fungiert das Zinn(0)-atom als Lewis-Säure und erfährt eine intramolekulare Koordination über die Phosphonyl-Sauerstoffatome des O,C,O-koordinierenden

Zangenliganden. Für diese Interpretation sprechen die Tetrakoordination des Zinnatoms und die Bindung der Chlorid-Substituenten an den Platinatomen.



37c

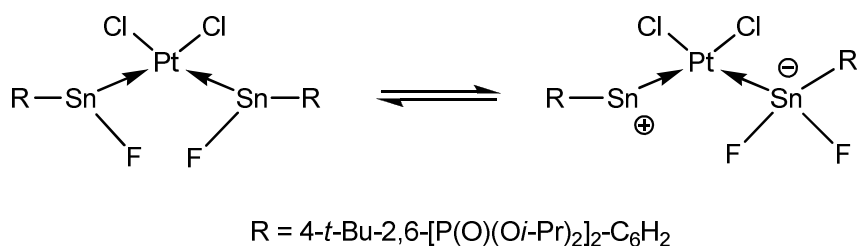
Abb. 30: Konstitutionsisomer **37c** mit einer zentralen Pt(0)-Sn(IV)-Pt(0)-Einheit des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**

Die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen deuten dagegen darauf hin, dass der Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** als eine Pt(0)-Sn(IV)-Pt(0)-Verbindung zu interpretieren ist. In Anlehnung an die Arbeiten von JAMBOR et al. zum Stannylenium-Platinat-Komplexes **AN** können die Ergebnisse der NBO-Analyse so gedeutet werden, dass die beiden freien Elektronenpaare des Zinnatoms vom Zinnatom und den beiden Platinatomen geteilt und für die Bildung von insgesamt zwei Zinn-Platin-Bindungen bereitgestellt werden. Diese Bindungen werden als starke Dative Bindungen angesehen, die den Charakter einer kovalenten Bindung aufweisen. Unterstützung erfährt diese Deutung durch Arbeiten von WAGLER et al. zu Zinn-Palladium-Komplexen, die als Palladium(II)-Stannylen-Komplexe oder Palladastanna(IV)-ocene interpretiert werden können. NBO-Analysen sprechen bei den von WAGLER durchgeführten Arbeiten für die zweite Variante.

5.5 Überlegungen zur Reaktivität des Platin-Organofluoridostannylen-Komplexes **36** und zur zielgerichteten Darstellung des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37**

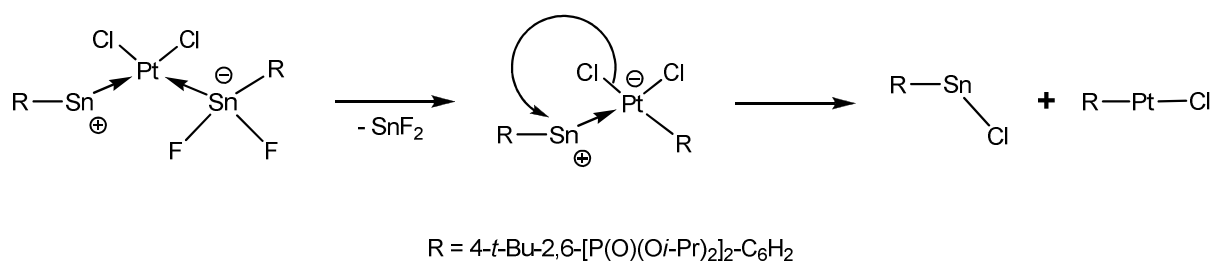
Wie bereits in der Diskussion zur Molekülstruktur des Platin-Organofluoridostannylen-Komplexes **36** erwähnt wurde, ist die Aufweitung der Sn-F-Bindungslängen im Platin-Komplex im Vergleich zum Organozinn(II)fluorid **20** bemerkenswert. Dies steht im Gegensatz zu den zuvor getätigten Beobachtungen für Übergangsmetall-Komplexe des Organostannylen **1**. In Verbindung **1** beträgt die Sn-Cl-Bindungslänge 2.4708(8) Å und die Sn-C-Bindungslänge 2.244(2) Å. Im von DEÁKY dargestellten Platin-Stannylen-Komplex **AJ** erfolgt eine Verkürzung der Sn-Cl-Bindungslängen auf 2.378(4) Å und 2.380(4) Å sowie auf 2.168(16) Å für die Sn-C-Bindungslänge. Analoge Beobachtungen lassen sich für weitere Übergangsmetall-Komplexe des Organochloridostannylen machen. Im PdCl₂-Stannylen-Komplex *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂})SnCl₂]₂PdCl₂] von DEÁKY betragen die Sn-Cl-Bindungslängen 2.3895(10) Å bzw. 2.3898(10) Å, die Sn(1)-C(1)-Bindungslänge 2.171(4) Å^[1]. In den Übergangsmetall-Stannylen-Komplexen des Eisens, Chroms, Molybdäns und Wolframs verkürzen sich die Sn-Cl-Bindungslängen auf Werte von 2.3761(8) Å bis 2.4062(6) Å, die Sn-C-Bindungslängen auf 2.172(2) Å bis 2.181(3) Å (siehe Kap. 3.2, Tab. 2).

Die Tendenz bleibt für die Sn-C-Bindungslängen im Komplex **36** erhalten (Verkürzung von 2.234(2) Å auf 2.149(6) Å bzw. 2.160(6) Å), dagegen erfährt die Sn-F-Bindung im Komplex **36** eine deutliche Aufweitung von 2.0072(14) Å auf 2.151(3) Å bzw. 2.187(3) Å gegenüber dem Organozinn(II)fluorid **20**. Damit sollte eine entsprechende Schwächung der Sn-F-Bindung einhergehen, was einen Sn-F-Bindungsbruch und eine Dissoziation von Fluorid begünstigen könnte. Sofern die zweite Organozinn(II)fluorid-Einheit im Komplex als Fluorid-Akzeptor fungiert, kann gemäß Schema 2 zu einem zwitterionischen Komplex führen würde.



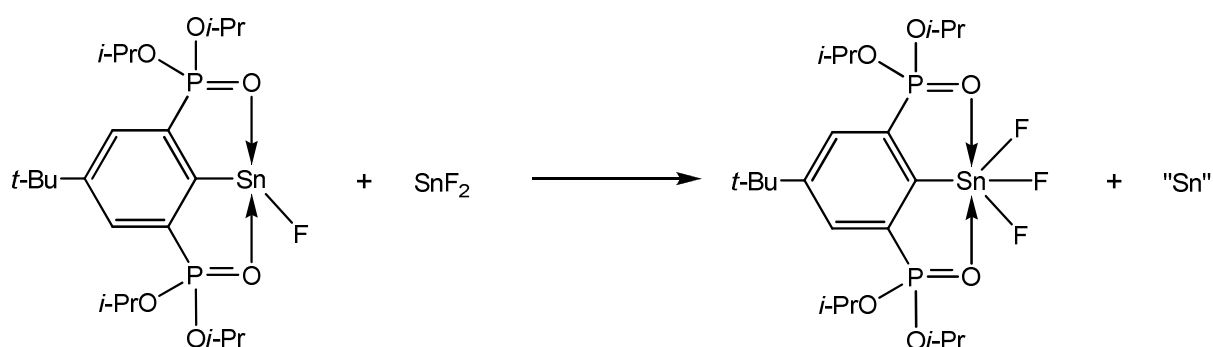
Schema 2: Möglicher dissoziativer Mechanismus im Platin-Organozinn(II)fluorid-Komplex **36**.

Ausgehend von diesem zwitterionischen Komplex erscheint eine Eliminierung von Zinn(II)fluorid, SnF_2 , und Wanderung des organischen Rests R an das Platin(II)chlorid möglich. Aus dem entstehenden Organodichloridoplatinat(II), $[\text{RPtCl}_2]^-$, wird ein Chlorid-Rest auf das kationische Zinn(II)fragment übertragen, wodurch das Organostannylen **1** und das $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}$ gebildet werden. Auf diese Weise wäre die Bildung dieser beiden Verbindungen erklärbar. Nachfolgend kann Verbindung **1** das Organozinn(II)fluorid **20** als Substituent am Platin ersetzen und den Platin-Stannylen-Komplex **AJ** bilden.



Schema 3: Mögliche Bildung des Organostannylens **1** und des Organoplatin(II)chlorids $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}$.

Ferner ist es möglich, dass das gemäß obiger Annahme gebildete Zinn(II)fluorid Redoxreaktionen eingeht und bspw. mit dem Organozinn(II)fluorid **20** zum resultierenden Organozinn(IV)trifluorid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnF}_3$ und elementarem Zinn reagiert (Schema 4), was zudem das „nackte“ Zinnatom in der Oxidationsstufe Null im Platin-Zinn-Platin-Komplex erklären würde.



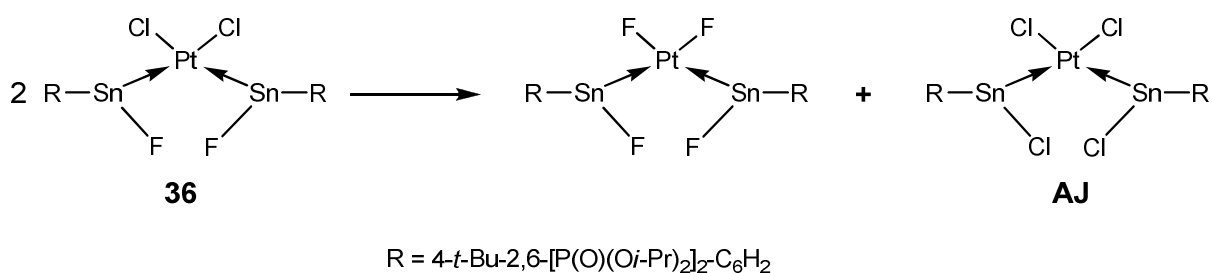
Schema 4: Mögliche Reaktion des Organozinn(II)fluorids **20** mit Zinn(II)fluorid.

Grundsätzlich sind weitere Reaktionen der Fluorverbindungen nicht auszuschließen, da über die Reaktivität der Fluorstannylene so gut wie nichts bekannt ist. Wie bereits erwähnt, hat ROESKY ein Fluorstannylen über die Reaktion eines Organozinn(II)hydrids mit Hexafluoridobenzol, C_6F_6 , darstellen können, bei der die C-F-Bindung aktiviert wird und ein

Fluor-Wasserstoff-Austausch stattfindet^[17]. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Fluor-Wasserstoff-Austausch auch vom Organozinn(II)fluorid auf mit Lösungsmitteln wie bspw. Toluol erfolgt. Mit Platin ist ein Übergangsmetall bei der beobachteten Reaktion zugegen, welches katalytische Eigenschaften besitzt.

Zu erwähnen sind die Beobachtungen von DEÁKY, der neben dem Organostannylen **1** auch die Brom- und Iod-Derivate $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}$ SnBr und $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}$ SnI mit PdCl₂ umgesetzt hat. Dabei ist ein Halogenaustausch zu beobachten. In beiden Fällen werden die PdBr₂- bzw. PdI₂-Komplexe des Organostannylens **1** gebildet. Zwar ist Platin gegenüber Palladium deutlich inerte, dennoch sollte die Möglichkeit nicht außer Acht gelassen werden, dass auch beim Platin-Komplex **36** theoretisch ein intramolekularer Halogenaustausch stattgefunden haben kann.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit eines intermolekularen Halogenaustauschs, bei dem der DEÁKY-Komplex **AJ** und ein Platin(II)fluorid-Organozinn(II)fluorid-Komplex gebildet werden.



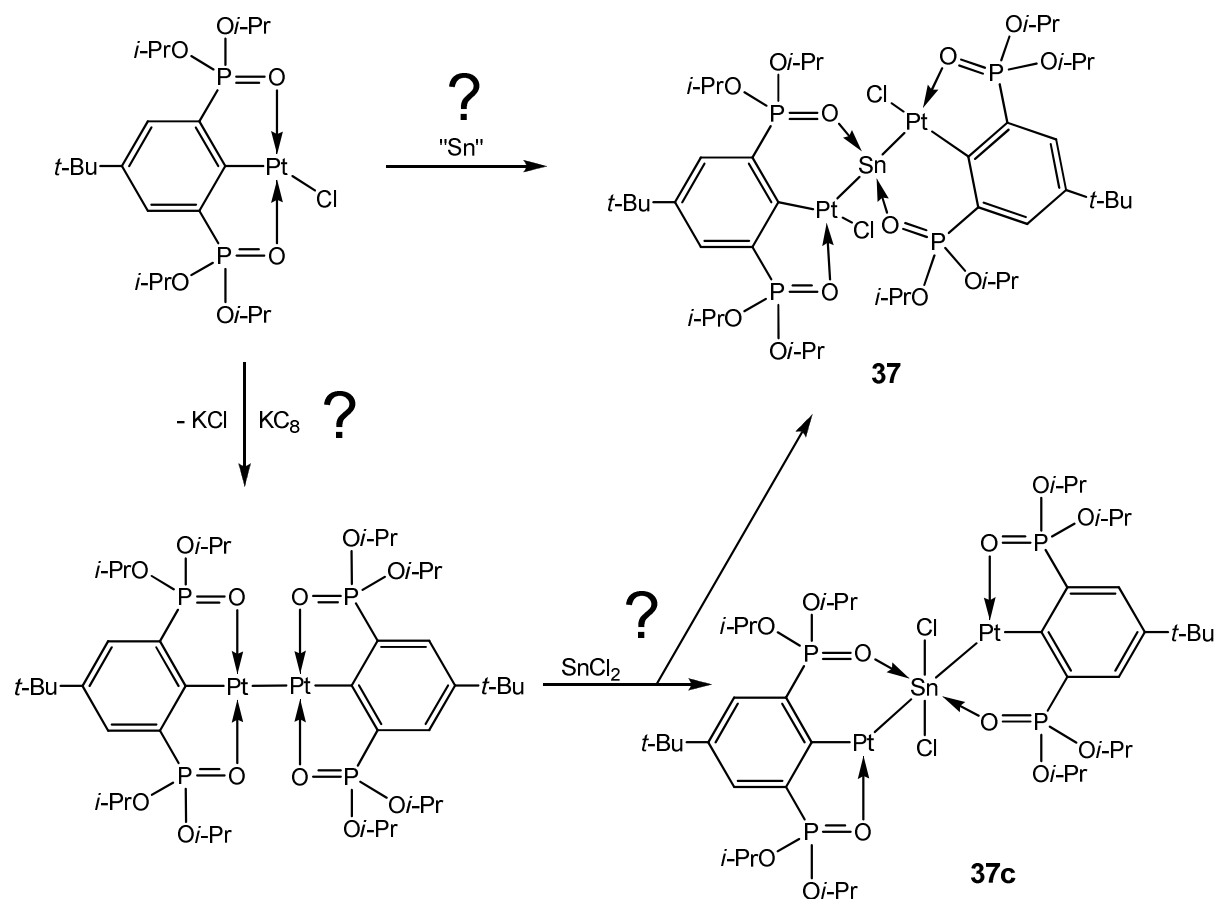
Schema 5: Möglicher intermolekularer Halogenaustausch.

Bei erfolgtem Halogenaustausch könnten die PtF₂-Fragmente als Fluorierungsmittel fungieren. Dies erklärt jedoch nicht die Bildung des Organoplatinchlorid-Fragments im Komplex **37**.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die unerwartete Bildung des Platin-Stannylen-Komplexes **AJ** und des Platin-Zinn-Platin-Komplexes **37** aus dem Platin-Stannylen-Komplex **36** an dieser Stelle nicht aufgeklärt und rational erklärt werden kann.

Eine gezielte Synthese von Verbindung **37** für weitere Analytik und Untersuchungen scheint auf zwei Wegen möglich. Sollte die Synthese des Organoplatin(II)chlorids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}$ PtCl gelingen, könnte der Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** durch Umsetzung mit fein verteiltem elementarem Zinn erhalten werden.

Ein zweiter Syntheseweg wird in der Reduktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}$ zur Platin(I)-Verbindung $(\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Pt})_2$ gesehen, die in einer Redoxreaktion mit Zinn(II)chlorid zum Platin-Zinn-Platin-Komplex **37** umgesetzt wird. Die zweite Variante ist hinsichtlich des Reaktionsprodukts interessant, da der resultierende Platin-Zinn-Platin-Komplex in Form des Stannylon-Derivats **37b** als auch seines Konstitutionsisomers **37c** erhalten werden könnte (Schema 5).



Schema 6: Mögliche Synthesewege zur Darstellung von Verbindung **37**.

5.6 Experimenteller Teil

5.6.1 Allgemeines

Es gelten die gleichen Angaben wie in Kapitel 2.7.1 bezogen auf die praktischen Arbeiten und die durchgeführte Analytik.

Die theoretischen Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 03^[18] und Turbomole^[19] durchgeführt. Die Strukturoptimierung erfolgte mit dem Funktional BP86^[20, 21] und dem Basissatz def2-TZVP von Ahlrichs^[22]. Basierend auf der erhaltenen Geometrie wurde eine NBO-Analyse mit NBO 5.0 durchgeführt, das im Programm Gaussian 03 Rev. E.01 implementiert ist^[23].

5.6.2 Standardsynthesen der eingesetzten Edukte

Die Synthese des Organozinn(II)fluorids **20** ist in Kapitel 4.9.3 beschrieben.

5.6.3 Durchgeführte Reaktionen

Darstellung von cis -[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂})SnF)₂PtCl₂], cis -[Bis({4-*tert*-butyl-[2,6-Bis(diisopropoxyphosphonyl)]phenyl}zinn(II)fluorid)platin(II)chlorid] (36**)**

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnF (**20**) (580 mg, 0.97 mmol) und PtCl₂ (129 mg, 0.48 mmol) werden bei Raumtemperatur in Toluol (5 mL) gerührt. Nach 16 h wird das Rühren gestoppt und die Reaktionslösung per Doppelnadel von abgesetztem Feststoff abgetrennt. Auf die Toluollösung wird *n*-Hexan (5 mL) aufdestilliert. Bei -20°C kristallisiert cis -[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂})SnF)₂PtCl₂] (**36**) (180 mg, 0.12 mmol, 25 % Ausbeute) in Form hellgelber Kristalle, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können.

Schmelzpunkt >125°C (Zersetzung).

¹H-NMR (599.83 MHz, C₆D₆): δ 0.84 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 3 H, OCH(CH₃)₂), 0.86 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 3 H, OCH(CH₃)₂), 0.90 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 3 H, OCH(CH₃)₂), 0.91 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.2 Hz, 3 H, OCH(CH₃)₂), 1.04-1.05 (komplexes Muster, 18 H, CH₃, C(CH₃)₃), 1.12-1.17 (komplexes Muster, 18 H, OCH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.50 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 1.52 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 6.0 Hz, 6 H, OCH(CH₃)₂), 4.64-4.75 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH₃)₂), 4.76-4.84 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH₃)₂), 5.41-5.51 (komplexes Muster, 4 H, OCH(CH₃)₂), 8.00-8.05 (komplexes Muster, 4 H, CH_{ar}).

^{19}F -NMR (282.40 MHz, C_6D_6): δ -158.2 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 3179$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3332$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 536$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz), -161.9 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 3191$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 3343$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 498$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): drei Signale gleicher Intensität bei δ 28.49, 28.54, 28.67 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 131$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{F}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{PtSn}_2 \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$: C 37.8, H 5.5. Gefunden: C 37.7, H 5.3.

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnF (**20**) mit PtCl $_2$ (1:1) in THF

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnF (**20**) (930 mg, 1.55 mmol) und PtCl $_2$ (410 mg, 1.55 mmol) werden in THF (10 mL) aufgenommen und für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und bei -20°C gelagert. Nach 14 Tagen wird erneut wenig eingeeengt und *n*-Hexan aufdestilliert, die Lösung bei -20°C gelagert. Es scheidet sich ein schwarzer Feststoff ab, der von der Lösung abgetrennt wird. Die Lösung wird für weitere 28 Tage bei -20°C gelagert. Es bildet sich eine erste Kristallfraktion, deren Kristalle mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können. Es handelt sich um *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl) $_2$ PtCl $_2$] (**AJ**). Nachfolgend kristallisiert [{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }PtCl] $_2$ Sn (**37**) (ca. 80 mg, 0.05 mmol, ca. 7 % Ausbeute) in Form ockerfarbener Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Schmelzpunkt >185°C (Zersetzung).

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6): δ 0.97 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.04 (s, 18 H, C(CH $_3$) $_3$), 1.11 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 3 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.14 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 12 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.31 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.37 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 1.44 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, 6 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 4.42-4.55 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 5.32-5.45 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 5.48-5.61 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 5.86-5.99 (komplexes Muster, 2 H, OCH(CH $_3$) $_2$), 7.60-7.68 (komplexes Muster, 2 H, CH $_{\text{ar}}$), 7.94-8.03 (komplexes Muster, 2 H, CH $_{\text{ar}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 29.3 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11.7$ Hz), 37.6 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 11.7$ Hz).

Elementaranalyse Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Sn}$: C 35.2, H 5.2. Gefunden: C 35.1, H 5.2.

ESI-MS $m/z = 1516.6$ (10 %), 1508.5 (10 %), 1476.6 (55 %), 1467.5 ([**37** - Cl] $^+$, 60 %), 1389.5 (100 %), 1347.3 (15 %), 1271.5 (10 %).

5.7 Literatur

- [1] V. Deáky, Dissertation *Intramolekular koordinierte heteroleptische Stannylene – Darstellung, Struktur und Anwendung*, TU Dortmund, **2011**.
- [2] M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839.
- [3] T. A. K. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 548.
- [4] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886.
- [5] J. Martincová, L. Dostál, S. Herres-Pawlis, A. Růžicka, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7423.
- [6] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**.
- [7] K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2004**, *23*, 1501.
- [8] N. Takagi, S. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593.
- [9] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *85*, 3539.
- [10] E. Brendler, E. Wächtler, T. Heine, L. Zhechkov, T. Langer, R. Pöttgen, A. F. Hill, J. Wagler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4793.
- [11] Y. Cabon, H. Kleijn, M. A. Siegler, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, B.-J. Deelman, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2423.
- [12] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 742.
- [13] J. J. Low, W. A. Goddard III, *Organometallics* **1986**, *5*, 609.
- [14] J. J. Low, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115.
- [15] B. Y. K. Ho, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 1.
- [16] J. Wagler, E. Brendler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 624.
- [17] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2010**, *29*, 4837.
- [18] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [19] TURBOMOLE V5-7-1, **2004**, University of Karlsruhe.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822.
- [22] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297.
- [23] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, New York, **2005**.

6. Weitere Reaktionen und NMR-spektroskopische Untersuchungen

6.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen des protonierten O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃

Einzelne ¹³C-NMR-Spektren verschiedener Stannylen-Derivate des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden [4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂]⁻ zeigen ein unerwartetes Signalmuster, bei dem die Methyl- und Methin-C-Atome der *Isopropoxy*-Gruppen eine ungewöhnliche Triplett-artige Struktur aufweisen. Beispielhaft ist der Sauerstoff-verbrückte Bis(organostannylen)oxid-Komplex ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[Fe(CO)₄]₂O (**22**) zu nennen, bei dem die Methyl-C-Atome insgesamt vier Triplett-artige Signale im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen, während für die Methin-C-Atome zwei Triplett-artige Signale zu beobachten sind (Abbildungen 1 und 2).

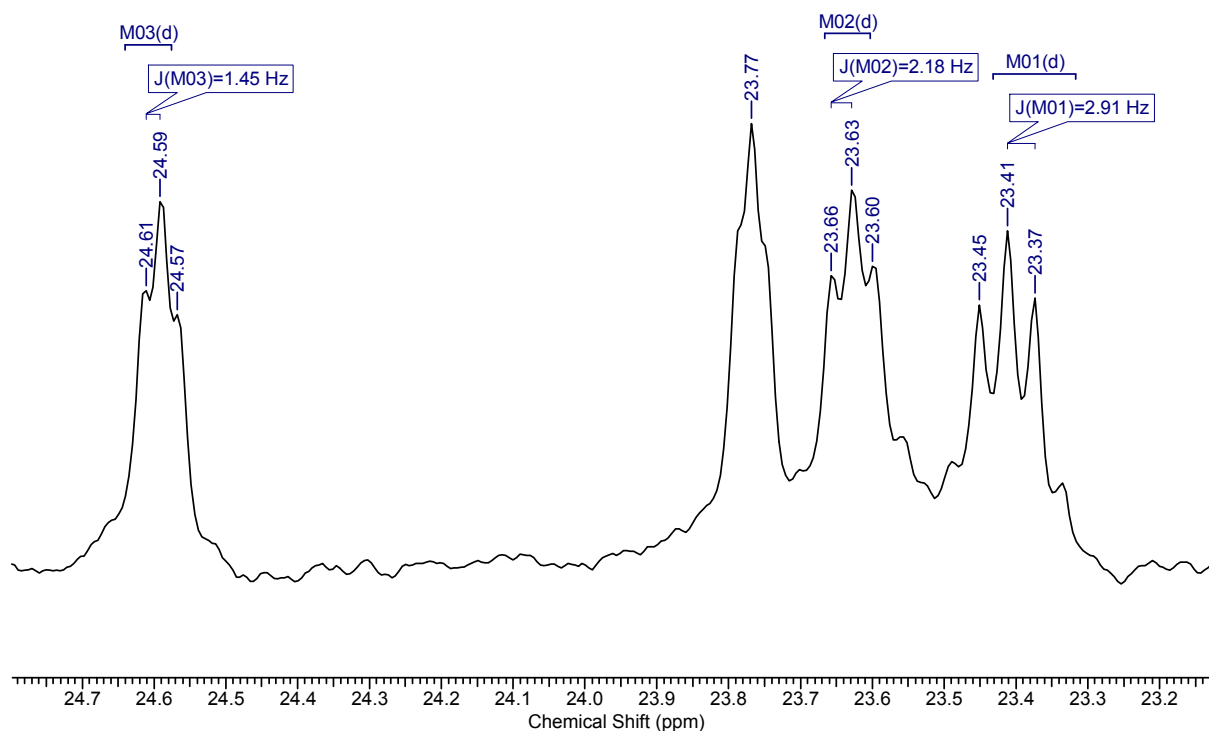


Abb. 1: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 75.5 MHz) des Bis(organostannylen)oxid-Komplexes **22**. Gezeigt sind die Signale für die Methyl-Gruppen der *Isopropoxy*-Substituenten.

Beobachtet werden in Lösung (C₆D₆, 75.5 MHz) für die Methyl-C-Atome des Bis(organostannylen)oxid-Komplexes **22** vier Triplett-artige Signale bei δ 24.0 (³J(¹³C-³¹P) = 2.9 Hz), 24.2 (³J(¹³C-³¹P) = 2.2 Hz), 24.4 und 25.2 (³J(¹³C-³¹P) = 1.5 Hz), wobei

für das Signal bei δ 24.4 keine Feinaufspaltung zu erkennen ist. Für die Methin-C-Atome ergeben sich zwei Triplet-artige Signale bei δ 73.6 (${}^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz) und 74.2 (${}^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.5$ Hz). Grundsätzlich könnten diese Signale auch als zwei eng beieinander liegende, sich überlagernde Dubletts betrachtet werden. Interpretiert man die vier Triplet-artigen Signale als zwei übereinander liegende Dubletts, so würden alle acht Methyl-Gruppen der *Isopropoxy*-Substituenten durch je ein einzelnes Signal repräsentiert. Ähnliches gilt für die Signale der Methin-C-Atome: Unter der Annahme zweier übereinander liegender Dubletts ergeben sich insgesamt vier Signale für die vier Kohlenstoffatome.

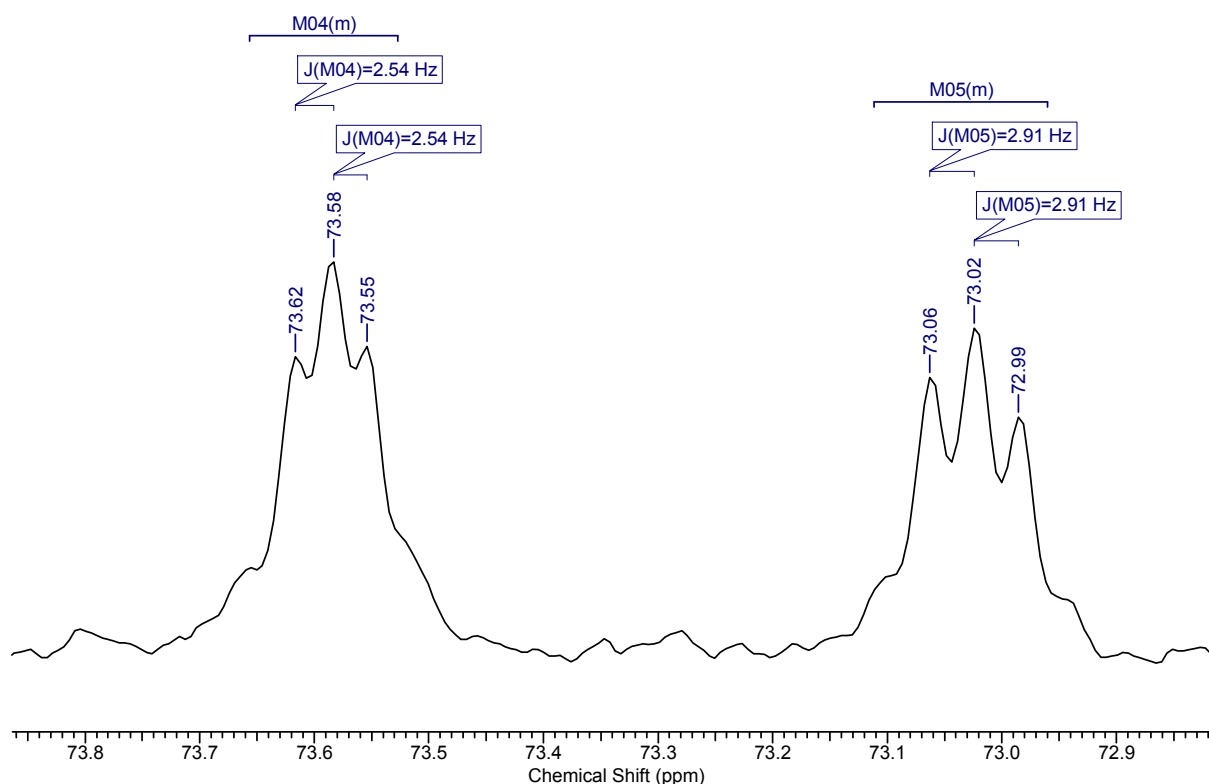


Abb. 2: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 75.5 MHz) des Bis(organostannylen)-Komplexes **22**. Gezeigt sind die Signale für die Methin-C-Atome der *Isopropoxy*-Substituenten.

HENN hat bei der Charakterisierung des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ die ^{13}C -NMR-Signale für diese Kohlenstoffatome als Singulett beschrieben^[1]. Eine nochmalige NMR-spektroskopische Untersuchung des Zangenliganden zeigt, dass die Signale der genannten Kohlenstoffatome der *Isopropoxy*-Substituenten auch beim protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ eine Triplet-artige Aufspaltung im ^{13}C -NMR-Spektrum aufweisen. Diese Aufspaltung wird in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (CDCl_3 , DMSO-d_6 , Toluol- d_8) beobachtet. Nachfolgend wird detaillierter auf die ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 eingegangen.

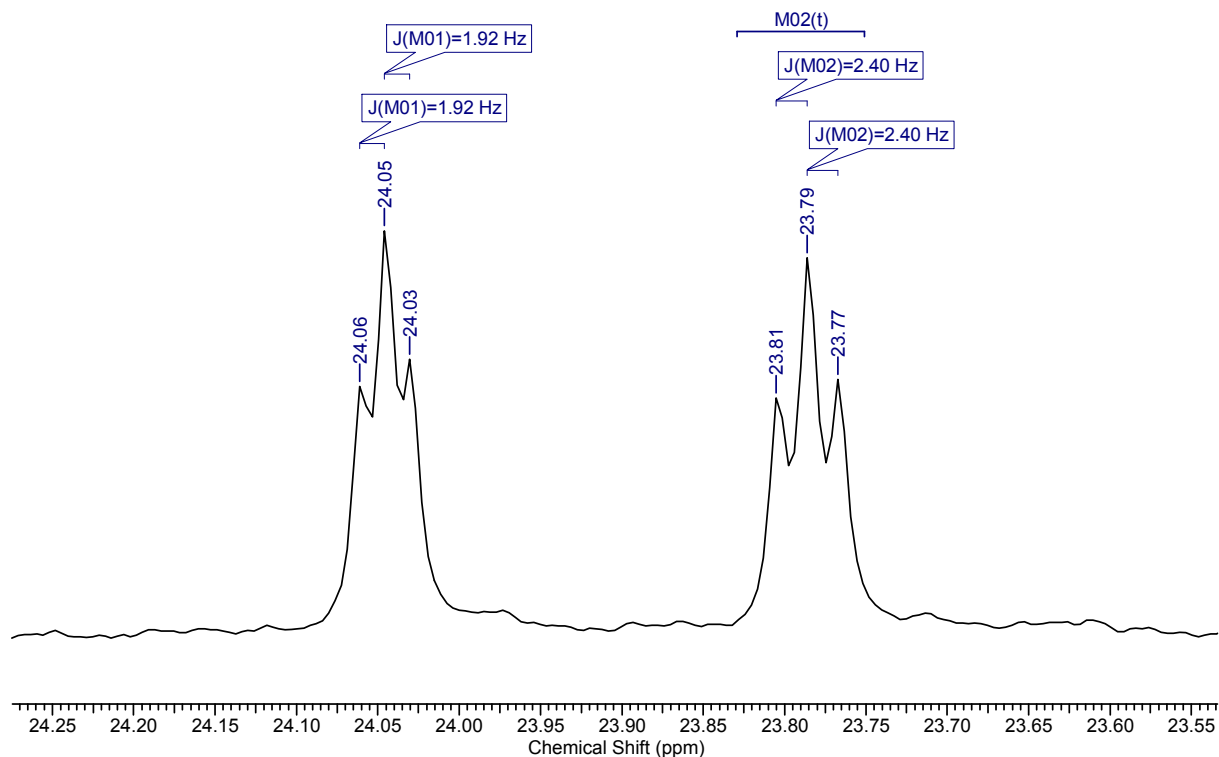


Abb. 3: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 125.7 MHz, 27°C) des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$. Gezeigt sind die Signale für die Methyl-Gruppen der *Isopropoxy*-Substituenten.

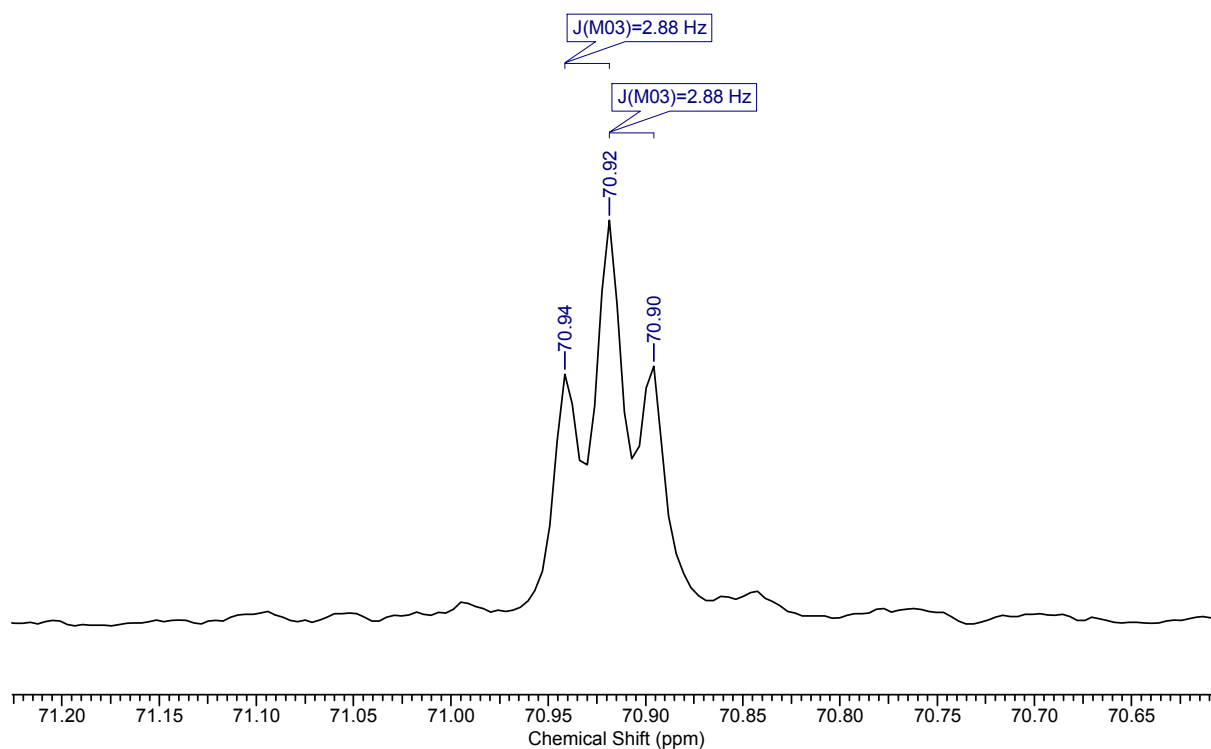


Abb. 4: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 125.7 MHz, 27°C) des O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$. Gezeigt ist das Signal für die Methin-C-Atome der *Isopropoxy*-Substituenten.

In Lösung (CDCl₃, 125.7 MHz, 27°C) beobachtet man für den O,C,O-kordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃ für die Methyl-Gruppen der *Isopropoxy*-Substituenten zwei Triplett-artige Signale bei δ 23.8 und 24.0, die $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten betragen 2.4 Hz bzw. 1.9 Hz (Abbildung 3).

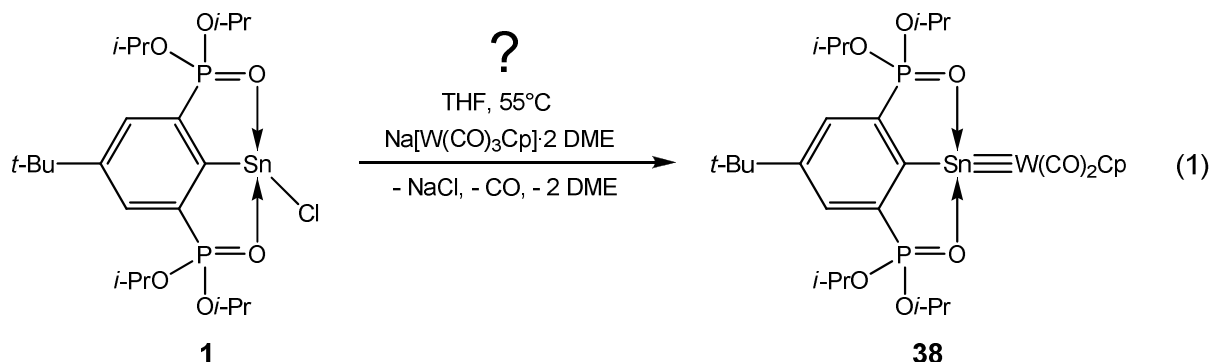
Analog ergibt sich für die Methin-C-Atome ein Triplett-artiges Signal bei δ 70.9 mit einer $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 2.9 Hz (Abbildung 4). Alle weiteren Signale im ¹³C-NMR-Spektrum entsprechen der Beschreibung von HENN.

Eine Erwärmung der Probe auf 45°C ergibt keine Änderung in Signallage, Aufspaltung und Kopplungskonstante. Gleiche Beobachtungen werden für Proben des Zangenliganden in Toluol-d₈ und DMSO-d₆ gemacht. Selbst bei einer Erwärmung auf eine Messtemperatur von 90°C verändern sich die Signale in Lage und Aufspaltung nicht, die Triplett-artige Aufspaltung der einzelnen Signale bleibt erhalten.

Im ³¹P-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum werden schließlich nur noch Singulets beobachtet. Daraus ist zu schließen, dass die Triplett-artige Aufspaltung allein durch die Phosphoratome hervorgerufen wird. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist bisher nicht gefunden worden.

6.2 Versuche zur Darstellung einer Zinn-Wolfram-Dreifachbindung

Die Darstellung von Verbindungen mit Dreifachbindungen zwischen einem Übergangsmetall und schweren Elementen der Gruppe 14 und 15 ist seit längerer Zeit etabliert. Exemplarisch sei auf Arbeiten von Power^[2], Filippou^[3] und einen Übersichtsartikel von Scheer^[4] verwiesen. Analog dazu wird das Organostannylen **1** mit Na[W(CO)₃Cp]·2 DME gemäß Gleichung 1 umgesetzt.



Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wird eine NMR-Probe entnommen. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein neues Signal bei δ 31.8 mit einer $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 128 Hz. Dieses Signal wird unter Vorbehalt der Verbindung {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn[W(CO)₂Cp] (**38**) zugeordnet. Bei der weiteren

Aufarbeitung wird festgestellt, dass Verbindung **38** nicht stabil ist und weiter zur ionischen Verbindung $4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2^+ \cdot [\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ (**2**) reagiert. Verbindung **2** kann im ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist noch ein Singulett geringer Intensität bei δ 711 zu finden. Für Verbindung **38** wird eine Triplett-Aufspaltung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den beiden Phosphoratomen des Zangenliganden erwartet, daher ist es nicht sicher, ob das Signal bei δ 711 Verbindung **38** und dem Signal bei δ 31.8 im ^{31}P -NMR-Spektrum zuzurechnen ist.

Bei einem zweiten Reaktionsansatz mit höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit (70°C, 16 Stunden) wird im ^{31}P -NMR-Spektrum sowohl die ionische Verbindung **2** als auch das Benzoxaphosphastannol $[1(\text{P}),3(\text{Sn})\text{-Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\text{OP}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})\text{-}6\text{-}t\text{-Bu-4-P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_2$ (**6**) nachgewiesen. Neben einem geringen Anteil von Verbindung **38** wird auch der protonierte Zangenligand $5\text{-}t\text{-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$ und nicht vollständig umgesetztes Organostannolen **1** gefunden. Es gelang nicht, Verbindung **38** zu isolieren.

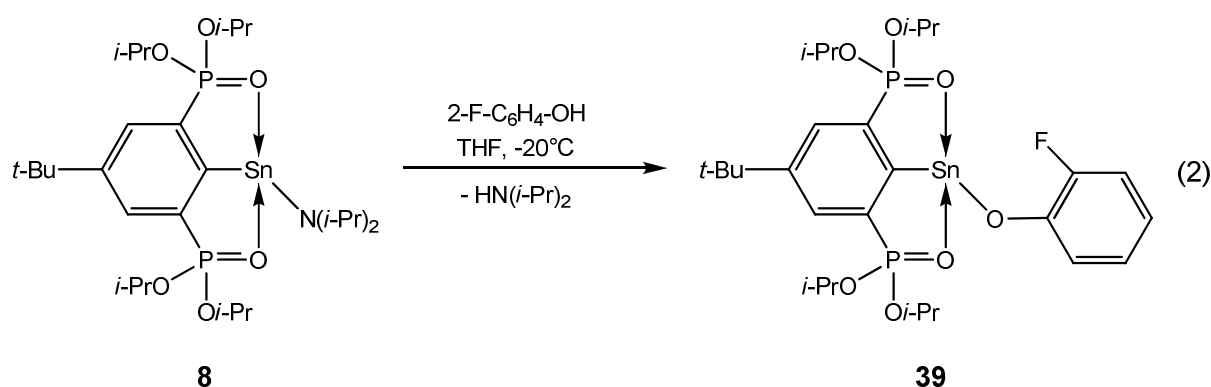
Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse empfiehlt es sich, zur Synthese von Verbindung **38** eine kurze Reaktionszeit von maximal drei Stunden und eine Temperatur von 50°C zu wählen sowie die Reaktion schnell aufzuarbeiten, um nachfolgende Bildung des Organozinn(IV)kations **2** und des daraus gebildeten Benzoxaphosphastannols **6** zu vermeiden.

6.3 Weitere Umsetzungen von Zinn(II)amiden

Neben den in Kapitel 4 vorgestellten Reaktionen sind weitere Verbindungen mit dem Organozinn(II)amid **8** umgesetzt worden.

6.3.1 Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit *ortho*-Fluorphenol

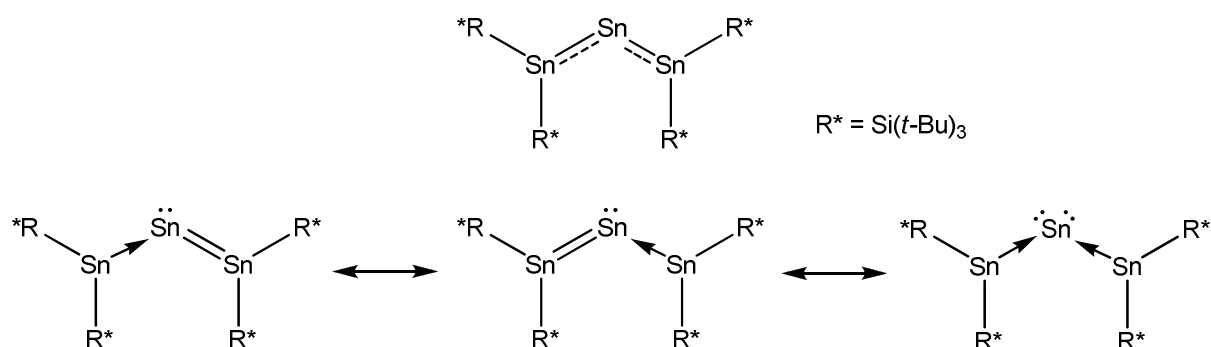
Die Reaktion des Organozinn(II)amids **8** mit *ortho*-Fluorphenol liefert das *ortho*-Fluorphenol-substituierte Organostannylene $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-2-F})$ (**39**) gemäß Gleichung 2.



Verbindung **39** kann lediglich über ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine Isolierung der reinen Verbindung zur weitergehenden Charakterisierung gelang nicht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 282.4 MHz) ist neben einem Singulett bei δ -138.0 für das Edukt *ortho*-Fluorphenol ein Singulett bei δ -134.7 mit einer ^{19}F - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 95 Hz zu finden, das unter Vorbehalt Verbindung **38** zugeordnet wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 37.4 mit einer ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante von 115 Hz. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante stimmen nahezu mit den Werten überein, die für das *tert*-Butylphenol-substituierte Stannylene **24** gefunden werden.

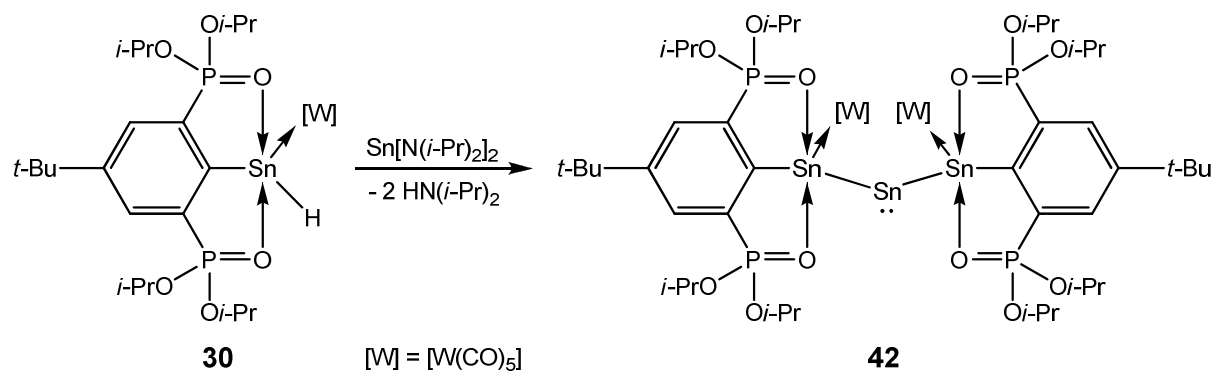
6.3.2 Versuch zur Darstellung eines Tris(stannylene)-Derivats

Allene zeichnen sich durch ein starres und lineares C-C-C-Gerüst mit zwei zueinander orthogonal stehenden C-C- π -Bindungen aus. Ein von WIBERG et al.^[7] synthetisiertes Tristannaallen und die von KIRA et al.^[8] synthetisierten Trisilaallene und Trigermaallene sind schwere Allen-Analoga, die ein gewinkeltes M-M-M-Gerüst (M = Si, Ge, Sn) aufweisen. Die Bindungsverhältnisse in den Allen-Analoga können unterschiedlich interpretiert werden, wie am Beispiel des Tristannaallens von WIBERG gezeigt wird (Schema 2).



Schema 1: Unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten des Tristannaallens von Wiberg.

WIBERG erhält das Tristannaallen durch Umsetzung des Zinn(II)diamids $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{NaSi}(t\text{-Bu})_3$ in äquimolarem Verhältnis. KIRA gelingt die Synthese des Trisilaallens durch Reduktion eines Tetrachlorodisilans mit Kaliumgraphit. Ähnliche trimetallische Systeme des Zinns sind durch Umsetzung eines Zinn(II)diamids mit zwei Äquivalenten eines Zinn(II)hydrids darstellbar. Die Zielverbindung beinhaltet drei Stannylen-Einheiten, die vielfältige Möglichkeiten bietet, an weitere Übergangsmetall-Fragmente zu koordinieren. Umgesetzt wird Bis(diisopropylamido)zinn(II) mit dem Organozinn(II)hydrid **30** im Verhältnis 1:2 (Schema 3).



Schema 3: Darstellungsweg zu einem Tri(stannylen)-System.

Das aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$, 121.5 MHz) der Rohprodukt-Lösung zeigt mehrere Signale, die mit einer Ausnahme keiner Verbindung zugeordnet wurden. Das Singulett bei δ 15.9 (1 %) wird dem protonierten Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$]- C_6H_3 zugeordnet. Im Bereich von δ 26.0 - 32.0 sind mehrere Signale erkennbar, die wie folgt zugeordnet werden: δ 27.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 114$ Hz, 7 %), 28.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz, 18 %), 29.9 / 30.1 (s / s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ nicht ermittelbar / $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 144$ Hz, zusammen 55 %). Ferner wird ein breites Singulett bei δ 33.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz, 19 %) gefunden (Abbildung 5).

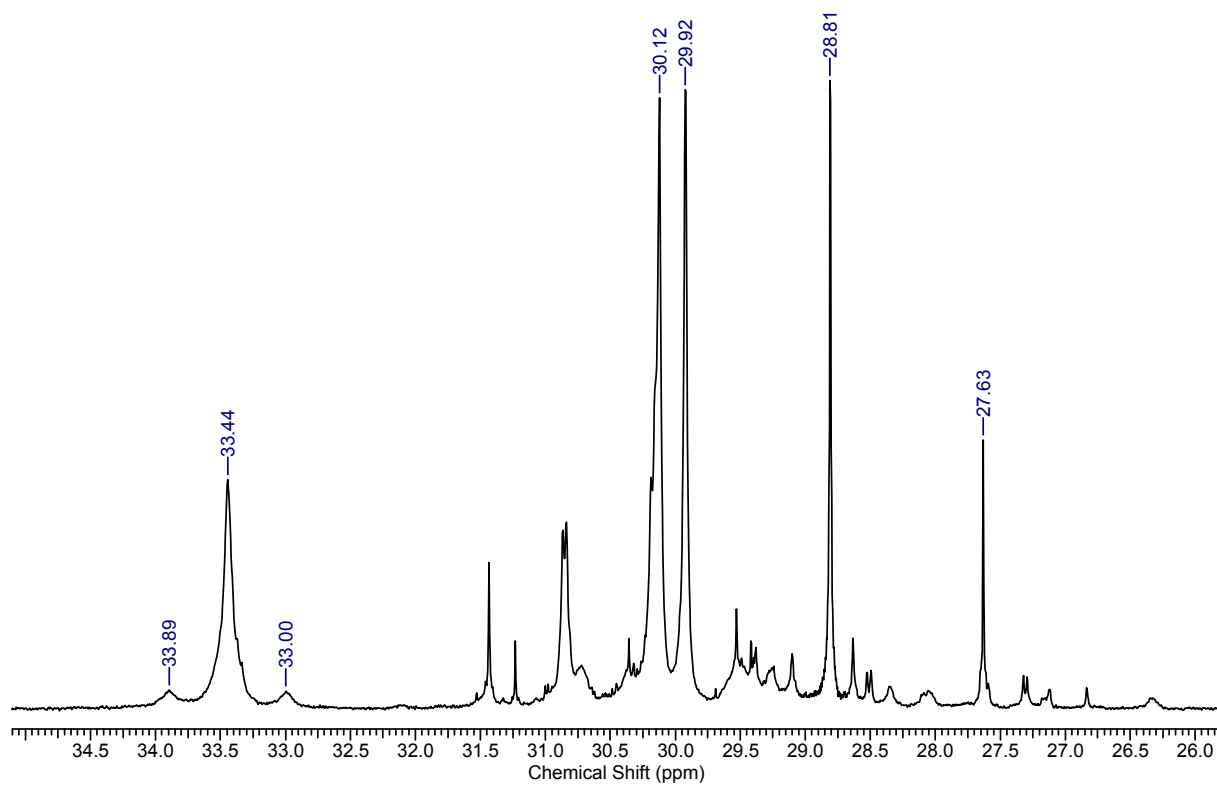


Abb. 5: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 121.5 MHz) der Umsetzung des Organozinn(II)hydrids **30** mit Bis(diisopropylamido)zinn(II).

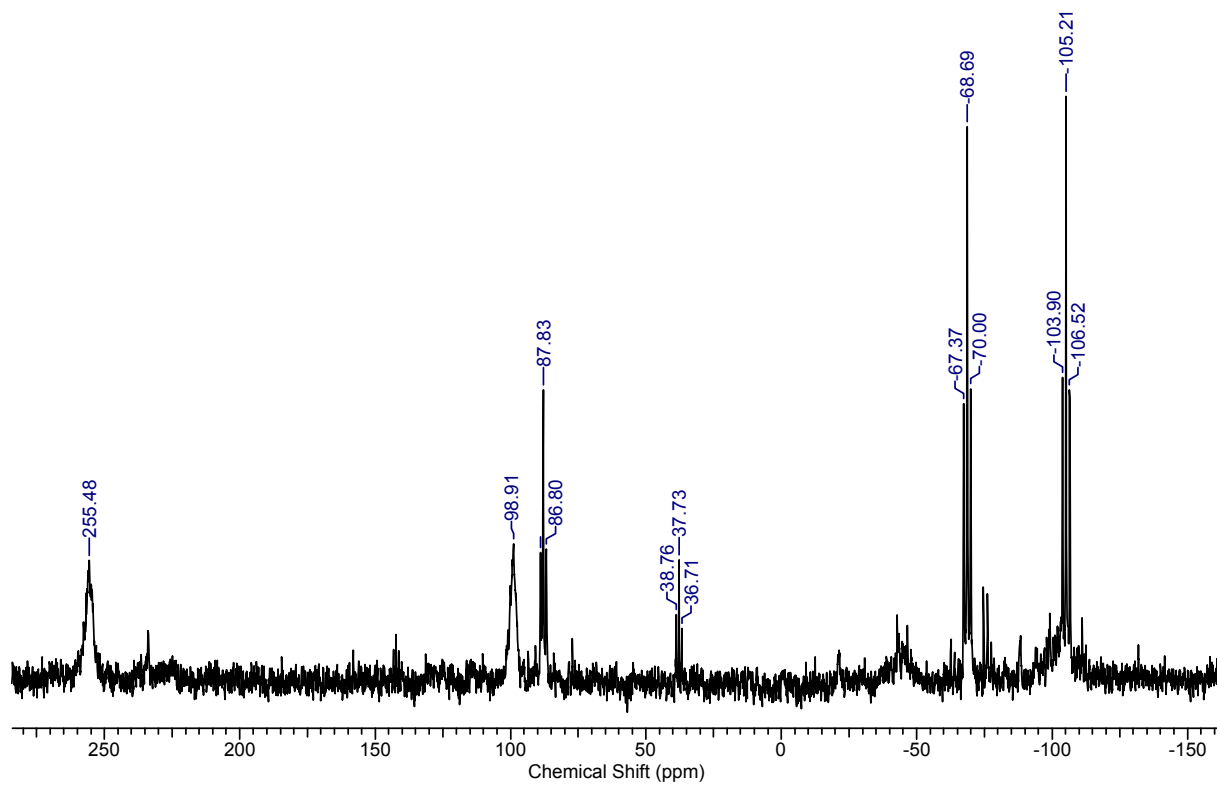


Abb. 6: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 111.93 MHz) der Umsetzung des Organozinn(II)hydrids **30** mit Bis(diisopropylamido)zinn(II).

Aufgrund zahlreicher Überlagerungen der einzelnen Signale erfolgen die Zuordnung der Kopplungskonstanten und die Angabe der integralen Verhältnisse nur unter Vorbehalt.

Im zugehörigen ^{119}Sn -NMR-Spektrum (THF/ C_6D_6 , 111.93 MHz) kann ein Signal einer bekannten Verbindung ausgemacht werden. Es handelt sich um ein Triplett bei δ 88 (11 %), das dem Distannin-Derivat $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_5]_2\}$ zugeordnet wird^[9]. Auffallend ist, dass im ^{119}Sn -NMR-Spektrum vier weitere Signale zu finden sind, die in Zweiergruppen zusammengefasst werden können. Zwei Triplets bei δ -105 (25 %) und -69 (23 %) weisen eine nahezu gleiche Intensität und die gleiche ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 147 Hz auf. Zwei stark verbreiterte Singulets bei δ 99 (19 %) und 255 (21 %) weisen ebenfalls eine nahezu gleiche Intensität auf und ähneln in der Intensität den beiden zuvor genannten Triplets. Ferner wird ein Triplett bei δ 38 gefunden, das eine ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplungskonstante von 115 Hz aufweist und von marginaler Intensität ist. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses wurde für keines der Signale ^{195}W -Satelliten ermittelt.

Kristallisationsversuche lieferten gelbe Kristalle des Distannin-Derivats $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_5]_2\}$, das bereits von DOROGOV dargestellt und charakterisiert worden ist. Neben dem Nachweis im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Rohprodukt-Lösung ist die Charakterisierung des Wolfram-Distannin-Derivats mittels der Einkristallröntgenstrukturanalyse der zweite Beleg für dessen Bildung. Die Bildung von $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_5]_2\}$ kann durch die Reaktion von zwei Molekülen des Organozinn(II)hydrids **30** unter Wasserstoffeliminierung erfolgen, aber auch durch Abscheidung von elementarem Zinn aus der darzustellenden Verbindung **42**.

Aufgrund des erhaltenen ^{119}Sn -NMR-Spektrums ist nicht auszuschließen, dass nur ein Äquivalent des Organozinn(II)hydrids **30** mit dem Zinn(II)diamid reagiert hat und so ein Distannin-Derivat der Zusammensetzung $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{W}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ (**43**) gebildet hat, das in Lösung in der monomeren Form **43a** und in der dimeren Form **43b** vorliegen könnte (Abbildung 7). Für das Distannin-Derivat $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\}$ (**29**) ist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein breites Singulett und unscharfes Triplett beobachtet worden, so dass eine gewisse Ähnlichkeit im Aussehen der Signale vorliegt (siehe Kapitel 4.7.6, Abb. 35a und 35b).

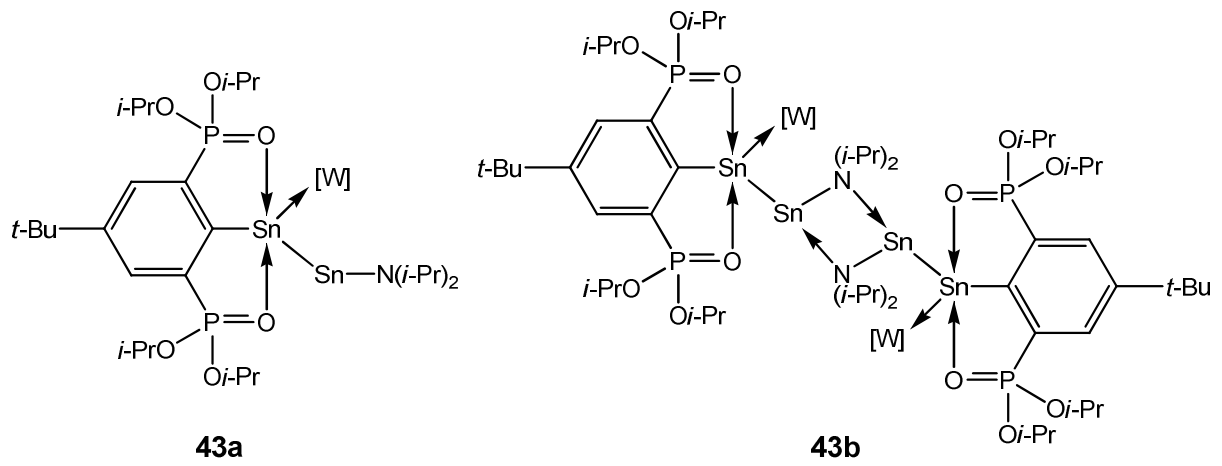


Abb. 7: Monomere und dimere Form des Distannin-Derivats **43**.

6.4 Sonstiges

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit CS₂

Weidenbruch et al. haben die Insertion von Kohlenstoffdisulfid, CS₂, in die Sn-C-Bindungen eines Diarylstannylens vorgestellt^[10]. Die Umsetzung des Organostannylens **1** mit einem fünffachen Überschuss CS₂ in THF zeigt keine Reaktion. Neben einem braunen undefinierbaren Rückstand kann nur der protonierte Zangenligand 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₃ und das Organostannylen **1** in Lösung nachgewiesen werden.

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit Cp₂ZrCl₂

Für die Umsetzung des Organostannylens **1** mit Zirkonocendichlorid kann eine Insertion des Stannylens in die Zirkonium-Chlor-Bindung erwartet werden. Anstatt der Insertion erfolgt eine langsame Oxidation des Stannylens zum Organozinn(IV)trichlorid {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl₃, das in Lösung nachgewiesen wird. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Rohprodukt-Lösung wird ein Singulett bei δ 22.8 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 278$ Hz) für das Organozinn(IV)trichlorid gefunden.

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit [Ph₃C]⁺[PF₆]⁻

Die Reaktion des Organostannylens **1** mit [Ph₃C]⁺[PF₆]⁻ verläuft nicht selektiv unter Bildung des Organozinn(II)kations {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn⁺ (**44**). Im ³¹P-NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass der protonierte Zangenligand 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₃ in einem Verhältnis von 2:1 gegenüber Verbindung **44** vorliegt.

Reaktivität von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) unter Schutzgasatmosphäre und gegenüber Luft

NMR-Untersuchungen zeigen, dass das Organostannylen **1** in THF unter einer Argonatmosphäre über einen langen Zeitraum stabil ist. Hingegen ist das Stannylen **1** gegenüber Luft wie zu erwarten nicht stabil. Unter mehreren Reaktionsprodukten können der protonierte Zangenligand 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*O**i*-Pr)₂]₂-C₆H₃ und das Organozinn(IV)trichlorid

{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl₃ nachgewiesen werden. Weitere Signale wurden im Rahmen dieser Arbeit keiner Verbindung zugeordnet.

Versuch zur Darstellung eines Aryltellurid-Derivats

Arbeiten von BECKMANN et al. beschäftigen sich mit der Darstellung von Diaryltritelluriden aus 8-Dimethylamino-1-naphthyllithium und elementarem Tellur. Bei einer analogen Umsetzung des lithiierten Zangenliganden {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*O*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Li mit elementarem Tellur wurde kein Reaktionsprodukt isoliert. Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei δ 704 zu finden, das keine Tellur-Satelliten aufweist, was auf ein Di- oder Tritellurid hindeuten würde. Ebenfalls fehlen ³¹P-Kopplungen mit den Phosphoratomen des Zangenliganden.

6.5 Experimenteller Teil

6.5.1 Allgemeines

Es gelten die gleichen Angaben wie in Kapitel 2.7.1 bezogen auf die praktischen Arbeiten und die durchgeführte Analytik.

6.5.2 Standardsynthesen der eingesetzten Edukte

Die Synthese der Wolfram-Verbindung $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$ beruht auf den Arbeiten von BRAUNSTEIN, BENDER und JUD^[5]. Auf die Synthese des Organozinn(II)hydrids **30** ist in Kapitel 4.9.2 eingegangen worden.

Darstellung von $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$

Eine Mischung aus $\text{NaCp} \cdot \text{DME}$ (11.57 g, 64.9 mmol), $\text{W}(\text{CO})_6$ (22.85 g, 64.9 mmol) und 150 mL DME wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 350 mL *n*-Pentan zugegeben und die Lösung auf -75°C gekühlt. Bei -75°C kristallisiert $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$ in Form gelber Kristalle. Es wird inert filtriert. Die Kristalle werden mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen verbleibt $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$ (28.23 g, 52.6 mmol, 81.0 % Ausbeute) als hellgelber, pulverartiger Feststoff.

6.5.3 Durchgeführte Reaktionen

Reaktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$

Eine Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) (2.42 g, 3.9 mmol) und $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$ (2.33 g, 4.3 mmol) in 30 mL THF wird für 3 h bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine NMR-Probe entnommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): δ 16.4 (s, 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 36 %), 25.8 (s, Verbindung **2**, 7 %), 31.8 (s, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 128 \text{ Hz}$, Verbindung **38**, 57 %).

Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absitzen von Feststoff wird die Lösung per Doppelnadel abgenommen, der Feststoff mit THF gewaschen und die vereinigten Lösungsmittelphasen im Vakuum eingengt. Es wird eine NMR-Probe entnommen und untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ 16.1 (s, 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, 38 %), 25.6 (s, Verbindung **2**, 12 %), 26.7 (s, unbekannt, 3 %), 31.8 (s, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 130 \text{ Hz}$, Verbindung **38**, 44 %), 34.9 (s, unbekannt, 2 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ 2 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 102$ Hz, Verbindung **2**), 711 (s, unbekannt).

Nach weiteren fünf Tagen wird die Lösung erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): δ 16.0 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 49 %), 17.7 (d, Verbindung **6**, 2.5 %), 23.5 (d, Verbindung **6**, 2.5 %), 25.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz, Verbindung **2**, 20 %), 31.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 128$ Hz, Verbindung **38**, 26 %).

Eine Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl (**1**) (3.94 g, 6.4 mmol) und Na[W(CO) $_3$ Cp] \cdot 2 DME (2.75 g, 5.1 mmol) in 30 mL THF wird für 16 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine NMR-Probe entnommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ 16.5 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 28 %), 18.0 (d, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 2.8$ Hz, Verbindung **6**, 12 %), 23.4 (d, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 66$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 3.3$ Hz, Verbindung **6**, 10 %), 26.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 111$ Hz, Verbindung **2**, 19 %), 32.0 (bs, Verbindung **38**, 16 %), 37.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 120$ Hz, Verbindung **1**, 15 %).

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) mit 2-F- C_6H_4 -OH

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl (**1**) (1.66 g, 2.7 mmol) in 30 mL THF wird bei -40°C eine LDA-Lösung (0.75 M, 3.6 mL, 2.7 mmol) getropft. Nach 30 min Rühren bei -40°C wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und über eine mit Seesand bedeckte G4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das extrahierte {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }Sn[N(*i*-Pr) $_2$] (**8**) in THF (20 mL) aufgenommen und die Lösung auf -20°C gekühlt. Es wird 2-F- C_6H_4 -OH (0.25 mL, 2.7 mmol) zugegeben und über Nacht unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, THF/ C_6D_6): δ -134.7 (s, $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 95$ Hz), -138.0 (s, 2-F- C_6H_4 -OH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.7 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 17 %), 37.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 115$ Hz, Verbindung **39**, 83 %).

Reaktion von Sn[N(*i*-Pr) $_2$] $_2$ mit {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }Sn(H)[W(CO) $_5$] (**30**)

Diisopropylamin (0.12 mL, 0.86 mmol) wird in THF (2 mL) vorgelegt und auf -40°C gekühlt. *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 0.41 mL, 0.66 mmol) wird zugetropft und die Lösung für 30 min bei -40°C gerührt. SnCl $_2$ (63 mg, 0.33 mmol) wird in THF (4 mL) gelöst und auf -60°C gekühlt. Zur Zinn(II)chlorid-Lösung wird zügig unter Rühren die LDA-Lösung getropft. Es tritt unmittelbar eine Gelbfärbung der Lösung ein, die für 30 min bei -60°C gerührt wird. Es wird zur Zinn(II)diamid-Lösung bei -60°C {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }Sn(H)[W(CO) $_5$] (**30**)

(600 mg, 0.66 mmol) gegeben und für 2.5 h unter langsamer Erwärmung auf -30°C gerührt. Die Lösung verfärbt sich in dieser Zeit von gelb nach orange-rot und wird über Nacht bei -20°C gelagert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur zeigt die Lösung eine tief-rote Farbe. Nach Einengen auf ein Volumen von 2 mL wird eine NMR-Probe entnommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF/ C_6D_6): δ 15.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 1 %), 27.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 114$ Hz, 7 %), 28.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz, 18 %), 29.9 / 30.1 (s / s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ nicht ermittelbar / $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 144$ Hz, 55 %), 33.5 (bs, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 109$ Hz, 19 %).

Aufgrund der schlecht ermittelbaren Kopplungskonstanten kann keine sichere Zuordnung einzelner Signale zu bestimmten Verbindungen erfolgen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -105 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 147$ Hz, 25 %), -69 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 147$ Hz, 23 %), 38 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 115$ Hz, 2 %), 88 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 115$ Hz, 11 %), 99 (bs, 18 %), 255 (bs, 21 %).

Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen. Lagerung bei -20°C liefert goldgelbe Kristalle von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden.

Reaktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (1) mit CS_2

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (1) (850 mg, 1.4 mmol) in THF (10 mL) wird frisch destilliertes Kohlenstoffdisulfid (0.42 mL, 7.0 mmol) gegeben. Die Lösung wird für zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert. Es scheidet sich ein undefinierter brauner Rückstand ab, der nicht analysiert wird. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.6 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 7 %), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 119$ Hz, Verbindung 1, 93 %).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, C_6D_6): δ -98 (t, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 123$ Hz, Verbindung 1).

Reaktion von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (1) mit Cp_2ZrCl_2

Zu einer Lösung von $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (1) (740 mg, 1.2 mmol) in THF (10 mL) wird Zirkonocendichlorid (210 mg, 0.7 mmol) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 19 Tagen wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.4 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 23 %), 22.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 278$ Hz, $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}_3$, 13 %), 37.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 120$ Hz, Verbindung 1, 64 %).

Reaktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit [Ph₃C]⁺[PF₆]⁻

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) (950 mg, 1.5 mmol) in Toluol (25 mL) wird [Ph₃C]⁺[PF₆]⁻ (630 mg, 1.6 mmol) gegeben. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol/C₆D₆): δ -142.5 (sept, [PF₆]⁻), 16.0 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 67 %), 22.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 70$ Hz, ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}Sn)⁺, 33 %).

Reaktivität von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) unter Schutzgasatmosphäre und gegenüber Luft

750 mg (1.2 mmol) {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) werden in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird unter Argon aufbewahrt und nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, die NMR-spektroskopisch untersucht werden.

t = 0: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 30%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 70 %).

t = 24 Stunden: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 30%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 70 %).

t = 48 Stunden: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 31%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 69 %).

t = 7 Tage: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 31%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 69 %).

t = 14 Tage: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 31%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 69 %).

t = 29 Tage: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 33%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 119$ Hz, Verbindung **1**, 67 %).

t = 49 Tage: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 33%), 37.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 120$ Hz, Verbindung **1**, 67 %).

t = 5.5 Monate: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 17.0 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 34%), 37.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 118$ Hz, Verbindung **1**, 66 %).

t = 10.5 Monate: ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, THF/C₆D₆): δ 16.6 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₃, 37%), 37.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 120$ Hz, Verbindung **1**, 63 %).

750 mg (1.2 mmol) {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]₂-C₆H₂}SnCl werden in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird in einem offenen Kolben an der Luft aufbewahrt und es wird nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, die NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Nach 48 Stunden ist ein Teil des Lösungsmittels verdampft und erste farblose, nadelartige Kristalle sind in der verbliebenen Lösung zu beobachten. Nach 31 Tagen ist das

Lösungsmittel vollständig verdampft und es ist eine bräunliche, kittartige Masse verblieben, welche vollständig in C_6D_6 aufgenommen wird.

$t = 0$: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 16.9 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 34 %), 23.1 (s, unbekannt, 3 %), 37.5 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 121$ Hz, Verbindung **1**, 63 %).

$t = 24$ Stunden: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 44 %), 22.7 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 253$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$, 50 %), 23.1 (s, unbekannt, 6 %).

$t = 48$ Stunden: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 44 %), 22.7 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 264$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$, 51 %), 23.1 (s, unbekannt, 5 %).

$t = 7$ Tage: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 44 %), 22.7 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 264$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$, 53 %), 23.1 (s, unbekannt, 3 %).

$t = 14$ Tage: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.8 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 44 %), 18.3 (s, unbekannt, 8 %), 22.7 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 266$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$, 48 %).

$t = 31$ Tage: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, C_6D_6): δ 17.0 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 , 57 %), 18.1 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 8.9$ Hz, unbekannt, 4 %), 18.5 (s, unbekannt, 12 %), 21.4 (d, $J(^{31}P-^{31}P) = 8.9$ Hz, unbekannt, 4 %), 22.7 (s, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 263$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$, 14 %), 23.0 (s, unbekannt, 5 %), 23.1 (s, unbekannt, 4 %).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.86 MHz, C_6D_6): δ -474 (s, unbekannt), -502 (t, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 268$ Hz, unbekannt), -520 (dd, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 258$ Hz, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 140$ Hz, unbekannt), -528 (t, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 278$ Hz, {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl $_3$), -547 (komplexes Muster, unbekannt), -660 (t, $J(^{31}P-^{119}Sn) = 209$ Hz, unbekannt).

Versuch zur Darstellung eines Aryltellurid-Derivats

Zu einer auf $-70^\circ C$ gekühlten Lösung von 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3 (4.01 g, 8.7 mmol) in THF (40 mL) wird LDA-Lösung (0.75 M, 12.7 mL, 9.5 mmol) getropft. Die Lösung wird für 6 Stunden in einem Temperaturbereich von $-70^\circ C$ bis $-20^\circ C$ gerührt. Bei $-65^\circ C$ wird Tellurpulver (1.11 g, 8.7 mmol) zugegeben. Die Suspension wird über Nacht unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Ein kräftiger Luftstrom wird für 10 min durch die Reaktionslösung geblasen. Nach Filtration wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und eine NMR-Probe entnommen.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.50 MHz, THF/ C_6D_6): δ 16.1 (s, unbekannt), 16.3 (s, 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$] $_2$ - C_6H_3).

^{125}Te -NMR (94.7 MHz, THF/ C_6D_6): δ 704 (s, unbekannt).

6.6 Literatur

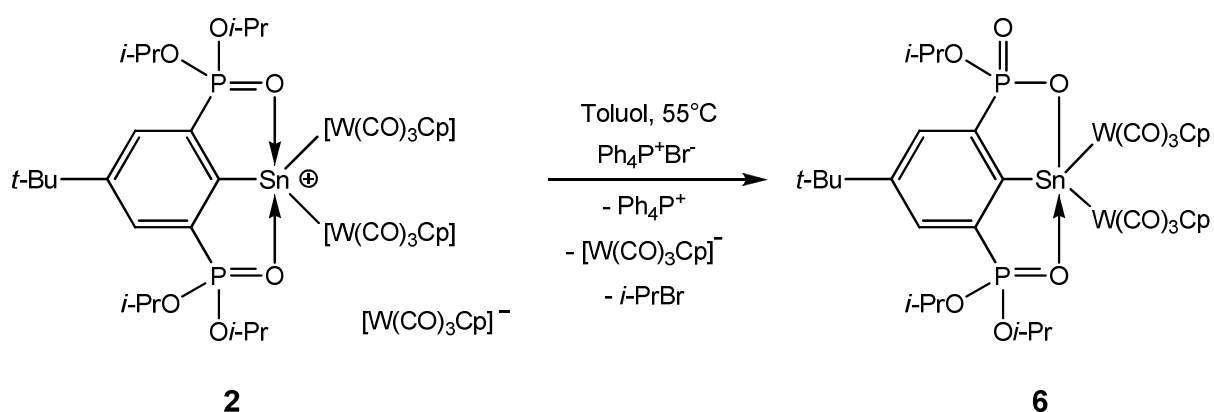
- [1] M. Henn, *Neue intramolekular koordinierte Organoelementverbindungen des Zinns und Antimons unter Verwendung O,C,O-koordinierender Zangenliganden*, Shaker Verlag Aachen, **2005**.
- [2] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11966.
- [3] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339.
- [4] G. Balász, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3058.
- [5] P. Braunstein, R. Bender, J. Jud, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 341.
- [6] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**.
- [7] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211.
- [8] M. Kira, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893.
- [9] K. Dorogov, K. Jurkschat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, *17*, 5206.
- [11] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *85*, 3539.

7. Zusammenfassung und Ausblick

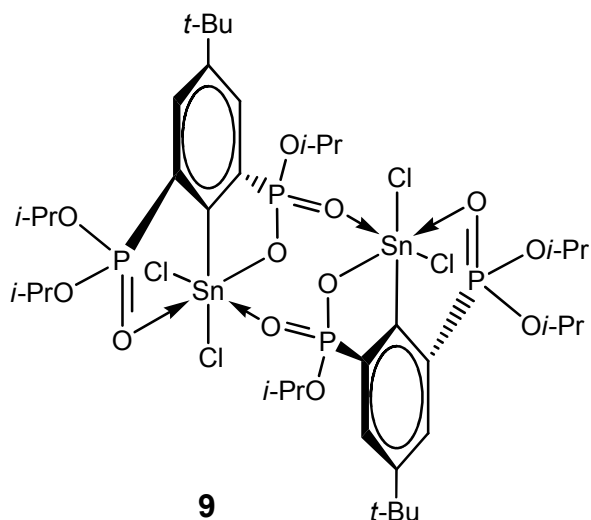
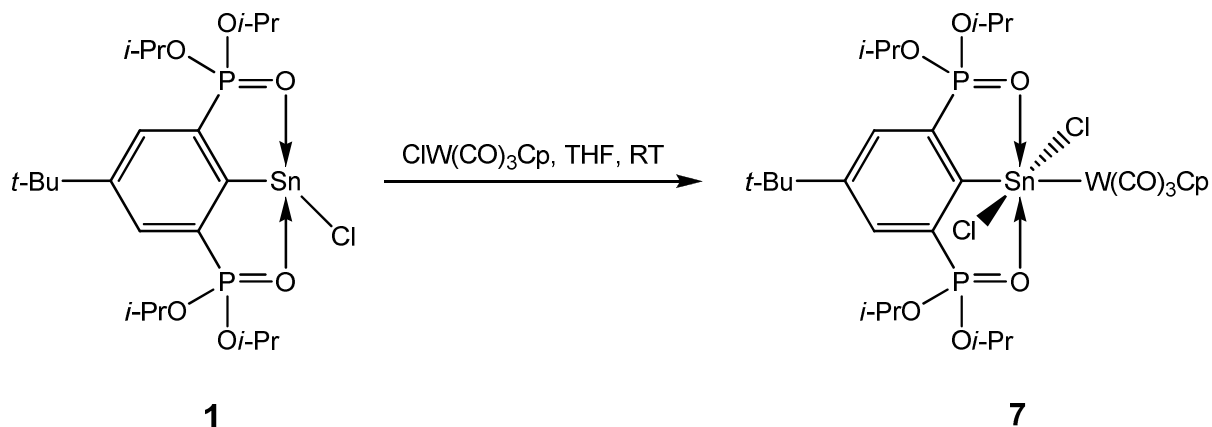
Ziel der Arbeit war es, weitere Einblicke in die Reaktivität des Organostannylen $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) hinsichtlich oxidativer Additionsreaktionen, der Darstellbarkeit von Übergangsmetall-Komplexen und nucleophiler Substitution am Zinnatom zu erhalten. Reaktivität und Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden untersucht sowie Folgeprodukte isoliert. Im Fokus der Arbeiten stand das Organozinn(II)amid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[N}(i\text{-Pr)}_2]$ (**8**), das in hervorragender Weise als Ausgangsbaustein zur Synthese einer großen Bandbreite von heteroleptischen Stannylenen genutzt werden kann.

Hinsichtlich der Reaktivität des Organostannylen gegenüber Tricarbonylcyclopentadienyl-Verbindungen des Wolframs wurden verschiedene Erkenntnisse gewonnen. So führte die Reaktion des Organostannylen **1** mit drei Äquivalenten des Wolframhydrids $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ zur Bildung eines Diwolfram-substituierten Organozinn(IV)kations, zu dem ein Wolframat-Anion als Gegenion vorliegt. Ein möglicher Bildungsmechanismus von $\{\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\}^+ \cdot [\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ (**2**) wurde vorgestellt.

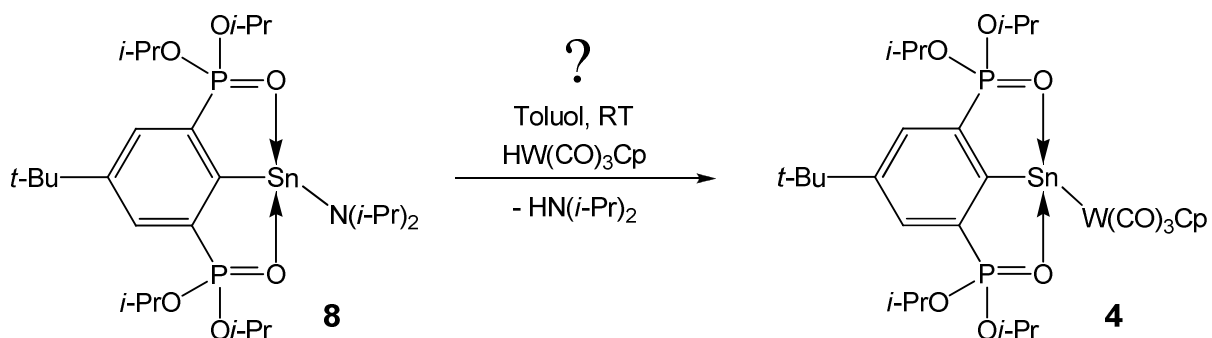
Die Reaktion der ionischen Verbindung **2** mit Tetraphenylphosphoniumbromid führte zum Benzoxaphosphastannol $[1(\text{P}),3(\text{Sn})\text{-Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2\text{OP(O)(O}i\text{-Pr)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_2]$ (**6**), das NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann.



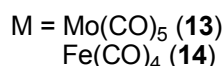
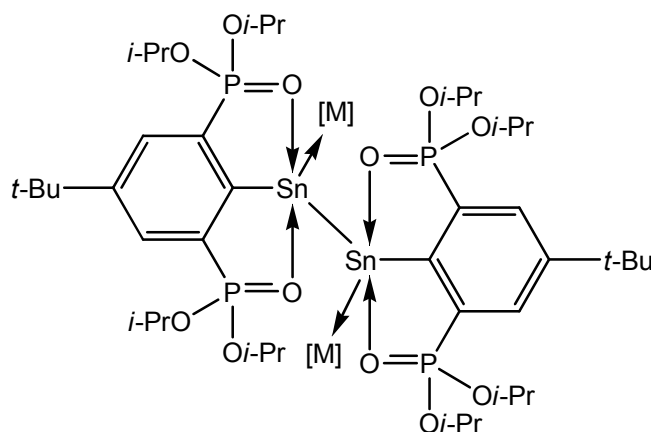
Die Reaktion des Organostannylen **1** mit dem Wolframchlorid $\text{ClW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ lieferte das erwartete oxidative Additionsprodukt, das Wolfram-substituierte Organozinn(IV)dichlorid $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}(\text{Cl})_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ (**7**). Die Hydrolyse von Verbindung **7** führte zur Bildung des in Lösung dimeren Benzoxaphosphastannols $\{[1(\text{P}),3(\text{Sn})\text{-Sn}(\text{Cl})_2\text{OP(O)(O}i\text{-Pr)-6-}t\text{-Bu-4-P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{-C}_6\text{H}_2]\}_2$ (**9**), das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.



Versuche zur Darstellung des Wolfram-substituierten Organostannylens $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\text{Sn[W(CO)}_3\text{Cp]}$ (**4**) waren nicht erfolgreich. Die Untersuchungen zeigten, dass eine einfache Substitution mit dem Natriumsalz $\text{Na[W(CO)}_3\text{Cp]}\cdot 2\text{ DME}$ keinen Erfolg verspricht, da das Chlorid gegenüber dem Wolframat-Substituenten $[\text{W(CO)}_3\text{Cp}]^-$ den offenbar bevorzugten Bindungspartner des Zinns darstellt. Der erfolgversprechendste Darstellungsweg ist eine äquimolare Umsetzung des sauber isolierten Organozinn(II)amids **8** mit dem Wolframhydrid $\text{HW(CO)}_3\text{Cp}$, wobei eine Nebenreaktion zum Organozinn(IV)kation **2** möglich ist.



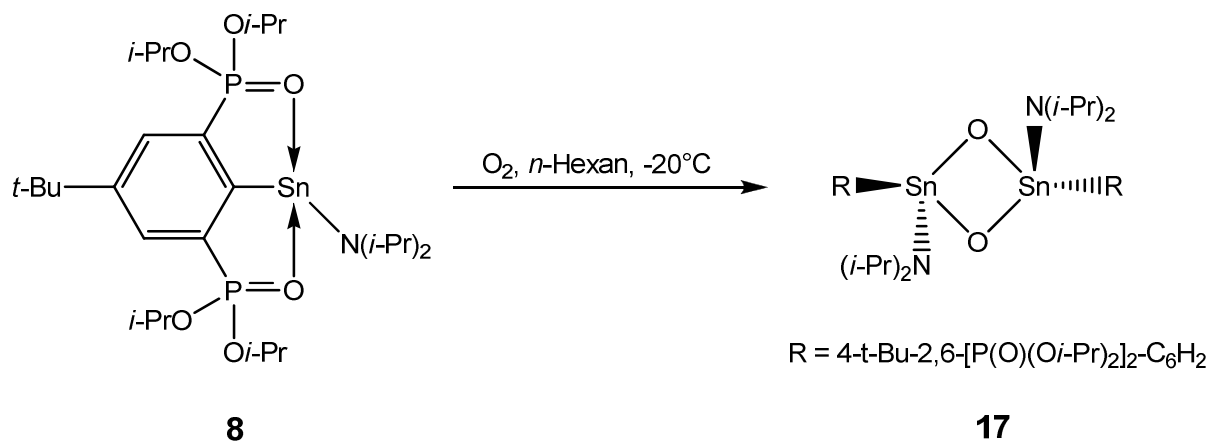
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung von Übergangsmetall-Stannyl-Komplexen als Ausgangsverbindungen zur Synthese von schweren Acetylenanaloga. Neben dem Eisen-komplexierten Stannyl $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(Cl)[Fe(CO)}_4\]$ (**10**) konnten die Distannin-Derivate $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[Mo(CO)}_5\]$ (**13**) und $\{\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[Fe(CO)}_4\]\}_2$ (**14**) dargestellt werden.



Das Distannin-Derivat **14** zeichnet sich durch einen C-Sn-Sn-C-Torsionswinkel von 45.7(2)° aus, was den kleinsten bisher bekannten Torsionswinkel eines Distannins darstellt.

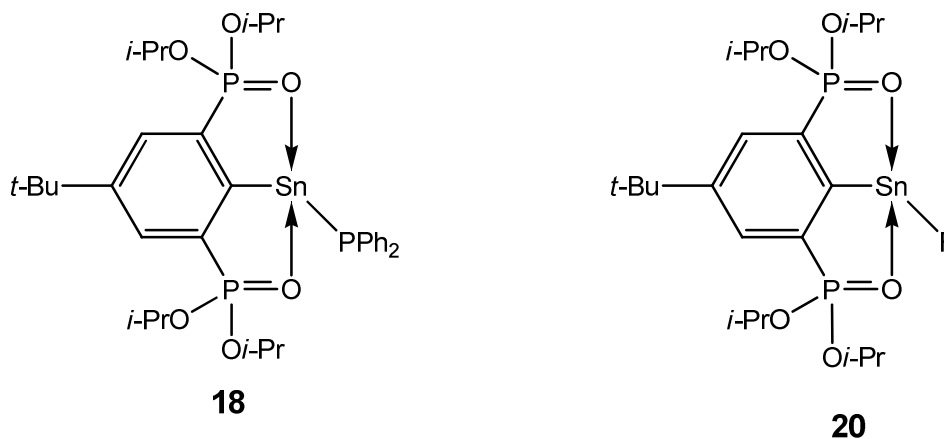
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Reaktivität des Organostannylens **1** gegenüber K-Selectride zeigten, dass im ersten Schritt das Organozinn(II)hydrid $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnH}$ (**15**) gebildet wird, welches dann unter Wasserstoffeliminierung weiter zum Distannin ($\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn})_2$ (**16**) reagiert. Der Nachweis des Organozinn(II)hydrids **15** gelang durch ein Protonen-gekoppeltes ¹¹⁹Sn-NMR. Verbindung **15** wird durch Dublett von Triplets bei δ 51 nachgewiesen, die Kopplungskonstanten betragen $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 92 \text{ Hz}$ und $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 116 \text{ Hz}$. Eine Isolierung des Distannins **16** gelang auf diesem Weg nicht.

Die Charakterisierung des Organozinn(II)amids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr)}_2]$ (**8**) erfolgte im Festkörper und in Lösung. Das Organozinn(II)amid **8** ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert mit elementarem Sauerstoff zum Cyclodistannoxan $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-O})[\text{N}(i\text{-Pr)}_2]\}_2$ (**17**).

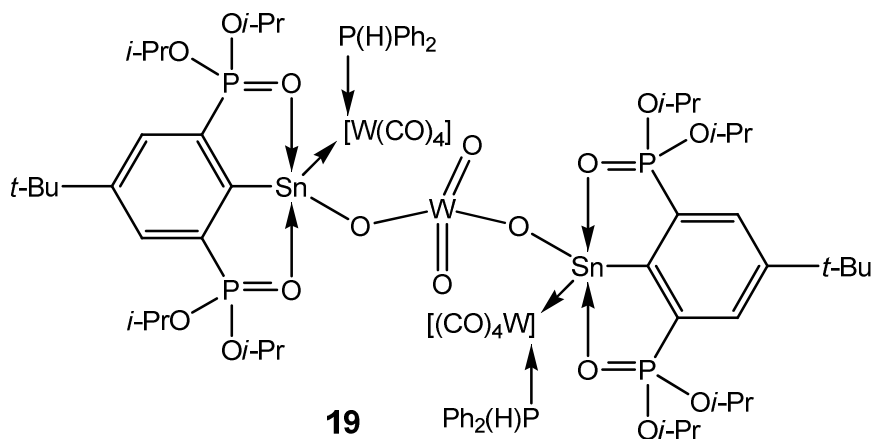


Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Organozinn(II)amid **8** über einfache Säure-Base-Reaktionen die Darstellung einer großen Vielzahl heteroleptischer Stannylene möglich ist. Vorteile dieses Reaktionswegs sind eine salzfreie Darstellung der gewünschten Stannylene, eine Unterdrückung der Sn-C-Bindungsspaltung, milde Reaktionsbedingungen sowie eine einfache Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte.

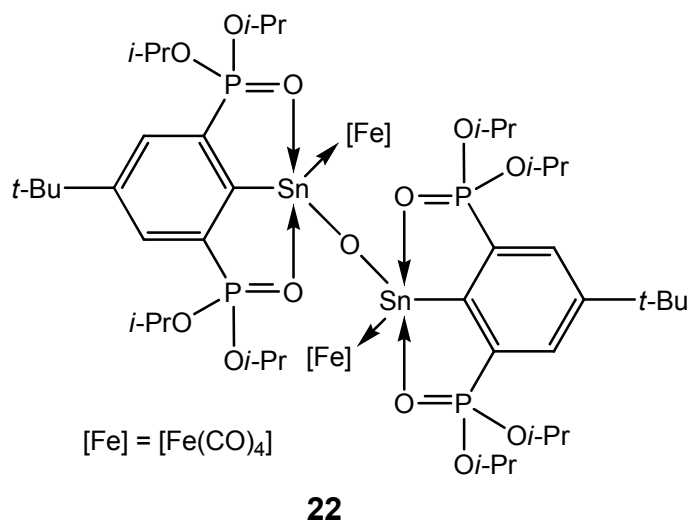
Besonders hervorzuheben sind die Darstellungen des Organozinn(II)phosphids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnPPh}_2$ (**18**) und des Organozinn(II)fluorids $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnF}$ (**20**) durch Umsetzungen des Organozinn(II)amids **8** mit Diphenylphosphan bzw. trockenem Ammoniumfluorid. Bemerkenswert ist, dass das Organozinn(II)fluorid **20** im Festkörper monomer ist.



Die Folgereaktion des Organozinn(II)phosphids **18** mit einem Wolframtetracarbonyl-Piperazin-Komplex führte überraschenderweise zur Bildung des Wolframat-verbrückten Stannylen-Komplexes ($\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}\{\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{H})\text{Ph}_2]\}_2\text{WO}_4$ (**19**). Der Nachweis, dass das Diphenylphosphan und nicht ein Diphenylphosphid-Fragment an das Wolfram koordiniert, erfolgte über ein Protonen-gekoppeltes ^{31}P -NMR-Experiment. Im zugehörigen ^{31}P -NMR-Spektrum wurde eine $^1J(^1\text{H-}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 355 Hz ermittelt.

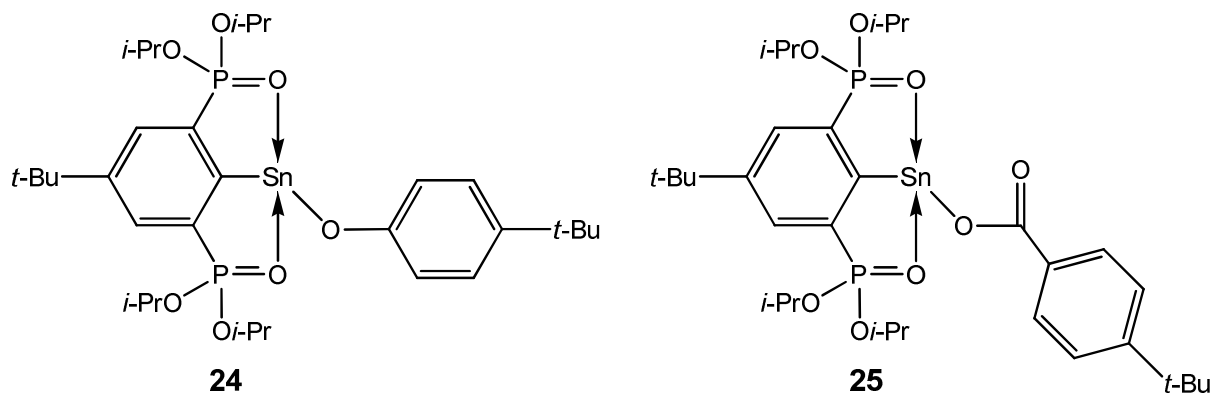


Durch langsame Hydrolyse eines Eisen-komplexierten Organozinn(II)amids wurde der Bis(stannylen)oxid-Komplex $\{4-t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{O}$ (**22**) erhalten, der einen ungewöhnlichen Sn-O-Sn-Bindungswinkel von 180° aufweist.



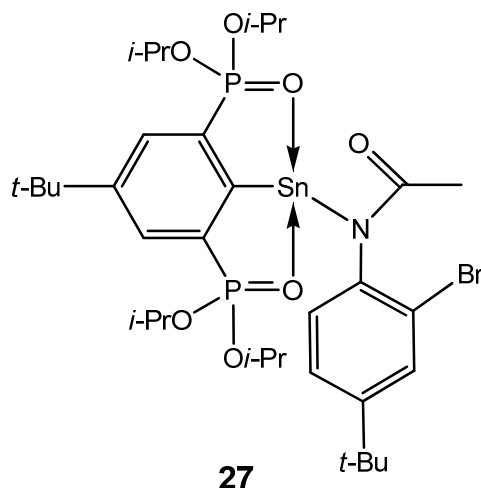
Umsetzungen des Organozinn(II)amids **8** mit Wasser und Schwefelwasserstoff führten zum Sn-C-Bindungsbruch, es wurden der protonierte Zangenligand 5-*t*-Bu-1,3- $[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$, Diisopropylamin und Zinn(II)oxid bzw. Zinn(II)sulfid als Reaktionsprodukte identifiziert.

Ferner wurden durch einfache Säure-Base-Reaktionen die Alkoholat-, Carboxylat- und Amid-substituierten heteroleptischen Organostannylene $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(OC}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-Bu)}$ (**24**), $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn(O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-Bu)}$ (**25**) und $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnN[C(O)CH}_3\}(2\text{-Br-4-}t\text{-Bu-C}_6\text{H}_3)$ (**27**) dargestellt, die teils im Festkörper, teils in Lösung charakterisiert werden konnten.

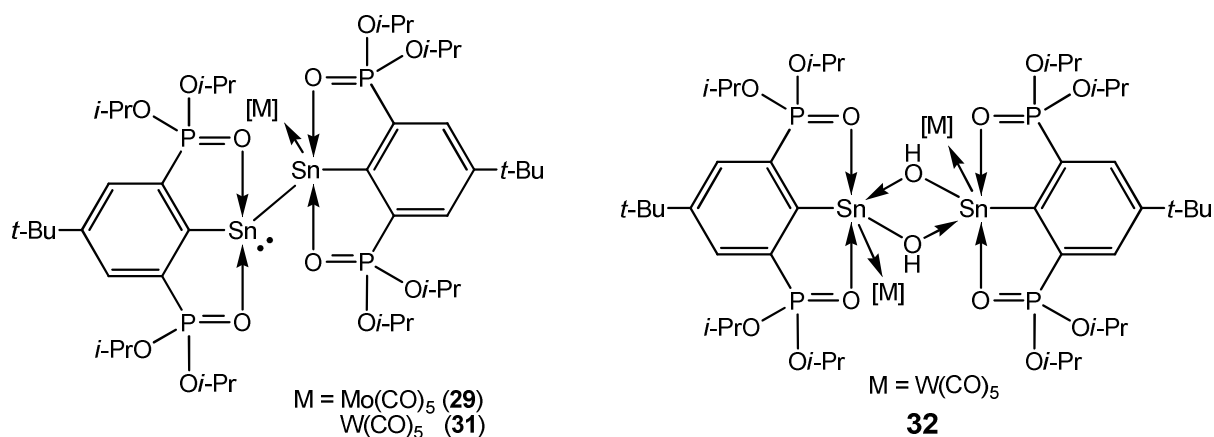


Der Carbonsäure-Substituent in Verbindung **25** weist im Festkörper eine monodentate Bindung an das Zinnatom auf, die NMR-Daten weisen auf ein Gleichgewicht in Lösung zwischen verschiedenen Bindungsmodi hin.

Das Organozinn(II)amid **27** weist als Besonderheit eine intermolekulare Sn...Sn-Wechselwirkung mit einem Abstand von 3.8200(3) Å auf.

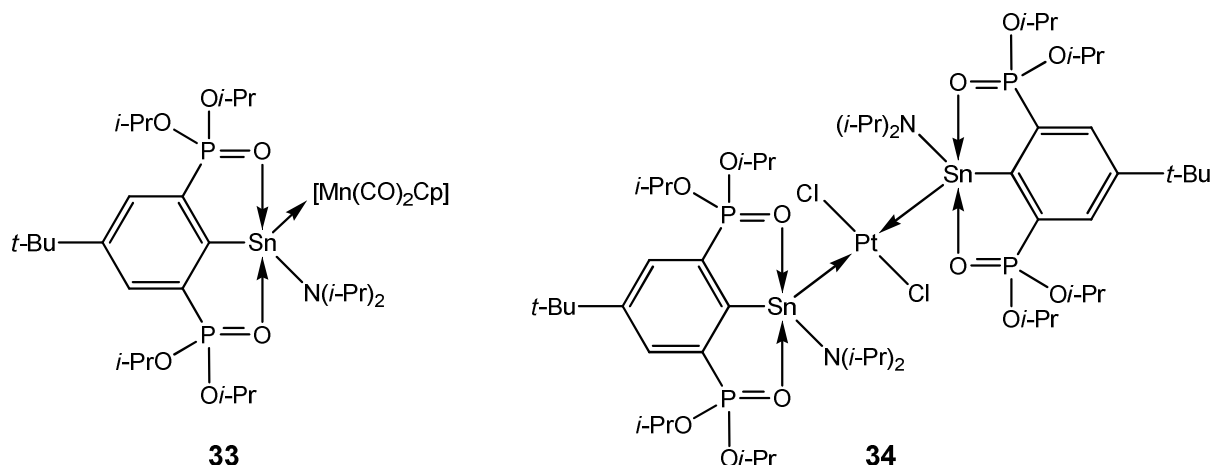


Die Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Organozinn(II)hydriden lieferte die Distannine $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{Mo(CO)}_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\}$ (**29**) und $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{W(CO)}_5]\text{Sn-Sn}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\}$ (**31**). Das Distannin-Derivat **29** konnte in Lösung charakterisiert werden (^{31}P - und ^{119}Sn -NMR). Als Hydrolyseprodukt von Verbindung **31** wurde der Organozinn(II)hydroxid-Komplex $\{4-t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\mu\text{-OH})[\text{W(CO)}_5\}_2$ (**32**) isoliert.



Das Organozinn(II)amid **8** wurde weiter zur Darstellung von Übergangsmetall-Stannylen-Komplexen eingesetzt. Der Mangan-Komplex $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2][\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**33**) kann mit Organozinn(II)hydriden, wie z. B. $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}(\text{H})[\text{W}(\text{CO})_5]$ (**30**), unter Abspaltung von Diisopropylamin zu einem Distannin-Derivat der Formel $\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}[\text{W}(\text{CO})_5]\text{Sn-Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]\{C_6H_2\text{-}4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\}$ umgesetzt werden. So würde ein Distannin-Derivat erhalten, in dem die beiden Zinnatome an zwei unterschiedliche Übergangsmetall-Fragmente koordinieren, die kristallographisch unterscheidbar sind.

Der Platin-Organozinn(II)amid-Komplex $\text{trans-}[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}[\text{N}(i\text{-Pr})_2]_2\text{PtCl}_2]$ (**34**) ist das erste Beispiel für einen isolierten *trans*-Komplex, der von einem O,C,O-koordinierten Stannylen des allgemeinen Typs $4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnX}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}(i\text{-Pr})_2$) mit Palladium(II)chlorid oder Platin(II)chlorid gebildet wird.



Nachfolgend ist eine Übersicht über die untersuchte Reaktivität des Organozinn(II)amids **8** gegenüber einer Vielzahl von Verbindungen gegeben.

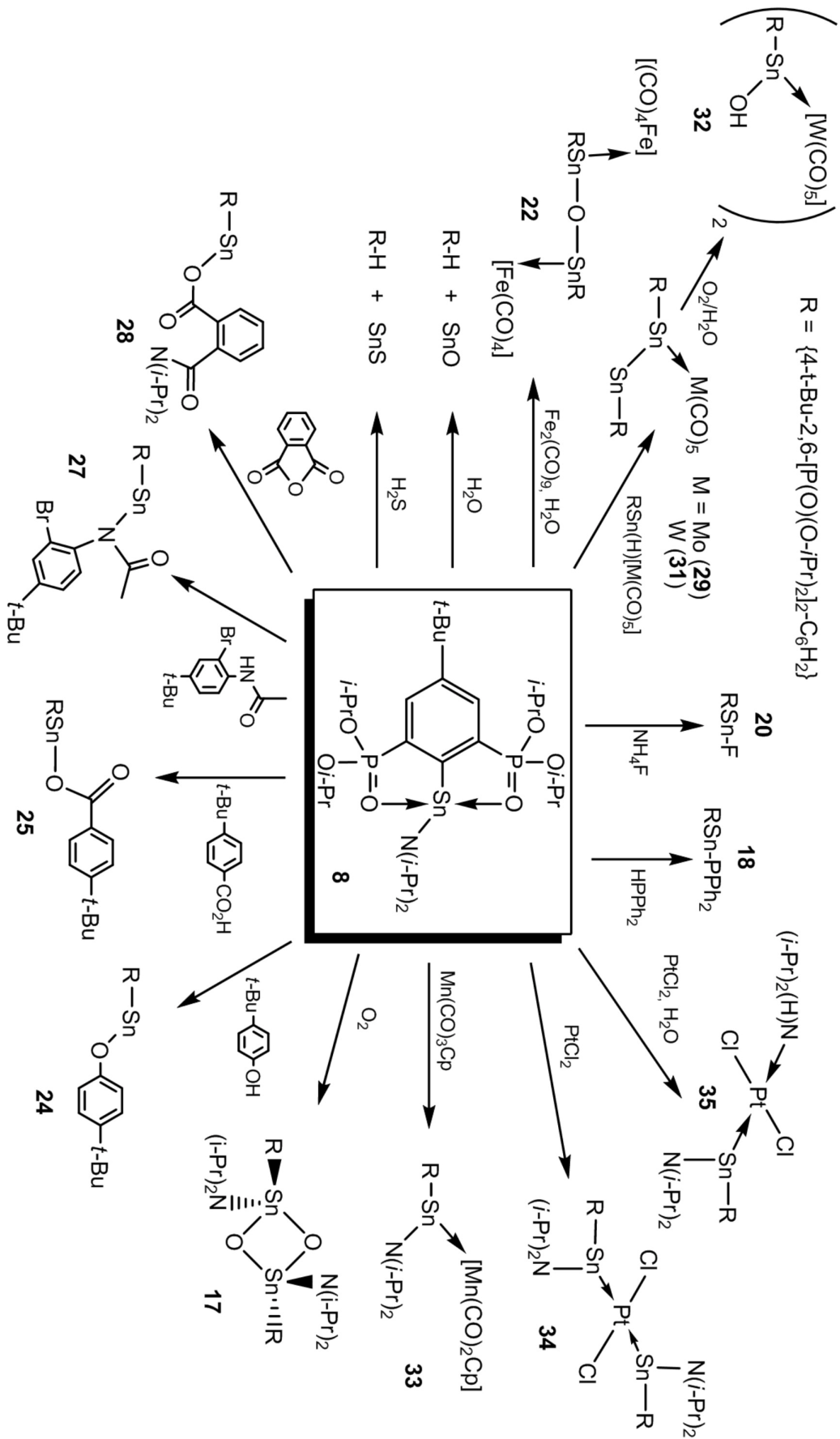
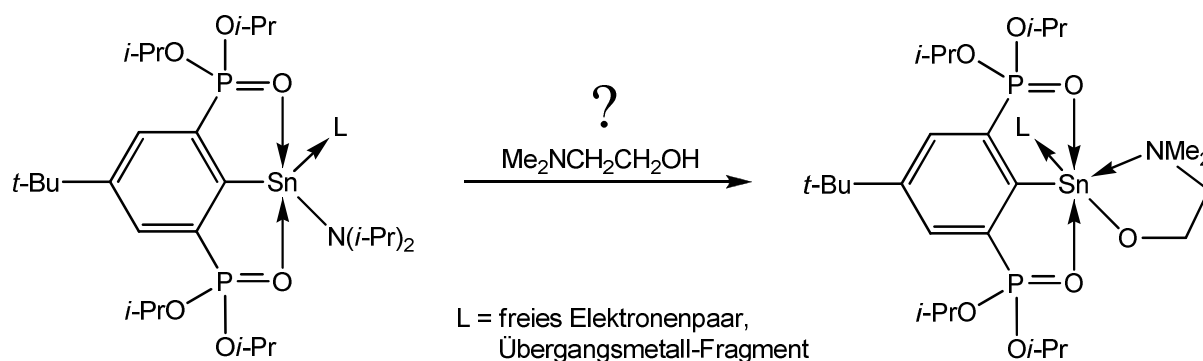
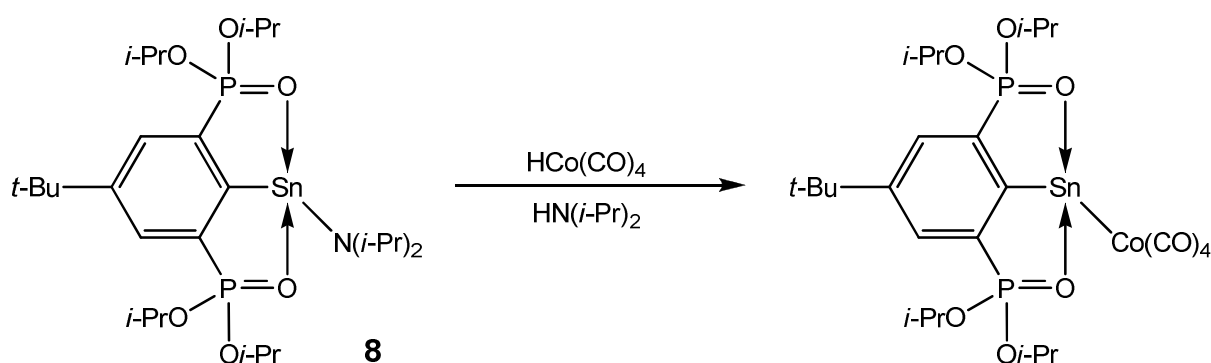


Abb. 1: Untersuchte Reaktivität des Organozinn(II)amids **8**.

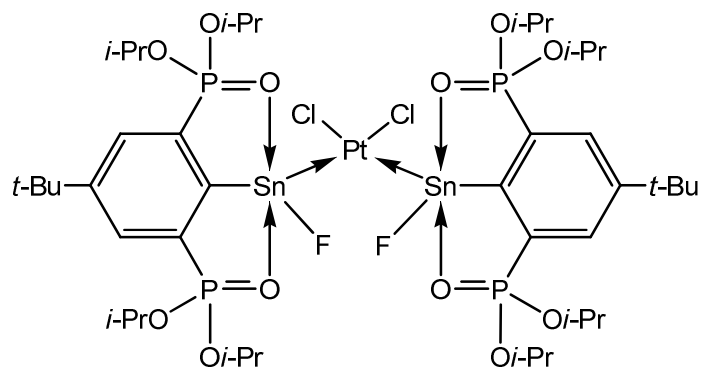
Diese vorgestellten Umsetzungen spiegeln nur einen kleinen Teil des Potentials wieder, das im Organozinn(II)amid **8** steckt. Eine Umsetzung mit Aminoalkoholen, wie etwa Dimethylaminoethanol, liefert in Form der Amino-Gruppe eine weitere intramolekulare Koordinationsmöglichkeit, so dass prinzipiell eine Penta- oder gar Hexakoordination (bei Koordination an Übergangsmetall-Fragmente) des Zinns erreicht werden könnte.



Durch Umsetzung des Organozinn(II)amids **8** mit Übergangsmetallhydriden wie bspw. $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Darstellung Übergangsmetall-substituierter Stannylene. Hierbei ist auf eine äquimolare Umsetzung zu achten, da bereits für den Fall des Wolframhydrids $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ gezeigt worden ist, dass bei einem Überschuss des Übergangsmetallhydrids Redoxreaktionen unter Bildung von Organozinn(IV)verbindungen möglich sind.

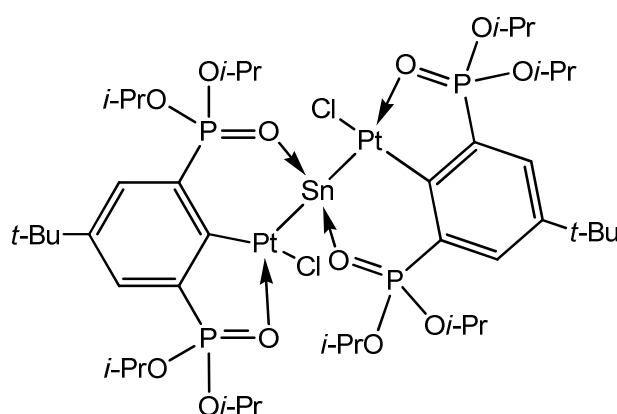


Die Reaktion des Organozinn(II)fluorids mit Platin(II)chlorid in einem molaren Verhältnis von 2:1 lieferte den Platin-Stannylene-Komplex $\text{cis}-[(\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\})_2\text{SnF}_2\text{PtCl}_2]$ (**36**). Die Verbindung **36** ist in Lösung nicht stabil und wandelte sich langsam zum analogen Platin-Organozinn(II)chlorid-Komplex $\text{cis}-[(\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-[P(O)(O}i\text{-Pr)}_2\]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\})_2\text{SnCl}_2\text{PtCl}_2]$ (**AJ**) um.



36

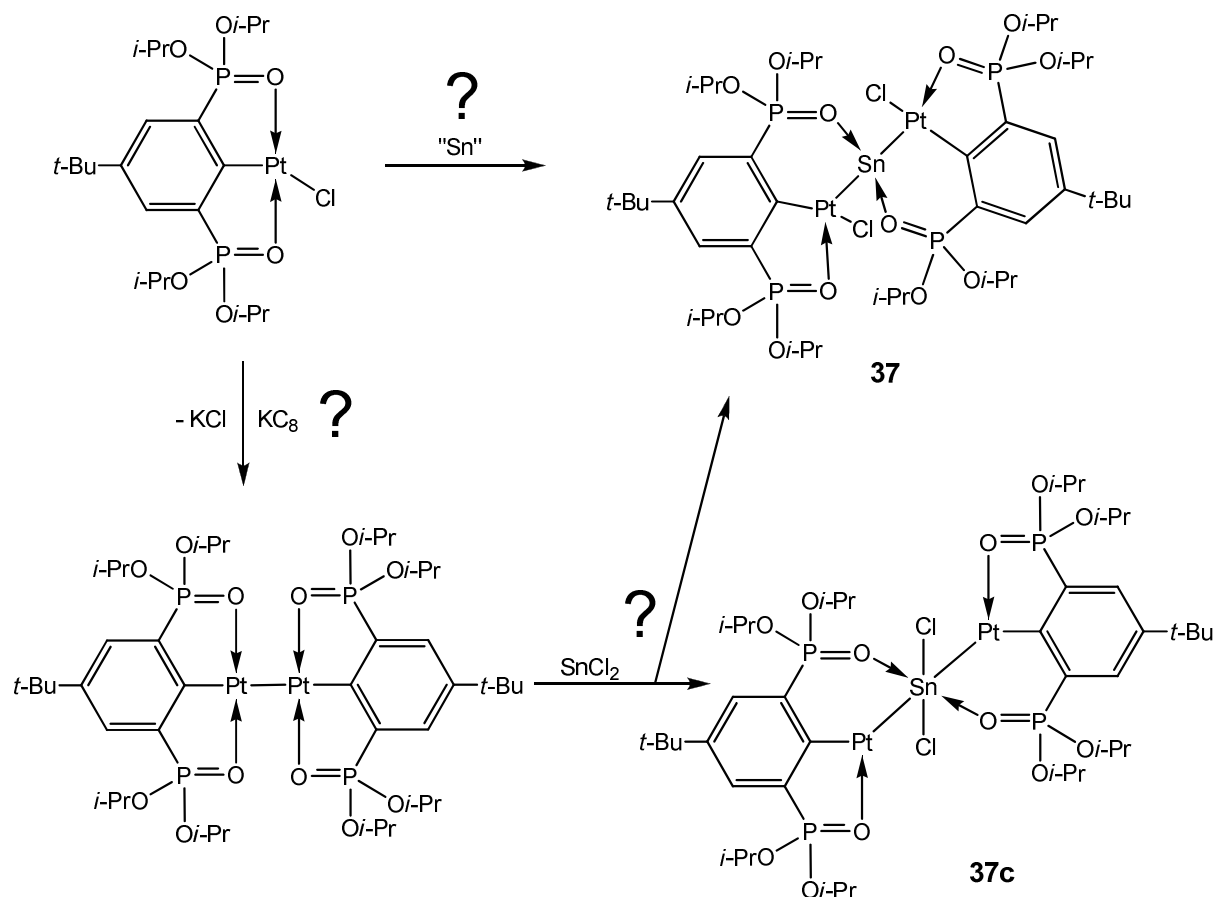
Als zweites Reaktionsprodukt konnte in geringer Ausbeute der trimetallische Platin-Zinn-Platin-Komplex $[\{4\text{-}t\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{PtCl}_2\text{Sn}]_2$ (**37**) isoliert und charakterisiert werden, der sich auf unterschiedliche Weise interpretieren lässt.



37

Während NBO-Analysen und daraus resultierende Berechnungen natürlicher Ladungen auf einen Platin(0)-Zinn(IV)-Platin(0)-Komplex hindeuten, spricht die experimentell gefundene Tetrakoordination des Zinnatoms für einen Platin(II)-Zinn(0)-Platin(II)-Komplex. Im letzteren Fall läge ein stabiler Komplex eines Stannylons vor.

Ziel nachfolgender Arbeiten muss es sein, einen Syntheseweg zur Darstellung von Verbindung **37** zu finden und weiterführende Untersuchungen und Analysen, wie bspw. die ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie, zur weiteren Charakterisierung durchzuführen. Es werden zwei Synthesewege zur Darstellung des Platin-Zinn-Platin-Komplexes vorgeschlagen.



Abschließend wurde gezeigt, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum des protonierten, O,C,O-koordinierenden Zangenliganden 5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(*Oi*-Pr) $_2$]- C_6H_3 die Signale der Methyl- und Methin-C-Atome der *Isopropoxy*-Gruppen eine Triplett-artige Aufspaltung zeigen. Es konnte nicht endgültig geklärt werden, ob es sich tatsächlich um echte Triplets handelt oder zwei sich einander überlagernde Dubletts. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses NMR-Phänomens sind erforderlich.

8. Anhang

8.1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **2**, **7-8**, **10**, **12-14**, **17-20**, **22**, **25**, **27** und **32-37** sind in den Tabellen 1 bis 10 zusammengefasst.

Die Beugungsdaten der Kristalle wurden mit den Diffraktometern Kappa CCD der Firma Nonius mit MoKa-Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K und XCaliburS der Firma Oxford Diffraction mit MoKa-Strahlung (0.71073 Å) bei 173 K aufgenommen. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden SHELXS97^[1] und sukzessive Differenzfouriersynthese. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97^[2] verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography^[3] entnommen. Die Abbildungen wurden mit dem Programm SHELXTL^[2] erstellt.

Zugehörige Literatur

- [1] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [2] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, University of Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [3] *International Tables for Crystallography*, Vol. C. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**.

Tab. 1: Kristallographische Daten der Verbindungen **2** und **7**.

	2	7
Summenformel	C ₅₀ H ₆₂ O ₁₆ P ₂ SnW ₃	C ₃₀ H ₄₄ Cl ₂ O ₉ P ₂ SnW
Molekulargewicht (g/mol)	1651.18	984.03
Temperatur / K	173(1)	173(1)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a / Å	11.4054(14)	9.9523(6)
b / Å	16.747(3)	11.4538(6)
c / Å	17.288(3)	17.9644(8)
α / °	101.709(9)	74.394(4)
β / °	109.122(11)	83.061(4)
γ / °	106.124(11)	70.916(5)
V / Å ³	2835.7(8)	1862.69(17)
Z	2	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.934	1.754
μ mm ⁻¹	6.620	4.032
F(000)	1584	968
Kristallgröße / mm	0.08 x 0.08 x 0.06	0.18 x 0.12 x 0.08
θ (Messbereich / °)	3.34 bis 25.37	2.01 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-13, -20, -20) bis (13, 19, 19)	(-11, -13, -21) bis (12, 13, 21)
gemessene Reflexe	30263	14243
unabh. Reflexe / R(int)	10340 / 0.071	6885 / 0.0401
Vollst. bis q _{max}	99.3 %	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	0 / 648	0 / 459
GooF (F ²)	0.485	0.835
R1 / R1 (alle Daten)	0.0302 / 0.1364	0.0296 / 0.0490
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0461 / 0.0583	0.0501 / 0.0516
Restelektronendichte e / Å ³	0.883 / -0.649	1.215 / -0.987

Tab. 2: Kristallographische Daten der Verbindungen **8** und **10**.

	8	10
Summenformel	C ₂₈ H ₅₃ NO ₆ P ₂ Sn	C ₂₆ H ₃₈ ClFeO ₁₀ P ₂ Sn
Molekulargewicht (g/mol)	680.34	782.49
Temperatur / K	173(2)	173(1)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a / Å	13.7492(3)	12.0215(4)
b / Å	15.3698(4)	13.6335(5)
c / Å	16.7301(5)	21.3150(7)
α / °	90	90
β / °	90.719(2)	97.115
γ / °	90	90
V / Å ³	3535.17(16)	3466.5(2)
Z	4	4
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.278	1.499
μ mm ⁻¹	0.849	1.355
F(000)	1424	1588
Kristallgröße / mm	0.35 x 0.25 x 0.24	0.32 x 0.15 x 0.10
θ (Messbereich / °)	2.43 bis 25.50	2.06 bis 25.00
(h, k, l)-Werte	(-16, -18, -17) bis (16, 14, 20)	(-14, -16, -24) bis (9, 16, 25)
gemessene Reflexe	17788	29265
unabh. Reflexe / R(int)	6571 / 0.0295	6104 / 0.0356
Vollst. bis q _{max}	99.8 %	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	26 / 368	0 / 401
GooF (F ²)	0.853	0.911
R1 / R1 (alle Daten)	0.0254 / 0.0425	0.0291 / 0.0451
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0496 / 0.0512	0.0575 / 0.0592
Restelektronendichte e / Å ³	0.295 / -0.259	0.443 / -0.367

Tab. 3: Kristallographische Daten der Verbindungen **12** und **13**.

	12	13
Summenformel	C ₂₇ H ₄₀ MoO ₁₁ P ₂ Sn	C ₅₄ H ₇₈ Mo ₂ O ₂₂ P ₄ Sn ₂
Molekulargewicht (g/mol)	817.16	1632.30
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n
a / Å	11.7642(5)	13.3577(13)
b / Å	11.9753(5)	19.7281(18)
c / Å	13.8063(6)	13.974(2) A
α / °	85.775(3)	90
β / °	84.811(4)	97.849(11)
γ / °	63.888(4)	90
V / Å ³	1738.11(13)	3648.1(8)
Z	2	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.561	1.486
μ mm ⁻¹	1.222	1.165
F(000)	824	1644
Kristallgröße / mm	0.32 x 0.22 x 0.20	0.09 x 0.07 x 0.06
θ (Messbereich / °)	2.03 bis 25.50	1.98 bis 26.00
(h, k, l)-Werte	(-14, -14, -15) bis (12, 14, 16)	(-16, -24, -17) bis (16, 23, 17)
gemessene Reflexe	11717	32202
unabh. Reflexe / R(int)	6475 / 0.0287	7154 / 0.1295
Vollst. bis q _{max}	99.9 %	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	0 / 382	0 / 379
GooF (F ²)	0.913	0.842
R1 / R1 (alle Daten)	0.0305 / 0.0437	0.0671 / 0.1796
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0660 / 0.0678	0.1400 / 0.1537
Restelektronendichte e / Å ³	1.792 / -0.652	1.422 / -1.225

Tab. 4: Kristallographische Daten der Verbindungen **14** und **17**.

	14	17
Summenformel	C ₅₂ H ₇₈ Fe ₂ O ₂₀ P ₄ Sn ₂	C ₅₆ H ₁₀₆ N ₂ O ₁₄ P ₄ Sn ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1496.10	1392.69
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
a / Å	22.099(2)	11.6175(4)
b / Å	11.9527(8)	19.2574(7)
c / Å	25.4639(18)	15.4439(5)
α / °	90	90
β / °	106.283(9)	91.202(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	6456.3(9)	3454.4(2)
Z	4	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.539	1.339
μ mm ⁻¹	1.371	0.872
F(000)	3048	1456
Kristallgröße / mm	0.12 x 0.10 x 0.08	0.35 x 0.20 x 0.18
θ (Messbereich / °)	1.96 bis 25.50	2.22 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-26, -14, -30) bis (24, 14, 24)	(-14, -18, -18) bis (7, 23, 18)
gemessene Reflexe	15837	14415
unabh. Reflexe / R(int)	5890 / 0.0525	6425 / 0.0290
Vollst. bis q _{max}	97.8 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	0 / 372	0 / 352
GooF (F ²)	0.806	0.894
R1 / R1 (alle Daten)	0.0340 / 0.0743	0.0258 / 0.0419
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0508 / 0.0531	0.0493 / 0.0509
Restelektronendichte e / Å ³	0.839 / -0.718	0.484 / -0.307

Tab. 5: Kristallographische Daten der Verbindungen **18** und **19**.

	18	19
Summenformel	C ₃₄ H ₄₉ O ₆ P ₃ Sn	C ₇₇ H _{100.50} N _{0.50} O ₂₄ P ₆ Sn ₂ W ₃
Molekulargewicht (g/mol)	765.33	2391.83
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a / Å	10.4435(6)	12.3807(4)
b / Å	11.4883(6)	16.3537(6)
c / Å	18.1390(8)	25.4794(8)
α / °	75.194(4)	98.660(3)
β / °	76.421(4)	97.874(3)
γ / °	64.814(5)	111.267(3)
V / Å ³	1884.14(17)	4648.8(3)
Z	2	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.349	1.709
μ mm ⁻¹	0.845	4.398
F(000)	792	2340
Kristallgröße / mm	0.21 x 0.18 x 0.13	0.38 x 0.09 x 0.03
θ (Messbereich / °)	1.99 bis 25.50	2.14 to 25.50
(h, k, l)-Werte	(-12, -13, -21) bis (12, 13, 21)	(-14, -19, -23) bis (14, 19, 30)
gemessene Reflexe	21314	41011
unabh. Reflexe / R(int)	6969 / 0.0717	17257 / 0.0620
Vollst. bis q _{max}	99.2 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	0 / 376	18 / 997
GooF (F ²)	0.709	0.734
R1 / R1 (alle Daten)	0.0378 / 0.0876	0.0374 / 0.0899
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0562 / 0.0600	0.0634 / 0.0675
Restelektronendichte e / Å ³	0.729 / -0.651	1.337 / -1.526

Tab. 6: Kristallographische Daten der Verbindungen **20** und **22**.

	20	22
Summenformel	C ₂₂ H ₃₉ FO ₆ P ₂ Sn	C ₅₂ H ₇₈ Fe ₂ O ₂₁ P ₄ Sn ₂
Molekulargewicht (g/mol)	599.16	1512.10
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a / Å	10.5369(2)	12.4934(8)
b / Å	14.2691(3)	19.9559(9)
c / Å	18.7963(4)	13.6603(9)
α / °	90	90
β / °	96.494(2)	100.111(6)
γ / °	90	90
V / Å ³	2807.93(10)	3352.9(3)
Z	4	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.417	1.498
μ mm ⁻¹	1.062	1.322
F(000)	1232	1540
Kristallgröße / mm	0.37 x 0.34 x 0.27	0.18 x 0.15 x 0.11
θ (Messbereich / °)	2.34 bis 25.50	2.28 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-12, -17, -22) bis (12, 17, 22)	(-15, -24, -15) bis (14, 24, 16)
gemessene Reflexe	42700	16604
unabh. Reflexe / R(int)	5234 / 0.0327	6244 / 0.0444
Vollst. bis q _{max}	99.9 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	4 / 329	42 / 382
GooF (F ²)	0.939	0.808
R1 / R1 (alle Daten)	0.0268 / 0.0339	0.0343 / 0.0691
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0865 / 0.0886	0.0482 / 0.0505
Restelektronendichte e / Å ³	0.756 / -0.612	0.630 / -0.586

Tab. 7: Kristallographische Daten der Verbindungen **25** und **27**.

	25	27
Summenformel	C ₃₃ H ₅₂ O ₈ P ₂ Sn	C ₃₄ H ₅₄ BrNO ₇ P ₂ Sn
Molekulargewicht (g/mol)	757.38	849.32
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /c
a / Å	9.0659(5)	14.0026(5)
b / Å	11.6422(6)	24.9137(10)
c / Å	17.3519(9)	12.5121(5)
α / °	91.158(4)	90
β / °	95.095(4)	110.884(5)
γ / °	93.445(4)	90
V / Å ³	1820.31(17)	4078.2(3)
Z	2	4
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.382	1.383
μ mm ⁻¹	0.835	1.726
F(000)	788	1744
Kristallgröße / mm	0.24 x 0.09 x 0.05	0.32 x 0.19 x 0.08
θ (Messbereich / °)	2.14 bis 25.50	2.05 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-10, -14, -21) bis (10, 14, 21)	(-16, -30, -15) bis (16, 30, 15)
gemessene Reflexe	21489	39649
unabh. Reflexe / R(int)	6763 / 0.0658	7570 / 0.0594
Vollst. bis q _{max}	99.9 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	6 / 413	0 / 430
GooF (F ²)	0.847	0.840
R1 / R1 (alle Daten)	0.0441 / 0.0744	0.0293 / 0.0580
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0869 / 0.0906	0.0556 / 0.0577
Restelektronendichte e / Å ³	1.450 / -0.852	1.130 / -0.601

Tab. 8: Kristallographische Daten der Verbindungen **32** und **33**.

	32	33
Summenformel	C ₅₄ H ₈₀ O ₂₄ P ₄ Sn ₂ W ₂	C ₃₅ H ₅₈ MnNO ₈ P ₂ Sn
Molekulargewicht (g/mol)	1842.14	856.39
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
a / Å	27.3526(14)	11.0089(4)
b / Å	12.6578(5)	14.7905(5)
c / Å	21.7225(10)	15.2860(6)
α / °	90	90.148(3)
β / °	112.019(5)	104.024(3)
γ / °	90	108.046(3)
V / Å ³	6972.3(6)	2287.85(14)
Z	4	2
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.755	1.243
μ mm ⁻¹	4.160	0.933
F(000)	3616	888
Kristallgröße / mm	0.24 x 0.16 x 0.07	0.50 x 0.23 x 0.12
θ (Messbereich / °)	2.02 bis 25.50	2.70 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-31, -15, -26) bis (33, 15, 25)	(-13, -17, -18) bis (13, 17, 18)
gemessene Reflexe	17273	22382
unabh. Reflexe / R(int)	6432 / 0.0376	8510 / 0.0433
Vollst. bis q _{max}	99.0 %	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	12 / 395	0 / 433
GooF (F ²)	0.810	0.844
R1 / R1 (alle Daten)	0.0237 / 0.0454	0.0307 / 0.0500
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0314 / 0.0324	0.0587 / 0.0609
Restelektronendichte e / Å ³	0.707 / -0.626	0.630 / -0.353

Tab. 9: Kristallographische Daten der Verbindungen **34** und **35**.

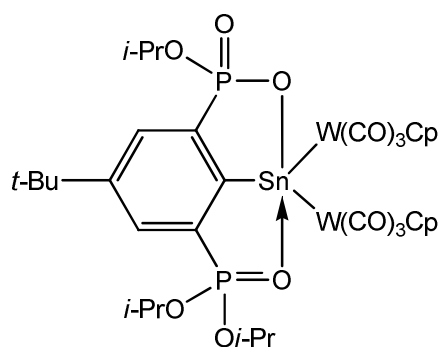
	34	35
Summenformel	C ₆₃ H ₁₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₂ P ₄ PtSn ₂	C _{51.5} H ₈₈ Cl ₂ N ₂ O ₆ P ₂ PtSn
Molekulargewicht (g/mol)	1718.81	1277.86
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Fdd2	C2/c
a / Å	17.8657(5)	23.0181(7)
b / Å	22.1773(10)	19.7376(7)
c / Å	38.8937(15)	26.0321(9)
α / °	90	90
β / °	90	103.717(3)
γ / °	90	90
V / Å ³	15410.2(10)	11489.6(7)
Z	8	8
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.482	1.477
μ mm ⁻¹	2.660	3.061
F(000)	6992	5208
Kristallgröße / mm	0.40 x 0.20 x 0.16	0.50 x 0.24 x 0.23
θ (Messbereich / °)	2.15 bis 25.49	2.28 bis 25.50
(h, k, l)-Werte	(-21, -26, -47) bis (21, 26, 47)	(-24, -23, -31) bis (27, 23, 31)
gemessene Reflexe	36387	44306
unabh. Reflexe / R(int)	7146 / 0.0434	10712 / 0.0455
Vollst. bis q _{max}	99.9 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	26 / 423	12 / 605
GooF (F ²)	0.900	0.808
R1 / R1 (alle Daten)	0.0285 / 0.0390	0.0248 / 0.0451
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0557 / 0.0571	0.0405 / 0.0418
Restelektronendichte e / Å ³	1.148 / -0.427	0.581 / -0.497

Tab. 10: Kristallographische Daten der Verbindungen **36** und **37**.

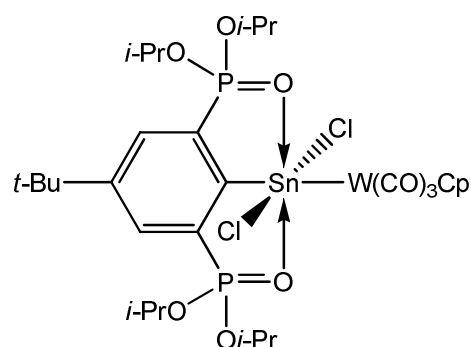
	36	37
Summenformel	C _{47.5} H ₈₂ Cl ₂ F ₂ O ₁₂ P ₄ PtSn ₂	C ₄₄ H ₇₈ Cl ₂ O ₁₂ P ₄ Pt ₂ Sn
Molekulargewicht (g/mol)	1510.38	1502.71
Temperatur / K	173(2)	173(2)
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a / Å	14.4208(4)	16.6768(13)
b / Å	21.5844(7)	17.4149(15)
c / Å	20.3557(6)	19.5052(16)
α / °	90	90
β / °	90.449(3)	95.278(8)
γ / °	90	90
V / Å ³	6335.8(3)	5640.8(8)
Z	4	4
ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.583	1.769
μ mm ⁻¹	3.227	5.648
F(000)	3012	2952
Kristallgröße / mm	0.43 x 0.17 x 0.10	0.10 x 0.08 x 0.03
θ (Messbereich / °)	2.21 bis 25.50	2.33 bis 25.00
(h, k, l)-Werte	(-17, -26, -24) bis (17, 26, 24)	(-19, -18, -19) bis (19, 20, 23)
gemessene Reflexe	50347	39878
unabh. Reflexe / R(int)	11790 / 0.0559	9913 / 0.1686
Vollst. bis q _{max}	99.9 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Restraints / Parameter	66 / 682	0 / 366
GooF (F ²)	0.882	0.578
R1 / R1 (alle Daten)	0.0370 / 0.0829	0.0546 / 0.1717
wR2 / wR2 (alle Daten)	0.0691 / 0.0873	0.1341 / 0.1554
Restelektronendichte e / Å ³	2.192 / -0.736	2.083 / -0.826

8.2 Verzeichnis neuer Verbindungen

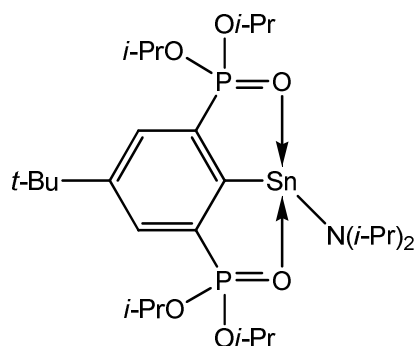
Es werden an dieser Stelle alle Verbindungen aufgeführt, die isoliert und erstmal mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden oder eindeutig mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Ein Beispiel für die erstmalige Charakterisierung im Festkörper ist das Organozinn(II)amid **8** (siehe Kap. 4.2), während das Organozinn(II)hydrid **15** (siehe Kap. 3.5) nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.



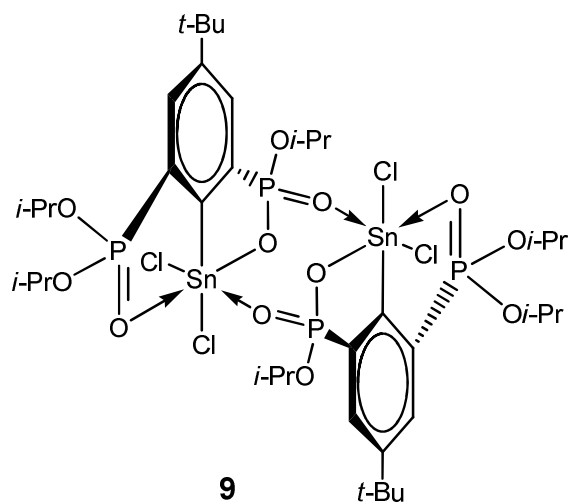
6



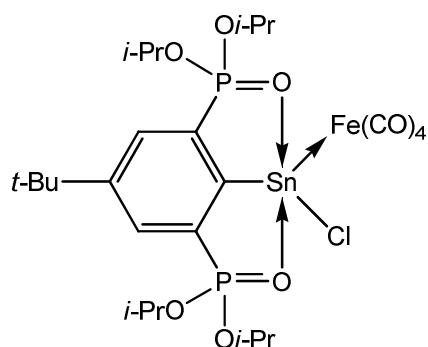
7



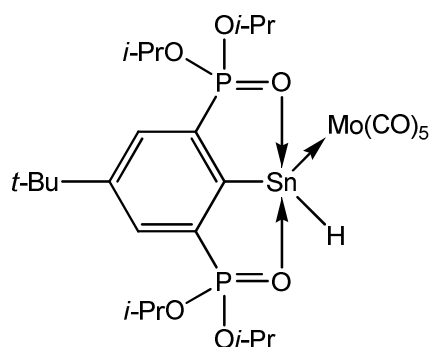
8



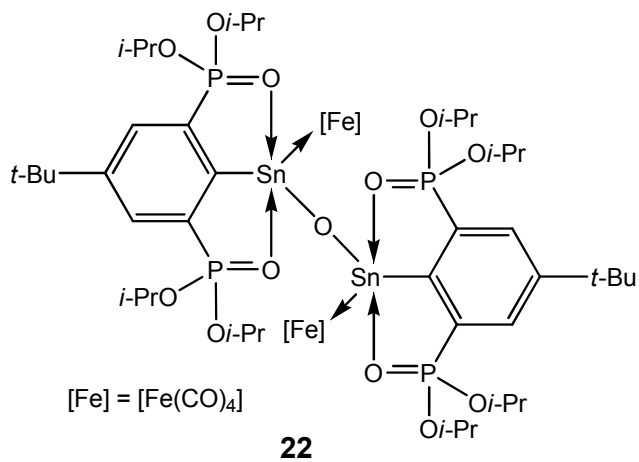
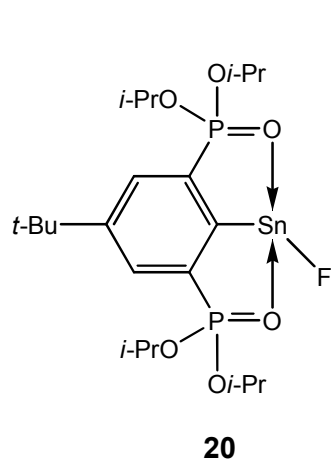
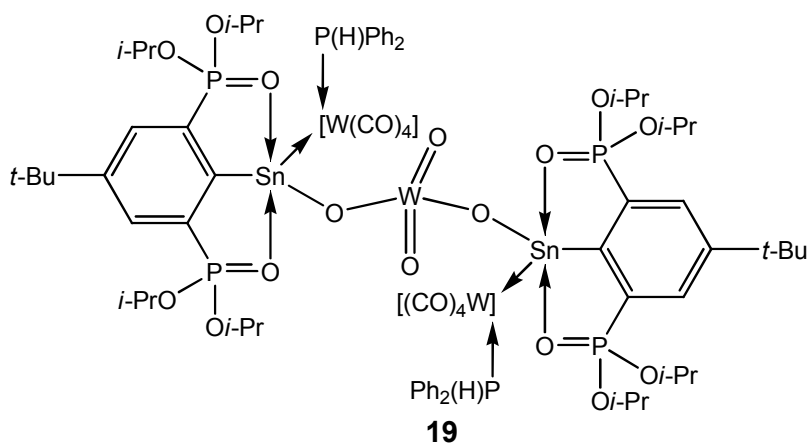
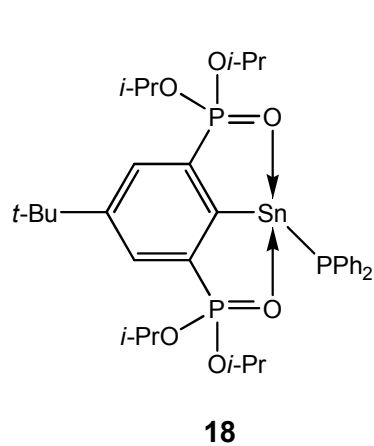
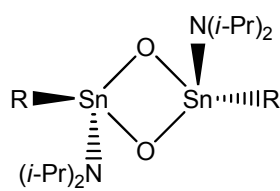
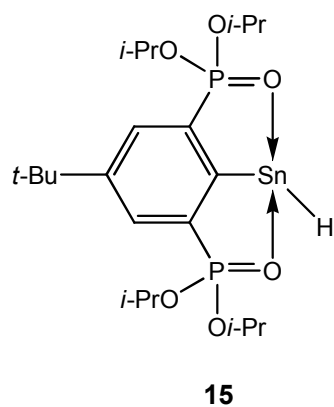
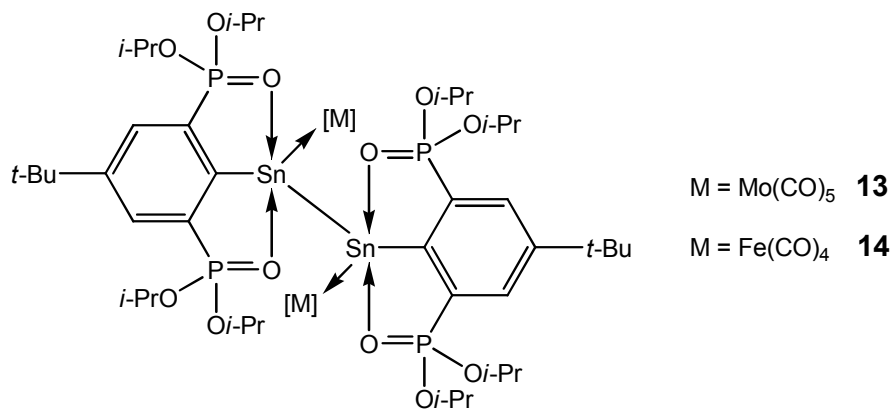
9

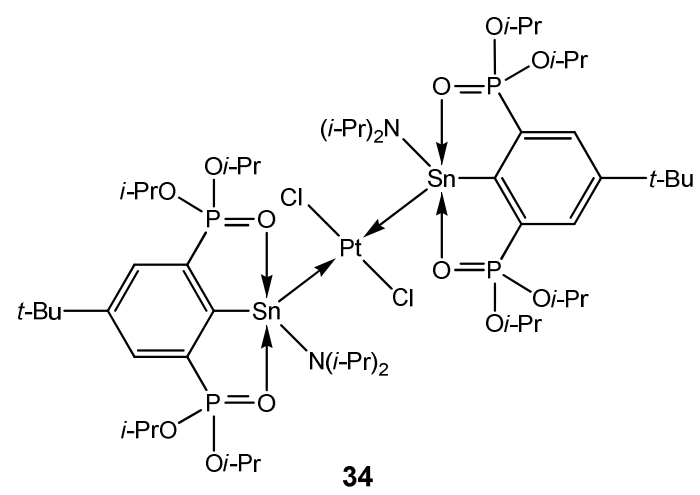
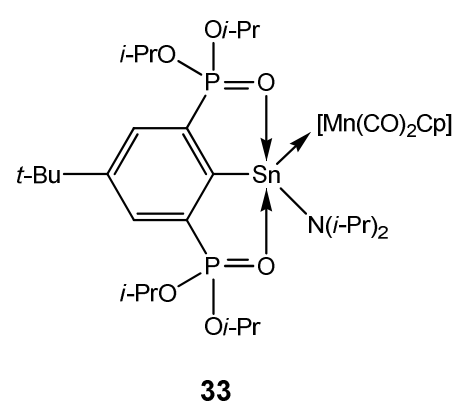
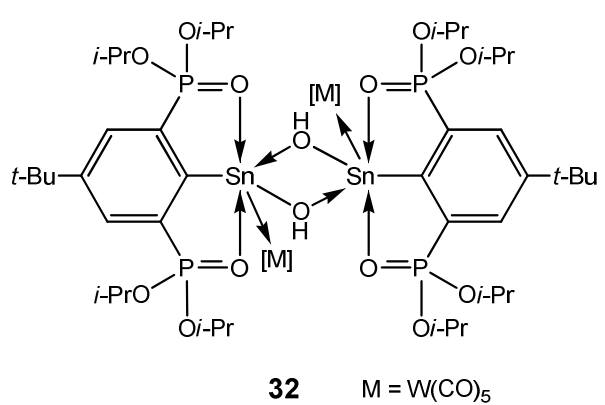
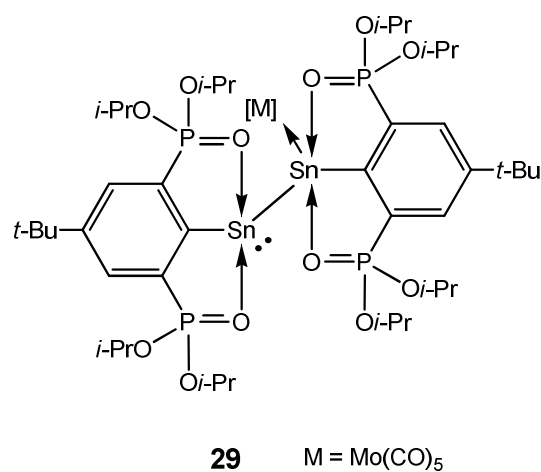
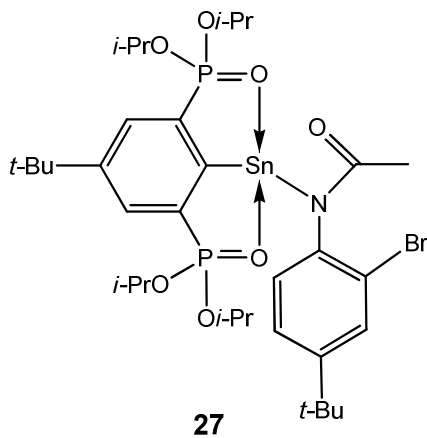
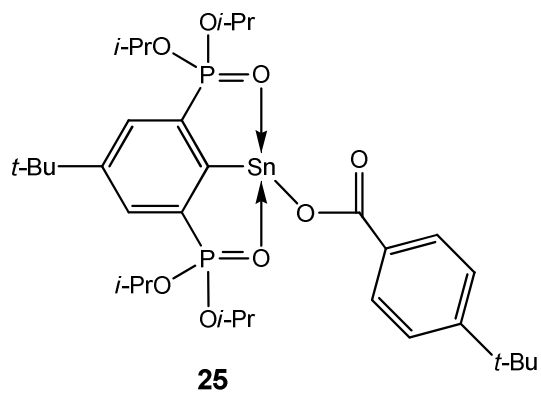
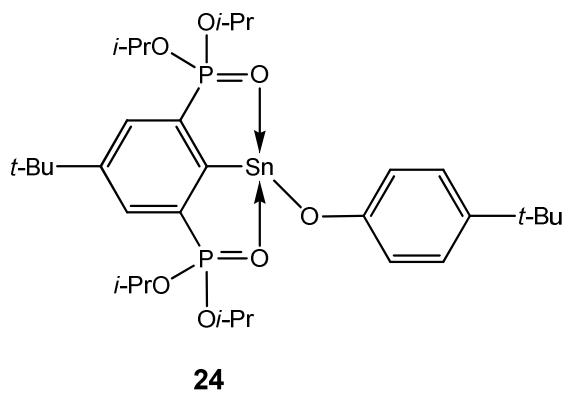


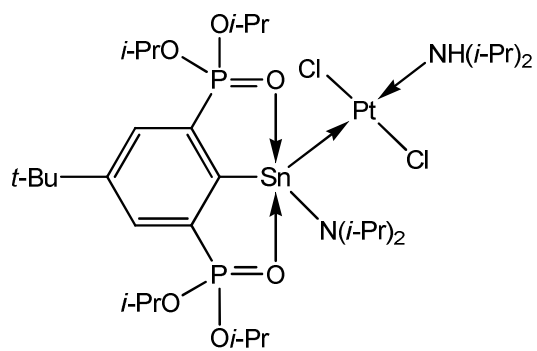
10



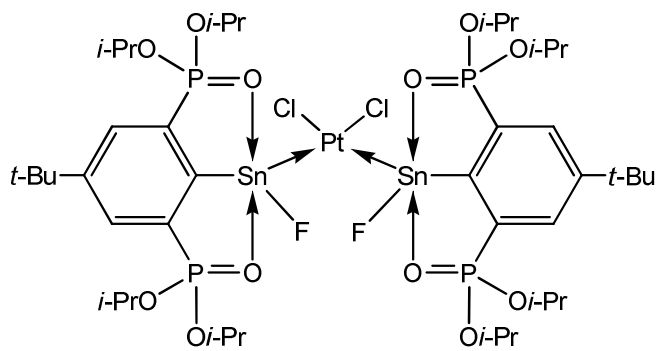
12



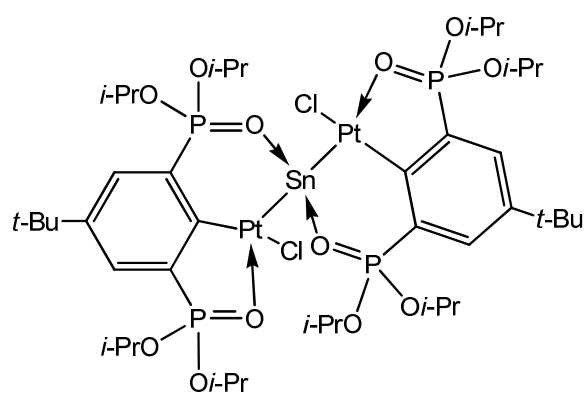




35



36



37

8.3 Tabellarischer Lebenslauf

Stefan Krabbe
Zum Spielplatz 4
59514 Welper-Schwefe

Persönliche Daten

Geboren am: 16.12.1980 in Soest
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1987 - 1991 Besuch der Gemeinschaftsgrundschule Borgeln
1991 - 2000 Besuch des Archigymnasium Soest
08.06.2000 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Wehr-/Zivildienst

07.2000 - 06.2001 Soldat im freiwilligen Wehrdienst

Hochschulausbildung

10.2001 - 01.2008 Chemie-Studium an der TU Dortmund
25.08.2003 Erwerb des Vordiploms (Universität Dortmund)
22.01.2008 Erwerb des Diploms im Fach Chemie (TU Dortmund)
Studienschwerpunkt: Vertiefung Grundlagenfächer
Thema der Diplomarbeit „Übergangsmetall-substituierte Stannylene“
01.04.2008 Beginn der Promotion im Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der TU Dortmund
04.2008 - 05.2011 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft und wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie an der TU Dortmund

8.4 Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

(Stefan Krabbe)