

Neue heteroleptische Stannylene
und Stannylene-Übergangsmetallkomplexe

Dissertation

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

vorgelegt von
Christian Löw
aus Hamm (Westf.)

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

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

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

Herrn Prof. Dr. B. Lippert

danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Außerdem gilt mein Dank

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

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

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

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

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

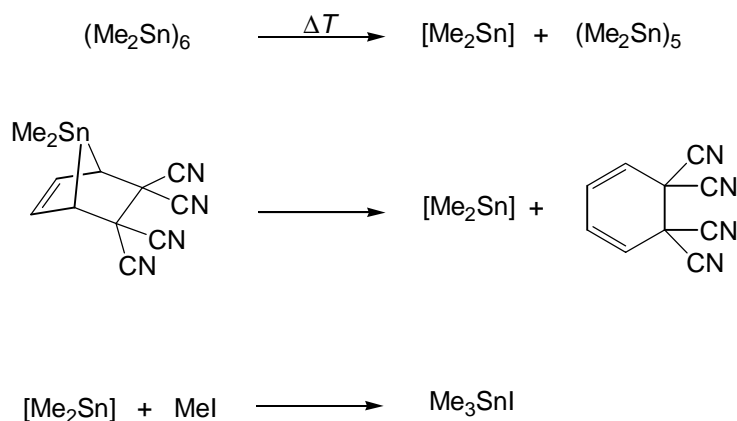
1	Einleitung und Aufgabenstellung	4
2	Diskussion und Ergebnisse	8
2.1	Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1)	8
2.2	Nucleophile Substitutionen an der Sn-Cl-Funktion.....	11
2.2.1	Umsetzungen mit Chalkogenid-Nucleophilen	11
2.2.2	Reaktionen mit metallzentrierten Nucleophilen der 14. Gruppe	12
2.2.3	Umsetzung mit Nucleophilen der 15. Gruppe.....	16
2.3	Reaktionen mit Elektrophilen – das Zinn(II)-Zentrum als Lewis-Base	17
2.3.1	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1) mit Ph ₃ C ⁺ PF ₆ ⁻	17
2.3.2	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit Halogeniden der 13. Gruppe.....	19
2.3.3	Übergangsmetallkomplexe des heteroleptischen Stannylen 1	20
2.3.4	Reaktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit Ni(cod) ₂	23
2.4	Nucleophile Substitutionen an der Sn-Cl-Funktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ }SnCl (7)	24
2.4.1	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ }-SnF (10).....	24
2.4.2	Darstellung eines heterotrimetallischen Stannylen-Übergangsmetallkomplexes.....	26
2.4.3	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ }-SnCl mit Na ₂ [Fe(CO) ₄] · 1.5 diox (Collmans Reagenz).....	31
2.4.4	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ }-SnCl mit LiSnPh ₃	32
2.5	Versuche zur Reduktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1) und {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ }SnCl (7)	33
2.5.1	Versuche zur Reduktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl (1)	36
2.5.2	Versuche zur Reduktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ }SnCl (7)	42
2.5.3	Hydrierung und Reduktion von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ }SnCl mit K[<i>sec</i> -Bu ₃ BH]	47

2.6	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	55
3	Zusammenfassung und Ausblick.....	57
4	Experimenteller Teil	61
4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	61
4.2	Analytik und Meßmethoden	61
4.3	Synthese der Ausgangsverbindungen	62
4.4	Reaktionen mit {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl.....	63
4.4.1	Umsetzung mit <i>tert</i> -BuONa.....	63
4.4.2	Umsetzung mit 4- <i>tert</i> -Bu-C ₆ H ₄ -ONa.....	63
4.4.3	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn(SPh)	63
4.4.4	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn-SiPh ₃ (3)	64
4.4.5	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit Ph ₃ SnCl und Magnesium.....	65
4.4.6	In-Situ-Synthesen von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn-SnPh ₃ , und {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnSnMe ₃	66
4.4.7	Umsetzung von {4- <i>t</i> Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit LiNEt ₂	67
4.4.8	In-Situ-Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn[P(SiMe ₃)R], (5a, R = SiMe ₃ ; 5b, R = H)	67
4.4.9	In-Situ-Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }Sn-PPh ₂ (5c)	68
4.4.10	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Ph ₃ C} {Cl} Sn ⁺ PF ₆ ⁻ (6)	69
4.4.11	Umsetzungen von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit GaCl ₃	69
4.4.12	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ } SnCl (7)	70
4.4.13	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {W(CO) ₅ } SnCl (8)	71
4.4.14	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Fe(CO) ₄ } SnCl (9)	71
4.4.15	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ }SnCl mit Ni(cod) ₂	72
4.5	Reaktionen mit {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ } SnCl	73
4.5.1	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ } SnF (10).....	73
4.5.2	Darstellung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₂ } {Cr(CO) ₅ } {W(CO) ₃ Cp} Sn (11)	74
4.5.3	Umsetzung von {4- <i>tert</i> -Bu-2,6-[P(O)(OEt) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ } {Cr(CO) ₅ } SnCl mit Na ₂ Fe(CO) ₄ · 1.5 diox	75

4.5.4	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{-SnCl}$ mit LiSnPh_3	75
4.6	Versuche zur Reduktion von $\{4\text{-}^t\text{Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{-SnCl}$ (1)	76
4.6.1	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit $1,3\text{-Li}_2\text{-5-tert-Bu-C}_6\text{H}_3$	76
4.6.2	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit $\text{K[sec-Bu}_3\text{BH]}$	77
4.6.3	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit M^IH ($\text{M}^I = \text{Na, K}$)	77
4.6.4	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Li}$	78
4.6.5	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit SnI_2	79
4.6.6	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit KI	79
4.6.7	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit $\text{Na}[(\text{CN})\text{BH}_3]$	80
4.7	Versuche zur Reduktion von $\{4\text{-}^t\text{Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\text{-}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ (7)	81
4.7.1	Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{-SnCl}$ (7) mit $[\text{NaCNBH}_3]$	81
4.7.2	Darstellung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{-SnI}$ (20)	82
4.7.3	Darstellung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{-SnH}$ (18)	82
4.7.4	Darstellung von $[\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{Sn}]_2$ (19a/19b)	83
4.8	Katalytische Cyclootrimerisation von Phenylisocyanat	84
5	Literatur	85
A	Anhang	101
A.1	Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung	101
A.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	105
A.3	Verzeichnis der neuen Verbindungen	106
A.4	Verzeichnis der Abbildungen	108

1 Einleitung und Aufgabenstellung

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



Schema 1

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

Die Substanzklasse der Stannylene erfuhr von Jahr zu Jahr stärkeres Interesse, seit Lappert et al. im Jahre 1976 mit Hilfe des sterisch anspruchsvollen ali-

phatischen Liganden $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Stannylen gelang.^[5,16] Dieses Stannylene liegt im Festkörper dimer vor, in Lösung hingegen monomer. Das Konzept der sterischen Abschirmung wurde nachfolgend weiter ausgebaut, wobei auch intramolekular donorstabilisierende Liganden zum Einsatz kamen. Einen großen Bereich an Verbindungen nehmen hier auch die Cyclopentadienyl- und andere η -gebundene Komplexe von Sn(II) ein.

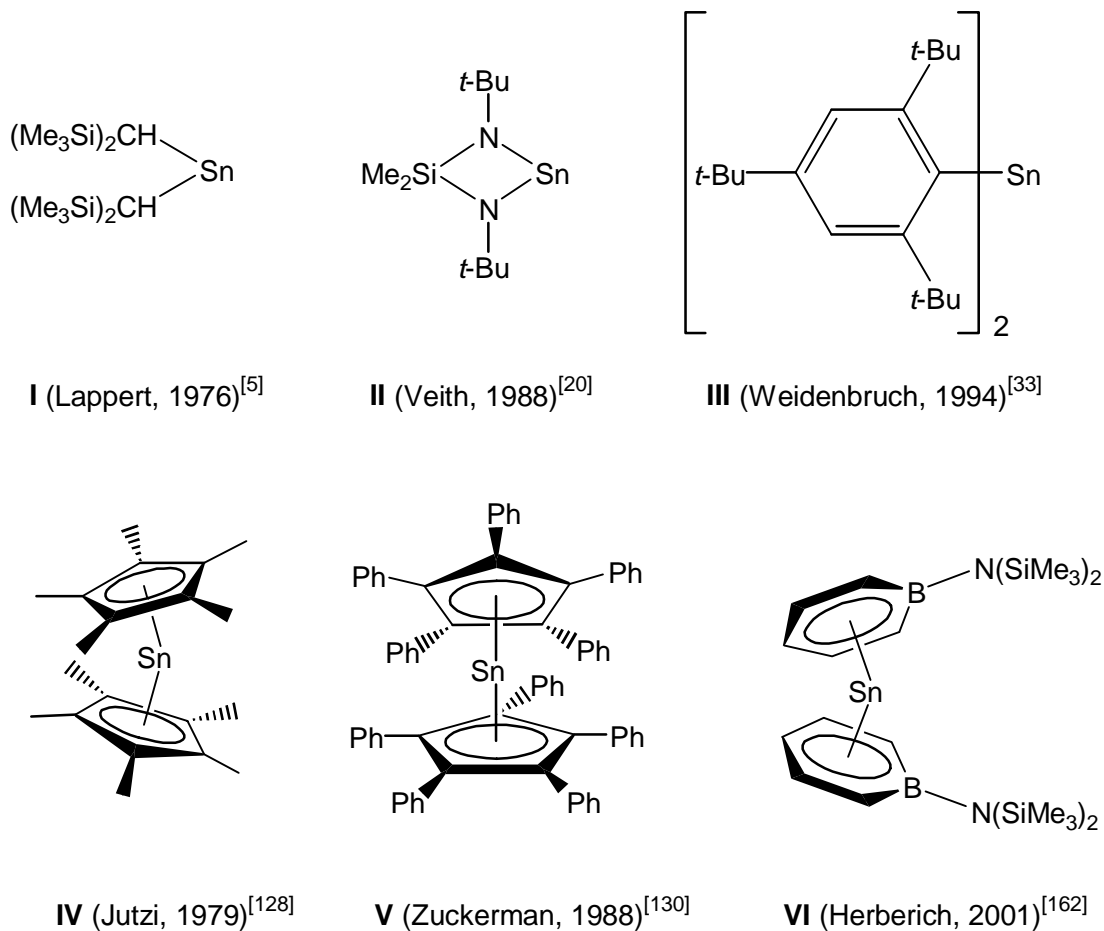


Abb. 1 Beispiele für σ - und η -gebundene homoleptische Stannylene.

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

modells im Falle dimerer Stannylene, die formal eine Sn–Sn-Doppelbindung enthalten.

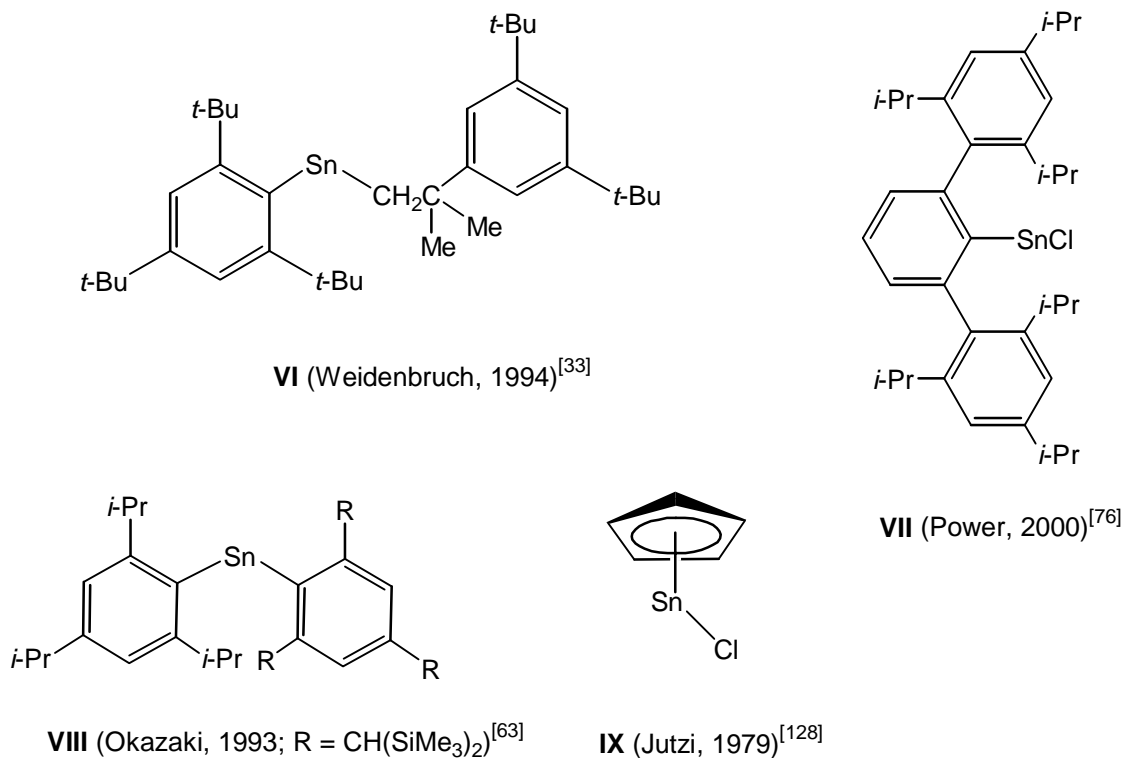


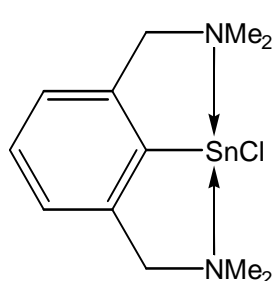
Abb. 2 Beispiele für heteroleptische Stannylene.

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

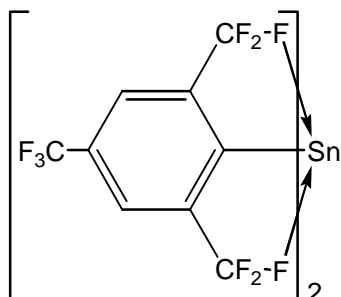
Für einige spezielle Verbindungen wurde inzwischen eine katalytische Aktivität^[198-204] und für andere auch eine Antitumoraktivität^[206] festgestellt, so daß sich die Untersuchungen auf diesem Gebiet heute nicht nur auf reine Grundlagenforschung beschränken.

Die Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit basiert auf dem erstmals von Mehring^[104] dargestellten, intramolekular donorstabilisierten Stannylene {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**XV**), dessen Eigenschaften eingehender untersucht werden sollten. Die weitaus meisten Arbeiten über Stannylene des Typs RSnCl waren bisher auf die strukturelle Charakterisierung sowie das Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff oder Wasser beschränkt.

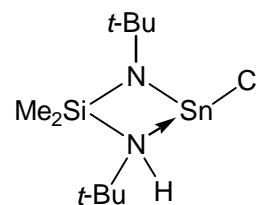
Zudem konzentriert sich die Untersuchung intramolekular donorstabilisierter Stannylene im wesentlichen auf Moleküle mit Stickstoff- und Phosphor-Donoren. Überraschend selten finden sich darüber hinaus Berichte über die Reaktivität der Sn–Cl-Funktion in Verbindungen wie z. B. **X**, **XII**, **XIII**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



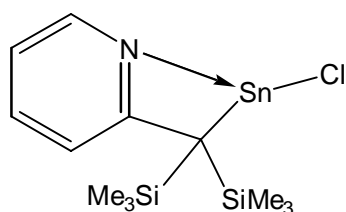
X (van Koten, 1991)^[88]



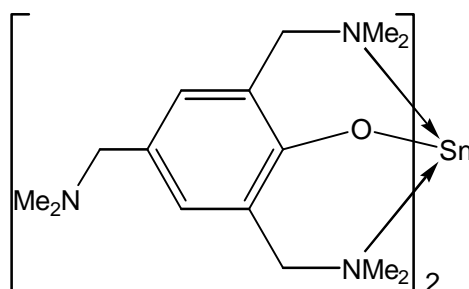
XI (Grützmaker, 1991)^[86]



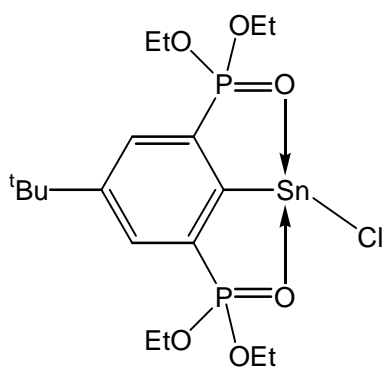
XII (Veith, 1988)^[20]



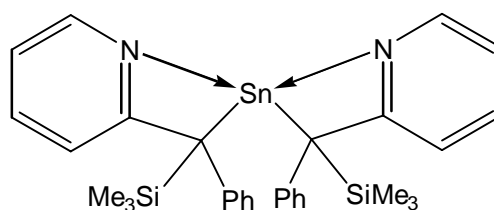
XIII (Cardin, 1998)^[107]



XIV (Barrau, 1996)^[169]



XV (Mehring, 1998)^[123,104]



XVI (Leung, 2000)^[102]

Abb. 3 Beispiele für donorstabilisierte Stannylene.

2 Diskussion und Ergebnisse

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

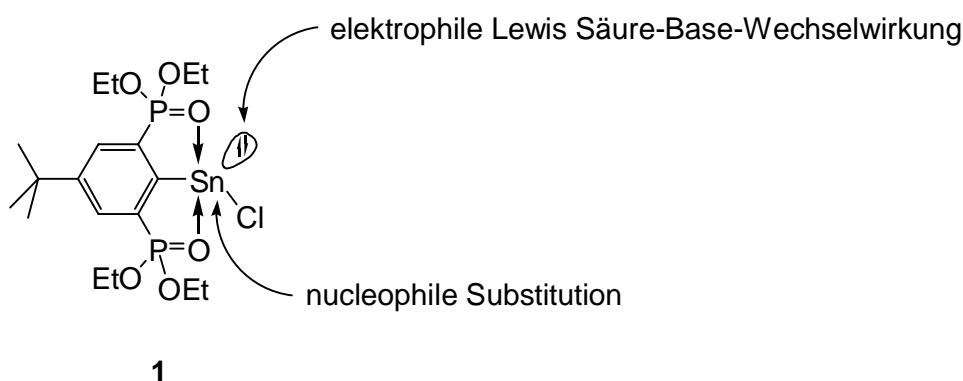


Abb. 4

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

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

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

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

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

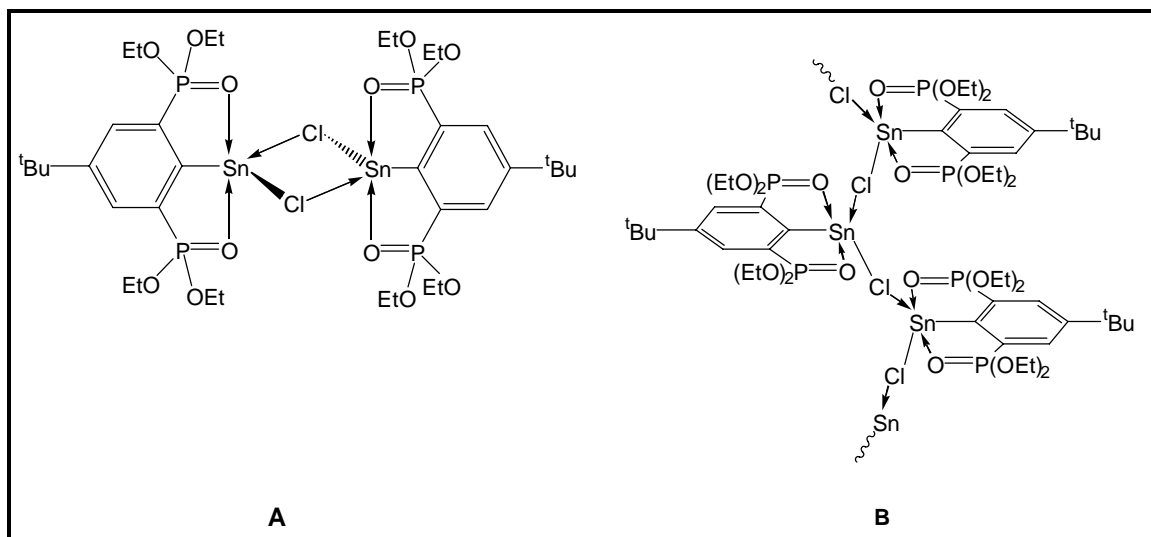


Abb. 5 Mögliche Strukturen von **1** im Festkörper.

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

Die ^{119}Sn -NMR-chemische Verschiebung von **1** ist temperaturabhängig und wird stark durch die Anwesenheit von Chloridionen beeinflusst. Setzt man einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 portionsweise $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$ zu, so ändert sich die chemische Verschiebung (vgl. Tab. 1). Die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung ($\delta 38.8$) ist weder temperaturabhängig, noch wird sie durch die Zugabe von Chlo-

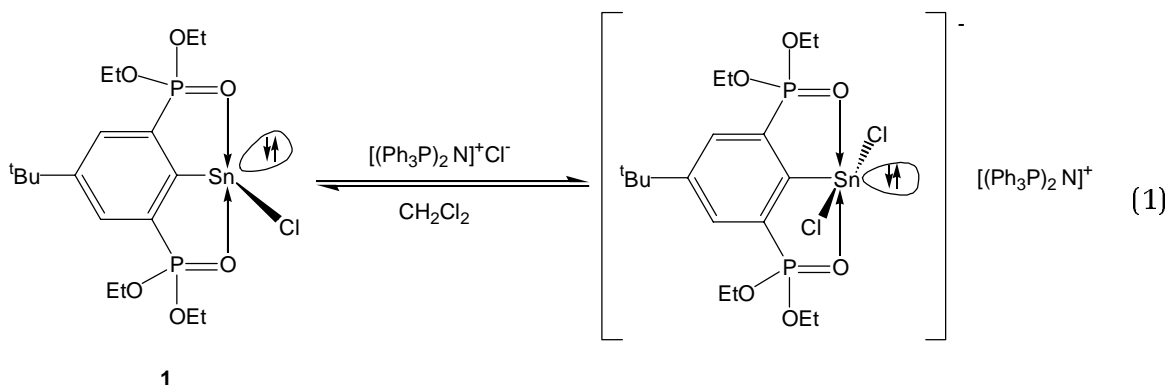
[†] K. Peveling, pers. Mitteilung.

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

Tab. 1 *Einfluß der Chloridionenkonzentration auf die ¹¹⁹Sn-NMR-chemische Verschiebung von 1 (CH₂Cl₂)*

$\vartheta/^\circ\text{C}$	1 : [(Ph ₃ P) ₂ N] ⁺ Cl ⁻	δ/ppm
20	1:0	-99.5
-10	1:0	-106
	1:1	-125
	1:2	-163
-50	1:1	-158
	1:2	-212

Demzufolge liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Stannylen **1** und einem anionischen Dichlorostannat(II)-Komplex vor (Gl. (1)). Betrachtet man das ¹H-NMR-Spektrum von **1** in Toluol-*d*₈ bei Raumtemperatur, so findet man für die CH₃-Resonanzen der Ethoxygruppen ein breites Signal, das bei -20 °C in zwei Signale gleicher Intensität aufspaltet.^[104]



Weiterführende Untersuchungen zeigen, daß im ¹H-NMR-Spektrum bei 72 °C sowohl in DMSO-*d*₆ als auch in C₂D₂Cl₄ (*c* = 0.089 mol l⁻¹ **1**) nur ein einzelnes Triplett für die CH₃-Gruppen der Phosphonat-Einheiten beobachtet wird. Diese Daten lassen auf eine Konfigurationsinversion am Zinnzentrum schließen. Da **1** in CH₂Cl₂ keine und in CH₃CN nur eine geringe Leitfähigkeit von 55 S cm² mol⁻¹ aufweist, kann die Verbindung als Nichtelektrolyt aufgefaßt werden, so daß die Inversion mit hoher Wahrscheinlichkeit über Dimere des Typs **A** (Abb. 5) abläuft, wohingegen die Anwesenheit von Lewis-Basen die Bildung eines Stannatkomplexes begünstigt.

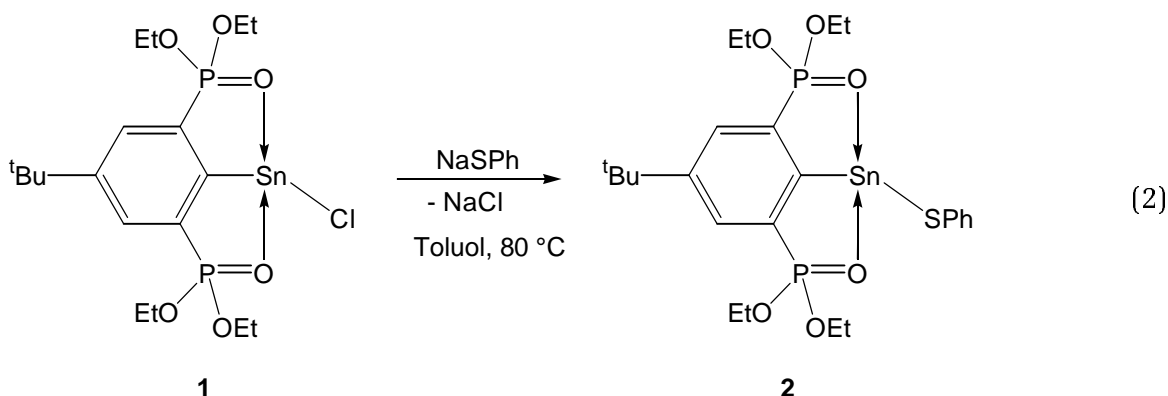
2.2 Nucleophile Substitutionen an der Sn-Cl-Funktion

2.2.1 Umsetzungen mit Chalkogenid-Nucleophilen

Für erste orientierende Arbeiten wurden die einfachen Nucleophile *tert*-BuONa, 4-*tert*-Bu-C₆H₄-ONa sowie PhSNa ausgewählt. Die Umsetzungen mit den Alkoholaten als harten Lewis-Basen verliefen wenig erfolgreich unter rund 95%iger Abspaltung des protonierten Liganden in Form von 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃. In den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der entsprechenden Reaktions-Rohprodukte ließen sich geringfügige Mengen nicht identifizierter Produkte nachweisen, die ³¹P-NMR-Spektren zeigten einen Anteil an 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃ von 90-95%.

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

Setzt man z.B. Natriumthiophenolat als Nucleophil ein, erhält man in Ausbeuten von 50–60% {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn(SPh) (**2**) als erstes Beispiel eines heteroleptischen Organozinn(II)-thiophenolates (Gl. (2)).

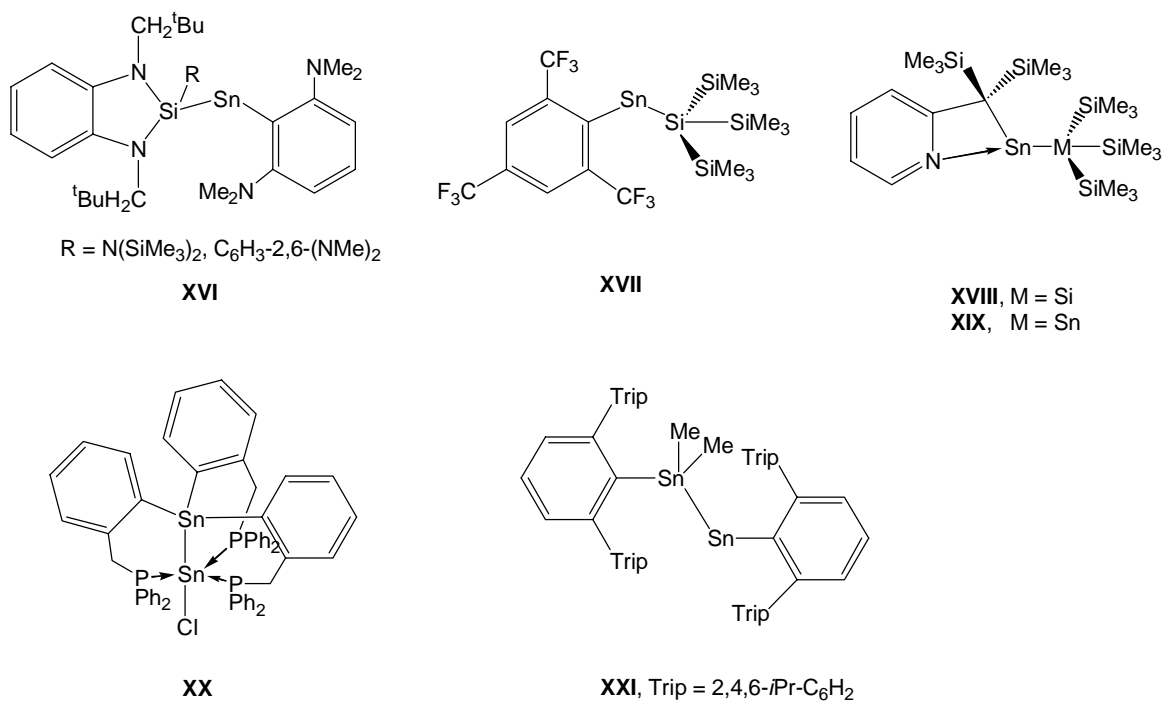


Die Tatsache, daß diese Reaktion nur bei erhöhter Temperatur in nennenswertem Maße abläuft, zeigt deutlich den Unterschied zwischen Sauerstoff- und Schwefel-Nucleophilen. Bei ersteren verlaufen die Substitutionsreaktionen

schon bei Raumtemperatur (*tert*-BuONa) oder leicht erhöhter Temperatur (4-*tert*-Bu-C₆H₄-ONa, 40 °C) unter nahezu vollständiger Abspaltung des organischen Liganden, wohingegen im Fall des NaSPh ³¹P-NMR-spektroskopisch lediglich 15% 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃ nachgewiesen wurden.

2.2.2 Reaktionen mit metallzentrierten Nucleophilen der 14. Gruppe

Die ersten silylsubstituierten Stannylene wurden kürzlich von Lappert (RSn{Si[(-NCH₂-*tert*-Bu)₂-1,2-C₆H₄]} (R = C₆H₃-2,6-(NMe₂)₂ oder N(SiMe₃)₂, **XVI**)^[69], Klinkhammer ([2,4,6-CF₃(C₆H₂)]Sn[Si(SiMe₃)₃], **XVII**)^[71] und Cardin ([2-(Me₃Si)₂-C-C₅H₄N]Sn[Si(SiMe₃)₃], **XVIII**)^[109] dargestellt (Schema 2).

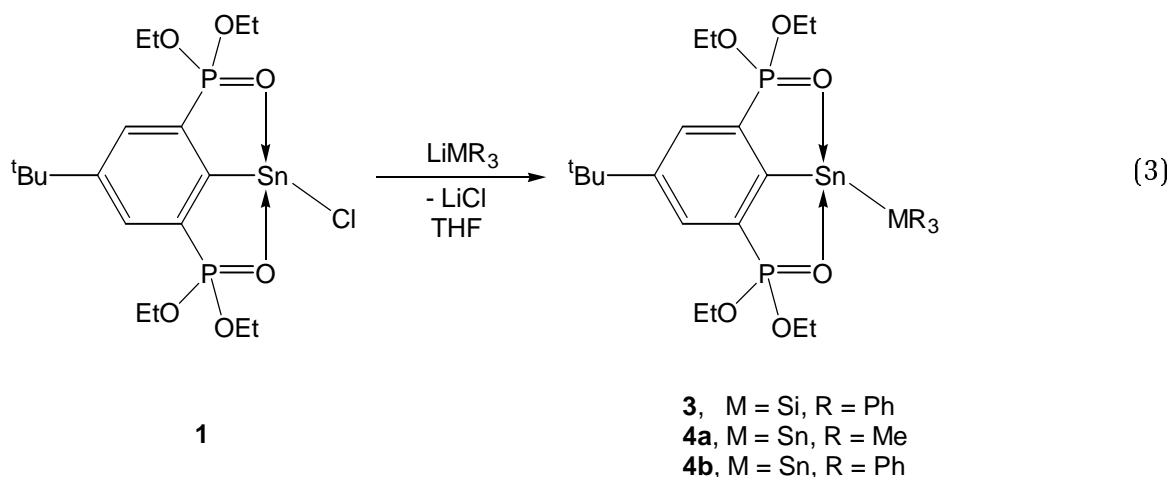


Schema 2

Auch Verbindungen mit direkter Sn(II)–Sn(IV)-Bindung stellen eine noch wenig untersuchte Substanzklasse dar, aus der erst wenige Beispiele bekannt waren ([2-C₆H₄CH₂PPh₂)₃Sn-SnCl]^[83] (**XX**), [2-(Me₃Si)₂C-C₅H₄N]Sn[Sn-(SiMe₃)₃]^[109] (**XIX**) und 2,6-Trip₂C₆H₃Sn(Me)₂-SnC₆H₃Trip₂-2,6 (**XXI**)^[75,76].

Durch Umsetzung des Stannylens **1** mit Alkalimetallsilaniden wie z. B. LiSiPh₃ erhält man das heteroleptische Silylstannylene {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn-SiPh₃ (Gl. (3)) als intensiv gelbgefärbten, kristallinen

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



Die Koordinationsgeometrie des Zinnatoms in **3** kann als verzerrt trigonal bipyramidal beschrieben werden, wobei O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen und C(1), Si(1) sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen. Der C(1)–Sn(1)–Si(1)-Bindungswinkel von $96.46(11)^\circ$ ist signifikant kleiner als in den vergleichbaren Verbindungen $[2,6\text{-}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3]\text{Sn}\{\text{Si}\{(-\text{NCH}_2\text{-tert-Bu})_2\text{-1,2-C}_6\text{H}_4\}\}$ **A** ($107.0(2)^\circ$)^[69] und $[2\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ **C** ($113.5(2)^\circ$)^[109]. Der Sn(1)–Si(1)-Bindungsabstand ist mit $2.748(1)$ Å deutlich länger als die entsprechenden Abstände von $2.636(2)$ und $2.724(2)$ Å in **A** bzw. **C**. Der Winkel O(1)–Sn(1)–O(2) ist mit $150.97(9)^\circ$ kleiner als in allen bisher publizierten Verbindungen, die den Liganden $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}^-$ enthalten (im Mittel 160.7°). Dieser Effekt hat seine Ursache in der mit $2.229(3)$ Å gegenüber vergleichbaren Verbindungen ungewöhnlich langen Sn(1)–C(1)-Bindung. Daß beide Bindungen so deutlich verlängert sind, kann der hohen sterischen Belastung durch den SiPh₃-Substituenten zugeschrieben werden, die zusätzlich durch den kleinen C(1)–Sn(1)–Si(1)-Winkel verstärkt wird.

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

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

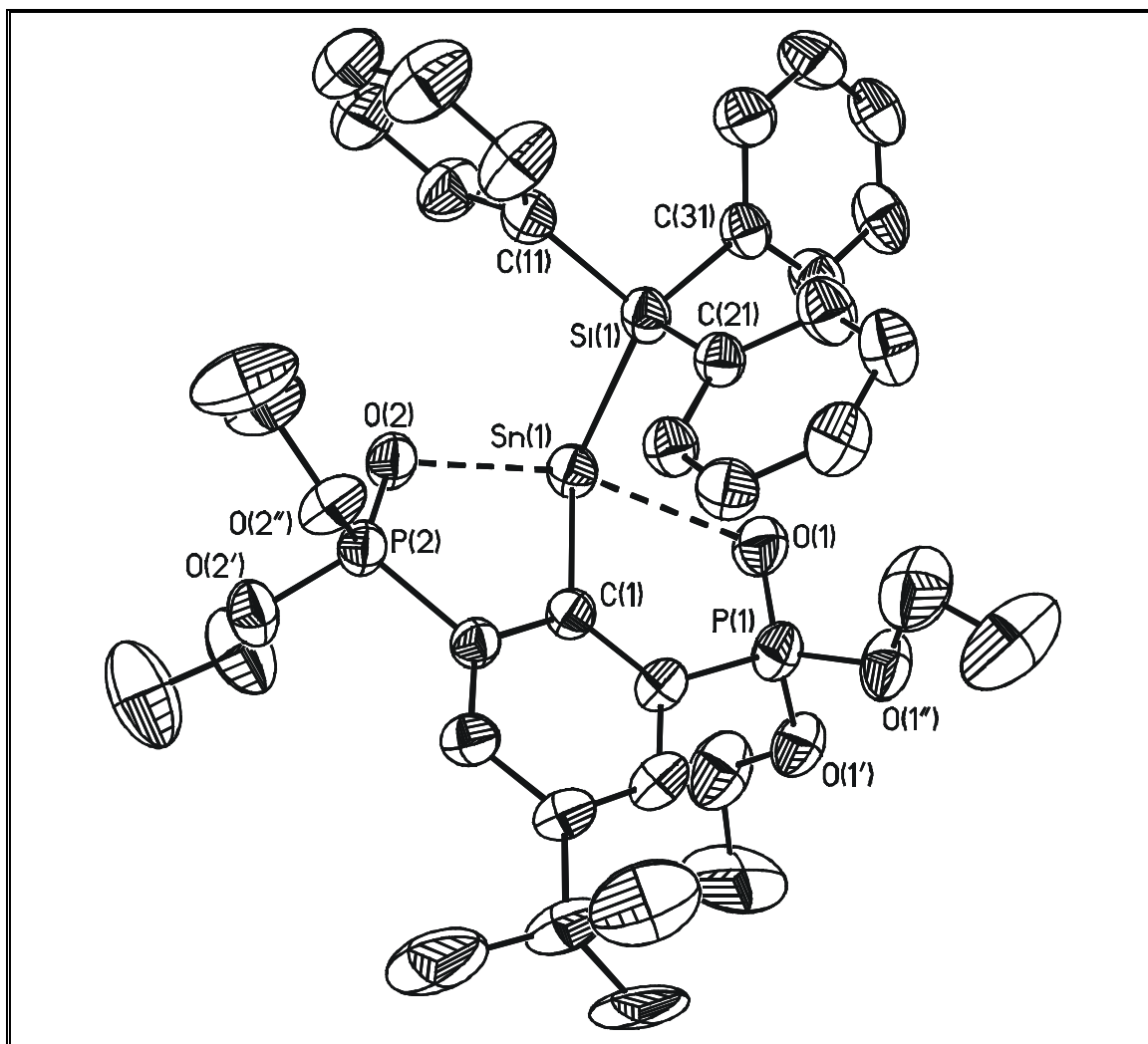


Abb. 6 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

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

Das ^{119}Sn -NMR-Rohproduktspektrum (vgl. Abb. 7) der Reaktion von **1** mit LiSnMe_3 (Gl. (3)) zeigt zwei Triplett-Resonanzen von gleicher integraler Intensität bei δ 217 (Sn(II)-Einheit, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 93$ Hz) und δ 10 (Sn(IV)-Einheit, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 21$ Hz), die **4b** zugeordnet werden. Die direkte Sn(II)–Sn(IV)-Bindung kann wie im Fall von **3** anhand der Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn})$

von rund 7970 bzw. 8350 Hz nachgewiesen werden, das Aufspaltungsmuster des Satelliten-Subspektrums entspricht dem eines $ABXY_2$ -Systems. Der AB-Teil des Spektrums entsteht durch die Kopplung ^{119}Sn - ^{119}Sn , der AX-Teil durch die Kopplung ^{119}Sn - ^{117}Sn und der AY_2 -Anteil durch die Kopplung ^{119}Sn - ^{31}P . Die Zuordnung der Signale erfolgt hauptsächlich aufgrund der spektralen Kopplungsinformationen. Zusätzlich zeigt das Spektrum Signale bei δ -75 und -108, die RSnSnR (**15**, s. S. 37) bzw. $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ zugeordnet werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigt Signale bei δ 39.3 (**1**), 35.6 (**4b**) und 18.1, letzteres wird 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$ zugeordnet. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Umsetzung von **1** mit LiSnPh_3 zu **4a** gefunden, detaillierte spektroskopische Daten hierzu finden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 4). Versuche, analytisch reines **4a** oder **4b** zu isolieren, scheiterten an der hohen Licht- und Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen. Ebenso war die alternative Synthese von **4a** durch Umsetzung von **1** mit Ph_3SnCl in THF in Gegenwart von Magnesium nicht im gewünschten Sinn erfolgreich, hier findet man hauptsächlich die Abspaltung der Ligandenvorstufe 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$.

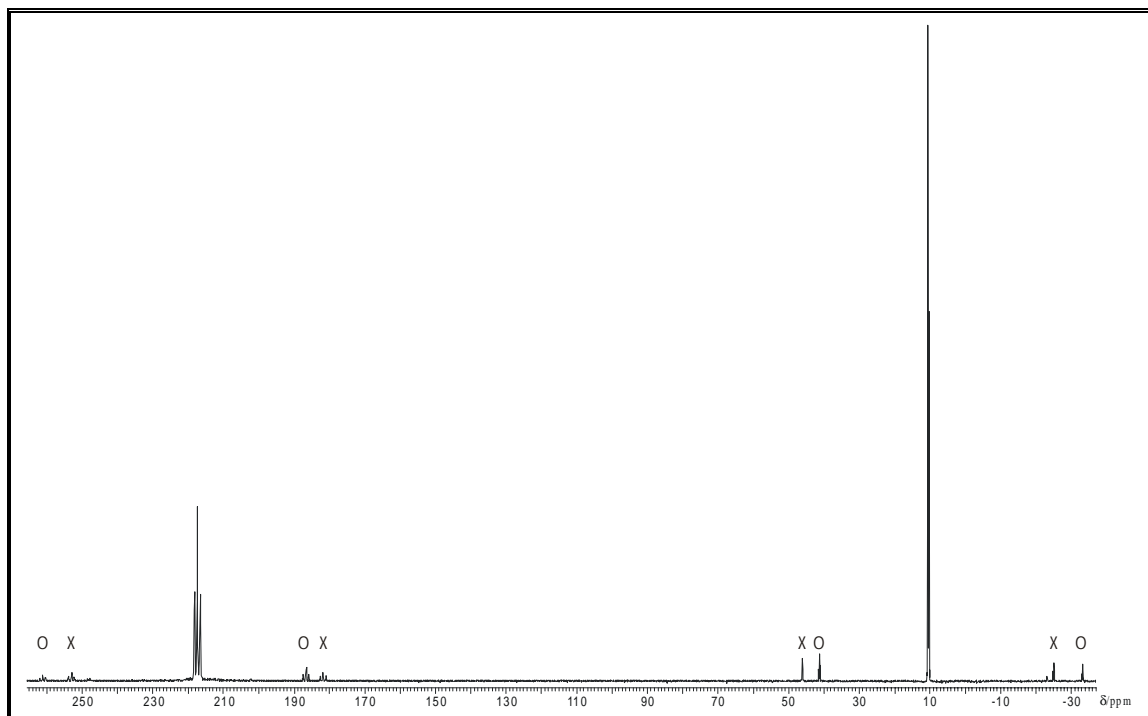
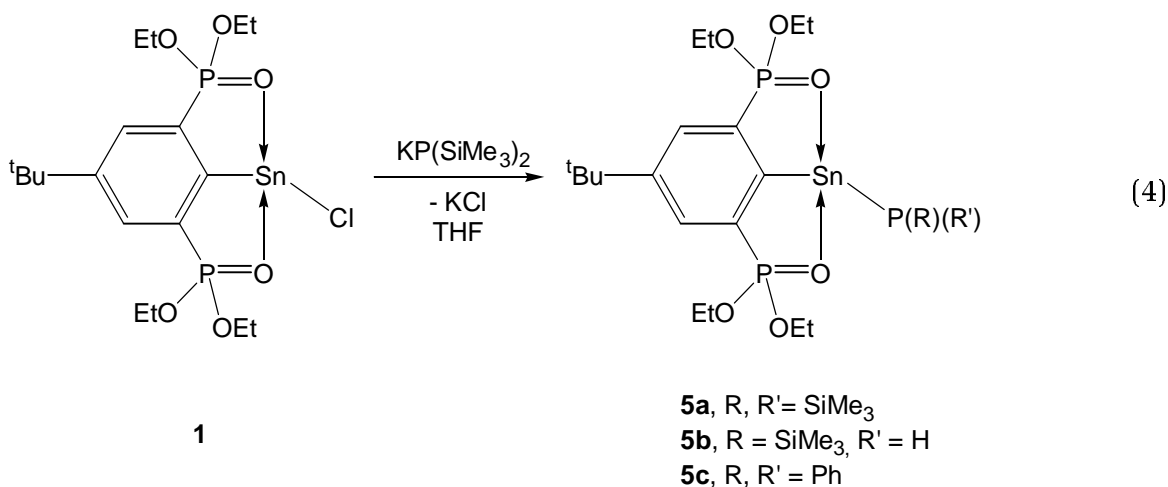


Abb. 7 Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Rohprodukt-Spektrum von **4b**
 (x: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 7970 \text{ Hz}$, o: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 8350 \text{ Hz}$).

2.2.3 Umsetzung mit Nucleophilen der 15. Gruppe

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



Außer einem kleinen Anteil (6%) an 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃ als Produkt der Sn–C-Bindungsspaltung reagiert das Stannylen **1** nicht in der gewünschten Weise mit $\text{LiN}(\text{Et})_2$. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte lediglich die Umsetzung zu einem komplexen Produktgemisch aus 7 Spezies nachgewiesen werden, wobei 40% **1** unumgesetzt waren. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion mit $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ (Gl. (4)) glatt mit nur rund 5% Ligandabspaltung. In diesem Verhalten zeigt sich eine Analogie zu den Reaktionen mit Sauerstoff- und Schwefelnucleophilen (Abschn. 2.2.1). Bedingt durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit liegen das Hauptprodukt **5a** und das partielle Hydrolyseprodukt **5b** nebeneinander vor. Das Produktgemisch aus dieser Reaktion zeigt im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum Triplett-Resonanzen u.a. bei δ 220 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 1338$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 109$ Hz, **5a**) und δ 176 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 874$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 107$ Hz, **5b**) und im ³¹P-NMR-Spektrum Signale bei δ 39.6 (8%, **1**), 36.2 und –212.0 (30%, **5b**), 34.5 und –208.1 (57%, **5a**), sowie 18.2 (4%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃). Verbindung **5b** wird hier eindeutig anhand der Kopplungs-

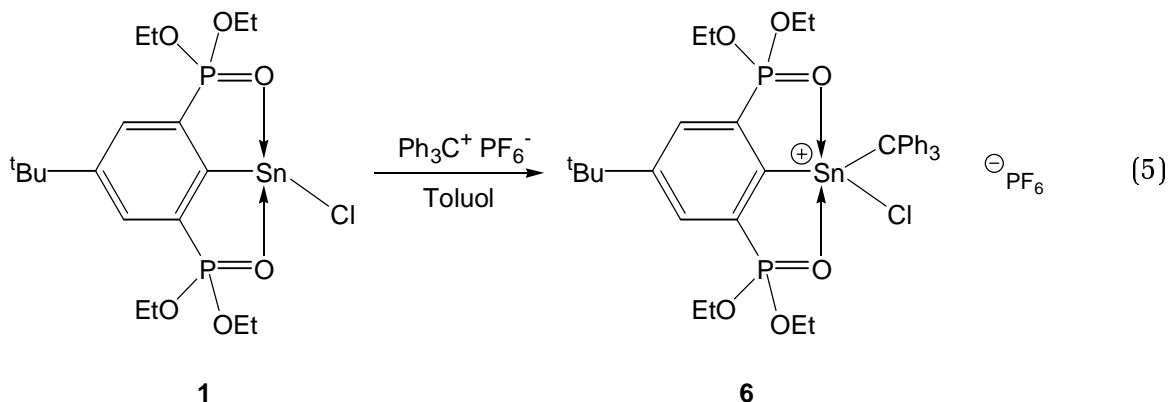
konstanten $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 163$ Hz nachgewiesen, der Beweis der Existenz direkter Sn–P-Bindungen gelingt über die entsprechenden Kopplungskonstanten von 1277/1338 Hz (**5a**) bzw. 890/851 Hz (**5b**) sowohl im ^{31}P - als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum.

Für das nicht in Substanz isolierte Stannylen **5c** gelingt der Nachweis auf analoge Weise (^{119}Sn -NMR: δ 104, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 1151$ Hz; ^{31}P -NMR: δ 35.7 (P=O), -11.1 , $^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 1100/1151$ Hz). Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in allen Fällen deutlich kleiner als in monomeren Stannylenen ohne Donorstabilisierung, wie z. B. $\text{Sn}[(\text{PR}^1\text{R}^2)_2]_2$ ($\text{R}^1 = \text{Si}^i\text{Pr}_3$, $\text{R}^2 = \text{Si}(\text{F})(^i\text{Pr})(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}^i\text{Pr}_3\text{-}2,4,6)$) ($^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 1628/1682$ Hz)^[193]. Für verbrückte Stannylene des Typs $(\text{R}_2\text{P})\text{Sn}(\mu^2\text{-PR}_2)\text{M}$ ($\text{M} = \text{Sn}(\text{PR}_2)$, $\text{Li}(\text{THF})_3$ oder $\text{Ca}(\text{PR}_2)$) werden hingegen Werte von 1250–1388 Hz gefunden.^[188,190,191] Für einen von Drieß et al. dargestellten Sn_6P_6 -Cluster wird ein Wert von 793 Hz gefunden, ein ähnlicher $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Cluster mit höher koordinierten Sn-Atomen zeigt einen Wert von 1037 Hz.^[194] Diese Vergleichsdaten legen den Schluß nahe, daß die Stannylen-Phosphide **5** als donorstabilisierte Verbindungen in Lösung sehr wahrscheinlich monomer vorliegen. Es gelang aufgrund der hohen Hydrolyse-Empfindlichkeit von **5a–c** allerdings nicht, eine der Verbindungen analysenrein zu isolieren, so daß sich der Nachweis auf die angeführten NMR-spektroskopischen Daten stützt.

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

2.3.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$

Die Reaktion von **1** mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ (Gl. (5)) liefert ein unerwartetes Produkt, das der erste Vertreter einer bislang unbekanntem Substanzklasse darstellt. Es handelt sich formal um das Ergebnis einer oxidativen Addition am Zinnatom als Folge einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Zinn(II)-Zentrums und dem Methylkohlenstoff des Tritylkations. Dieser Reaktionstyp ist in der Stannylenchemie bisher nicht beschrieben worden.



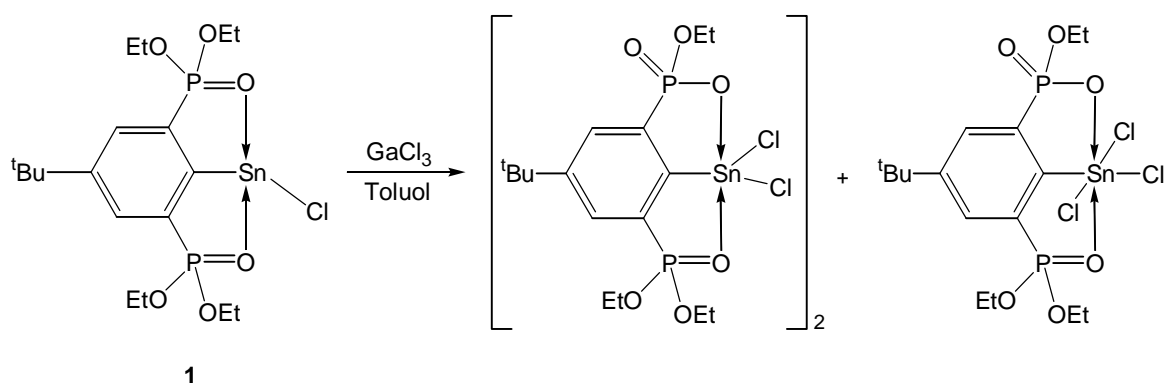
Das Produkt **6**, das in Form eines feinen, beigefarbenen Pulvers anfällt, zeigt im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Triplet-Resonanz bei $\delta -322$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 52$ Hz). Diese starke Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zu **1** ($\delta -100$) gibt einen ersten Hinweis auf die Bildung einer Sn(IV)-Spezies. Mößbauerspektroskopisch läßt sich diese Vermutung bestätigen, **6** zeigt eine für $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -Verbindungen typische Isomerieverschiebung von 1.44 mm s^{-1} und eine Quadrupolaufspaltung von 2.99 mm s^{-1} (für Sn(II)-Verbindungen werden Werte von I.S. $> 2.0 \text{ mm s}^{-1}$ erwartet). In Lösung beobachtet man die ^{31}P -NMR-Resonanz von **6** bei $\delta 24.8$ ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz), wobei das Signal des PF_6^- -Anions bei $\delta -143.5$ ($J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 706$ Hz) gefunden wird. Das IR-Spektrum von **6** zeigt eine $\nu(\text{P}=\text{O})$ von 1178 cm^{-1} , ein Wert, der mit den für $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{]SnX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) publizierten Werten von 1174 bzw. 1169 cm^{-1} vergleichbar ist.^[104] Da keine zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie den Nachweis für die in Gl. (5) angegebene Struktur. Man findet für das quartäre aliphatische Kohlenstoffatom der CPh_3 -Einheit eine Triplet-Resonanz bei 79.8 ($J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 758/788$ Hz)[†]. Versuche, das isoelektronische Addukt von **1** mit BPh_3 zu synthetisieren, scheiterten jedoch. Interessanterweise ist **6** als Feststoff bei Luftkontakt stabil, nicht jedoch in Lösung halogener Kohlenwasserstoffe wie z. B. CH_2Cl_2 . Hier findet eine Spaltung des Adduktes statt und es wurde Bis(triphenylmethyl)peroxid, $\text{Ph}_3\text{C-O-O-CPh}_3$, isoliert und röntgenographisch identifiziert. In inert präparierten Lösungen von **6** trat eine Gelbfärbung auf, die sich später nach rot änderte. Ob diese Farbänderungen durch Verunreinigungen

[†] Vergleichbar mit dem Wert von $\delta 81.2$ für Ph_3CCl .^[298]

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

2.3.2 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit Halogeniden der 13. Gruppe

Abgesehen von der im vorigen Abschnitt beschriebenen ungewöhnlichen Reaktion mit dem Ph₃C⁺-Kation sollte es grundsätzlich möglich sein, mit einer Lewis-Säure, wie z. B. einem Halogenid der Borgruppe, das Chlorid vom Zinnatom unter Bildung eines Zinn(II)-Kations zu abstrahieren (Schema 4).



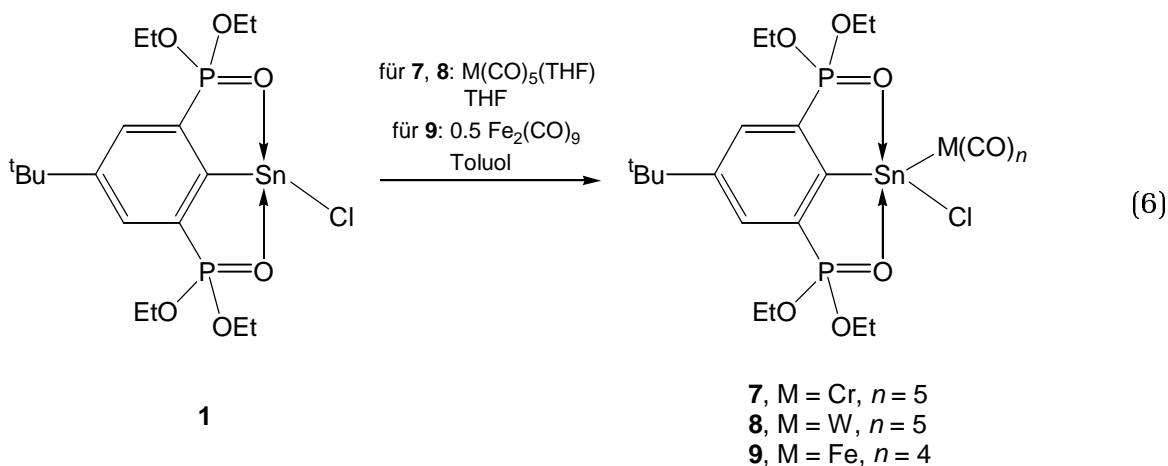
Schema 3

Als Produkte der Umsetzung wurden im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die schon bekannten Verbindungen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl₃^[104] (δ -517) und {[1(Sn),3(P)-Cl₂SnOP(O)(OEt)-5-*tert*-Bu-7-P(O)(OEt)]C₆H₂}₂^[113] (δ -547, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 331, 317$ und 131 Hz) nachgewiesen. Demzufolge bildet sich weder ein Zinn(II)-Kation noch ein zu {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} {Cl} {Ph₃C} Sn⁺PF₆⁻ (**6**) analoges Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern das Zinn(II)-Zentrum geht offenbar eine Redox-Reaktion mit dem Gallium(III)-chlorid unter Bildung des Organozinntrichlorids ein. Analoges Redoxverhalten wurde bereits für MeN(CH₂CH₂N(R))₂Sn (R = ^{*i*}Pr, SiMe₃) in der Reaktion mit BiCl₃ berichtet,^[58] hier bildet sich unter Reduktion des Bismuthalogenids das Diaminozinntrichlorid MeN(CH₂CH₂N(R))₂SnCl₂. Die Entstehung des heterocyclischen Produkts {[1(Sn),3(P)-Cl₂SnOP(O)(OEt)-5-*tert*-Bu-7-P(O)(OEt)]C₆H₂}₂ erfordert eine O-C-Bindungsspaltung an einer der Phosphonylgruppen, die in der Regel durch die Anwesenheit von Halogenidionen ausgelöst wird.^[113] Andererseits ist die Fähigkeit zur Etherspaltung aber auch als

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

2.3.3 Übergangsmetallkomplexe des heteroleptischen Stannylen 1

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



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

W, δ -209) im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot\text{THF}_x$ (δ -238). Die für **8** beobachtete Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W})$ beträgt 1372 Hz. Dieser Wert liegt zwischen denen, die für Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5]\text{SnX}_2\cdot\text{THF}_x$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, ^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W}) = 1440\text{--}1610 \text{ Hz}$)^[247] und intramolekular donorstabilisierte Diorganostannylene-Wolfram-Komplexe wie $[\text{W}(\text{CO})_5]\text{SnR}_2$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W}) = 892\text{--}976 \text{ Hz}$)^[83,256,258] publiziert wurden.

Die Molekülstruktur von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**) ist in Abb. 8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgelistet. Der O,C,O-Ligand liegt im Molekül η^3 -gebunden vor mit C(1)–Sn(1)-, Sn(1)–O(1)- und Sn(1)–O(2)-Abständen von 2.174(3), 2.335(2) bzw. 2.354(2) Å. Die Zinn–Sauerstoff-Abstände sind gegenüber den entsprechenden Werten im silylsubstituierten Stannylene **3** (2.546(3), 2.443(3) Å) leicht verkürzt. Die Koordinationsgeometrie am Sn(II)-Zentrum kann als verzerrt trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der die Sauerstoffatome O(1) und O(2) die axialen Positionen besetzen, und C(1), Cr(1) sowie Cl(1) die äquatorialen. Das Zinnatom befindet sich hierbei nahezu perfekt in der äquatorialen Ebene (Auslenkung $\Delta = 0.014(1)$ Å). Die Winkel Cr(1)–Sn(1)–Cl(1) und Cr(1)–Sn(1)–C(1) weichen mit $139.2(1)^\circ$ bzw. $100.8(8)^\circ$ deutlich vom Theoriewert 120° ab, was zum einen dem sterischen Anspruch des Chrom-Fragmentes zugeschrieben werden kann. Zum anderen ist im Silylstannylene **3** der Winkel C(1)–Sn(1)–Si(1) mit $96.46(1)^\circ$ ebenfalls signifikant von 120° verschieden, wobei allerdings das Zinnatom einen Substituenten weniger trägt als in $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**). Daher liegt der Schluß nahe, daß in **3** vor allem das freie Elektronenpaar am Zinn für die beobachtete Verzerrung verantwortlich ist. Dieses geht in **7** die Koordination zum Chrombaustein ein und weist in beiden Verbindungen, erkennbar an den genannten Winkeln, einen hohen *s*-Orbital-Anteil auf, so daß der Winkel zwischen den kovalenten Bindungen C(1)–Sn(1) und Cl(1)–Sn(1) durch den erhöhten *p*-Orbital-Anteil näher an 90° als am Erwartungswert von 120° liegt. Die hohe *s*-Elektronendichte wird auch durch entsprechende Rechnungen belegt.^[219]

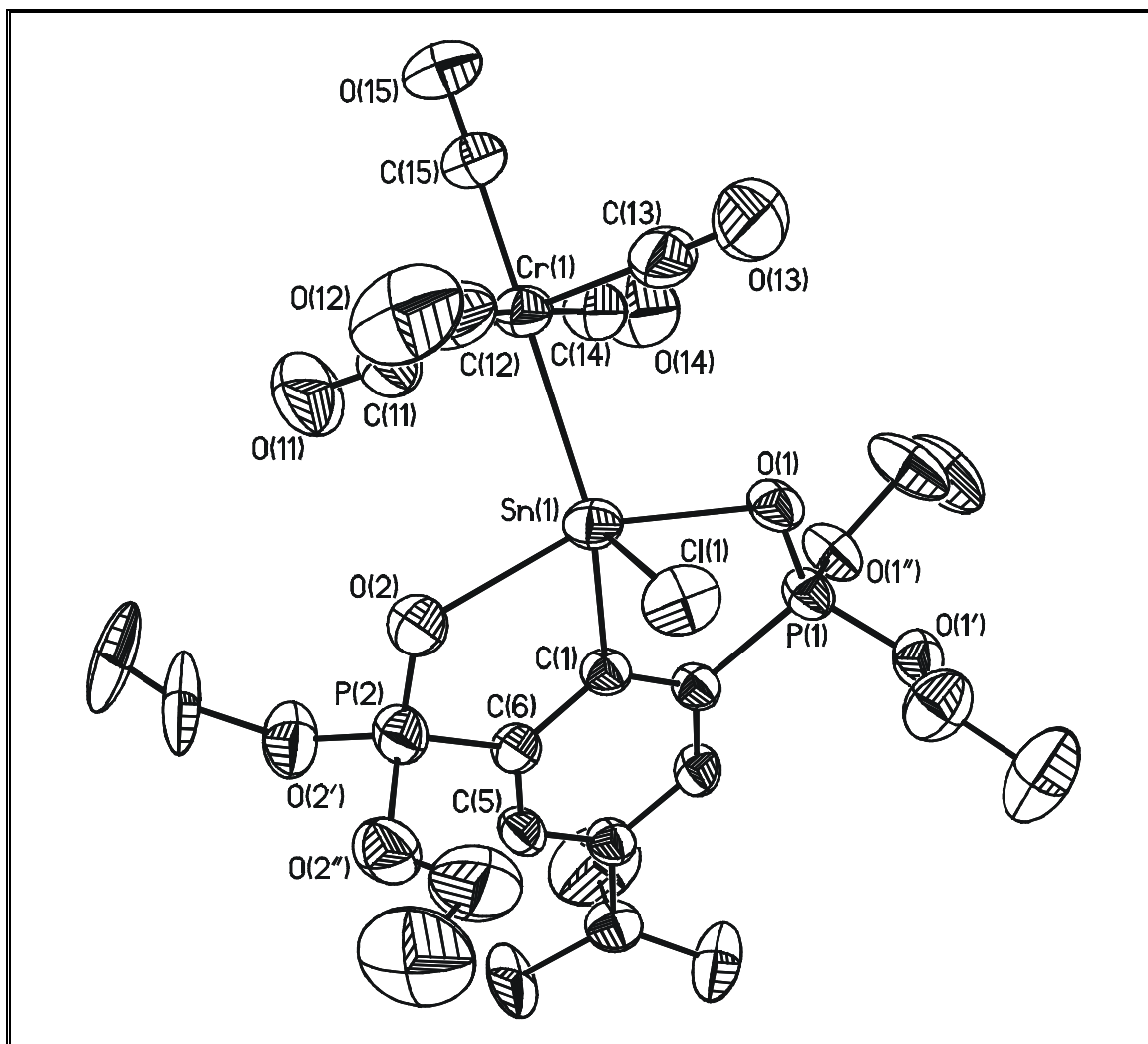


Abb. 8 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 7. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Cr(1)–Sn(1)-Bindung ist mit 2.5835(6) Å in Relation zu einer Sn–Cr-Einfachbindung (2.85 Å)^[240] vergleichsweise kurz, aber sehr ähnlich den Sn–Cr-Bindungsabständen in den Komplexen (CO)₅CrSn[CH(SiMe₃)₂]₂^[7] (2.562(2) Å) und (CO)₅CrSn[C₆H₂-*tert*-Bu₃-2,4,6][CH₂C(CH₃)₂-3,5-*tert*-Bu₂-C₆H₃]^[272] (2.614(1) Å). Geringfügig längere Abstände wurden für (CO)₅CrSn(*tert*-Bu)₂·Pyridin (2.653(3) Å)^[243], (CO)₅CrSn(SCH₂CH₂)₂N-*tert*-Bu (2.62(1) Å)^[251] und (CO)₅CrSn(S-CH₂CH₂)₂PPh·Pyridin (2.618(1) Å)^[257] berichtet. Dies wird den zusätzlichen intramolekularen N→Sn- bzw. P→Sn-Donorwechselwirkungen zugeschrieben. Ein kurzer Sn–Cr-Abstand wurde für (salen)SnCr(CO)₅ gefunden (2.558(8) Å)^[182] in dem das Zinnatom von einem tetradentaten Liganden verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert wird.

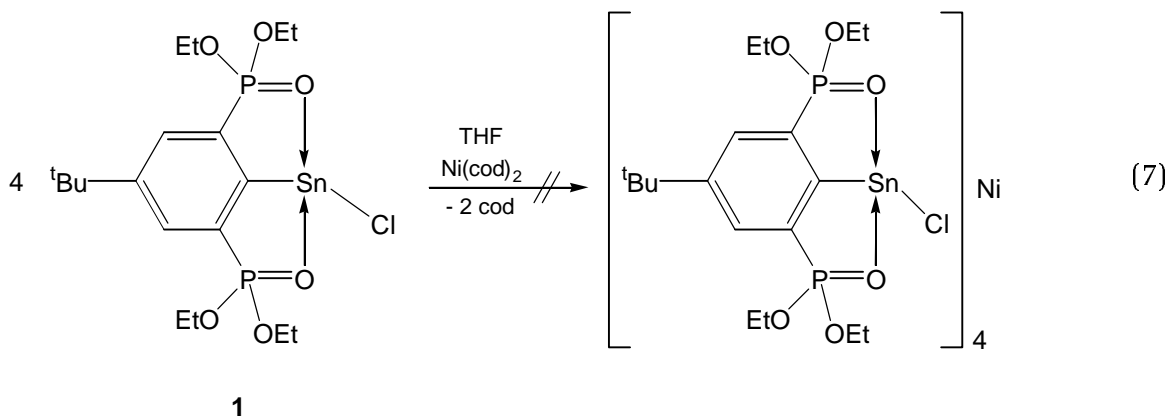
Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **7**.

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

Beide ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylgruppen mit δ 219.9 und 226.3 sowie die Schwingungsfrequenzen $\nu(\text{CO})$ von 1927 bzw. 2051 cm^{-1} zeigen, daß das Stannylenelement in **7** eine ähnliche π -Akzeptorwirkung besitzt wie für die Stanna(II)-bicyclooctane $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_2\text{Sn}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{tert-Bu}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1943$ bzw. 2059 cm^{-1})^[254] und $(\text{salen})\text{Sn}^{[182]}$ ($\nu(\text{CO}) = 1917$ bzw. 2047 cm^{-1}) berichtet.

2.3.4 Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit Ni(cod)₂

Bei der Umsetzung einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) bei Raumtemperatur mit festem Ni⁰(cod)₂ (Gl. (7)) bildete sich zunächst eine intensiv orange gefärbte Reaktionsmischung, die nach einer Reaktionszeit von 15 h ein graues Metallpulver ausschied, wobei die Lösung selbst eine schwach gelbe Farbe zeigte.



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

Die bei Raumtemperatur stabilen Tetrastannylene-Nickel(0)-Komplexe $\text{Ni}(\text{SnR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}-\text{Me}_3$ -3,4,5-*tert*-Bu-6),^[290] dargestellt aus den freien Stannylene und Bis(toluol)-nickel(0), sowie $\text{Ni}(\text{SnNN})_4$ ($\text{NN} = (\text{N-tert-Bu})_2\text{SiMe}_2$,^[261] dargestellt aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und $\text{Sn}(\text{NN})$), sind intensiv rot gefärbt, so daß angesichts der beschriebenen Farbe der Reaktionslösung davon auszugehen ist, daß bei der Reaktion von **1** mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ zumindest als Zwischenstufe ein Nickel–Stannylene-Komplex gebildet wird.

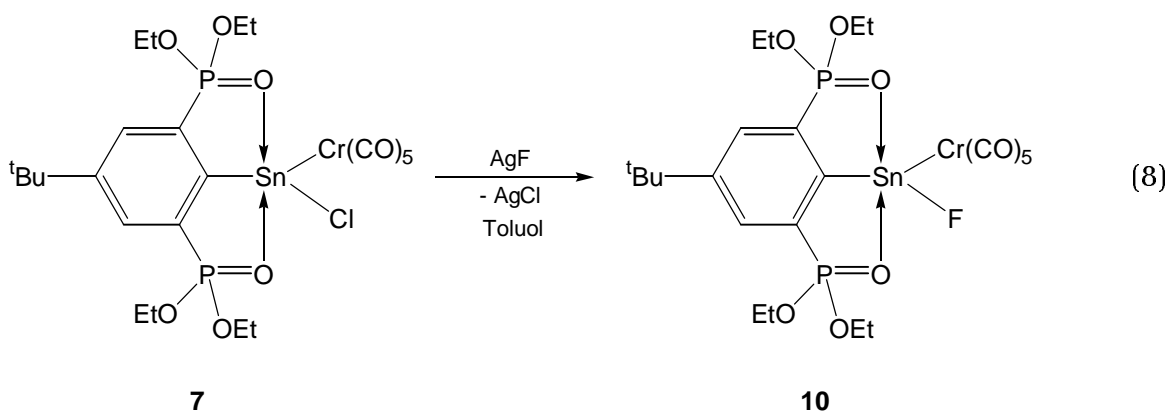
Weidenbruch et al. finden für den Komplex $(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{Sn}(\text{RR}')$ ($\text{R} = 2,4,6$ -*tert*-Bu- C_6H_2 , $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2$ -3,5-*tert*-Bu)^[273] bei Bestrahlung mit UV-Licht einen Niederschlag von elementarem Zinn, nicht jedoch von Nickel. Diese Beschreibung der Lichtempfindlichkeit läßt den Schluß zu, daß ein möglicher Nickel(0)-Komplex des Stannylens $\{4$ -*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4\}$ SnCl (**1**) zusätzlich zu der thermischen Labilität auch lichtinduziert zersetzt wird.

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

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

Die Umsetzung von $\{4$ -*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4\}$ SnCl (**1**) mit Silbersalzen wie z. B. Ag(OTf) resultiert in der Abscheidung elementaren Silbers, sowie in der Bildung verschiedener nicht identifizierter Zinn(IV)-Spezies und 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - C_6H_3 .^[104,123] Ebenso findet man bei der Reaktion von **1** mit einer Suspension von CsF oder Bu_4NF auf Kieselgel in Toluol ausschließlich Produkte der Abspaltung der Ligandenvorstufe, jedoch nicht die Bildung eines Fluorstannylens $\{4$ -*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4\}$ SnF. Die Spaltung von Sn(IV)–Ph-Bindungen durch Fluoridionen wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[299] Dagegen gelang die Darstellung von $[\text{Sn}(\text{NR}_2)(\text{OTf})]_n$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) durch Reaktion von Ag(OTf) mit $[\text{Sn}(\text{NR}_2)(\text{Cl})]_2$,^[77] da in diesem Fall keine Sn–Ph-Bindung vorhanden ist. Interessanterweise reagiert das Dialkylstannylene $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ mit

Silbersalzen AgX (X = NCS, CN, NCO oder I) auch unter Oxidation des Zinnatoms, allerdings in der Mehrzahl der Fälle unter Ausbildung von heterodimetallischen Ag-Sn-Komplexen.^[44] Dementsprechend liegt die Vermutung nahe, daß das Zinn(II)-Zentrum in **1** aufgrund der durch die Donorstabilisierung höheren Elektronendichte auch ein höheres Reduktionsvermögen besitzt. Daher wurde {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**) mit AgF (Gl. (8)) und AgOTf umgesetzt, weil hier das freie Elektronenpaar durch die Koordination an das Übergangsmetall nur noch in geringem Maße für eine Redox-Reaktion zur Verfügung steht.

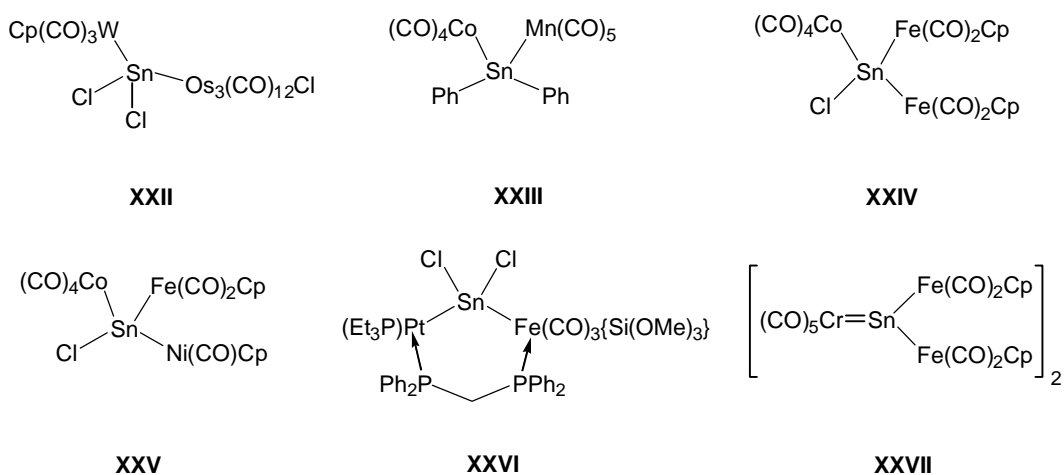


Das Organofluorstannylene **10** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum eine Singulett-Resonanz bei δ 33.5, im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei δ 43.2 in Form eines Dubletts von Triplets ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 183$ Hz). Die Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ liegt mit 3357 Hz im Erwartungsbereich: für {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnF wird bei tiefer Temperatur ein Wert von 3140 Hz beobachtet.^[123] Die Änderung in der chemischen Verschiebung im Vergleich zu **7** beträgt Δδ -88 ppm, im Falle des Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnF im Vergleich zu **1** Δδ -105 ppm, auch diese Werte liegen damit in der gleichen Größenordnung. Verbindung **10** ist das erste in Substanz isolierte Beispiel aus der Substanzklasse der heteroleptischen Fluorstannylene.

Die Reaktion mit AgOTf resultierte in der Bildung eines AgCl-Niederschlags, im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der filtrierten Rohproduktlösung fand sich eine Triplett-Resonanz bei δ 67 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 192$ Hz), im ³¹P-NMR-Spektrum Signale bei δ 33.0 ($J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 188$ Hz, 95%) und δ 18.6 (5-*t*Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 5%), die Hauptsignale konnten jedoch nicht zugeordnet werden.

2.4.2 Darstellung eines heterotrimetallischen Stannylen-Übergangsmetallkomplexes

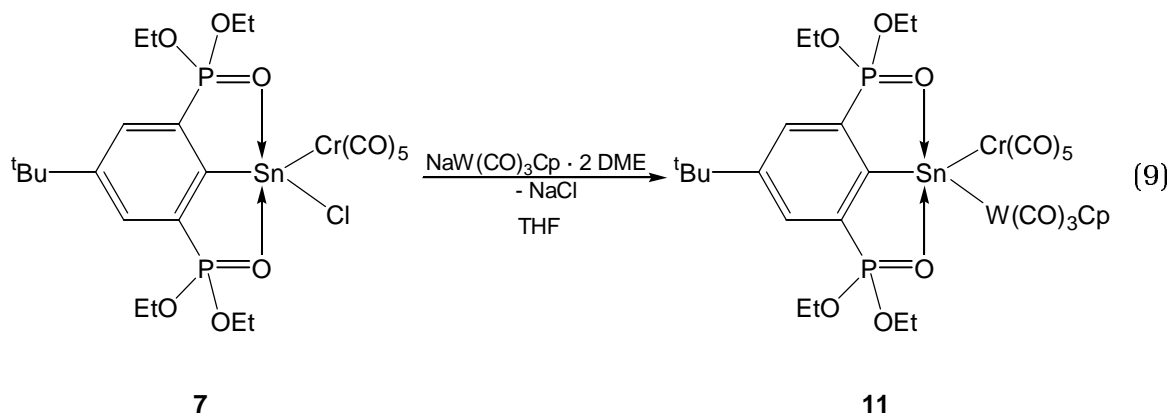
Bislang sind nur wenige Beispiele kristallographisch charakterisierter Verbindungen bekannt, die ein an mehrere *unterschiedliche* Übergangsmetallfragmente koordiniertes Zinnatom enthalten (Schema 4), darüberhinaus findet sich unter diesen lediglich eine Verbindung, die ein Zinn(II)-zentrum enthält.



Schema 4

Die schon im Jahr 1968 publizierte Verbindung **XXIII**, $[(\text{CO})_4\text{Co}](\text{SnPh}_2)[\text{Mn}(\text{CO})_5]$,^[242] stellt unter diesen als älteste bekannte auch die einzige dar, die zusätzlich zu den Zinn-Übergangsmetall-Bindungen auch Bindungen zwischen Zinn und Kohlenstoff enthält. Neben **XXIII** sind auch **XXII**,^[259] **XXIV**,^[248] **XXV**^[250] und **XXVI**^[268] Zinn(IV)-Verbindungen. Verbindung **XXVII**^[260] nimmt als einziges Stannylen eine Sonderstellung ein, zumal es im Festkörper unter Ausbildung von Isocarbonyl-Zinn-Bindungen (Sn-O=C-Cr) zu zentrosymmetrischen achtegliedrigen Ringen dimerisiert.

Ausgehend von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**) war das Ziel, durch geeignete, milde Übergangsmetallnucleophile eine Substitution der Sn-Cl-Funktion durchzuführen und somit erste Stannylene mit dem Substitutionsmuster C-Sn(M)(M') zu synthetisieren. Zunächst wurde **7** mit $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] \cdot 2 \text{ DME}$ in THF bei -40°C umgesetzt (Gl. (9)).



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

[§] Auf die Verwendung des systematischen Namens dieser Verbindung, {[2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert.*-butyl]phenyl-2κC}-(cyclopentadienyl-1κ⁵C)-(octacarbonyl-1κ³C,3κ⁵C)-3-chrom-1-wolfram-2-zinn(*Cr–Sn–W*), soll in dieser Arbeit zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich für **11** eine gegenüber $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**, δ 32.8) leicht hochfeldverschobene Resonanz bei δ 29.1, die Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn})$ beträgt 121 Hz. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei δ 408, das eine unerwartete Aufspaltung zeigt (Abb. 9). Klar erkennbar ist die Kopplung $J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P})$ mit 127 Hz x), die erwartete Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{183}\text{W})$ (o) ist entweder mit 131 Hz sehr klein im Vergleich zu den Erwartungswerten von rund 1300 Hz (vgl.

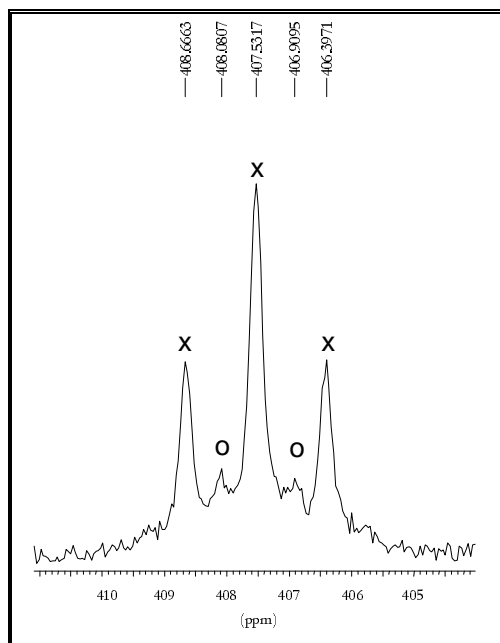


Abb. 9 ^{119}Sn -NMR-Signal von **11**

2.3.2, $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**8**)), oder es liegt ein komplexes Spinsystem vor, dessen Kopplungseigenschaften mit einfachen Methoden nicht mehr eindeutig bestimmbar sind. Die IR-Schwingungen hingegen sind mit ν 1189 cm^{-1} (P=O) sowie 1891, 1975 und 2035 cm^{-1} (C=O) denen von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**) vergleichbar, die zusätzliche Schwingung bei 1891 cm^{-1} wird den Carbonylgruppen des $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ -Fragments zugeordnet.

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

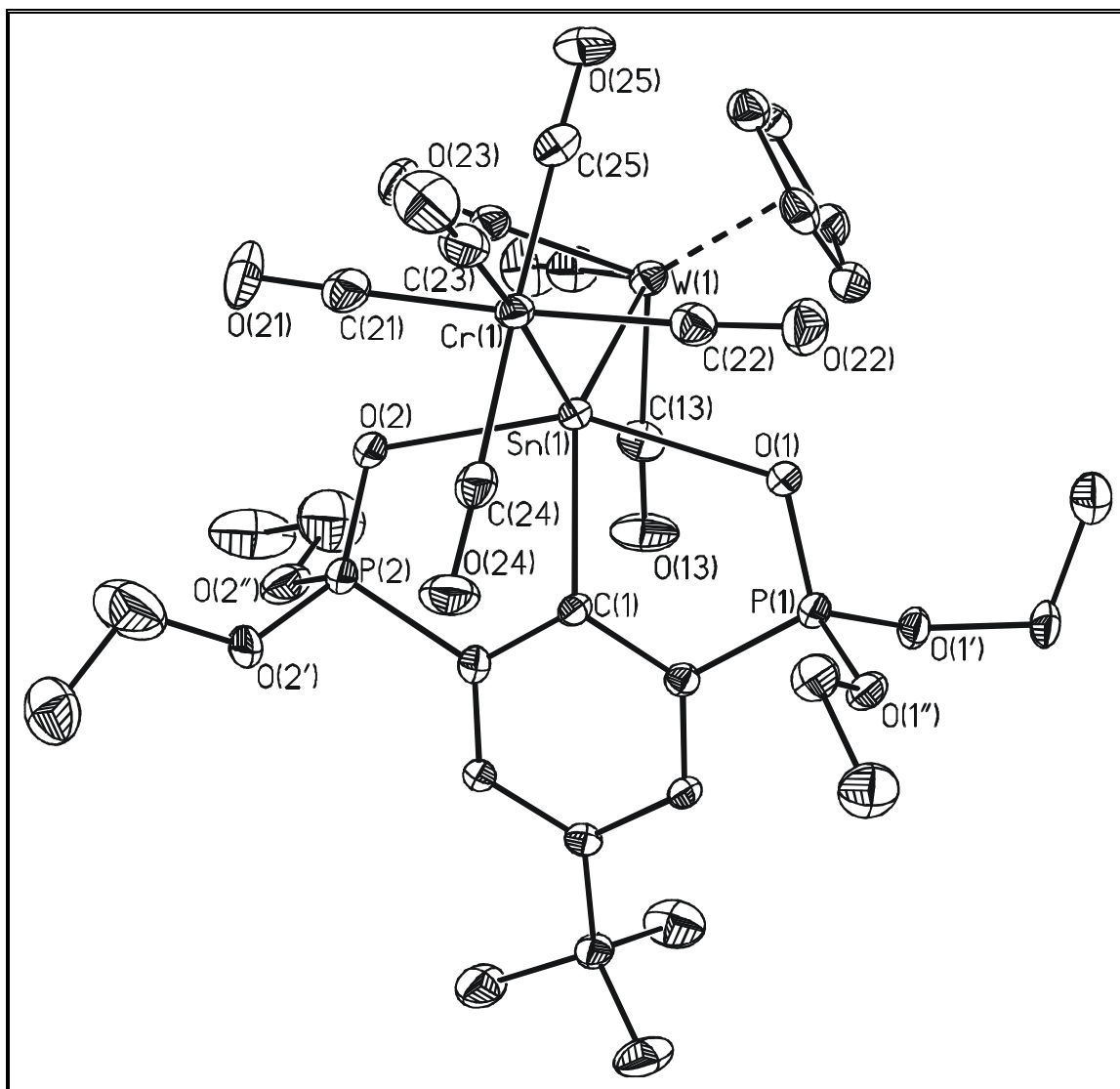


Abb. 10 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **11**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Allerdings weichen die einzelnen Winkel mit $125.97(12)^\circ$, $110.23(12)^\circ$ bzw. $123.787(19)^\circ$ vom Theoriewert von 120° ab, jedoch nicht so stark wie bei {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**, C(1)–Sn(1)–Cr(1) 139.23°). Der hohe sterische Anspruch des W(CO)₃Cp-Substituenten zeigt sich in der Verkleinerung des Winkels C(1)–Sn(1)–Cr(1) gegenüber **7**, in der Verkleinerung des Winkels C(1)–Sn(1)–W(1) (110.23°) im Vergleich zu C(1)–Sn(1)–Cl(1) in **7** (100.76°), sowie in der Verlängerung der Bindungen C(1)–Sn(1) von 2.174(3) auf 2.212(4) Å und Sn(1)–Cr(1) von 2.5835(6) auf 2.6397(8) Å. Weiterhin wird durch das Wolframfragment eine Drehung der Cr(CO)₅-Gruppe um die Sn–Cr-Bindung erzwungen, so daß der Torsionswinkel C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(24) $4.07(3)^\circ$ beträgt, also eine CO-Gruppe des Chromfragmentes auf das Wolframatom ausgerichtet

ist und dort in den Freiraum zwischen der Cp- und einer CO-Gruppe weist. In $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{]}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl (7)}$ beträgt der analoge Torsionswinkel C(1)–Sn(1)–Cr(1)–C(12) rund 42° . Der axiale Winkel O(1)–Sn(1)–O(2) weist mit $153.28(10)^\circ$ eine für Verbindungen dieser Klasse typische Verzerrung auf (vgl. 2.3.2).

Bedingt durch die sterische Abstoßung der Substituenten am Zinn, findet man eine starke Krümmung des organischen Ligandengerüsts in Längsrichtung zwischen dem Zinnatom und der *tert*-Butylgruppe (Abb. 11). Anders als in $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{]}\text{SnPh}_3^{[104]}$ sind hier die Phosphonylgruppen nicht entgegengesetzt zum Zinnatom aus der Ringebene ausgelenkt, sondern folgen der Verzerrung.

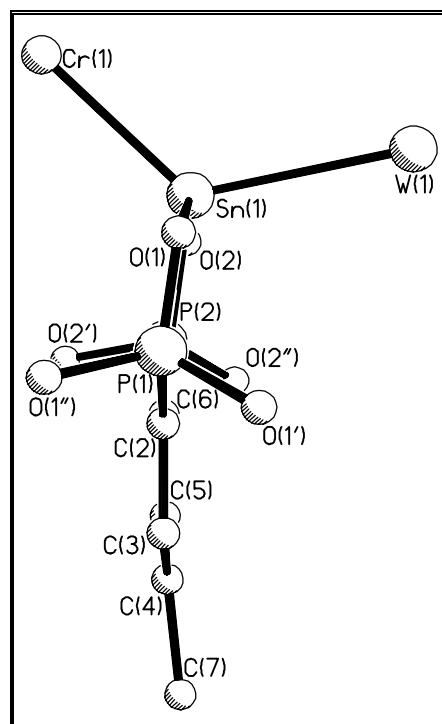


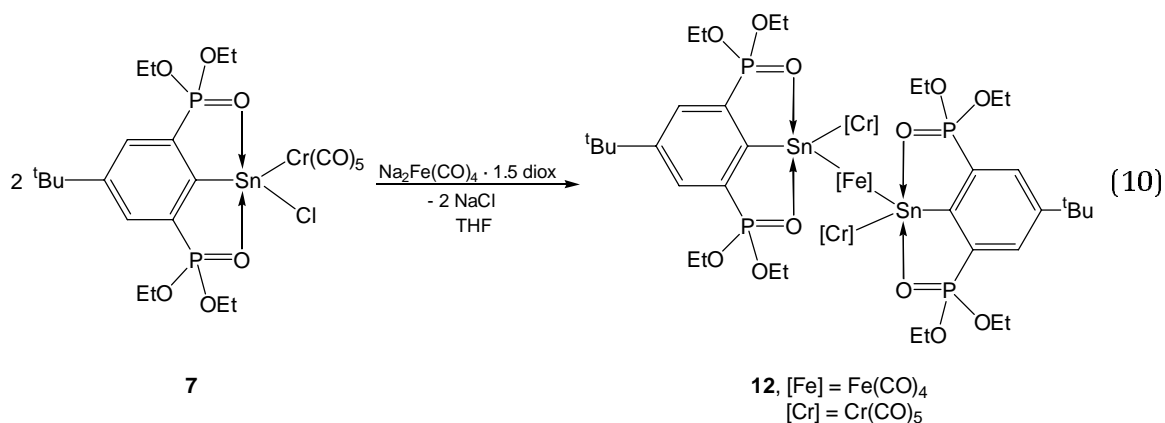
Abb. 11 Blick entlang der aromatischen Ringebene in **11**

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

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

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

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



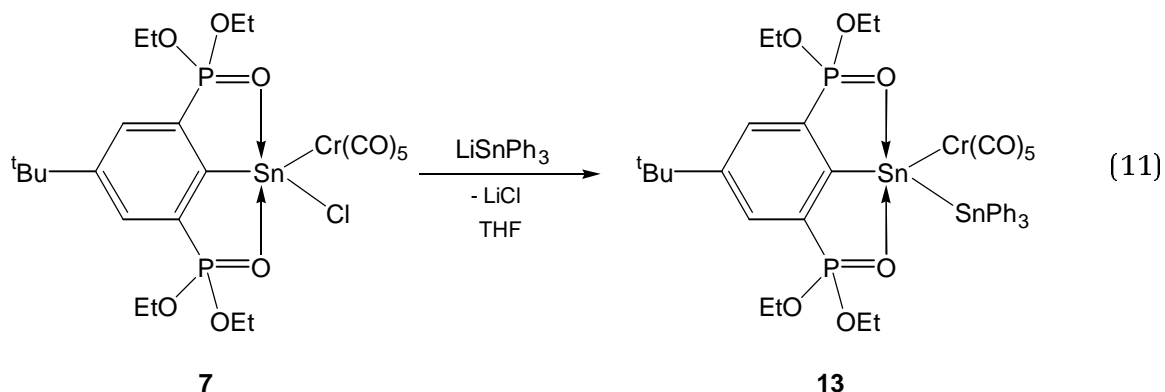
Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Reaktion zeigt Signale bei δ 32.8 und 29.7. Ersteres wird dem Edukt **7** zugeordnet, letzteres trägt eine Kopplung $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn})$ von 114 Hz und ist gegenüber dem Signal von **7** wie erwartet signifikant hochfeldverschoben. Dieser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

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

2.4.4 Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ mit LiSnPh_3

Wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, ist die geringe Stabilität der Sn–M-Bindung für Verbindungen des Typs $\text{RSn-MR}'_3$ (**3**, **4**; $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{R} = 4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Me}$) charakteristisch, sie zerfallen unter Bildung der entsprechenden Hexaorganodimetallane. Die Verbindungen $\text{RSn-MR}'_3$ (**4a**, $\text{R}' = \text{Ph}$; **4b**, $\text{R}' = \text{Me}$) lassen sich als Derivate des Stannyl-stannylens (HSn-SnH_3) auffassen. Dieses wiederum stellt in der Reihe der Sn_2H_4 -Isomere nicht die Struktur mit der niedrigsten Energie dar,^[218] wodurch sich die geringe Stabilität erklärt. Eine Verringerung der Dissoziationsneigung dieser Verbindungen sollte durch Bindung des freien Elektronenpaars am Zinnatom möglich sein, z. B. an ein Übergangsmetallfragment, wie es in $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ **7** vorliegt.

Ein Beispiel für eine solche drastische Änderung in der Reaktivität findet sich bereits in Abschnitt 2.4.1. Es lag daher nahe, die Umsetzung beispielhaft mit LiSnPh_3 und $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ (**7**) zu wiederholen (Gl. (11)).



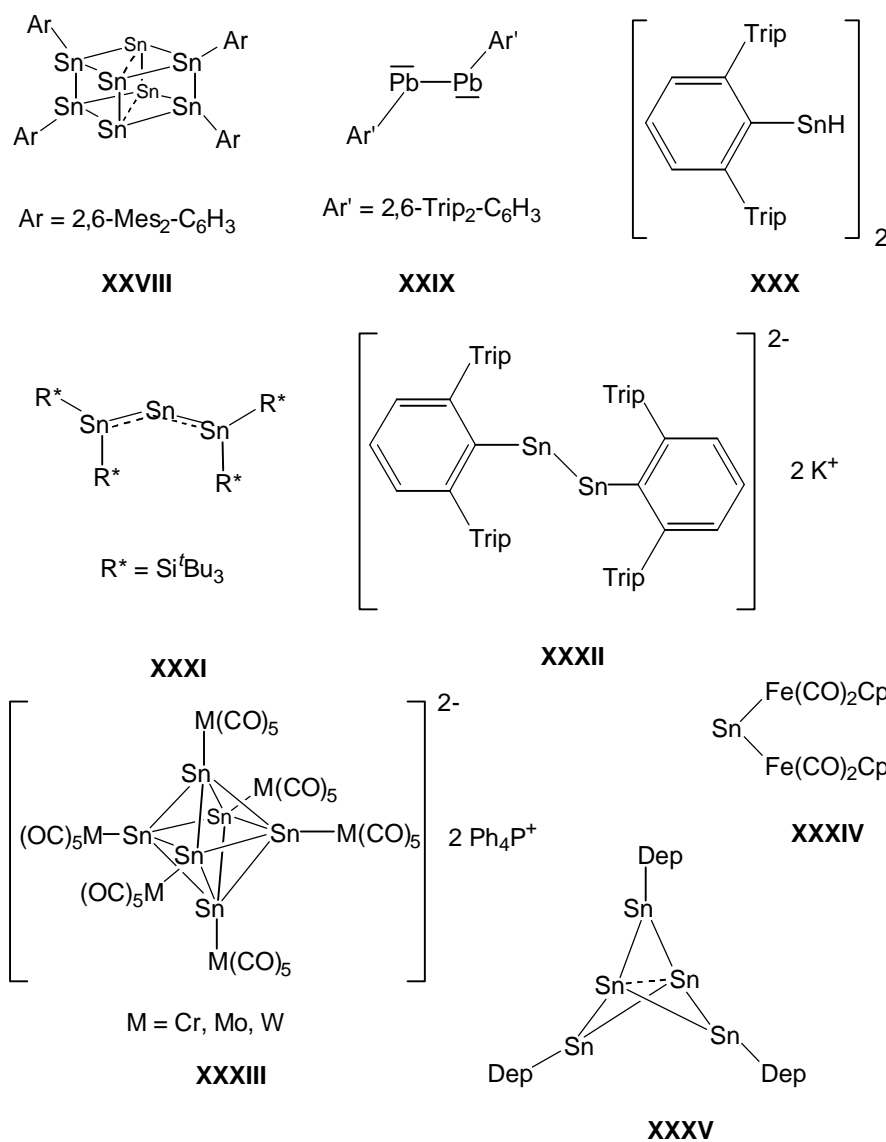
Die Reaktion wurde in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neben $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$ ($\delta -144$) und Ph_4Sn ($\delta -128$) zwei Signale bei $\delta -85$ und 301 mit Kopplungen $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ von 19 bzw. 114 Hz. Dies und die die Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 917$ Hz belegen eindeutig die Existenz von Verbindung **13**. Allerdings ist die Stabilisierung des Moleküls durch die Übergangsmetallkoordination nicht ausgeprägt genug. Versucht man, **13** durch Kristallisation auch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu isolieren, fällt lediglich $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$ aus.

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

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

Zur Reduktion selbst werden sowohl hetero- als auch homoleptische Stannylene eingesetzt, wobei als Reduktionsmittel bislang meist Alkalimetalle oder Hydride verwendet wurden, z. B. in Form von KC_8 oder LiAlH_4 . In Schema 5

sind einige interessante Verbindungen des beschriebenen Typs sowie Produkte von Reduktionsreaktionen dargestellt (Mes = C₆H₂-Me₃-2,4,6; Trip = C₆H₂ⁱ-Pr₃-2,4,6; Dep = C₆H₃-Et₂-2,6). Verbindung **XXXIV**^[262] ist seit 1991 bekannt und wurde von Hampden-Smith et al. durch Reduktion von Cl₂Sn[Fe(CO)₂Cp]₂ mit Li dargestellt. Trotz des eingesetzten Überschusses an Li berichten die Autoren keine weitere Reduktion des erzeugten Stannylen-Übergangsmetallkomplexes, der allerdings auch mit Ethyliodid keine oxidative Addition eingeht. Die Reduktion des Cyclotristannans (Dep₂Sn)₃, entstanden durch Dimerisierung des monomeren Stannylens, mit einem Überschuss an Lithium ergibt hingegen Verbindung **XXXV**, ein Perstanna[1.1.1]propellan.^[27] Setzt man [(Me₃Si)₂CH]₂Sn mit dem reaktiveren Natrium um, so erhält man das Radikalanion [(Me₃Si)₂CH]₂Sn^{•-}.^[37]



Schema 5

Ein häufig verwendetes Reduktionsmittel ist KC_8 . Die Darstellung des Radikalions $[2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Sn}]_2^{\bullet-}[\text{K}(\text{THF})_6]^+$ gelang durch Umsetzung von 1 Äquivalent 2,6-Trip₂-C₆H₃SnCl mit 1 Äquivalent KC_8 .^[66] Mit dieser Reaktion ist es allerdings nicht möglich, das ungeladene Distannylene $[2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Sn}]_2$ zu erzeugen, welches demzufolge offenbar extrem leicht zu reduzieren ist.^[66] Das Dianion **XXXII**, formal ein zweifach reduziertes Alkinhomologes, läßt sich aus dem gleichen Edukt nur durch Reduktion mit einem Überschuß feinverteilten Kaliums erzeugen.^[72] Im Gegensatz dazu führt der Versuch der Reduktion des Zinn(II)-Amids $[\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{L-L}'\}]$ ($\text{L-L}' = \text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CR}_2$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$) mit KC_8 überraschenderweise nicht zu einer (formalen) Sn(I)-Verbindung, sondern ergibt den Kaliumkomplex $[\text{K}(\text{L-L}')_2]$.^[105]

Interessanterweise kann eine Reduktion nicht nur mit rein anorganischen Alkalimetall-Verbindungen durchgeführt werden. Wiberg et al.^[51] zeigten 1999, dass die Reduktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 6 Äquivalenten NaR^* ($\text{R}^* = \text{Si-tert-Bu}_3$) das Tristannaallen **XXXI** sowie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{R}^*)_2$ ergibt. Eine ähnliche Reaktion wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit noch diskutiert werden.

Der noch metallreichere Cluster $[\text{Sn}_n\text{Ar}_4]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) **A** wurde 2001 von Power^[59] durch Reduktion von $[2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Sn}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit geschmolzenem Kalium dargestellt. Die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung werden so interpretiert, dass eine zentrale Sn_4 -Einheit von zwei Distannylene „side-on“ koordiniert wird. Die übergangsmetallsubstituierten Cluster $\{\text{Sn}_6[\text{M}(\text{CO})_5]_6\}^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) **XXXIII** entstehen demgegenüber durch Reduktion von SnCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$.^[79]

Eine Reduktion von 2,6-Trip₂-C₆H₃SnCl mit Di-isobutylaluminiumhydrid (DIBAL) liefert mit **C** das erste Beispiel eines Organozinn(II)-hydrids, welches im Festkörper dimer, über H-Atome verbrückt, vorliegt.^[73] Im Unterschied dazu wurde für die Umsetzung des schwereren Homologen 2,6-Trip₂-C₆H₃PbBr mit LiAlH_4 die Kondensation unter Abspaltung von H_2 zu $[2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Pb}]_2$ **XXIX** berichtet.^[56]

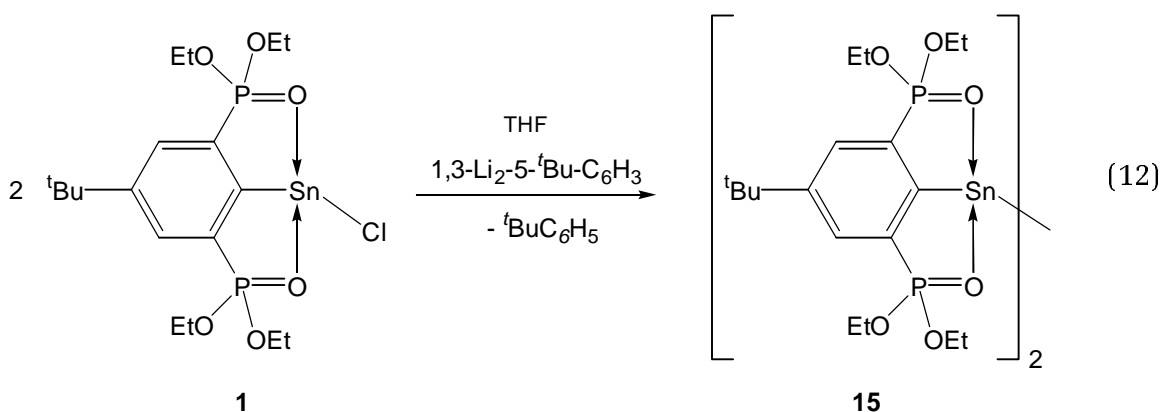
2.5.1 Versuche zur Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1)

Erste Hinweise auf die praktische Durchführbarkeit der Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) gaben die Reaktionen mit Natrium-Naphthalin^[104] sowie mit der Organolithiumverbindung {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Li. In den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der Rohprodukte dieser Umsetzungen finden sich hier Triplet-Resonanzen bei rund -70 bis -80 ppm mit Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ von rund 105 Hz, die damit nur geringfügig kleiner sind als die des Stannylens **1** (rund 115 Hz).

Signale im genannten Verschiebungsbereich lassen sich als Nebenprodukte auch in Rohproduktspektren vieler anderer Reaktionen von **1** nachweisen, die Signale werden unter Vorbehalt dem Distannylen [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn]₂ (**15**) zugeordnet. Die Reaktionen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit KPh₂ bzw. mit LiNEt₂ liefern neben dem Sn(II)-Phosphid ebenfalls Verbindung **15** ($\delta -79$, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz).

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

Die Bestätigung, daß Aryllithiumverbindungen als Reduktionsmittel dienen können, erbringt die Reaktion von **1** mit 1,3-Li₂-5-*tert*-Bu-C₆H₃, das aus 1,3-Br₂-5-*tert*-Bu-C₆H₃ durch Umsetzung mit *n*-BuLi dargestellt wird (Gl. (12)).



Im ³¹P-NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Reaktion finden sich zwei Singulett-Resonanzen bei δ 39.8 und 39.5. Erstere wird aufgrund der Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ von 113 Hz dem Edukt {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**), was sich mit dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum deckt (δ

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

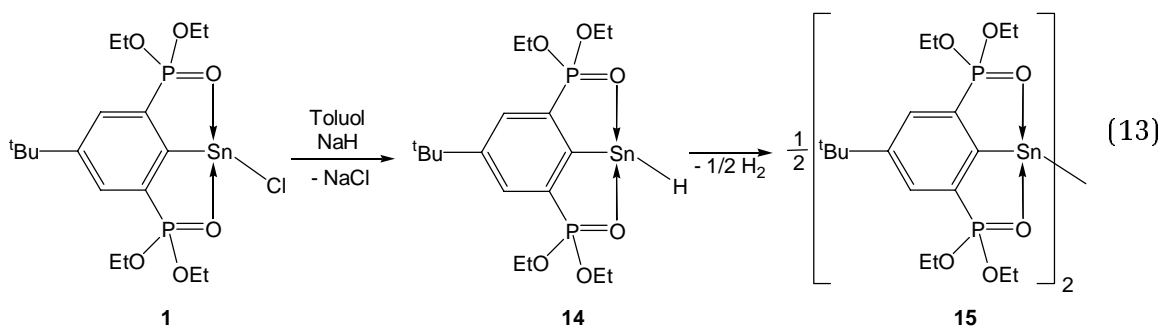
Umsetzung mit Kalium-tri-sec-butyborhydrid.

Als mildes Reduktions- und Hydrierungsmittel, welches bislang vornehmlich in der organischen Chemie verwendet wurde, sollte $\text{K}[\text{sec-Bu}_3\text{BH}]$ seine Eignung für den Einsatz in der Metallorganik zeigen. Die Umsetzung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ mit diesem Reagenz bei Raumtemperatur gibt allerdings ein sehr uneinheitliches Bild. Es kann zwar im ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Rohproduktes ein Triplett-Signal identifiziert werden, das **15** zugeordnet werden könnte ($\delta -76$, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz, 30%), allerdings liegt noch mindestens ein weiteres Signal ähnlichen Aussehens sehr dicht an diesem und es existiert im gesamten Spektrum eine Anzahl von fünf unterschiedlichen Resonanzen, von denen eine dem Edukt **1** zugeordnet wird ($\delta -101$). Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich zusätzlich die durch nucleophile Substitution abgespaltene Ligandenvorstufe $5\text{-tert-Bu-1,3-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_3$. Obwohl aus der beobachteten Gasentwicklung geschlossen werden kann, daß eine Substitution des Chlorids gegen ein Hydrid und nachfolgend eine Kondensation unter H_2 -Abspaltung stattgefunden hat, kann in den NMR-Spektren das gewünschte Produkt nicht identifiziert werden. Somit gibt diese Reaktion keine zweifelsfreie Auskunft über die Existenz eines Hydrids $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnH}$ (**14**) oder Distannylens $[\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}]_2$ (**15**).

Umsetzung mit Natriumhydrid.

Setzt man hingegen $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit Natriumhydrid in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40°C um, so erhält man eine Lösung, deren NMR-Spektren nach 15 h Reaktionszeit den Nachweis der Existenz sowohl des gesuchten Hydrids **14** als auch des Kondensationsproduktes **15** liefern (Gl. (13)). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta 38.4$

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



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

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

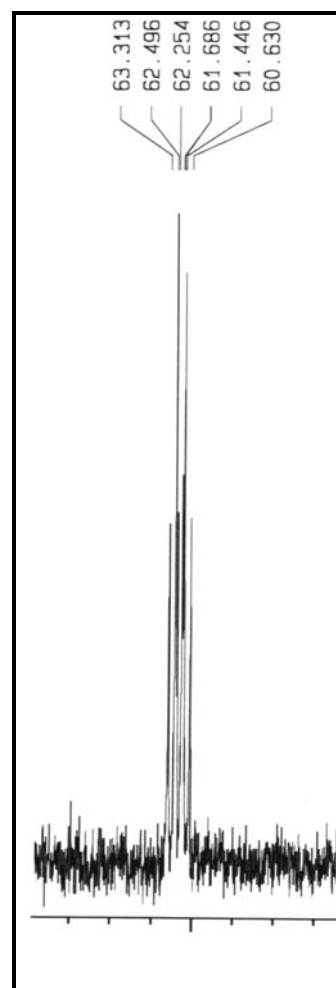


Abb. 12 ^{119}Sn -NMR-Signal von **14**.

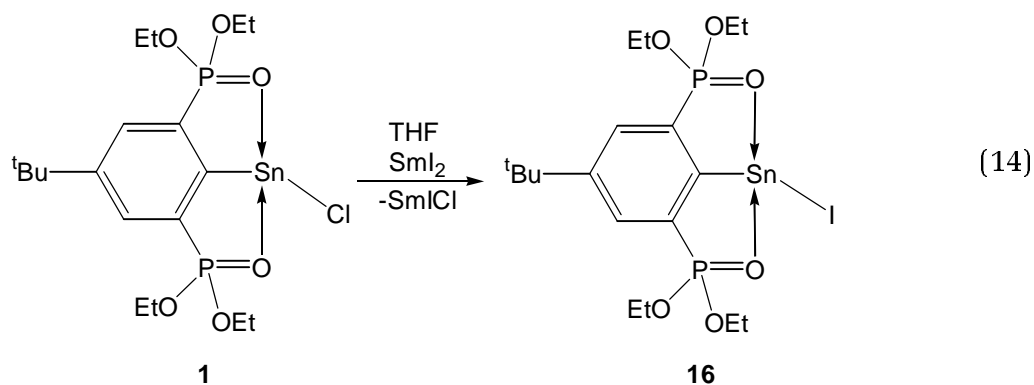
Distannane(IV) weisen in der Regel ebenfalls deutlich größere Kopplungen auf (z. B. $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$, $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) \approx 4400$ Hz). Berücksichtigt man die allgemeine Regel, daß die Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen um so kleiner wird, je kleiner der *s*-Orbitalcharakter der sie verknüpfenden Bindungselektronen ist, und weiterhin, daß freien Elektronenpaaren an Atomen derselben Gruppe mit steigender Periode ein höherer Raumbedarf aufgrund höheren *s*-Charakters zugesprochen wird, so fügen sich die beobachteten Kopplungskonstanten für die Systeme **14** und **15** nahtlos in dieses Schema ein: Das freie Elektronenpaar am Sn(II)-Zentrum besitzt einen relativ hohen *s*-Orbitalcharakter, so daß für die σ -Bindungen zu den Nachbaratomen hauptsächlich *p*-Orbitale betätigt werden müssen. Die P=O-Donorfunktionen des Ligandengerüsts sättigen das p_z -Orbital am Zinnatom ab. Damit haben die Bindungselektronen der Bindungen Sn-H (**14**) sowie Sn-Sn (**15**) nur geringen *s*-Charakter, womit gleichzeitig wie beobachtet die Kopplungskonstanten geringer werden als in vergleichbaren Verbindungen.

Umsetzung mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Li.

Ein weiterer Nachweis der Existenz des Distannylens **15** ist die Reaktion der Ausgangsverbindung {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit der Ligandenvorstufe {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Li. Bei dieser Reaktion wird nach der Aufarbeitung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (THF) ein Gemisch zweier Verbindungen beobachtet, deren Signale als Triplets bei $\delta -80$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 100$ Hz) und -100 ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 120$ Hz) auftreten. Letzteres wird dem Edukt **1** zugeordnet, ersteres aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten dem Distannylen **15**. Die korrespondierenden Signale im ³¹P-NMR-Spektrum werden bei $\delta 39.3$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz), 38.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 108$ Hz) und 18.6 beobachtet, wobei letzteres {5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃} das Hauptsignal mit rund 82% integraler Intensität darstellt. Die Beobachtung, daß in zwei Reaktionen vollkommen unterschiedlicher Art Produkte entstehen, deren NMR-spektroskopische Daten sich sehr ähneln, kann als Hinweis gewertet werden, daß in beiden Reaktionen nichts anderes als das Distannylen **15** entstanden sein kann.

Versuch der Reduktion mit SmI_2 .

Ein alternatives Reagenz, das bislang noch keine Anwendung in der Organozinnchemie gefunden hat, ist Samarium(II)-iodid. Es handelt sich hierbei um ein mildes Reduktionsmittel, das als 0.1 M Lösung in THF eingesetzt wird. Die Reaktion mit $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) wurde in THF bei Raumtemperatur durchgeführt (Gl. (14)), wobei sich die anfänglich hellgelbe Lösung von **1** durch die Zugabe der dunkelblauen SmI_2 -Lösung nach dunkelgrün verfärbte. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h wurde inzwischen ausgefallenes Samariumpulver durch mehrfache Filtration über Kieselgur entfernt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde eingeeengt und durch Extraktion mit Toluol von entstandenen Samarium(III)-Verbindungen befreit.

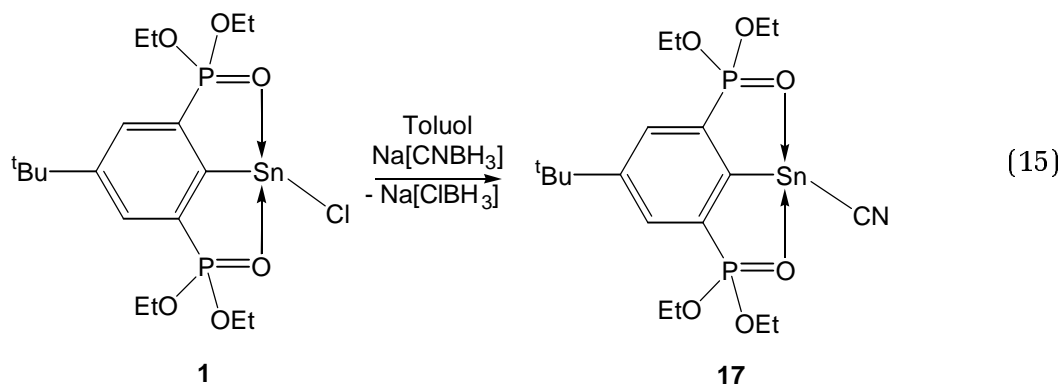


Die ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse des resultierenden Filtrates zeigt die Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes, $\delta -20$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 113$ Hz) bzw. $\delta 38.9$ ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 111$ Hz). Diese chemischen Verschiebungen lassen sich keiner der bislang bekannten Verbindungen ähnlichen Typs zuordnen, vor allem unterscheiden sie sich drastisch von den bekannten Daten des Distannylen $[\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn}]_2$ (**15**) ($\delta -68$ bzw. 38.4), welches das eigentliche Ziel der Umsetzung mit SmI_2 war. Versuche, das vermutete Organozinn(II)-iodid zu isolieren, schlugen jedoch fehl. Es liegt der Schluß nahe, daß in dieser Reaktion überraschenderweise keine Reduktion stattgefunden hat, sondern tatsächlich eine Substitution. Insbesondere im Vergleich zu der im Folgenden beschriebenen Reaktion (vgl. Seite 45) von SmI_2 mit dem Chrom-Komplex $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**) wird dieser Schluß plausibel. Hierbei ist allerdings anzumerken, daß sowohl der Mechanismus als auch die exakte Stöchiometrie dieser Substitutionsreaktion noch

nicht geklärt sind. Der Versuch der Darstellung von $\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnI}$ (**16**) durch Umsetzung von $\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) mit Kaliumiodid, um zumindest die NMR-chemischen Verschiebungen verifizieren zu können, schlug fehl. Es wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch nahezu ausschließlich die Spaltung der Sn–C-Bindung gefunden.

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

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



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

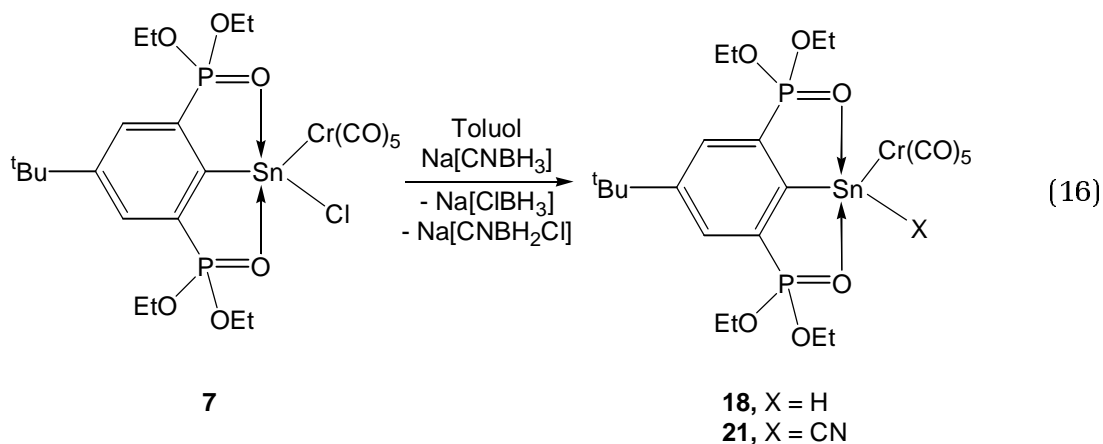
Die Änderung in der ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebung gegenüber Verbindung **1** zu hohem Feld ($\Delta\delta -200$) ist im Vergleich zu $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnH}$ (**14**, $\Delta\delta 160$), $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{Sn[CH(SiMe}_3\text{)}_2\text{]}^{[104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

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

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

Umsetzung mit $\text{Na[CNBH}_3\text{]}$.

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

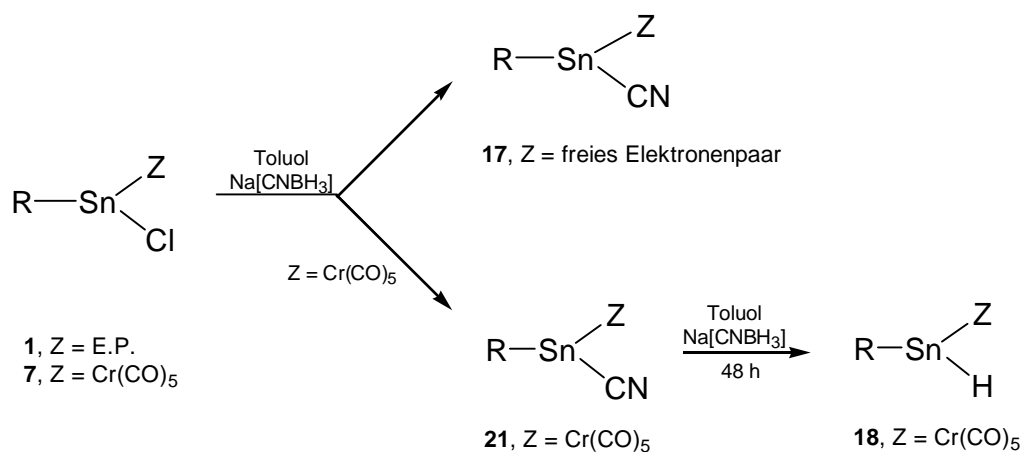


In den ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren finden sich die Signale von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnH}$ (**18**) bei δ 31.7 ($J(^{31}\text{P}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 108$ Hz) bzw. δ 191 ($^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^1\text{H})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

Diese Ergebnisse zeigen, daß $\text{Na}[\text{CNBH}_3]$ nicht nur die Substitution von Chlorid gegen Cyanid, sondern auch von Chlorid gegen Hydrid auszuführen imstande ist, was angesichts der hohen Selektivität bezüglich der Cyanid-Einführung im Fall von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\text{SnCl}$ (**1**) erstaunlich ist.

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

Bemerkenswert an diesen Beobachtungen ist der Vergleich mit der entsprechenden Reaktion von $\text{Na}[\text{CNBH}_3]$ mit $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**). Hier fand selektiv ein Austausch des Chlorids gegen Cyanid statt. In der oben beschriebenen Reaktion von $\text{Na}[\text{CNBH}_3]$ mit dem Chromkomplex **7** dominierte zunächst auch die Substitution Cl gegen CN, die nach Fortsetzung der Reaktion nach Zugabe weiteren Natriumborats jedoch zugunsten der Bildung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnH}$ (**18**) zurückgedrängt wurde. Das Zinn(II)-cyanid **21** reagierte also zum Hydrid **18** (vgl. Schema 6).

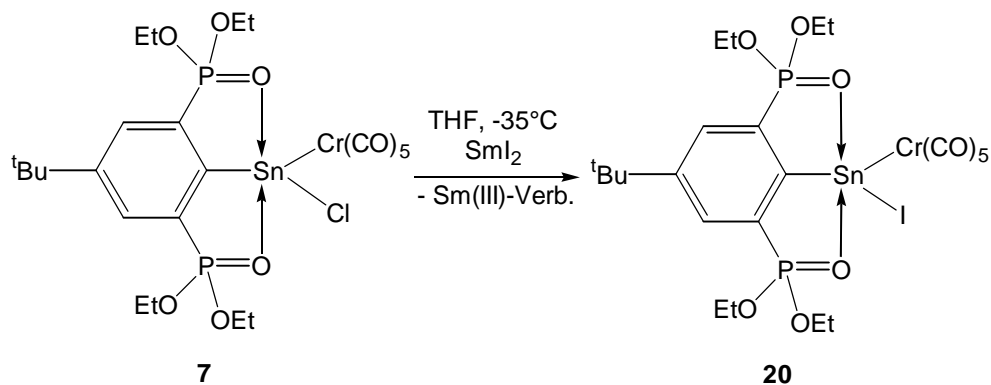


Schema 6 ($R = \{4\text{-}^t\text{Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}^-$).

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

Umsetzung mit SmI_2 .

Zunächst soll an dieser Stelle auf die Reaktion von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ (**7**) mit Samarium(II)-iodid eingegangen werden, das ebenso, wie schon im Fall des unkomplexierten Stannylens $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) versucht, zur schonenden Reduktion eingesetzt werden sollte (Schema 7).



Schema 7

Die Reaktion verläuft selektiv unter Bildung eines einzigen Produktes. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt eine Triplet-Resonanz bei δ 93 (Edukt: δ 131) mit einer Kopplung von $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 175$ Hz zeigt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei δ 32.5 (Edukt: 32.8). Die Kopplung $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ wurde zu 167/174 Hz bestimmt. Überraschenderweise wurde in diesem ^{31}P -NMR-Spektrum im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen kein Hinweis auf die Freisetzung der Ligandenvorstufe 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃ gefunden – dies belegt die hohe Selektivität der Reaktion.

Im Verlauf der Umsetzung veränderte sich die anfangs grüne Farbe der Lösung durch Zugabe der dunkelblauen SmI₂-Lösung nach blaugrün. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur geht diese Einfärbung zurück. Nach dem Einengen zur Trockne und Aufdestillieren von Toluol konnte ein gelber Feststoff abfiltriert werden. Da Samarium(III)-Verbindungen eine gelbe Farbe aufweisen, ist davon auszugehen, daß im Laufe der Reaktion oder der Aufarbeitung eine Oxidation des SmI₂ stattgefunden hat. Nach derzeitigem Kenntnisstand läßt sich jedoch die Frage, welches der im Gegenzug reduzierte Reaktionspartner ist, nicht beantworten. Aus dem Filtrat kann durch Einengen und Kristallisation des Rückstandes aus Diethylether der hellgrüne, kristalline Feststoff **20** erhalten werden.

Die aus Diethylether erhaltenen Einkristalle wurden röntgenographisch untersucht, die ermittelte Molekülstruktur von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnI (**20**) ist in Abb. 13 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 aufgelistet.

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

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

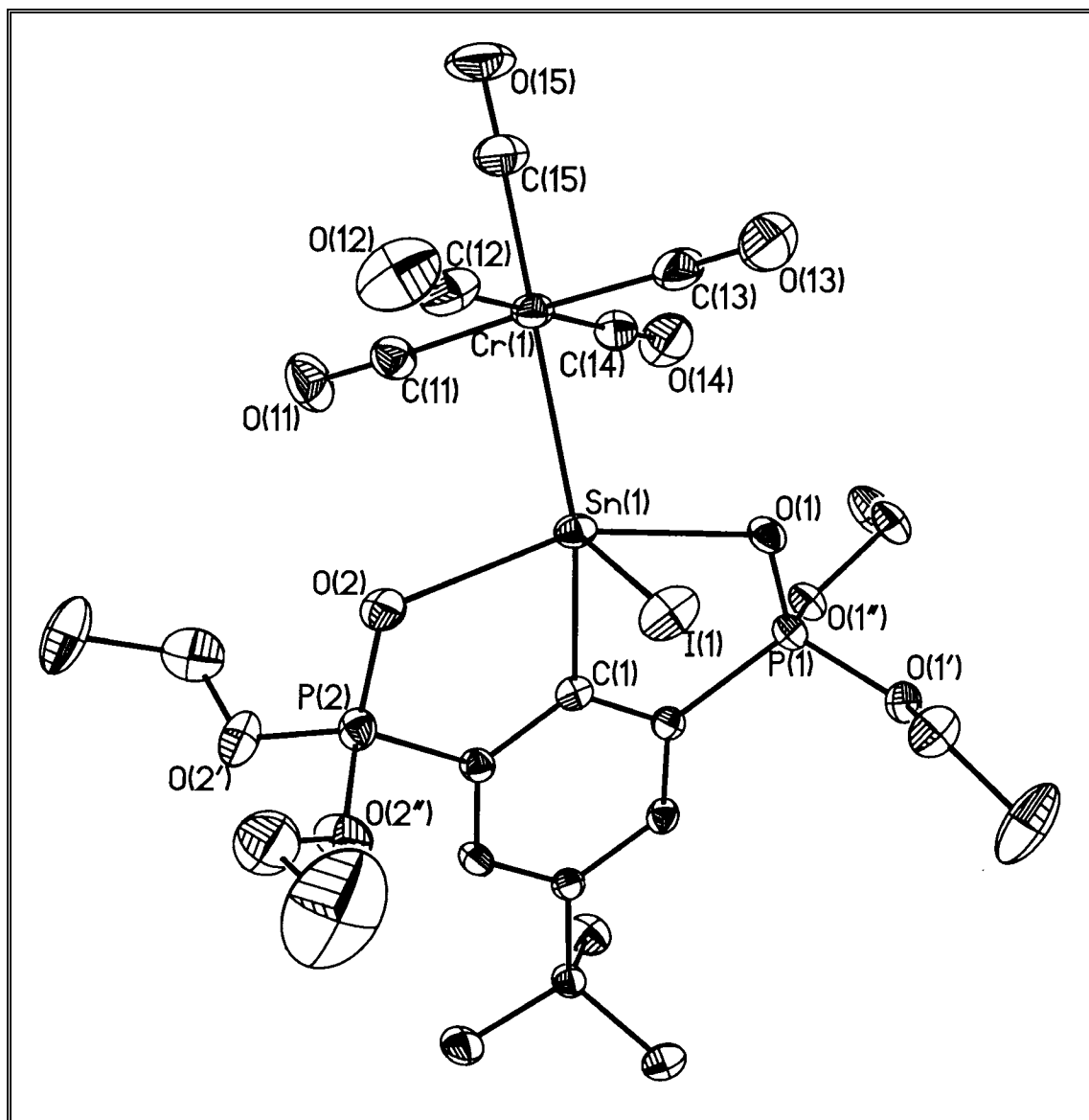


Abb. 13 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Zinnatom in dieser Verbindung ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Phosphonyl-Sauerstoffatome die axialen Positionen besetzen und die äquatorialen Positionen von C(1), Cr(1) und I(1) besetzt werden. Die Abweichung von den für die vorliegende Koordinationsgeometrie idealen Winkeln zeigt sich in den Winkeln O(1)–Sn(1)–O(2), C(1)–Sn(1)–I(1) und C(1)–Sn(1)–Cr(1) von 155.57(8)°, 100.18(9)° bzw. 139.23(8)°. Der strukturelle Aufbau des Moleküls ist dem in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**) gefundenen sehr ähnlich, dort betragen die Winkel O(1)–Sn(1)–O(2), C(1)–Sn(1)–Cl(1) und C(1)–Sn(1)–Cr(1) 154.93(7)°, 100.76(8)° und 139.88(9)°.

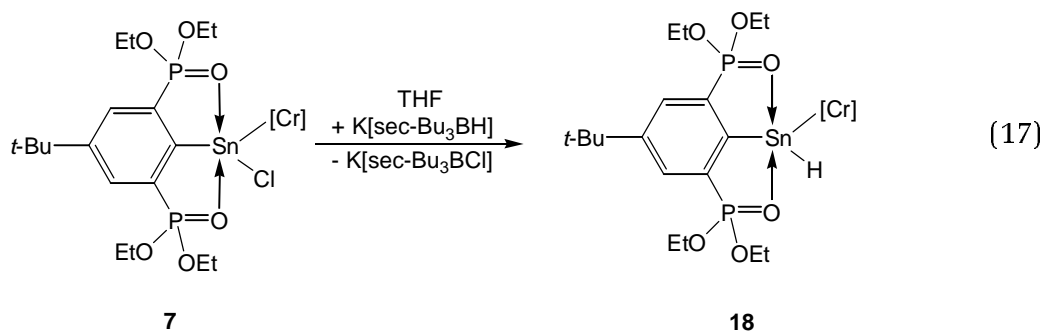
Die Summe der äquatorialen Winkel am Zinnatom beträgt 359.9°, die entsprechenden Substituenten liegen somit in einer Ebene. Mit 2.7553(4) Å ist der Abstand Sn(1)–I(1) mit dem von Power et al. bestimmten Sn–I-Abstand von 2.766(2) Å in [2,6-Trip₂C₆H₃]SnI (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl)^[70] bis auf 0.01 Å identisch und damit etwa 0.025 Å länger als die 2.73 Å in SnI₂.^[301] Die Bindung C(1)–Sn(1) von 2.179(3) Å ist vergleichbar mit dem analogen Wert in {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**) von 2.174(3) Å und liegt damit im typischen Bereich für Verbindungen dieser Klasse.

Die Sn–O-Abstände der Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen P=O...Sn liegen mit 2.371(2) und 2.357(2) Å ebenfalls im Erwartungsbereich, sind aber gegenüber den entsprechenden Abständen in **7** (2.335(2) bzw. 2.354(2) Å) etwas verlängert, was durch den größeren sterischen Anspruch des Iodatoms im Vergleich zum Chlor verursacht wird. Ebenso ist der Winkel C(1)–Sn(1)–Halogen von knapp 101° in beiden Verbindungen nahezu identisch, allerdings rund 2° kleiner als der Winkel C(1)–Sn(1)–I(1) in [2,6-Trip₂C₆H₃]SnI (102.6(3)°);^[70] hier kommt die zusätzliche sterische Belastung in **20** durch das Cr(CO)₅-Fragment zum Tragen.

2.5.3 Hydrierung und Reduktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl mit K[*sec*-Bu₃BH]

Die Reaktion des Stannyl-Komplexes {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**) mit Kalium-tri-*sec*-butylhydridoborat K[*sec*-Bu₃BH] bei –78 °C liefert den entsprechenden Organozinnhydrid-Komplex {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnH (**18**) (Gl. (17)). Vermisst man die Reaktionslö-

sung unmittelbar nach der Umsetzung ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch (THF), so findet man als Hauptsignal von etwa 95% Intensität ein Dublett von Triplets bei δ 186 ($J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1251 \text{ Hz}$, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 112 \text{ Hz}$), das Verbindung **18** zugeordnet wird. Im IR-Spektrum von **18** zeigt die Bande bei 1760 cm^{-1} eindeutig die Anwesenheit einer Sn-H-Funktion an (Abb. 18, S. 55). Dieser Wert ist vergleichbar mit den für $\text{H}(\text{tert-Bu})_2\text{Sn-Si}(i\text{-Pr})_2\text{-Sn}(\text{tert-Bu})_2\text{H}$ (1771 cm^{-1}) und $\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-Sn}(\text{tert-Bu})_2\text{H})_3$ (1777 cm^{-1}) gefundenen Werten.^[306]



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

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

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

Formal handelt es sich bei $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnH}$ (**18**) um ein Derivat des Stannylens SnH_2 . Für Verbindungen des Typs M_2H_4 zeigen Berechnungen, daß für Silicium und Germanium die M-M -gebundene Form **A** (Abb. 14) die stabilste ist, wohingegen für Zinn und Blei die über Wasserstoff trans-verbrückte Form **B** (Abb. 14) bevorzugt ist.^[217,218] Offenbar wird die Bildung eines Dimers durch den sterischen Anspruch des Liganden und des Chrom-Fragmentes verhindert.

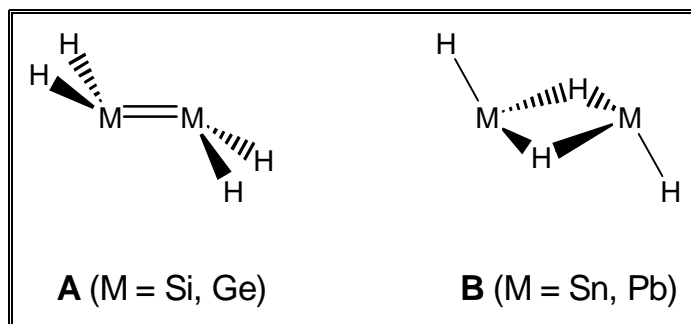


Abb. 14 M-M -gebundenes (A) und Wasserstoffverbrücktes (B) M_2H_4 .

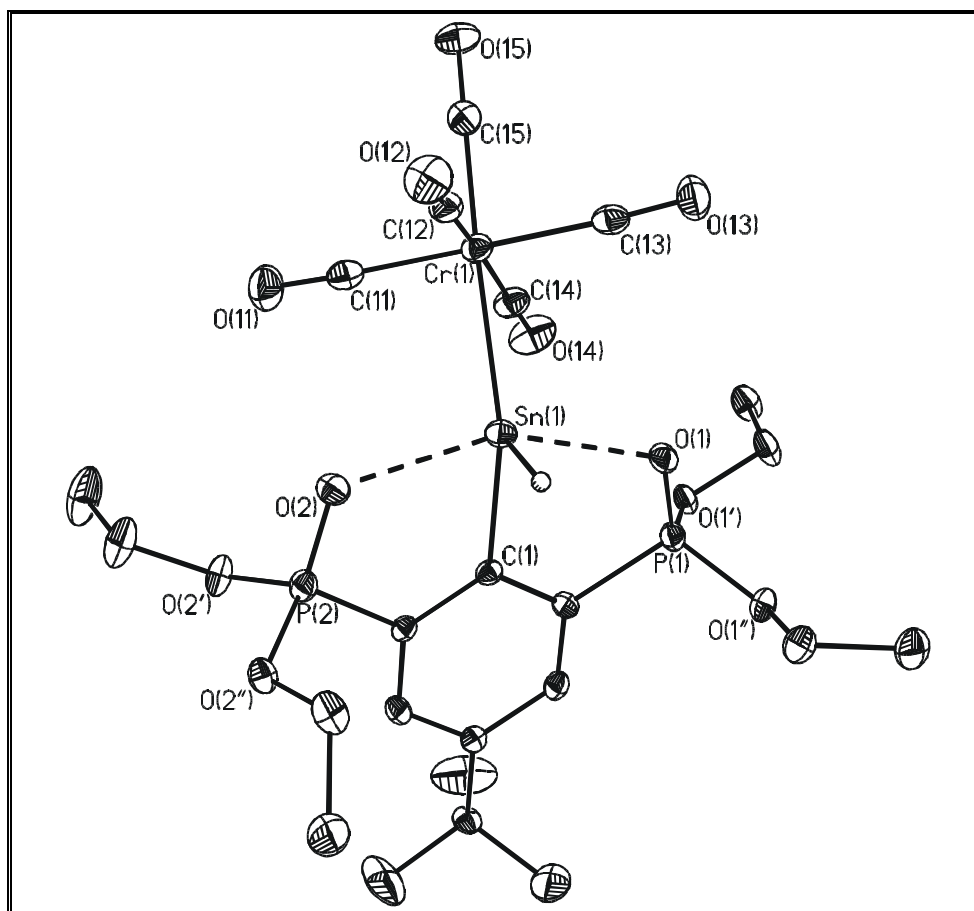
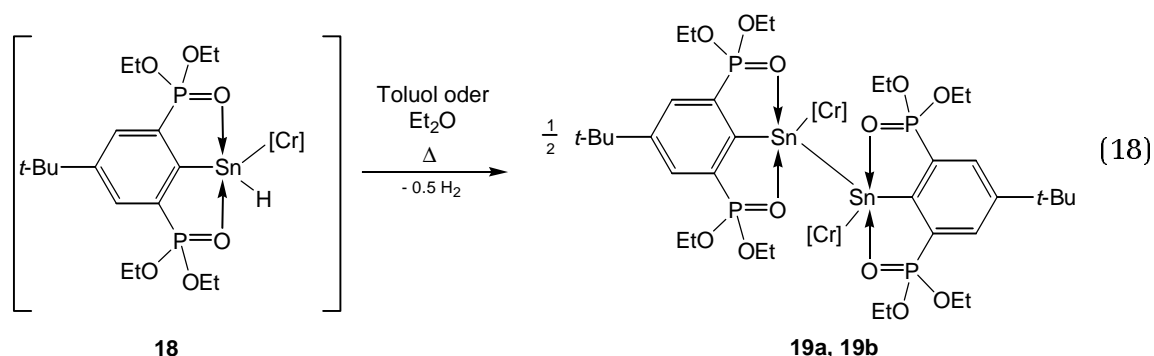


Abb. 15 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **18**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

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

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

Weitere unerwartete Ergebnisse erbrachte eine Änderung des Aufarbeitungsverfahrens. Die Rohproduktlösung einer bei Raumtemperatur durchgeführten, analogen Reaktion wurde in zwei Portionen aufgeteilt, diese eingengt und die Rückstände mit Diethylether bzw. warmem Toluol extrahiert. Hierbei wurde in beiden Fällen nicht das Hydrid zurückerhalten, sondern es fiel stattdessen jeweils eine geringe Menge grüner (**19b**, Toluol) bzw. orangefarbener (**19a**, Et₂O) Kristalle von $[\{4\text{-}tert\text{-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{-Sn}]_2$ an (Gl. (18)), deren ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren übereinstimmend eine einzelne Triplet-Resonanz bei δ 252 zeigten ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 124$ Hz). Diese Spektren belegen gemeinsam mit dem IR-Spektrum von **19b** (Abb. 18) zweifelsfrei die Abwesenheit einer Sn–H-Funktion, da im ¹H-gekoppelten ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum keine Kopplung $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ auftritt. Das Verhalten von **18** in der Wärme zeigt eindrucksvoll die thermische Instabilität des Hydrids.



Die ³¹P-NMR-Spektren von **19a** bzw. **19b** zeigen eine Singulett-Resonanz bei δ 32.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz). Die geringe Löslichkeit der Komplexe **19a/19b** verhinderte eine exakte Bestimmung der $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung. Allerdings

konnten nach verlängerter Datenakkumulation (ca. 30k Experimente) $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Satelliten von rund 3800 Hz abgeschätzt werden.

Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Verbindungen wird im Festkörper sichtbar. Beide Moleküle besitzen eine ähnliche Struktur, jedoch sind die Abstände Sn(1)–Sn(1a) deutlich voneinander verschieden. Die Molekülstruktur von $[\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{Sn}]_2$ (**19a**) ist in Abb. 16 dargestellt, in Abb. 17 findet sich die Molekülstruktur von **19b**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen sind in Tab. 7 aufgelistet.

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

Tab. 7 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von **19a** und **19b**.

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

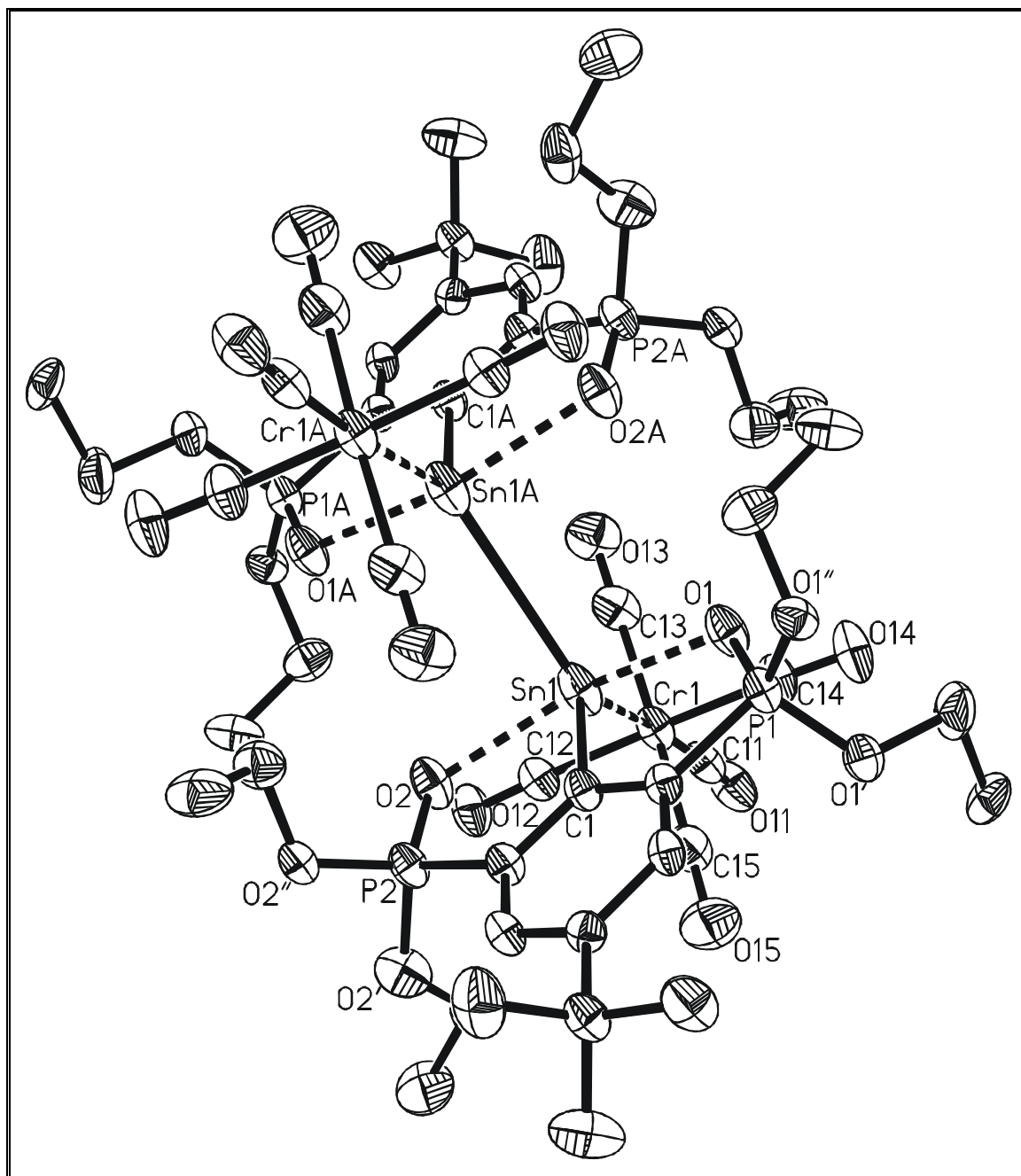


Abb. 16 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **19a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Abstand Sn(1)–Sn(1a) beträgt 3.3505(2) Å (**19a**) bzw. 2.9910(8) Å (**19b**) und ist damit länger als die Sn–Sn-Bindungslängen in grauem Zinn (2.81 Å), in (2,6-Trip₂-C₆H₃)Sn–Sn(Me)₂C₆H₃-2,6-Trip₂ (2.8909(2) Å)^[75], und in [C₅H₄N-2-(Me₃Si)₂C]Sn–Sn(SiMe₃)₃ (2.8689(5) Å).^[109,116] Der Sn(1)–Sn(1a)-Abstand in **19b** ist vergleichbar dem Sn–Sn-Abstand in R^N₂Sn–SnCl₂ [R^N = CH(SiMe₃)C₉H₆N-8] (2.961 Å),^[97] jedoch kleiner als die Sn–Sn-Bindungslängen in den Verbindungen Ar₂Sn–Sn[1,8-(NR)₂C₁₀H₆] (Ar = 2,6-(Me₂N)₂C₆H₃; R = *tert*-BuCH₂)

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

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

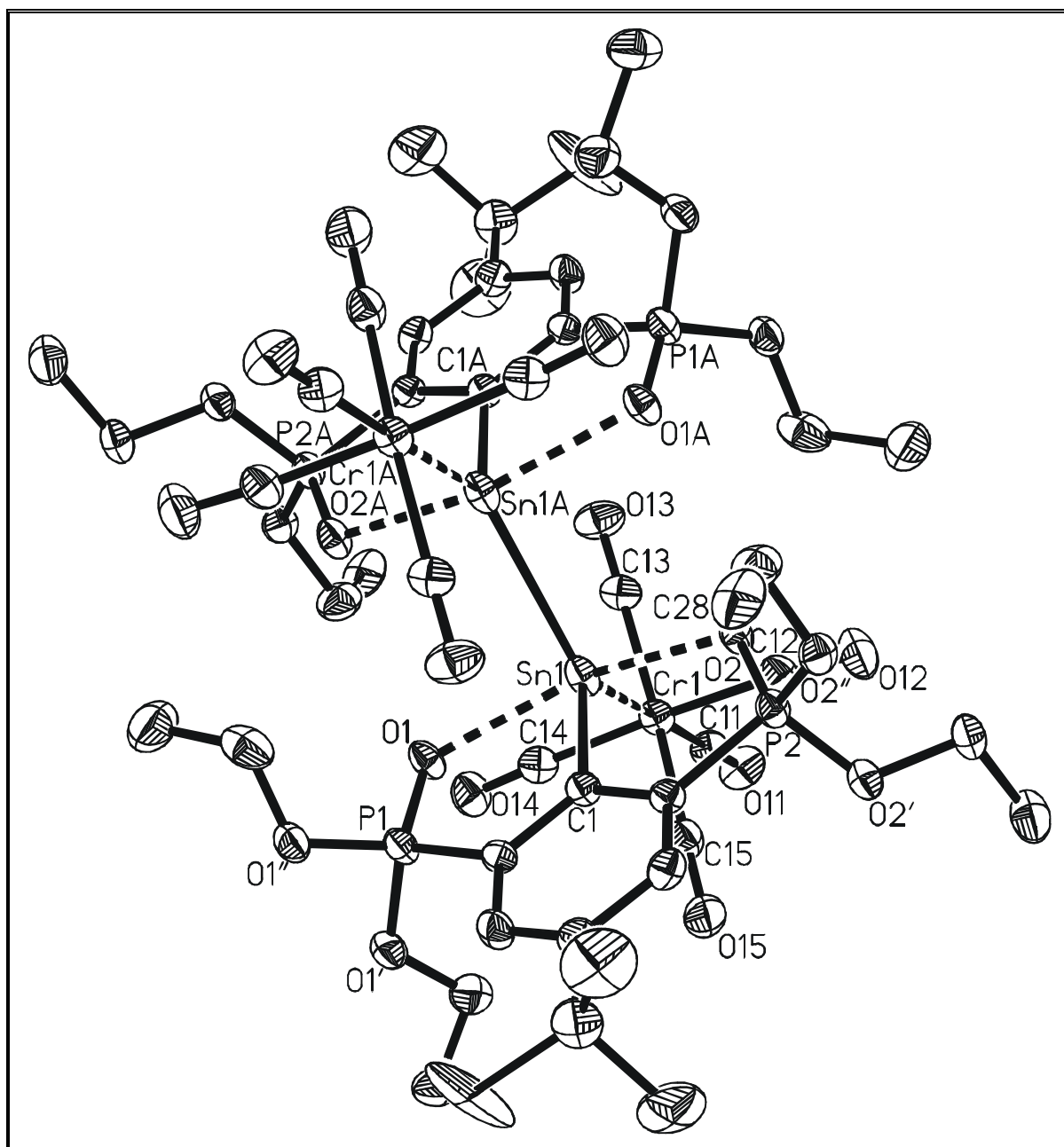


Abb. 17 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **19b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

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

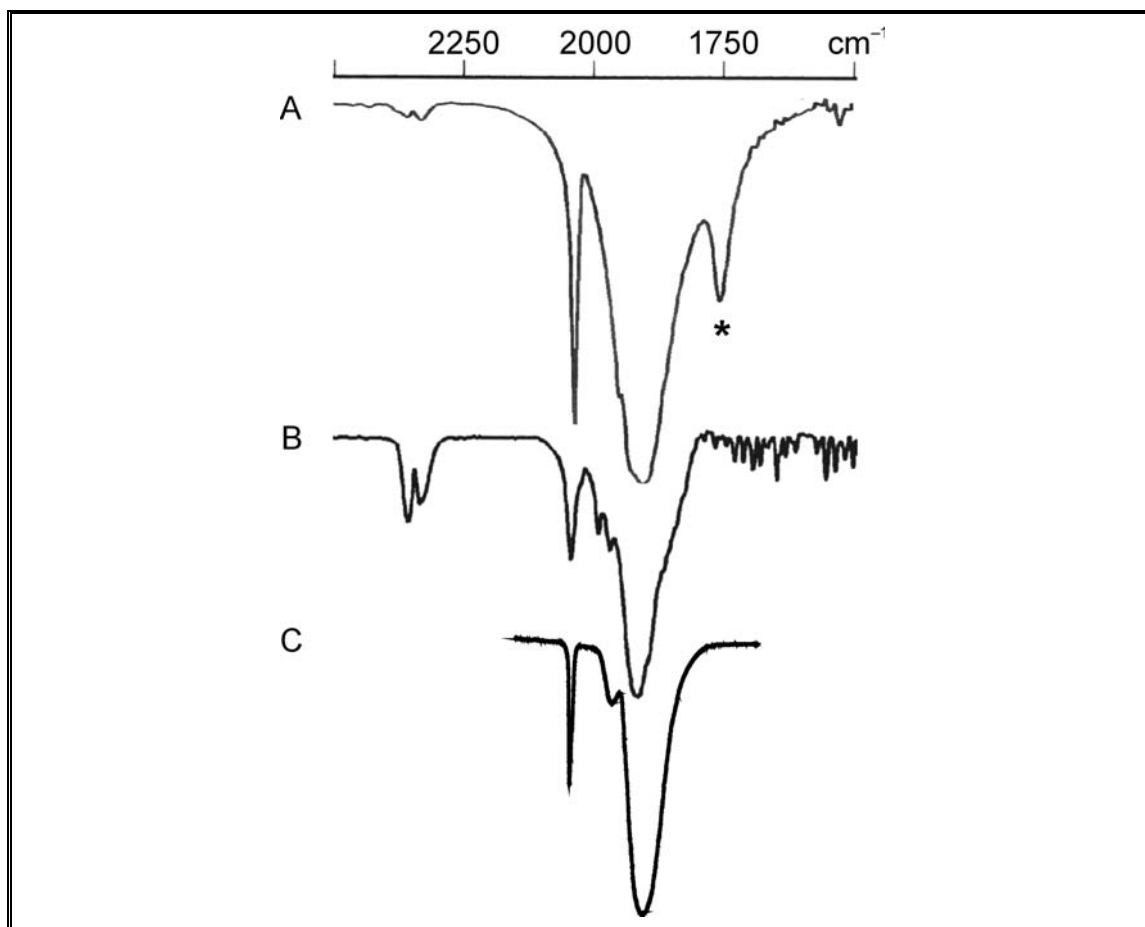
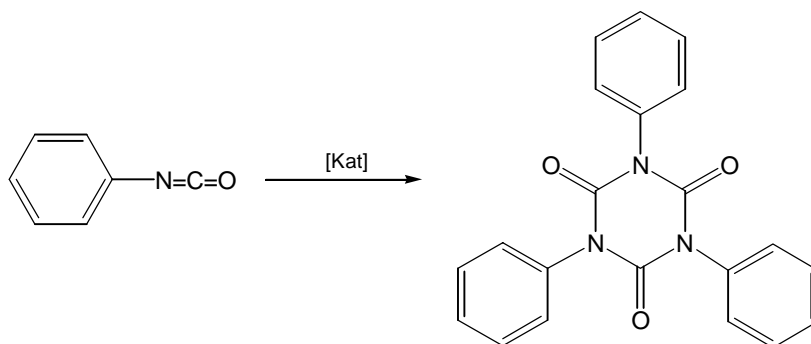


Abb. 18 Ausschnitte aus den IR-Spektren von **18** (A, KBr, * markiert die Sn–H-Schwingung bei 1760 cm^{-1} , **19b** (B, KBr) und $\text{tert-BuN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnW}(\text{CO})_5$ (C, CHCl_3)^[249].

2.6 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Es ist bekannt, daß verschiedene Klassen von Zinn(II)-Verbindungen als (Co-)Katalysatoren eingesetzt werden können. Chien und Rausch^[198] berichten über beeindruckende Ergebnisse bei der Verwendung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Sn}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Cokatalysator bei der Polymerisation von Ethylen oder Propylen. Als Katalysator kommt hierbei $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ zum Einsatz, aktiviert durch ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ als zweitem Cokatalysator. Dieses System zeigt in Abwesenheit der Zinnkomponente nur eine geringe Aktivität bei der Ethylenpolymerisation, Propylen kann nicht polymerisiert werden. Setzt man die kationische Sn(II)-Verbindung zu, werden Umsätze von bis zu $1.5 \cdot 10^7$ g Polypropylen pro Mol Sn(II)-Komponente und Stunde beobachtet.

Richeson und Mitarbeiter untersuchten die katalytische Aktivität von Verbindungen des Amidinat-Typs $\text{L}(\text{L}')\text{Sn}$ ($\text{L}=[\text{R}-\text{NC}(\text{R}')\text{N}-\text{R}]^-$, $\text{L}' = \text{L}$ oder $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, C_6H_{11} , $\text{R}' = \textit{tert}\text{-Bu}$, Me) bezüglich der Cyclotrimerisierung von Arylisocyanaten.^[201-204] Die beschriebenen Sn(II)-Verbindungen katalysieren die in Schema 8 beispielhaft dargestellte Reaktion noch in Konzentrationen unterhalb von 2 Mol-%. Triaryl-isocyanurate sind dafür bekannt, daß sie die Stabilität von Polyurethanen und aus ihnen hergestellten Beschichtungen bezüglich thermischer und chemischer Belastung erhöhen sowie deren Filmbildungseigenschaften verbessern.^[202]



Schema 8

Für erste orientierende Untersuchungen wurde $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) als Katalysator in einer Konzentration von 2 Mol-% bezogen auf Phenylisocyanat eingesetzt. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel durchge-

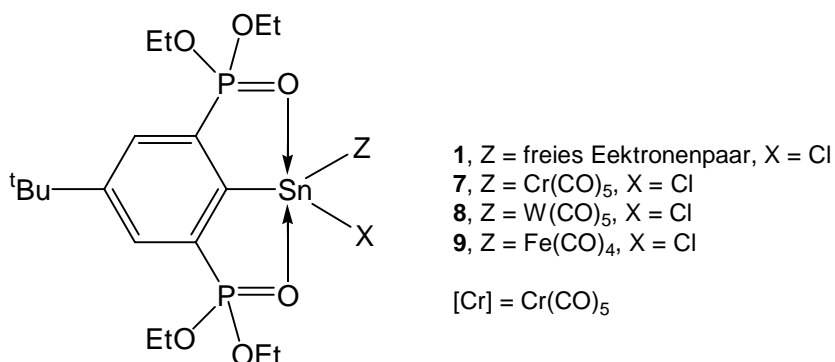
führt. Nach etwa 30 Minuten war eine leichte Eintrübung der Reaktionsmischung zu beobachten, welche sich nach 3 h Reaktionszeit vollständig verfestigte. Mechanische Zerkleinerung des Feststoffes und Extraktion mit Toluol lieferte nach Filtration und Trocknung des erhaltenen farblosen Feststoffes Triphenyl-isocyanurat in einer Ausbeute von 88%. Der eingesetzte Katalysator **1** konnte nahezu vollständig wiedergewonnen werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) zumindest prinzipiell als Katalysator zur Oligomerisierung von Aryl-isocyanaten eignet. Für eine allgemeingültige Aussage bezüglich der einsetzbaren Isocyanate, der minimalen Katalysatorkonzentration und der Wiederverwendbarkeit des Katalysators müssen detailliertere Untersuchungen folgen. Eine generelle Einschränkung für eine etwaige praktische Anwendung dieses Systems ist in der aufwendigen Darstellung von **1** zu sehen, eine Einschränkung, unter der allerdings auch die Systeme von Chien und Rausch leiden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

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

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



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

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

Da {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) hauptsächlich zwei Reaktionsmöglichkeiten besitzt – zum einen die nucleophile Substitution des Cl⁻-Substituenten, zum anderen die Reaktion als Lewis-Base unter Betätigung des freien Elektronenpaares – konzentrierten sich die Experimente im Rahmen dieser Arbeit auf diese Themenbereiche. Daneben wurden erste orientierende Studien zur katalytischen Aktivität des Systems durchgeführt.

Zur Untersuchung der Reaktivität der Sn–Cl-Funktion gegenüber nucleophiler Substitution kamen Nucleophile der 14., 15. und 16. Gruppe des Periodensystems zum Einsatz. Es wurden bei den Verbindungen aus der 15. und 16. Gruppe zum Teil gravierende Unterschiede zwischen der zweiten und dritten Periode festgestellt. Die Reaktion mit PhSNa beispielsweise lieferte in guter Ausbeute das erste Organozinn(II)-thiophenolat {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnSPh (**2**).

Als Nucleophil der 15. Gruppe zeigte LiNEt₂ keine einheitliche Reaktion mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**), KPPPh₂ und KP(SiMe₃)₂ reagierten jedoch ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden Zinn(II)-phosphiden **5a–c**, die NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert wurden.

Durch Umsetzung des Stannylens **1** mit metallzentrierten Nucleophilen der 14. Gruppe konnten neue Mitglieder der seltenen Gruppe von Verbindungen mit kovalenter Sn(II)–M(IV)-Bindung dargestellt werden (M = Si und Sn, **3–4**). Im Falle von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn–SiPh₃ (**3**) konnte die Struktur röntgenographisch bestimmt werden.

Um die Reaktivität des Stannylens {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) gegenüber Elektrophilen festzustellen, wurden Reaktionen mit den Übergangsmetallreagenzien M(CO)₅(THF) (M = Cr, W) und [Fe₂CO₉] durchgeführt. Die Verbindungen {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}M(CO)_nSnCl (**7**, M = Cr, *n* = 5; **8**, M = W, *n* = 5; **9**, M = Fe, *n* = 4) wurden analysenrein synthetisiert, von **7** wurde die Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt.

Überraschend war das Ergebnis der Reaktion von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) mit Ph₃C⁺PF₆⁻. Dieses Reagenz wird häufig einge-

setzt, um Halogenidsubstituenten von Metallatomen zu abstrahieren. In diesem Fall reagierte es jedoch in Analogie zu einer oxidativen Addition an das Sn(II)-Zentrum, wobei das Sn(IV)-Kation $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\{\text{Cl}\}\{\text{Ph}_3\text{C}\}\text{-Sn}^+\text{PF}_6^-$ (**6**) entstand.

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

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

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

Besonders interessante Ergebnisse lieferten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche, die Stannylene $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (**1**) und $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\{\text{Cr(CO)}_5\}\text{SnCl}$ (**7**) zu reduzieren. Umsetzungen mit $\text{K}[\text{sec-Bu}_3\text{BH}]$ und NaH lieferten den Nachweis, daß eine Reduktion des Stannylens unter Bildung des Zinn(II)-Hydrids $\{4\text{-tert-Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnH}$ (**14**) und anschließender H_2 -Eliminierung möglich ist.

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

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

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

Die Reduktionsversuche mit Na[CNBH₃] und SmI₂ verliefen nicht wie erwartet unter Hydrierung bzw. Knüpfung einer Sn–Sn-Bindung. Aus der Umsetzung von Na[CNBH₃] mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) wurde das erste bekannte Organozinn(II)-cyanid {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCN (**17**) analysenrein isoliert. Die Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**) mit SmI₂ resultierte überraschend in einer nucleophilen Substitution. Es wurde {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{Cr(CO)₅}SnI (**20**) analysenrein isoliert und dessen Molekülstruktur röntgenographisch aufgeklärt.

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

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

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

4.2 Analytik und Meßmethoden

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

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

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

Die Aufnahme der *IR-Spektren* erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . *Molekulargewichte* wurden osmometrisch auf einem Knauer Dampfdruckosmometer ermittelt. Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* wurde ein Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden verwendet. *Mössbauerspektren* wurden bei konstanter Beschleunigung am Institut voor Kernen Stralingsfysica (IKS), Leuven (Belgien) auf einem dort selbstentwickelten Instrument aufgenommen. Die Isomeriewerschiebungen werden referenziert auf $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (Fa. Amersham, UK), die Proben wurden auf $90 \pm 2\text{ K}$ temperiert. Die erhaltenen Daten wurden mit einem Iterationsprogramm für kleinste Fehlerquadrate in ein Spektrum in Form einer Summe von Lorentzkurven umgewandelt.

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

4.3 **Synthese der Ausgangsverbindungen**

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

4.4 Reaktionen mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl

4.4.1 Umsetzung mit *tert*-BuONa

Eine Mischung aus *tert*-BuONa (85 mg, 0.9 mmol) und {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (0.4 g, 0.7 mmol) wird in Toluol (15 ml) gelöst und 15 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, d_2 luol/D₂O-Kapillare): δ 18.5 (5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 90%), 38.3 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 37$ Hz, 10%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ -150 ($J(^{117/119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 37$ Hz).

4.4.2 Umsetzung mit 4-*tert*-Bu-C₆H₄-ONa

Zu einer Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (0.4 g, 0.7 mmol) in Toluol (15 ml) gibt man 4-*tert*-Bu-C₆H₄-ONa (155 mg, 0.9 mmol; dargestellt aus 4-*tert*-Bu-C₆H₄-OH und Natrium). Die Mischung wird 17 h bei 40 °C gerührt und anschließend zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 80 ml Hexan aufgenommen und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 10 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): δ 18.7 (5-*t*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 96%), 39.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 102$ Hz, 4%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): δ -172 ($J(^{117/119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz).

4.4.3 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn(SPh)

Eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (550 mg, 0.98 mmol) in Toluol (25 ml) wird mit NaSPh (220 mg, 1.67 mmol) versetzt und 17 h bei 80 °C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum vollständig und extrahiert den erhaltenen Rückstand zwei Mal mit je 25 ml heißem Hexan (ca. 60 °C). Das

Filtrat wird auf ein Volumen von etwa 15 ml eingengt, Kristallisation bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt 450 mg (72%) (**2**) als hellgelben Feststoff, Schmp. $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

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

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

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

IR (Nujol): ν 1164 cm^{-1} (P=O).

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_2\text{SSn}$ (633.3 g mol^{-1}) C 45.5, H 5.7, gef. C 45.5, H 5.7.

4.4.4 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnSiPh₃ (**3**)

Eine Lösung von Ph_3SiLi (2.70 mmol) in THF (40 ml) wird bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1.50 g, 2.69 mmol) in THF (15 ml) getropft. Die rot-braune Reaktionsmischung wird 15 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend im Vakuum bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Trockne eingengt. Man extrahiert den erhaltenen braunen Feststoff vier Mal mit je 25 ml kaltem Hexan (ca. $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum auf ein Volumen von rund 25 ml redziert, Kristallisation bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt 300mg (14%) (**3**) als orangefarbenen, kristallinen Feststoff, Schmp. 77 – 79 $^{\circ}\text{C}$.

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 15.6 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz, 2C, CH₃), 15.7 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ Hz, 2C, CH₃), 30.7 (s, 3C, CH₃), 34.4 (s, 1C, C_q), 62.0 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6$ Hz, 2C, CH₂), 62.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5$ Hz, 2C, CH₂), 126.8 (s, 6C, C_{Ph,meta}), 127.1 (s, 3C, C_{Ph,para}), 131.0 (dd, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17$ Hz, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz, 2C, C_{3,5}), 131.7 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 194$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 24$ Hz, 2C, C_{2,6}), 136.6 (s, 6C, C_{Ph,ortho}), 141.7 (s, 3C, C_{Ph,ipso}), 149.4 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13$ Hz, 1C, C₄), 185.5 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 36$ Hz, 1C, C₁).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, Toluol-*d*₈): δ 34.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 95$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 192 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 96$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 7.9 (s, $^1J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 674/708$ Hz).

Elementaranalyse ber. für C₃₆H₄₆O₆P₂SiSn (783.5 g mol⁻¹) C 55.2, H 5.9, gef. C 55.9, H 6.7.

4.4.5 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit Ph₃SnCl und Magnesium

In ein Schlenkgefäß werden Mg (260 mg, 10.7 mmol) und Ph₃SnCl (410 mg, 1.1 mmol) eingewogen. Zu dieser Mischung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (600 mg, 1.1 mmol) in THF (5 ml) getropft. Es tritt sofort eine Verfärbung der Lösung nach gelbgrün ein; nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Suspension wird zur Trockne eingeeengt. Nach Zugabe von Diethylether (15 ml) filtriert man vom Niederschlag und nicht umgesetztem Mg ab. Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand in THF aufgenommen. Der Filterkuchen wird ebenfalls soweit möglich in THF gelöst.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare; Filtrat): δ 17.4 (s, $\nu_{1/2} = 50$ Hz, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare; Rückstand): δ 30.1 ($\nu_{1/2} = 280$ Hz, 3%^{**}), 19.5 ($\nu_{1/2} = 660$ Hz, 29%), 16.5 ($\nu_{1/2} = 140$ Hz, 1%), 13.1 ($\nu_{1/2} = 540$ Hz, 41%), 5.5 ($\nu_{1/2} = 840$ Hz, 26%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare; Rückstand): δ -97 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 774$ Hz).

4.4.6 In-Situ-Synthesen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnSnPh₃, und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnSnMe₃

Eine Lösung von R₃SnLi (**4**, R = Ph; **4a**, R = Me; 2.70 mmol) in THF (15 ml) wird bei -40 °C zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (15 ml) getropft und 15 h bei -40 °C gerührt. Die erhaltene rot-braune Lösung wird im Vakuum bei -20 °C bis auf ca. 5 ml eingengt. Diese Lösungen werden ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung 4a. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 198 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 98$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 9130/9550$ Hz, Sn^{II}), -43 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 21$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 9125/9545$ Hz, Sn^{IV}), -94 ($\nu_{1/2} = 400$ Hz, **1**), -143.3 (Ph₃SnSnPh₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 39.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112$ Hz, **1**), 35.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 99$ Hz, **4a**), 18.5 (1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-5-*tert*-Bu-C₆H₃).

Verbindung 4b. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 217 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 93$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 7976/8346$ Hz, Sn^{II}), 11 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 21$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 7969/8350$ Hz, Sn^{IV}), -75 ($\nu_{1/2} = 122$ Hz, nicht zugeordnet), -106 (Me₃SnSnMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 37.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 21, 95$ Hz, **4b**), 20.9 (1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-5-*tert*-Bu-C₆H₃).

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

4.4.7 Umsetzung von {4-^tBu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit LiNEt₂

Zu einer Lösung von Et₂NH (75.1 mg, 1.03 mmol) in THF (5 ml) gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan ($c = 1.62 \text{ mol l}^{-1}$, 0.55 ml, 0.89 mmol). Die Lösung wird bei dieser Temperatur 90 min gerührt.

Bei -60 °C gibt man die so hergestellte Lösung von LiNEt₂ zu einer Lösung von {4-^tBu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (0.6 g, 0.89 mmol) in THF (10 ml). An der Eintropfstelle findet eine Verfärbung nach orange statt, nach Beendigung der Zugabe ist die Lösung vollständig gelb und klar. Die Lösung wird zur Trockne eingengt, mit Diethylether versetzt (3 ml) und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Et₂O/D₂O-Kapillare): δ 19.0 (s, 5-^tBu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 6%), 34.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 90 \text{ Hz}$, 18%, nicht zugeordnet), 38.1 (breit, 25%, evtl. **15**), 39.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 116 \text{ Hz}$, 40%, **1**), 43.1 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 115 \text{ Hz}$, 9%, nicht zugeordnet), 45.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 127 \text{ Hz}$, 2%, nicht zugeordnet).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Et₂O/D₂O-Kapillare): δ -95 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 112 \text{ Hz}$, 60%, **1**), -82 ($W_{1/2} \approx 300 \text{ Hz}$, 20%, **15**), 68 ($W_{1/2} \approx 200 \text{ Hz}$, 20%, nicht zugeordnet).

4.4.8 In-Situ-Darstellung von {4-^{tert}-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn[P(SiMe₃)R], (**5a**, R = SiMe₃; **5b**, R = H)

Eine Lösung von KO^{tert}-Bu (838 mg, 7.46 mmol) in THF (10.5 ml) wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zu einer Lösung von P(SiMe₃)₃ (1.87 g, 7.46 mmol) in THF (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich zunächst erwärmt und später gelb-orange färbt (Farbe des KP(SiMe₃)₂).

Von dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur 2.35 ml (1.46 mmol) mit einer Spritze innerhalb von etwa 5 min zu einer Lösung von {4-^{tert}-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (**1**) (0.81 g, 1.45 mmol) in THF (10 ml). Nachdem sich zunächst eine leichte Trübung zeigt, wird die Reaktionslösung weitere 15 h bei

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

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 38.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 112$ Hz, 9%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl), 36.2 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 105$ Hz, 21%, **5b**), 34.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz, 42%, **5a**), 18.2 (s, 4%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃}), -208.1 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 1278/1340$ Hz, 15%, **5a**), -212.1 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 163$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 891/851$ Hz, 9%, **5b**).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 220 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 1338$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 109$ Hz, 67%, **5a**), 176 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 888$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 106$ Hz, 15%, **5b**), -138 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 114$ Hz, 18%, nicht zugeordnet).

4.4.9 In-Situ-Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn-PPh₂ (**5c**)

Zu einer Suspension von KH (220 mg, 7.1 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur mittels einer Spritze Ph₂PH (480 mg, 2.6 mmol) in einer Portion. Die Suspension färbt sich sofort gelb-orange, nach rund 5 h Reaktionszeit ist die überstehende Lösung intensiv rot-orange gefärbt. Der Umsatz wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt (94%). Einen Teil dieser Lösung tropft man nach Filtration in stöchiometrischem Verhältnis zu einer Lösung von **1** (0.5 g, 0.89 mmol) in THF (10 ml). Die zugegebene Phosphid-Lösung entfärbt sich spontan, so daß nach beendeter Zugabe eine intensive Gelbfärbung zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung wird auf ein Volumen von 5 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 35.7, -11.1, $^1J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 1100/1151$ Hz.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 104 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 1151$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz, **5c**, 74%), -79 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz, **15**, 8%), -160 (18%, $\nu_{1/2} = 350$ Hz, nicht zugeordnet).

4.4.10 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} {Ph₃C} {Cl} Sn⁺ PF₆⁻ (6)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} SnCl (720 mg, 1.29 mmol) in Toluol (25 ml) gibt man Ph₃C⁺PF₆⁻ (600 mg, 1.54 mmol). Die Suspension wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene Feststoff abfiltriert. Trocknung im Vakuum liefert 870 mg (71%) **6** als cremefarbenen Feststoff, Schmp. 130 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.17 (t, 6H, CH₃), 1.35 (t, 6H, CH₃), 1.45 (s, 9H, CH₃), 3.79 – 3.94 (m, 4H, CH₂), 4.20 – 4.39 (m, 4H, CH₂), 7.26 – 7.44 (m, 15H, H_{Ph}), 8.49 (d, ³J(¹H-³¹P) = 15 Hz, 2H, H_{aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, Aceton*d*₆): δ 15.3 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 3 Hz, 2C, CH₃), 15.4 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 2 Hz, 2C, CH₃), 301. (s, 3C, CH₃), 35.6 (s, 1C, CMe₃), 66.5 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 19 Hz, 4C, CH₂), 79.8 (t, J(¹³C-³¹P) = 4 Hz, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 758/788 Hz, 1C, CPh₃), 127.9 (s, 3C, C_{Ph,para}), 128.8 (s, ⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 17 Hz, 6C, C_{Ph,meta}), 130.0 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 185 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 17 Hz, 2C, C_{2,6}), 130.5 (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 68 Hz, 6C, C_{Ph,ortho}), 133.8 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, C_{3,5}), 141.5 (2, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 65 Hz, 3C, C_{Ph,ipso}), 156.3 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 13 Hz, 1C, C₄).

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, CH₂Cl₂/D₂O-Kapillare): δ 24.8 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 52 Hz, P(O)(OEt)₂), -143.7 (sept, ¹J(³¹P-¹⁹F) = 706 Hz, PF₆).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CH₂Cl₂/D₂O-Kapillare): δ -322 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 52 Hz).

IR (Nujol): ν = 1178 cm⁻¹ (P=O).

Mössbauer-Spektroskopie: QS = 2.99 mm s⁻¹, IS = 1.44 mm s⁻¹.

Elementaranalyse ber. für C₃₇H₄₆ClF₆O₆P₃Sn (947.8 g mol⁻¹) C 46.9, H 4.9, gef. C 46.6, H 4.5.

4.4.11 Umsetzungen von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} SnCl mit GaCl₃

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} SnCl **1** (0.5 g, 0.89 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur GaCl₃ (160 mg, 0.91 mmol). Man

rührt 16 h, engt die Lösung anschließend im Vakuum auf 3 ml ein und untersucht sie NMR-spektroskopisch.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ -517 ($W_{1/2}$ = 750 Hz, 34%), -547 (ddd, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ = 331, 317, 131 Hz, 66%).

4.4.12 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Cr(CO)₅SnCl (7)

Eine Lösung von Cr(CO)₆ (1.00 g, 4.54 mmol) in THF (270 ml) wird bestrahlt (UV-Licht, Hg-Hochdrucklampe), bis 100 ml (4.1 mmol) CO entstanden sind (Dauer: 1.5 h). Von dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 140 ml (2.35 mmol Cr(CO)₅(THF)) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (30 ml) getropft.

Die Lösung wird 17 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das überschüssige W(CO)₆ im Ölpumpenvakuum (5·10⁻³ Torr, 40 °C) absublimiert. Kristallisation des Rückstandes aus Hexan/Toluol (15:1) ergibt 310 mg (23%) **7** als fahlgrünen Feststoff, Schmp. 163–165 °C.

^1H -NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ 0.91 (t, 6H, CH₃), 1.01 (komplexes Aufspaltungsmuster, 15H, CH₃), 3.86 – 4.18 (m, 8H, CH₂), 8.01 (d, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ = 14 Hz, 2H, H_{aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ 16.1 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 3 Hz, 2C, CH₃), 16.2 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 3 Hz, 2C, CH₃), 30.9 (s, 3C, CH₃), 35.2 (s, 1C, C_q), 64.6 (s, 2C, CH₂), 65.1 (s, 2C, CH₂), 131.1 (dd, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 189 Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 20 Hz, 2C, C_{2,6}), 132.5 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, C_{3,5}), 154.6 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 12 Hz, 1C, C₄), 172.8 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ = 25 Hz, 1C, C₁), 219.9 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ = 130 Hz, 4C, CO_{eq}), 226.3 (s, 1C, CO_{ax}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 32.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 175 Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 131 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ = 179 Hz).

IR (Nujol): ν = 1180 cm⁻¹ (P=O), 1927 cm⁻¹ (C=O), 2051 cm⁻¹ (C=O).

Elementaranalyse ber. für C₂₃H₃₁ClCrO₁₁P₂Sn (751.6 g mol⁻¹) C 36.8, H 4.2, gef. C 36.6, H 4.3.

4.4.13 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{W(CO)₅}SnCl (**8**)

Eine Lösung von W(CO)₆ (1.50 g, 4.26 mmol) in THF (270 ml) wird bestrahlt (UV-Licht, Hg-Hochdrucklampe), bis 95 ml (3.90 mmol) CO entstanden sind (Dauer: 1.5 h). Von dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 140 ml (2.20 mmol W(CO)₃(THF)) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (30 ml) getropft.

Die Lösung rührt man 17 h bei Raumtemperatur, anschließend entfernt man das Lösungsmittel und sublimiert das überschüssige W(CO)₆ im Ölpumpenvakuum (5·10⁻³ Torr, 40 °C) ab. Kristallisation des Rückstandes aus Hexan/Toluol (15:1) ergibt 130 mg (10%) **8** als fahlgelben Feststoff, Schmp. 165–167 °C.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ 0.91 (t, 6H, CH₃), 0.99 (t, 6H, CH₃), 1.01 (s, 9H, CH₃), 3.87 – 4.19 (m, 8H, CH₂), 8.01 (d, ³J(¹H–³¹P) = 14 Hz, 2H, H_{aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ 14.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4C, CH₃), 29.4 (s, 3C, CH₃), 33.6 (s, 1C, C_q), 63.0 (s, 2C, CH₂), 63.7 (s, 2C, CH₂), 129.6 (dd, ¹J(¹³C–³¹P) = 188 Hz, ³J(¹³C–³¹P) = 19 Hz, 2C, C_{2,6}), 130.7 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2C, C_{3,5}), 152.9 (t, ³J(¹³C–³¹P) = 12 Hz, 1C, C₄), 170.4 (t, ²J(¹³C–³¹P) = 25 Hz, 1C, C₁), 197.3 (s, ²J(¹³C–^{117/119}Sn) = 124 Hz, ¹J(¹³C–¹⁸³W) = 66 Hz, 4C, CO_{eq}), 200.3 (s, 1C, CO_{ax}).

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 33.9 (s, J(³¹P–^{117/119}Sn) = 160 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ -74 (t, ¹J(¹¹⁹Sn–¹⁸³W) = 1372 Hz, J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 161 Hz).

IR (Nujol): ν = 1179 cm⁻¹ (P=O), 1910 cm⁻¹ (C=O), 2064 cm⁻¹ (C=O).

Elementaranalyse ber. für C₂₃H₃₁ClO₁₁P₂SnW (883.4 g mol⁻¹) C 31.3, H 3.5, gef. C 31.5, H 3.4.

4.4.14 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{Fe(CO)₄}SnCl (**9**)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (420 mg, 0.74 mmol) in Toluol (10ml) gibt man Fe₂CO₉ (136 mg, 0.37 mmol). Die Mischung wird 15 h bei 80 °C gerührt, filtriert und das Filtrat mit Hexan versetzt

(10 ml). Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt 210 mg (39%) **9** als orange-braunen, kristallinen Feststoff, Schmp. $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

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

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

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

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

IR (Nujol): $\nu = 1154\text{ cm}^{-1}$ (P=O), 1923 cm^{-1} (C=O), 2026 cm^{-1} (C=O).

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClFeO}_{10}\text{P}_2\text{Sn}$ (727.4 g mol^{-1}) C 36.3, H 4.3, gef. C 36.3, H 4.2.

4.4.15 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit Ni(cod)₂

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (570 mg, 1.02 mmol) in Toluol (10ml) gibt man bei Raumtemperatur Ni(cod)₂ (140 mg, 0.51 mmol). Es tritt zunächst eine Verfärbung von hellgelb nach orange auf. Die Lösung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene schwarzgraue Metallpulver entfernt man durch Filtration über Kieselgur, engt das hellgelbe Filtrat im Vakuum ein und untersucht die erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.49 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): δ 40.0 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 113\text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 193\text{ Hz}$, 87%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl), 19.2 (s, 13%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): δ -100 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 117\text{ Hz}$, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl).

4.5 Reaktionen mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} {Cr(CO)₅}SnCl

4.5.1 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} {Cr(CO)₅}SnF (**10**)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂} {Cr(CO)₅}SnCl (**1**) (510 mg, 0.68 mmol) in Toluol (5 ml) gibt man AgF (90 mg, 0.71 mmol). Die Mischung wird 17 h bei 40 °C gerührt. Der entstehende braune Niederschlag wird durch mehrfache Filtration über Kieselgur abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum gibt man Diethylether zu (ca. 10 ml), filtriert die Mischung erneut über Kieselgur und engt das Filtrat anschließend im Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 ml ein. Nach der Zugabe von Hexan (5 ml) und Lagerung für 15 h bei -25 °C werden 180 mg (36%) **10** als hellgelber Feststoff isoliert, Schmp. >250 °C.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ 1.21 (t, 6H, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz, CH₃), 1.31 (t, 6H, ³J(¹H-¹H) = 6.8 Hz, CH₃), 1.33 (s, 9H, CH₃), 3.9 – 4.3 (m, 8H, CH₂), 7.91 (d, 2H, ³J(¹H-³¹P) = 14.1 Hz, C-H_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ 15.6 (d, 2C, ³J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, CH₃), 15.7 (d, 2C, ³J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, CH₃), 30.4 (s, 3C, CH₃), 34.7 (s, 1C, C), 64.1 (d, 2C, ²J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, CH₂), 64.6 (d, 2C, ²J(¹³C-³¹P) = 4.8 Hz, CH₂), 131.0 (dd, 2C, ¹J(¹³C-³¹P) = 188.6 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 20.4 Hz, C_{2,6}), 131.7 (dd, 2C, ²J(¹³C-³¹P) = 14.1 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 4.4 Hz, C_{3,5}), 154.1 (t, 1C, ³J(¹³C-³¹P) = 13.9 Hz, C₄), 172.3 (t, 1C, ²J(¹³C-³¹P) = 23.1 Hz, C₁), 219.6 (s, 4C, CO), 225.5 (s, 1C, CO).

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 33.5 (s, J(³¹P-¹¹⁹Sn) = 177 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 43.2 (dt, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 3357 Hz, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 183 Hz).

Elementaranalyse ber. für C₂₃H₃₁FCrO₁₁P₂Sn (735.15 g mol⁻¹): C 37.6, H 4.3, gef. C 35.6, H 4.7.

4.5.2 Darstellung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{Cr(CO)₅}- {W(CO)₃Cp}Sn (11)

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}{Cr(CO)₅}SnCl (**1**) (1.22 g, 1.62 mmol) in THF (15 mL) gibt man bei -40 °C NaW(CO)₃Cp · 2 DME (950 mg, 1.77 mmol). Die Lösung wird 15 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, gibt Toluol zu (15 ml) und filtriert die entstandene Suspension. Das Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeeengt und Hexan (20 ml) aufdestilliert. Kristallisation bei -30 °C ergibt 0.9 g (53%) **11** als orange-braunen Feststoff, Schmp. 160 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ 1.04 (s, 9H, CH₃), 1.12 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.3 Hz, 12H, CH₃), 3.91 – 4.24 (m, 8H, CH₂), 5.32 (s, 5H, C₅H₅), 8.01 (d, ³J(¹H-³¹P) = 14.1 Hz, 2H, H_{aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆): δ 14.7 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 6.8 Hz, 2C, CH₃), 14.9 (d, ³J(¹³C-³¹P) = 5.8 Hz, 2C, CH₃), 29.4 (s, 3C, CH₃), 33.3 (s, 1C, C_q), 62.3 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 4.9 Hz, 2C, CH₂), 62.5 (d, ²J(¹³C-³¹P) = 5.9 Hz, 2C, CH₂), 89.2 (s, 5C, C₅H₅), 130.4 (dd, ²J(¹³C-³¹P) = 14.6 Hz, ⁴J(¹³C-³¹P) = 3.9 Hz, 2C, C_{3,5}), 130.5 (dd, ¹J(¹³C-³¹P) = 191.0 Hz, ³J(¹³C-³¹P) = 21.9 Hz, 2C, C_{2,6}), 150.6 (t, ³J(¹³C-³¹P) = 12.6 Hz, 1C, C₄), 174.4 (t, ²J(¹³C-³¹P) = 26.7 Hz, 1C, C₁), 220.4 (s, 3C, CO), 221.7 (s, 4C, CO), 227.1 (s, 1C, CO).

³¹P{¹H}-NMR (81.01 MHz, C₆D₆): δ 29.1 (s, J(³¹P-^{117/119}Sn) = 120.7 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, thf/D₂O cap.): δ 407.5 (t, J(¹¹⁹Sn-³¹P) = 127.0 Hz).

IR (KBr): ν 1189 cm⁻¹ (P=O), 1891 cm⁻¹ (breit, C=O), 1975 cm⁻¹ (C=O), 2035 cm⁻¹ (C=O).

Elementaranalyse ber. für C₃₁H₃₆CrO₁₄P₂SnW (1049.1 g mol⁻¹): C 35.5, H 3.5; gefunden C 35.3, H 3.5.

4.5.3 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl mit Na₂Fe(CO)₄ · 1.5 diox

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl **1** (520 mg, 0.69 mmol) in THF (20 ml) wird bei –40 °C Na₂Fe(CO)₄ · 1.5 diox (90 mg, 0.26 mmol) gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich sofort von grün nach hellbraun. Die Suspension läßt man während ca. 17 h auf Raumtemperatur erwärmen, anschließend filtriert man. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, Toluol (5 ml) zugegeben und erneut filtriert. Das so erhaltene Extrakt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 32.8 (15%, **7**), 29.7 (*J*(³¹P–^{117/119}Sn) = 114 Hz, 85%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112.02 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 707 (*J*(¹¹⁹Sn–³¹P) = 117 Hz).

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

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ 1.23 (³*J*(¹H,¹H) = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.29 (³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.31 (s, 9H, CH₃), 3.93 – 4.24 (m, 8H, CH₂), 7.88 (d, ³*J*(¹H,³¹P) = 14.1 Hz, 2H, CH_{arom}).

IR (Nujol): ν 1188 cm⁻¹ (P=O), 1897 (C=O), 1920 (C=O), 1972 (C=O), 2046 (C=O).

Elementaranalyse substanzspezifisch nicht durchführbar.

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

4.5.4 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl mit LiSnPh₃

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl **7** (0.81 g, 1.08 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei –40 °C tropfenweise eine Lösung von LiSnPh₃ in THF (ca. 15 ml, hergestellt aus 0.38 g/0.54 mmol Ph₆Sn₂ und Li-Folie in THF). Es wird 17 h bei dieser Temperatur gerührt, die Lösung anschließend

bei Raumtemperatur im Vakuum auf 3 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare): δ 33 (10%, **7**) 31.4 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ und 113 Hz, 75%, **13**) 18.7 (15%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): δ 301 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 114$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 907$ Hz, Sn $^{\text{II}}$), -84 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 18$ Hz, Sn $^{\text{IV}}$), -128 (8%, Ph $_4$ Sn), -143 (7%, Ph $_6$ Sn $_2$).

Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, Toluol zugegeben (5 ml) und filtriert. Das Filtrat wird mit Hexan versetzt (5 ml) und bei -25 °C kristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff mit Schmp. 228–230°C (Ph $_3$ SnSnPh $_3$).

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

4.6.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl mit 1,3-Li-5-*tert*-Bu-C $_6$ H $_3$

Eine Lösung von 1,3-Br $_2$ -5-*tert*-Bu-C $_6$ H $_3$ (1.02 g, 3.49 mmol) in THF (10 ml) wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von *n*-BuLi in Hexan ($c = 1.48$ mol l $^{-1}$, 2.3 ml, 3.40 mmol) versetzt. Die Lösung rührt man 3 h bei dieser Temperatur. Von dieser Lösung werden tropfenweise 2.1 ml (0.59 mmol) bei -78 °C zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl **1** (0.66 g, 1.18 mmol) in THF (15 ml) gegeben. Die entstandene gelbe Reaktionslösung wird 17 h bei -70 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird sorgfältig getrocknet und in 100 ml Hexan aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, engt das Filtrat auf ein Volumen von 10 ml ein und kühlt zur Kristallisation auf -20 °C. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 139 mg (11%) eines farblosen bis schwach gelblichen Feststoffes, Schmp. 104 °C (Zers. oberhalb von 160 °C).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare): δ 39.5 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 102$ Hz, 57%, **15**), 39.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 113$ Hz, 43%, **1**).

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

4.6.2 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit K[*sec*-Bu₃BH]

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (330 mg, 0.59 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min K[*sec*-Bu₃BH] (0.59 mmol; 0.59 ml einer 1.0 M Lösung in THF). Es tritt Gasentwicklung und sofortige Verfärbung der Lösung ein, die innerhalb von 5 min von hellgelb über orange nach dunkel-rotbraun verläuft. Die Lösung wird weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend im Vakuum eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 40.2 (s, 10%), 39.2 (s, 20%), 39.1 (s, 30%), 38.4 (s, 20%), 36.4 (s, 5%), 19.0 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 15%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ -4 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 93$ Hz, 23%), -70 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 104$ Hz, 30%), -76 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 100$ Hz, 23%), -95 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 108$ Hz, 20%), -148 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 112$ Hz, 4%).

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

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): δ 40.0 (s, 15%), 38.6 (s, 15%), 38.4 (s, 10%), 38.2 (s, 5%), 37.9 (s, 5%), 18.5 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 50%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): δ -76 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz, 16%), -78 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 98$ Hz, 12%), -34 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 98$ Hz, 20%), -101 ($\nu_{1/2} \approx 100$ Hz, 30%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl), -155 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 114$ Hz, 9%).

4.6.3 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit M⁺H (M⁺ = Na, K)

A. *Kaliumhydrid*: Zu einer Suspension von KH (50 mg, 1.25 mmol) in THF (ca. 3 ml) wird eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (610 mg, 1.11 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur

gerührt und anschließend vom entstandenen grauen, öligen Rückstand abgetrennt. Das Filtrat wird eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 39.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 116$ Hz, 97%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl), 18.0 (s, 3%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ -99 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 118$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl).

B. Natriumhydrid: In ein Schlenkgefäß werden NaH (120 mg, 5 mmol) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (550 mg, 0.98 mmol) eingewogen. Nach Zugabe von THF (10 ml) rührt man die Suspension 15 h bei 40 °C, anschließend filtriert man und untersucht das Filtrat ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 38.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 101$ Hz, 21%), 35.9 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 199$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 88$ Hz, 55%), 18.2 (s, 22%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 62 (t, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 160$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 90$ Hz, 73%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnH), -79 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 102$ Hz, 25%, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn]₂).

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

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 38.4 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 101$ Hz, 45%), 18.2 (s, 55%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): δ 62 (t, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 2420$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 104$ Hz, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Sn]₂).

4.6.4 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl mit {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Li

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (650 mg, 1.16 mmol) in Diethylether (35 ml) gibt man bei -40 °C portionsweise innerhalb von 90 min {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}Li (460 mg, 1.12 mmol, im Gemisch mit Kieselgur). Die Mischung wird 15 h gerührt, wobei man sie auf Raum-

temperatur erwärmen läßt. Nach Abtrennen vom Kieselgur wird die Lösung im Vakuum eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare): δ 39.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz, 7%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl), 38.3 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 108$ Hz, 8%, [{4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn] $_2$), 18.6 (s, 85%, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare): δ -80 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 100$ Hz, 50%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }Sn] $_2$), -100 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 120$ Hz, 50%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl).

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

Eine Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl (520 mg, 0.93 mmol) in THF (10 ml) wird bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 30 min mit einer Lösung von SmI $_2$ in THF ($c = 0.1$ mol l $^{-1}$, 0.98 mmol, 9.75 ml) versetzt. Die Farbe der zugegebenen Lösung ist dunkelblau, die nach Zugabe resultierende Lösung ist dunkelgrün gefärbt. Innerhalb von 2 h wird die Reaktionslösung dunkler und trübt sich. Ausgefallenes Metallpulver wird durch mehrfache Filtration über Kieselgur entfernt. Die nunmehr gelbe Lösung engt man im Vakuum bis zur Trockne ein. Nach Zugabe von Toluol (10 ml) und erneuter Filtration wurde das so erhaltene Filtrat eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): δ 38.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 111$ Hz, 92%, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnI), 27.8 (s, 6%), 25.3 (s, 2%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): δ -20 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 113$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnI).

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

Bei Raumtemperatur wird KI (520 mg, 3.2 mmol) zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ -C $_6$ H $_2$ }SnCl (180 mg, 0.32 mmol) in Aceton gegeben. Die Suspension rührt man 16 h bei Raumtemperatur. Nach Absetzen des Feststoffes wird die überstehende Lösung dekantiert und NMR-spektroskopisch untersucht.

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

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

4.6.7 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl mit Na[(CN)BH $_3$]

In einem Schlenkgefäß wird {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt) $_2$] $_2$ - C_6H_2 }SnCl (1.26 g, 2.25 mmol) in Toluol (10 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur gibt man Na[(CN)BH $_3$] (250 mg, 3.98 mmol) zu und rührt die Suspension 17 h. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 2 h auf 40 °C erwärmt, wobei ein grauer Feststoff ausfällt. Dieser wird zusammen mit überschüssigem Na[(CN)BH $_3$] abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Zugabe von Hexan (10 ml) und erneute Filtration ergibt (**17**) als ausgesprochen oxidations- und hydrolyseempfindlichen, farblosen Feststoff (450 mg, 36%).

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

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

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

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

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Sn}$ (550.12 g mol^{-1}): C 41.5, H 5.7, N 2.6; gef. C 41.4, H 6.3, N 2.4.

4.7 Versuche zur Reduktion von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl (**7**)

4.7.1 Umsetzung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl (**7**) mit [NaCNBH₃]

Zu einer Lösung von {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl (**7**) (1.00 g, 1.33 mmol) in Toluol (ca. 15 ml) gibt man bei Raumtemperatur Na[CNBH₃] (0.12 g, 1.9 mmol). Die Suspension wird bei dieser Temperatur 3 d gerührt. Man filtriert von dem entstandenen dunkelgrünen Niederschlag ab (beim Öffnen des Reaktionsgefäßes ist ein deutlicher Geruch nach HCN wahrnehmbar), engt das gelbe Filtrat auf ein Volumen von 3 ml ein und untersucht es NMR-spektroskopisch.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 39.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 128$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}SnCN **17**, 12%), 32.8 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 163$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCN **21**, 50%), 32.6 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 178$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl **7**, 12%), 31.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 108$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnH **18**, 11%), 18.8 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 15%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 191 (dt, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1245$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 112$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnH **18**, 13%), 131 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 181$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCl **7**, 24%), 45 (m, nicht zugeordnet, 7%), -2 (t, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 175$ Hz, {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄} {Cr(CO)₅}SnCN **21**, 56%).

Es werden 10 ml Toluol und ein Überschuß Na[CNBH₃] (400 mg, 6.4 mmol) zugegeben und diese Suspension für weitere 3 d gerührt. Nach Filtration und Einengen auf ein Volumen von 3 ml wird erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 32.9 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 167$ Hz, **21**, 40%), 32.7 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 174$ Hz, **7**, 15%), 31.8 ($J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 111$ Hz, **18**, 30%), 18.7 (s, 5-*tert*-Bu-1,3-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₃, 15%).

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

4.7.2 Darstellung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnI}$ (**20**)

Zu einer Lösung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (330 mg, 0.44 mmol) in THF (10 ml) gibt man bei -35 °C innerhalb von ca. 30 min eine Lösung von SmI_2 in THF ($c = 0.1$ mol l^{-1} , 5.4 ml, 0.54 mmol) und rührt 1 h, wobei sich die Lösung blaugrün verfärbt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur (ca. 3 h) ist ein Rückgang dieser Einfärbung zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, Toluol (5 ml) aufdestilliert und die Suspension filtriert. Das Filtrat engt man erneut zur Trockne ein, versetzt mit Diethylether (10 ml) und filtriert wiederum. Aus dem nunmehr gelbgrünen Filtrat wird durch Abdampfen im Stickstoffstrom **20** als hellgrüner, kristalliner Feststoff gewonnen (200 mg, 54%), Schmp. 138-140 °C.

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

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare): δ 32.5 (s, $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 167/174$ Hz).

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

IR (KBr): $\nu = 1182$ cm^{-1} (P=O), 1926 ($\text{C}=\text{O}_{\text{eq}}$), 2050 ($\text{C}=\text{O}_{\text{ax}}$).

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{CrIO}_{11}\text{P}_2\text{Sn}\cdot 0.5$ Et_2O (880.11 g mol^{-1}): C 34.1 H 4.1; gefunden: C 34.6, H 4.0.

4.7.3 Darstellung von $\{4\text{-tert-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnH}$ (**18**)

Eine Lösung von $\{4\text{-t-Bu-2,6-}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\text{SnCl}$ (**7**, 2.06 g, 2.74 mmol) in THF (30 mL) wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von $\text{K}[\text{sec-Bu}_3\text{BH}]$ in THF ($c = 1.0$ mol l^{-1} , 2.75 ml, 2.75 mmol) mittels

einer Spritze zugegeben. Nach 30 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Lösung langsam auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt, wobei sich die Farbe von grün nach gelb ändert. Die Lösung wird bei dieser Temperatur zur Trockne eingeeengt. Man gibt Toluol zu (20 ml, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) und filtriert die gelbe Lösung in der Kälte. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeeengt. Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt **18** als gelben, kristallinen Feststoff (0.75 g, 1.04 mmol, 38%), Schmp. $142\text{-}144\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

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

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

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

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{CrO}_{11}\text{P}_2\text{Sn}$ (717.15 g mol^{-1}): C 38.5, H 4.5; gef. C 38.1, H 4.3.

4.7.4 Darstellung von [**4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}Sn]₂ (**19a/19b**)**

Eine Lösung von {4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnCl (**7**, 1.04 g, 1.38 mmol) in THF (10 mL) wird auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von K[*sec*-Bu₃BH] in THF ($c = 1.0\text{ mol l}^{-1}$, 1.4 ml, 1.4 mmol) mittels einer Spritze zugegeben. Nach 30 min Rühren bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sich die Farbe von grün nach dunkelgelb ändert. Die Lösung wird langsam auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

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

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

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

Die erste Fraktion wird aus Diethylether umkristallisiert, man erhält {4-*t*-Bu-[2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄]}Cr(CO)₅}Sn₂ (**19a**) als orangefarbene, transparente Einkristalle (50 mg, 5%), Schmp. 230–240 °C (Zers.). Die Kristalle färben sich bei Raumtemperatur unter Lichteinwirkung nach einiger Zeit grün.

IR (KBr): ν 1188 cm⁻¹ (P=O), 1872, 1893, 1988, 2048 (C=O).

Die zweite Fraktion wird aus warmem Toluol (ca. 50 °C) umkristallisiert, man erhält [{4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄]}Cr(CO)₅}Sn₂ (**19b**) in Form grüner, transparenter Einkristalle (70 mg, 10%) Schmp. >250 °C.

³¹P{¹H}-NMR (121.49 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 32.8 ($J(^{31}\text{P},^{117/119}\text{Sn}) = 122$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ 251 (t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 124$ Hz).

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

4.8 Katalytische Cyclotrimerisation von Phenylisocyanat

Zu Phenylisocyanat (1.28 g, 10.7 mmol) gibt man bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl (120 mg, 0.21 mol, 1.96 mol-%). Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich vollständig verfestigt. Durch Zugabe von Toluol (10 ml) und Filtration wird das {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₂}SnCl extrahiert. Trocknung im Vakuum ergibt 1.12 g Triphenylisocyanurat (PhNCO)₃ (88%) als farblosen, extrem schwerlöslichen Feststoff, Schmp. 279 °C.

5 Literatur

Homoleptische Stannylene

- [1] E. Krause, R. Becker, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 173.
- [2] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1426.
- [3] H. G. Kuivila, E. J. Jakusik, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1430.
- [4] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [5] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [7] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275.
- [8] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286.
- [9] Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2369.
- [10] M. F. Lappert, *Adv. Chem. Ser.* **1976**, *150*, 256.
- [11] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2009.
- [12] B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 37.
- [13] P. Bleckmann, H. Maly, R. Minkwitz, W. P. Neumann, B. Watta, G. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4655.
- [14] L. W. Gross, R. Moser, W. P. Neumann, K. H. Scherping, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 635.
- [15] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- [16] F. El-Faragy, H. Fobbe, R. Marx, W. P. Neumann, *Silicon, Germanium, Tin, and Lead Compd.* **1986**, *9*, 71.

- [17] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [18] M. F. Lappert, *Silicon, Germanium, Tin Lead Compd.* **1986**, 9, 129.
- [19] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [20] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 347.
- [21] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5208.
- [22] P. G. Harrison in *Chemistry of Tin*, P. G. Harrison (Hrsg.), Blackie, London **1989**.
- [23] L. R. Sita, I. Kinoshita, S. P. Lee, *Organometallics* **1990**, 9, 1644.
- [24] G. Billeb, K. Bootz, W. P. Neumann, G. Steinhoff, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 303.
- [25] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, W. P. Leung, A. K. Rai, R. E. Taylor, *Polyhedron* **1991**, 10, 1203.
- [26] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 976.
- [27] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7024.
- [28] V. D. Romanenko, A. O. Gudima, A. N. Chernega, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3493.
- [29] M. Weidenbruch, *Stud. Inorg. Chem.* **1992**, 14, 51.
- [30] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, 12, 4.
- [31] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics* **1993**, 12, 1914.
- [32] M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 183.
- [33] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938.
- [34] T. Ohtaki, W. Ando, *Chem. Lett.* **1994**, 1061.
- [35] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando, *Heteroat. Chem.* **1994**, 5, 313.
- [36] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245.
- [37] M. P. Egorov, O. M. Nefedov, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1995**, 14, 1539.
- [38] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157.
- [39] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448.

- [40] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900.
- [41] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 37.
- [42] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 351.
- [43] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.
- [44] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Organometallics* **1998**, *17*, 2686.
- [45] A. Schmidpeter, H.-P. Schrödel, J. Knizek, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 103.
- [46] M. K. Denk, K. Hatano, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1067.
- [47] F. Schager, R. Goddard, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, *17*, 1546.
- [48] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1409.
- [49] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10856.
- [50] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [51] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211.
- [52] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531.
- [53] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.
- [54] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3094.
- [55] Y. Chen, M. Hartmann, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2108.
- [56] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [57] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Sclesckewitz, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 554.
- [58] J.-L. Fauré, H. Gornitzka, R. Réau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2295.
- [59] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818.

Heteroleptische Stannylene

- [60] H.-P. Abicht, K. Jurkschat, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 222.
- [61] M. Veith, P. Hobein, R. Roesler, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1067.
- [62] H. Grützmacher, W. Deck, H. Pritzkow, M. Sander, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 467.
- [63] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1995**, *14*, 3620.
- [64] M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 67.
- [65] P. D. Lickiss, *Organometallic compounds of bivalent tin*, in P. J. Smith (Hrsg.), *Chemistry of Tin*, 2. Auflage, London, Blackie **1996**, S. 176 ff.
- [66] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705.
- [67] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1733.
- [68] J. J. Schneider, J. Kuhnighk, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 109.
- [69] Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.
- [70] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602.
- [71] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114.
- [72] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682.
- [73] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785.
- [74] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49.
- [75] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444.
- [76] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5450.
- [77] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, G. M. De Lima, L. J.-M. Pierssens, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 142.
- [78] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785.

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

Donorstabilisierte Stannylene

- [80] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, C43.
- [81] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, 431, 250.
- [82] M. P. Bigwood, P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7643.
- [83] K. Jurkschat, H. P. Abicht, A. Tzschach, B. Mahieu, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, C47.
- [84] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336.
- [85] K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 122.
- [86] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23.
- [87] J. T. B. H. Jastrzebski, P. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, *New J. Chem.* **1991**, 15, 301.
- [88] J. T. B. H. Jastrzebski, D. M. Grove, J. Boersma, G. Van Koten, J.-M. Ernsting, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, S25.
- [89] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, M. De Wit, Y. Wang, D. Heijdenrijk, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 301.
- [90] J. E. Anderson, S. M. Sawtelle, J. S. Thompson, S. A. K. Nguyen, J. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2778.
- [91] H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 459.
- [92] K. Jurkschat, C. Krüger, J. Meunier-Piret, *Main Group Met. Chem.* **1992**, 15, 61.
- [93] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260.

- [94] B. S. Jolly, M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2653.
- [95] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2409.
- [96] C. Eaborn, K. Izod, P. B. Hitchcock, S. E. Sözerli, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1829.
- [97] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1145.
- [98] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1997**, 1141.
- [99] F. T. Edelmann, M. Belay, *J. Fluorine Chem.* **1997**, 84, 29.
- [100] P. Poremba, W. Brüser, F. T. Edelmann, *J. Fluorine Chem.* **1997**, 82, 43.
- [101] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920.
- [102] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L.-H. Weng, L. T. C. Law, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4301.
- [103] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. E. Sözerli, *Organometallics* **1997**, 16, 5653.
- [104] M. Mehring, Dissertation, Universität Dortmund, **1998**.
- [105] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3113.
- [106] C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 371.
- [107] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, M. G. B. Drew, H. Rashid, M. A. Convery, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2749.
- [108] M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, 17, 5206.
- [109] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. K. Todd, S. J. Teat, S. Coles, *Organometallics* **1998**, 17, 2144.
- [110] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1998**, 17, 3838.
- [111] W.-P. Leung, L.-H. Weng, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, 18, 1482.
- [112] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Metal Chem.* **1999**, 22, 385.
- [113] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.

- [114] I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, R. Cea-Olivares, *Main Group Metal Chem.* **1999**, *22*, 5.
- [115] U. Fooker, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 280.
- [116] S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389.
- [117] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1113.
- [118] M. Mehring, C. Löw, I. Vrasidas, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1999**, *150-151*, 311.
- [119] S. Wingerter, H. Gornitzka, R. Bertermann, S. K. Pandey, J. Rocha, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 3890.
- [120] S. P. Constantine, D. J. Cardin, B. G. Bollen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 329.
- [121] W.-P. Leung, H. Cheng; R.-B. Huang, Q.-C. Yang, T C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2000**, 451.
- [122] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251.
- [123] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, *19*, 4613.
- [124] S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. J. Patel, J. D. Smith, *Organometallics* **2001**, *20*, 1223.

η -gebundene Stannylene, Stannocene

- [125] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, C13.
- [126] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 397.
- [127] P. G. Harrison, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 35.
- [128] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141.
- [129] Z. Lin, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1987**, *8*, 1001.
- [130] H. Schumann, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 207.
- [131] M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, H. Schumann, W. F. Manders, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 321.
- [132] C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745.

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

- [154] P. S. Tanner, J. S. Overby, M. M. Henein, T. P. Hanusa, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 155.
- [155] D. R. Armstrong, M. J. Duer, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russell, C. Stourton, A. Steiner, D. Stalke, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 3340.
- [156] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 117.
- [157] M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1999**, *18*, 1148.
- [158] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969.
- [159] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143.
- [160] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207.
- [161] S. P. Constantine, H. Cox, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *Organometallics* **2000**, *19*, 317.
- [162] X. Zheng, G. E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3013.
- [163] J. D. Smith, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2001**, *20*, 3056.
- [164] A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. Silverman, J. D. Gordon, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175.

Zinn(II)-Chalcogenolate

- [165] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088.
- [166] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- [167] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939.
- [168] U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 107.
- [169] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 9.
- [170] M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 995.

- [171] D. Agustin, G. Rima, J. Barrau, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 791.
- [172] A. K. Varshney, S. Varshney, M. Sharma, H. L. Singh, *Main Group Metal Chem.* **1998**, *21*, 495.
- [173] M. A. Beswick, N. Choi, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 1341.
- [174] D. J. Teff, C. D. Minear, D. V. Baxter, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2547.
- [175] J. Barrau, G. Rima, T. El-Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 167.
- [176] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 163.
- [177] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Organometallics* **1998**, *17*, 607.
- [178] M. C. Kuchta, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3559.
- [179] N. Stock, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2000**, 2277.
- [180] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Organometallics* **2000**, *19*, 4276.
- [181] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5492.
- [182] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693.
- [183] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8214.

Zinn(II)-Phosphide

- [184] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404.
- [185] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1664.
- [186] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1986**, *5*, 2159.
- [187] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, W. W. Du Mont, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1317.
- [188] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160.
- [189] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109.
- [190] H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1243.
- [191] M. Westerhausen, M. M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 83.

- [192] M. Westerhausen, H. D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877.
- [193] M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1997**, 107, 1746.
- [194] M. Drieß, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1982.
- [195] B. Kaufmann, H. Nöth, M. Schmidt, R. T. Paine, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 101.
- [196] M. E. G. Mosquera, A. D. Hopkins, P. R. Raithby, A. Steiner, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 327.
- [197] A. D. Bond, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 525.

Stannylene in der Katalyse

- [198] B. Rhodes, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, 17, 1931.
- [199] R. Xi, L. R. Sita, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 118.
- [200] S. G. Nelson, *Tetrahedron Asym.* **1998**, 9, 357.
- [201] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1999**, 18, 4700.
- [202] S. R. Foley, Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 924 und dort angegebene Referenzen.
- [203] S. R. Foley, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2000**, 1391.
- [204] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1663.

Praktische Anwendungsbeispiele

- [205] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249.
- [206] P. Köpf-Maier, *Prog. Clin. Biochem. Med.* **1989**, 10, 151.
- [207] N. Akira, Matsushita Electric Ind. Co. Ltd., Pat.-Nr. JP 02,109,208 [90,109,208], *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1990**

- [208] S. Kobayashi, Y. Tsuchiya, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 541.
- [209] H. Samain, J. F. Carpentier, A. Mortreux, F. Petit, *New J. Chem.* **1991**, 15, 367.
- [210] C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5063.
- [211] A. Cabrera, L. Velasco, M. L. Christ, M. Salmon, J. L. Arias, *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 279.
- [212] L. A. Smith, W.-B. Wang, C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *Synlett* **1993**, 850.
- [213] Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 342.
- [214] S. Ayyappan, A. K. Cheetham, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3746.

Theoretische Untersuchungen

- [215] C. Glidewell, *Chem. Scr.* **1987**, 27, 437.
- [216] A. Selmani, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1529.
- [217] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5731.
- [218] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2130.
- [219] I. A. Abronin, N. A. Avdyukhina, L. V. Morozova, G. K. Magomedov, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, 228, 19.
- [220] A. Márquez, J. Fernandez Sáenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10019.
- [221] G. Trinquier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 775.
- [222] V. Y. Lee, A. A. Basova, I. A. Matchkarovskaya, V. I. Faustov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 499, 27.
- [223] M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19, 367.
- [224] M. A. San Miguel, A. Márquez, J. F. Sáenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 429.
- [225] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 775.
- [226] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2414.
- [227] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger, *Thin Solid Films* **1997**, 304, 144.
- [228] J. Kapp, M. Remko, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4241.
- [229] A. L. Chistyakov, V. Stankevich, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 2087.

- [230] S. Sakai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 291.
- [231] W. W. Schoeller, A. Sundermann, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 29.
- [232] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 264.
- [233] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- [234] A. J. Bridgeman, N. A. Nielsen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 107.
- [235] J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4150.
- [236] W.-C. Chen, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Organometallics* **2001**, *20*, 564.
- [237] N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 5498.

Zinn(II)-Übergangsmetallkomplexe

- [238] R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1960**, *82*, 3833.
- [239] R. M. Sweet, C. J. Fritchie, R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 749.
- [240] Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov, *Proc. Acad. Sci. (USSR)*, **1967**, *172*, 15.
- [241] B. P. Bir'yukov, Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, *Chem. Commun.* **1968**, 1193.
- [242] B. P. Bir'yukov, O. P. Solodowa, Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **1968**, *9*, 171.
- [243] M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4529.
- [244] A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1608.
- [245] A. B. Cornwell, C. A. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1612.
- [246] H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 1105.
- [247] W. W. Du Mont, H. J. Kroth, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 700.
- [248] M. Moll, H. Behrens, P. Merbach, K. Görting, G. Liehr, R. Böhme, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 1115.
- [249] M. Scheer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1982**.
- [250] F. Carré, R. J. P. Corriu, B. J. L. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 139.
- [251] A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret, M. van Meersche, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 165.
- [252] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 863.

- [253] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [254] A. Zschunke, A. Jurkschat, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 325.
- [255] V. Sriyonyongwat, R. Hani, T. A. Albright, R. Geanangel, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *122*, 91.
- [256] H. P. Abicht, A. Tzschach, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 357.
- [257] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meersche, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *349*, 143.
- [258] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, D. Heijdenrijk, K. Goubitz, D. J. A. De Ridder, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 55.
- [259] D. B. Firfiray, A. Irving, J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 377.
- [260] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. J. McGeary, *Organometallics* **1990**, *9*, 884.
- [261] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359.
- [262] Z. Duan, D. Lei, M. J. Hampden-Smith, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2105.
- [263] R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9867.
- [264] W. E. Piers, R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 4015.
- [265] S. L. Ellis, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, M. J. Slade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 95.
- [266] C. J. Cardin, M. B. Power, D. J. Cardin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C27.
- [267] B. Schiemenz, B. Antelmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1760.
- [268] P. Braunstein, M. Knorr, M. Strampfer, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 3038.
- [269] C. Pluta, R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 489.
- [270] M. Akita, R. Hua, T. Oku, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1996**, *15*, 4162.

- [271] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, Z. Dauter, D. Fenske, M. M. Devereux, M. B. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1133.
- [272] M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 534.
- [273] M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. Von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1565.
- [274] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3848.
- [275] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, 15, 1337.
- [276] M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics* **1996**, 15, 3868.
- [277] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, B. Twamley, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1145.
- [278] P. G. Antonov, I. A. Agapov, V. P. Kotel'nikov, *Russ. J. Appl. Chem.* **1997**, 70, 1339.
- [279] P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, 130, 687.
- [280] R. E. Allan, A. Bashall, J. S. Palmer, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. M. Rawson, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1975.
- [281] P. Braunstein, C. Charles, G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Commun.* **1997**, 2093.
- [282] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, 16, 4626.
- [283] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, C. Krüger, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 281, 53.
- [284] M. Weidenbruch, A. Stilter, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 125.
- [285] M. P. Egorov, A. A. Basova, A. M. Gal'minas, O. M. Nefedov, A. A. Moiseeva, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 279.
- [286] L. Wesemann, T. Marx, U. Englert, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1563.

- [287] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 338.
- [288] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, F. Fabrizi De Biani, P. Zanello, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1987.
- [289] K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1999**, *18*, 4785.
- [290] J. J. Schneider, N. Czap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 595.
- [291] J. J. Schneider, N. Czap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1025.
- [292] S. Hermans, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **2000**, 1955.
- [293] H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 349.
- [294] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. De Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 237.
- [295] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, J. Ensling, P. Gütlich, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 468.
- [296] J. J. Schneider, J. Hagen, N. Czap, C. Krüger, S. A. Mason, R. Bau, J. Ensling, P. Gütlich, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 625.
- [297] P. Braunstein, M. Veith, J. Blin, V. Huch, *Organometallics* **2001**, *20*, 627.

Weitere relevante Literatur

- [298] J. Elguero, R. M. Claramunt, R. Garcerán, S. Julià, L. Avila, J. M. de Mazo, *Magn. Res. Chem.* **1987**, *25*, 260.
- [299] D. Dakternieks, H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 3820; ders. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *196*, 19.
- [300] W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley & Sons (Interscience Publishers), London **1970**.
- [301] M. W. Lister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, *37*, 406.
- [302] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 20. Aufl., Berlin **1996**.
- [303] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press **1988**.
- [304] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- [305] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [306] I. Prass, Dissertation, Universität Dortmund **2000**.

A Anhang

A.1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von {2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}triphenylsilyl-zinn(II) (**3**), {2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}-chrompentacarbonyl-zinn(II)-chlorid (**7**), „{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}octacarbonyl-cyclopentadienyl-chrom-zinn-wolfram(*Cr-Sn-W*)“ (**11**), Bis[{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}hydrido-zinn(II)] (**18**), Bis[{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert*-butyl-phenyl}zinn(II)] (**19a/19b**) und {4-*tert*-Bu-2,6-[P(O)(OEt)₂]₂-C₆H₄}{Cr(CO)₅}SnI (**20**) sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Fehlgeordnete Ethoxygruppen wurden in den Strukturen der Verbindungen **7**, **11**, **18** und **19**, zusätzliche Fehlordnungen von *tert*-Butylgruppen wurden in den Strukturen der Verbindungen **7**, **19a** und **19b** gefunden. In den Strukturen von **3** und **19** wurden Wasser (**3**) bzw. Toluol (**19**) als weitere fehlgeordnete Gruppierungen gefunden. Das Hydrid-Wasserstoffatom in **18** wurde in der Differenzfourieranalyse gefunden und mit einem vorgegebenen Abstand verfeinert, wobei der isotrope Temperaturfaktor das 1,2-fache des zugehörigen Zinnatoms beträgt.

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

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

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

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

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

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

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

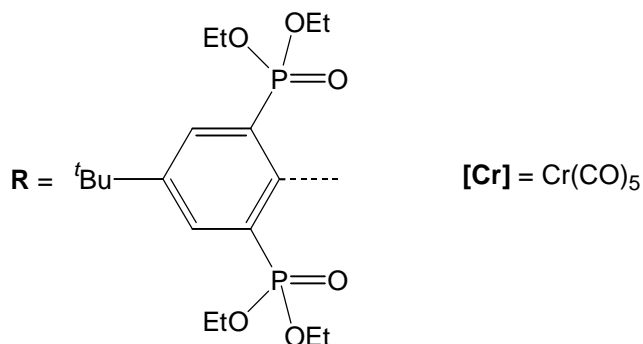
A.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

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

A.3 Verzeichnis der neuen Verbindungen

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



Verbindung	Nr.	Seite
RSn–SPh	2	11
RSn–SiPh ₃	3	12
RSn–SnR' ₃	4a , R' = Ph 4b , R' = Me	15
RSn–P(R')(R'')	5a , R' = R'' = SiMe ₃ 5b , R' = SiMe ₃ , R'' = H 5c , R' = R'' = Ph	16
R(Cl)(Ph ₃ C)Sn ⁺ PF ₆ ⁻	6	17
R[Cr]Sn–Cl	7	20
R[W(CO) ₅]Sn–Cl	8	20
R[Fe(CO) ₄]Sn–Cl	9	20
R[Cr]Sn–F	10	25
R[Cr]Sn–[W(CO) ₃ Cp]	11	27
{R[Cr]Sn} ₂ [Fe(CO) ₄]	12	32
R[Cr]Sn–SnPh ₃	13	33

Verbindung	Nr.	Seite
RSn-H	14	39
RSn-SnR	15	37
RSn-I	16	41
RSn-CN	17	42
R[Cr]Sn-H	18	48
{R[Cr]Sn}₂	19a, 19b	48
R[Cr]Sn-I	20	45
R[Cr]Sn-CN	21	43

A.4 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1	Beispiele für σ - und η -gebundene homoleptische Stannylene.....	5
Abb. 2	Beispiele für heteroleptische Stannylene.....	6
Abb. 3	Beispiele für donorstabilisierte Stannylene.	7
Abb. 4	Reaktionsmöglichkeiten von $\{4\text{-}^i\text{Bu-2,6-[P(O)(OEt)}_2\text{]}_2\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}$ (1)	8
Abb. 5	Mögliche Strukturen von 1 im Festkörper.....	9
Abb. 6	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 3	14
Abb. 7	Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Rohprodukt-Spektrum von 4b	15
Abb. 8	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 7	22
Abb. 9	^{119}Sn -NMR-Signal von 11	28
Abb. 10	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 11	29
Abb. 11	Blick entlang der aromatischen Ringebene in 11	30
Abb. 12	^{119}Sn -NMR-Signal von 14	38
Abb. 13	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 20	46
Abb. 14	M-M-gebundenes (A) und Wasserstoff-verbrücktes (B) M_2H_4	49
Abb. 15	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 18	49
Abb. 16	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 19a	52
Abb. 17	Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von 19b	53
Abb. 18	Ausschnitte aus den IR-Spektren von 18	54

Tabellarischer Lebenslauf

Christian Löw
Widumestraße 15
44787 Bochum

Persönliche Daten

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

Schulbildung

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

Berufsausbildung

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

Bochum, den 20. Dezember 2002