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 Welver-Schwefe

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

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, weitere Einblicke in die Reaktivität des Organostannylens {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}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-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[N(*i*-Pr)$_2$] (**8**), das in hervorragender Weise als Ausgangsbaustein zur Synthese einer großen Bandbreite von heteroleptischen Stannylenen genutzt werden kann.

Hinsichtlich der Reaktivität des Organostannylens gegenüber Tricarbonylcyclopentadienyl-Verbindungen des Wolframs wurden verschiedene Erkenntnisse gewonnen. So führte die Reaktion des Organostannylens **1** mit drei Äquivalenten des Wolframhydrids HW(CO)$_3$Cp zur Bildung eines Diwolfram-substituierten Organozinn(IV)kations, zu dem ein Wolframat-Anion als Gegenion vorliegt. Ein möglicher Bildungsmechanismus von {{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[W(CO)$_3$(Cp)]$_2$}$^+$·[W(CO)$_3$(Cp)]$^-$ (**2**) wurde vorgestellt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung von Übergangsmetall-Stannylen-Komplexen als Ausgangsverbindungen zur Synthese von schweren Acetylenanaloga. Neben dem Eisen-komplexierten Stannylen {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn(Cl)[Fe(CO)$_4$] (**10**) konnten die Distannin-Derivate {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[Mo(CO)$_5$]}$_2$ (**13**) und {{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}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*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnH (**15**) gebildet wird, welches dann unter Wasserstoffeliminierung weiter zum Distannin ({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn)$_2$ (**16**) reagiert. Der Nachweis des Organozinn(II)hydrids **15** gelang durch NMR-Spektroskopie.

Die Charakterisierung des Organozinn(II)amids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}Sn[N(*i*-Pr)$_2$] (**8**) erfolgte im Festkörper und in Lösung. 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*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnPPh$_2$ (**18**) und des Organozinn(II)fluorids {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF (**20**) durch Umsetzungen des Organozinn(II)amids **8** mit Diphenylphosphin bzw. trockenem Ammoniumfluorid. Bemerkenswert ist, dass das Organofluoridostannylen **20** im Festkörper monomer ist.

Die Reaktion des Organozinn(II)fluorids mit Platin(II)chlorid in einem molaren Verhältnis von 2:1 lieferte den Platin-Stannylen-Komplex *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnF)$_2$PtCl$_2$] (**36**). Die Verbindung **36** ist in Lösung nicht stabil und wandelte sich langsam zum analogen Platin-Organozinn(II)chlorid-Komplex *cis*-[({4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}SnCl)$_2$PtCl$_2$] (**AJ**) um.
Als zweites Reaktionsprodukt konnte in geringer Ausbeute der trimetallische Platin-Zinn-Platin-Komplex [{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(O*i*-Pr)$_2$]$_2$-C$_6$H$_2$}PtCl]$_2$Sn (**37**) isoliert und charakterisiert werden, der sich auf unterschiedliche Weise interpretieren lässt.