

Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Metallkomplexen
mit phosphor-funktionalisierten Triorganozinnhalogeniden

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dirk Siegfried Kruber
geb. am: 14.09.1967 in Schmölln

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Weichmann
2. Prof. Dr. D. Steinborn
3. Prof. Dr. B. Wrackmayer

Halle (Saale), den 27.11.1998

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt habe. Wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen der benutzten Werke wurden als solche kenntlich gemacht.
Weder diese noch eine andere Arbeit wurde von mir an einer anderen Universität oder Hochschule zum Zwecke der Einleitung des Promotionsverfahrens eingereicht.

Halle / Saale, den 30.08.1998

Dank

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Horst Weichmann für die interessante Themenwahl, für wertvolle fachliche Ratschläge und Diskussionen und für seine mir stets gewährte freundliche Förderung recht herzlich zu danken.

Besonderen Dank schulde ich den engagierten Mitarbeiterinnen unserer Arbeitsgruppe Frau S. Kaufmann und Frau B. Lindner für die gewissenhafte Durchführung präparativer Arbeiten sowie die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin gebührt mein Dank den Herren Prof. K. Merzweiler, Dr. C. Bruhn und Dr. C. Wagner für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Fachbereichs, insbesondere Frau L. Grothe, Frau R. Mühlfordt und Frau A. Peters möchte ich für die Aufnahme zahlreicher Heterokern-NMR-Spektren meinen Dank aussprechen.

Für die Aufnahme der GC- und GC / MS-Spektren danke ich besonders Frau E. Leißring.

Denjenigen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe sowie des Fachbereichs Chemie der Martin-Luther-Universität, die mir durch gute Zusammenarbeit sowie durch Rat und Tat bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben, gilt mein Dank.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich während meiner Ausbildung unterstützt haben und nicht zu vergessen bei meiner Frau Susanne.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtstag und -ort	14.09.1967	in Schmölln
Staatsangehörigkeit		deutsch
Familienstand		verheiratet
Besuchte Schulen		
	09/1974-08/1984	Grundschule (POS) Bernburg
	09/1984-06/1986	Berufsschule Bernburg Abschluß: Baumaschinist
	09/1985-07/1987	Volkshochschule Bernburg Abitur
Wehrdienst	11/1987-04/1989	
Studium	09/1989-09/1994	Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Diplomarbeit zum Thema : „Organoelementsustituierte geminale Alkan-bis-phosphonate“ Abschluß : Diplom-Chemiker
Berufstätigkeit		
	07/1986-10/1987	Baumaschinist im BMK- Chemie-Bernburg
	05/1989-08/1989	
	10/1994-12/1994	Stipendium des Landes Sachsen-Anhalt
	01/1995-12/1997	wiss. Mitarbeiter Institut f. Anorg. Chemie der MLU

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	α, α' -Azobisisobutyronitril
br.	Breit
BuLi	n-Butyllithium
COD	cis, cis-1,5-Cyclooctadien
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	Diphenylphosphinoethan
dppm	Diphenylphosphinomethan
dppp	Diphenylphosphinopropan
Fp.	Schmelzpunkt
Gl.	Gleichung
h	Stunden
Hexan	n-Hexan
L	Ligand
M	Übergangsmetall
Me	Methyl
min	Minuten
NMR	nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz)
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
R	organischer Rest
Sdp.	Siedepunkt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
X	Halogen
zer.	Zersetzung
Å	Ångström
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Problemstellung	1
Allgemeiner Teil	4
1. Darstellung und Charakterisierung von P-funktionalisierten Organohalogenstannanen.....	4
1.1 Synthese der Tetraorganostannane 2-Me ₃ SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ , 2-Me ₃ SnCH ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂ , Me ₃ SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ , Me ₂ Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ , (Me ₃ SnCH ₂ CH ₂) ₂ PPh, Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh(CH ₂) _n SnMe ₃ (n = 1-3), (1-8)	4
1.2 Synthese der Triorganozinnhalogenide 2-Me ₂ (Cl)SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ , 2-Me ₂ (Cl)SnCH ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂ , Me ₂ (Cl)SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ , Me(Cl)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ , [Me ₂ (Cl)SnCH ₂ CH ₂] ₂ PPh, Me ₂ (Cl)Sn(CH ₂) _n PPh(CH ₂) ₃ PPh ₂ (n = 1-3), (9-15).....	9
2. Synthese und Struktur von intramolekular koordinierten Organo- stannyl-Übergangsmetallkomplexen	12
2.1 Darstellung und Charakterisierung der Nickelkomplexe.....	12
2.1.1 Molekülstruktur von [Me(Cl)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ NiCl ₂] (17)	15
2.2 Darstellung von Komplexen des Palladiums und Platins.....	18
2.2.1 Umsetzungen der Liganden 2-Me ₃ SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ (1), 2-Me ₂ (Cl)SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ (9) und 2-Me ₂ (Cl)SnCH ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂ , (10) mit ausgewählten Palladiumkomplexen.....	18
2.2.1.1 Molekülstruktur von [CH ₂ C ₆ H ₄ Ph ₂ PPd(Cl){2-Ph ₂ PC ₆ H ₄ CH ₃ }] (19)	21
2.2.1.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 18 und 19	23
2.2.2 Umsetzungen der Liganden 2-Me ₃ SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ (1), 2-Me ₂ (Cl)SnC ₆ H ₄ CH ₂ PPh ₂ (9) und 2-Me ₂ (Cl)SnCH ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂ , (10) mit ausgewählten Platinkomplexen.....	25
2.2.2.1 Molekülstruktur von [C ₆ H ₄ CH ₂ Ph ₂ PPt(Et ₂ S)Cl] (21)	27
2.2.2.2 NMR-spektroskopische Daten der Platinkomplexe 20-22 und 24	29
2.2.3 Umsetzungen der Liganden Me(X)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (4 : X = Me, 12 : X = Cl); Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh(CH ₂) ₂ Sn(Cl)Me ₂ (14); Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh(CH ₂) ₃ Sn(Cl)Me ₂ (15) mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen	32
2.2.3.1 Reaktionen der Liganden Me(X)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (4 : X = Me, 12 : X= Cl)	32

2.2.3.2 Molekülstruktur der Verbindungen $\{[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}\}$ (25) und $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]_2$ (25D)	35
2.2.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 25-28 und 25-Tfa	39
2.2.4 Umsetzung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (25) mit Kohlenmonoxid	42
2.2.4.1 Molekülstruktur von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}]$ (29)	45
2.2.5 Umsetzung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (25) mit SnCl_2	46
2.2.5.1 Molekülstruktur von $[\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{SnCl}_3)]$ (31)	49
2.2.6 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (14) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (15) mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ und $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$	51
2.2.6.1 Molekülstruktur von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}\text{PdCl}_2]$ (32)	54
2.2.6.2 Molekülstrukturen der Verbindungen $[\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\}\text{PdCl}]$ (35) und $[\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\}\text{PtCl}]$ (36)	57
2.2.6.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe 32 bis 37	59
2.3 Darstellung und Charakterisierung der Rhodiumkomplexe	63
2.3.1 Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (11) mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$	63
2.3.1.1 Molekülstruktur von $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (38)	65
2.3.1.2 Molekülstruktur von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (39)	68
2.3.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 38 und 39	69
2.3.2 Umsetzung von $\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (12) mit Rhodiumkomplexen	73
2.3.2.1 Molekülstruktur von $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (40)	74
2.3.3 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (6) mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$	76
2.3.3.1 Molekülstruktur von $[\{\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ (41)	78
Experimenteller Teil	80
1. Arbeitstechniken und Lösungsmittel	80
1.1 Elementaranalytik	80
1.2 Spektroskopische Untersuchungen	80
1.3 Molmassenbestimmung	81
1.4 Röntgenkristallstrukturanalysen	82
2. Ausgangsstoffe	82
3. Versuchsvorschriften	83
3.1 Darstellung der P-funktionalisierten Tetraorganostannane	83

3.1.1	Darstellung von Diphenyl-2-trimethylstannylbenzylphosphin (1)	83
3.1.2	Darstellung von Diphenyl-2-trimethylstannylmethylphenylphosphin (2).....	83
3.1.3	Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Hydrostannierungsreaktionen zur Darstellung der Verbindungen 3 , 4 und 5	84
3.1.4	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$	84
3.1.5	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (6)	85
3.1.6	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}_2$	85
3.1.7	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	86
3.1.8	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{SnMe}_3$ (7)	86
3.1.9	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_3$ (8)	87
3.2	Synthese der P-funktionalisierten Triorganozinnhalogenide	88
3.3	Darstellung der Nickelkomplexe.....	89
3.3.1	Vorschrift für die Komplexierungsreaktionen zur Darstellung der Nickelkomplexe 17 und 17-Br	89
3.4	Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe	89
3.4.1	Umsetzungen von 1 , 9 und 10 mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen.....	89
3.4.1.1	Darstellung von $[\overline{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})\{\text{2-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}}]$ (18)	89
3.4.1.2	Darstellung von $[\overline{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})\{\text{2-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}}]$ (19)	90
3.4.1.3	Darstellung von $[(2\text{-Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2]$ (20)	90
3.4.1.4	Darstellung von $[\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{PPt}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}}]$ (21)	90
3.4.1.5	Darstellung von <i>cis</i> - $[(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}})_2\text{Pt}]$ (22)	90
3.4.1.6	Darstellung von $[\{\text{2-Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\}_2\text{PtCl}_2]$ (23)	91
3.4.2	Umsetzungen von 12 mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen.....	91
3.4.2.1	Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (25) und $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ (26)	91
3.4.2.2	Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})]^\oplus[\text{SO}_3\text{CF}_3]^\ominus$ (25-Tfa)	92
3.4.2.3	Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2]$ (27)	92
3.4.2.4	Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})(\text{Py})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2]$ (28)	92
3.4.3	Umsetzungen von 25 mit Kohlenmonoxid	93
3.4.3.1	Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}]$ (29)	93

3.4.4	Umsetzungen von 25 mit Zinn(II)-chlorid	93
3.4.4.1	Darstellung von $\left[\left\{Me(Cl)Sn(CH_2CH_2PPh_2)_2\right\}Pd(Cl)SnCl_2Me\right]$ (30)	93
3.4.5	Umsetzungen von 14 und 15 mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen.....	93
3.4.5.1	Darstellung von $\left[\left\{Me_2(Cl)Sn(CH_2)_2PPh(CH_2)_3PPh_2\right\}PdCl_2\right]$ (32)	93
3.4.5.2	Darstellung von $\left[\left\{Me_2(Cl)Sn(CH_2)_2PPh(CH_2)_3PPh_2\right\}Pd(Me)Cl\right]$ (33) und $\left[\left\{Me_2(Cl)Sn(CH_2)_2PPh(CH_2)_3PPh_2\right\}Pt(Me)Cl\right]$ (34)	94
3.4.5.3	Darstellung von $\left[\left\{(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P\right\}PdCl\right]$ (35)	94
3.4.5.4	Darstellung von $\left[\left\{(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P\right\}PtCl\right]$ (36) und $\left[\left\{Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3PPh(CH_2)_3PPh_2\right\}Pt(Me)Cl\right]$ (37)	95
3.5	Darstellung der Rhodiumkomplexe	95
3.5.1	Darstellung von $\left[\left\{Me_2(Cl)SnCH_2CH_2PPh_2\right\}_2Rh(CO)Cl\right]$ (38)	95
3.5.2	Darstellung von $\left[\left\{Me(Cl)SnCH_2CH_2PPh_2\right\}_2Rh(CO)Cl\right]$ (39)	95
3.5.3	Darstellung von $\left[\left\{Me_3SnCH_2P(Ph)(CH_2)_3PPh_2\right\}Rh(CO)Cl\right]_2$ (41)	96
Zusammenfassung	97
Literaturverzeichnis	105

Einleitung und Problemstellung

Das Prinzip der intramolekularen Koordination ist in der Komplexchemie von Übergangsmetall- aber auch von Hauptgruppenorganometallverbindungen für die Synthese, die Stabilität und die Reaktivität zahlreicher Substanzklassen von großer Bedeutung.

So begünstigt dieses Prinzip die Darstellung von Metallaheterocyclen mit dem Strukturelement $[M] \leftarrow \overline{D} - \overline{C}$ mittels C—D-Chelatliganden (D = Donorgruppe) durch Cyclometallierung, reduktive Cyclometallierung und oxidative Cycloaddition.^{1,2,3}

In der homogenen Katalyse werden bidentate Liganden mit Haftatomen unterschiedlicher Donizität (hemilabile Liganden), z.B. funktionelle Organophosphine mit einem schwächer koordinierenden Donorzentrum im funktionellen Rest (Phosphinoether und -ester) eingesetzt, um durch ihre intramolekulare Koordination an ein Übergangsmetallzentrum die Verfügbarkeit freier Koordinationsstellen am Metall im katalytischen Prozeß zu steuern.⁴

Durch intramolekulare Koordination unterstützte oxidative Cycloaddition von Sn-Sn- und Sn-C-Bindungen an elektronenreiche Metallzentren werden genutzt, um Organostannyl-Übergangsmetallacyclen darzustellen. So wurden bereits 1982 in unserer Arbeitsgruppe zinnhaltige Platinacyclen des Typs $[Pt\{PPh_2(CH_2)_nSnMe_2\}_2]$ durch Addition der Sn-Sn-Bindung in den P-funktionellen Distannanen $[Ph_2P(CH_2)_nMe_2Sn]_2$ an $[Pt^0(PPh_3)_4]$ ($n = 2, 3$) dargestellt.⁵ In jüngster Zeit synthetisierten SCHUBERT et al.^{6,7,8,9} analoge Metallacyclen durch oxidative Cycloaddition von Sn-C(R)-Bindungen in den von uns vor längerem beschriebenen 2-Diphenylphosphinoethylstannanen $Ph_2PCH_2CH_2SnR_3$ ($R = Me, Ph$)^{10,11} an Pd^0 -, Pt^0 -, Fe^0 - und Ni^0 -Zentren.

GROBE et al.^{12,13} untersuchten die Möglichkeit, $Me_2PCH_2CH_2SnMe_3$ als sogenannten Alternativliganden an Rh^I - und Cr^0 -Zentren intramolekular zu koordinieren. Während erwartungsgemäß das Phosphoratom koordiniert, konnte jedoch keine Zinn-Metall-Wechselwirkung nachgewiesen werden.

Kürzlich haben wir die ebenfalls von uns bereits früher dargestellten Diphenylphosphino-alkyl-dimethylzinnchloride $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ ($n = 2, 3$)¹⁰ mit den Halogeniden bzw. Halogenidkomplexen des Ni(II), Pd(II), Pt(II) und Rh(I) umgesetzt.^{14,15} In Abb. 1 sind die bisher gefundenen Reaktionsweisen dieser Liganden zusammengefaßt.

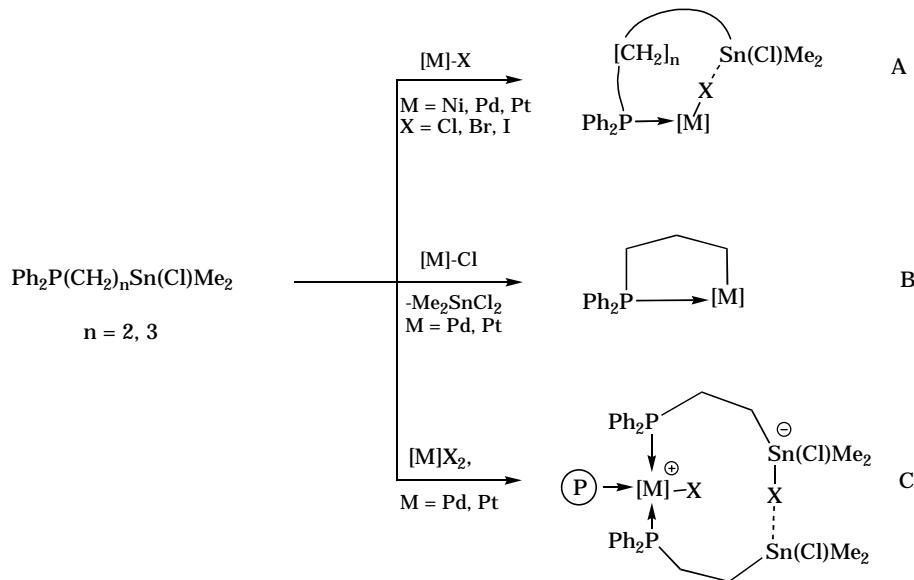


Abb. 1

Die Komplexe vom Typ A sind durch das Vorliegen intramolekularer $\text{Sn}\cdots\text{X}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen, in denen das Zinnatom pentakoordiniert ist, gekennzeichnet. Metallacyclen des Typs B bilden sich mit Pd- und Pt-Komplexen unter Abspaltung der Organozinngruppe des Liganden als Me_2SnCl_2 . Voraussetzung für diese Reaktion ist neben dem Vorhandensein der Halogenfunktion am Übergangsmetall eine geeignete Länge des Brückengliedes zwischen dem Zinn- und Phosphoratom, die eine Ringbildung ermöglicht. Schließlich ist auch die Übertragung eines Halogenidions vom Übergangsmetall auf das Zinnatom möglich, wodurch Komplexe vom Typ C gebildet werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen weitere neue Vertreter von Liganden des oben genannten Typs sowie weitere Übergangsmetalle in die Untersuchungen einbezogen werden.

Die Architektur neu zu synthetisierender Liganden soll dadurch charakterisiert sein, daß sie a) zwei Phosphor und ein Zinnatom, b) zwei Zinnatome und ein Phosphoratom und schließlich c) andere Brückenglieder als $-(\text{CH}_2)_2-$ enthalten. In den Liganden vom Typ a) sollen sowohl solche mit symmetrischer Anordnung der

Haftatome (PSnP) und solche mit unsymmetrischer Sequenz der Haftatome (PPSn) eingesetzt werden. In Komplexen, die das Strukturelement Sn \cdots Hal-M enthalten, soll deren Einfluß auf die Reaktivität der Komplex-Ligand-Bindungen in Hinsicht auf die Eignung als Katalysatorvorstufen untersucht werden.

Im einzelnen ergeben sich daraus für die vorliegende Arbeit folgende Zielstellungen.

⇒ Darstellung folgender phosphorfunktionalisierter Triorganozinnhalogenide

2-Me₂(Cl)SnC₆H₄CH₂PPh₂, 2-Me₂(Cl)SnCH₂C₆H₄PPh₂,

Me(X)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂, [Me₂(Cl)SnCH₂CH₂]₂PPh,

Me₂(Cl)Sn(CH₂)_nPPh(CH₂)₃PPh₂ (n = 1-3, X = Cl, Br, I).

⇒ Umsetzungen dieser Liganden mit geeigneten Startverbindungen des Nikkels, Palladiums, Platins und Rhodiums.

⇒ Untersuchung der resultierenden Organostannyl-Übergangsmetallkomplexe hinsichtlich

- ihrer Struktur im Festkörper und Lösung,

- des Studiums des strukturbestimmenden Einflusses von Sn \cdots Cl-M-Wechselwirkungen (M = Übergangsmetall),

- des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit von der Struktur und

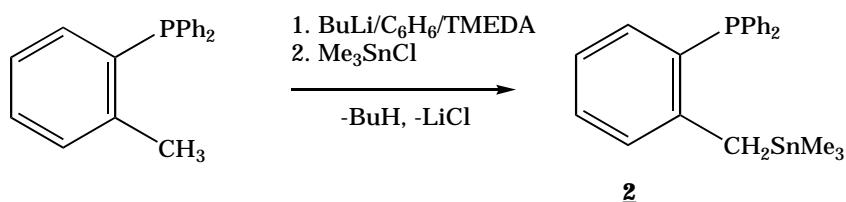
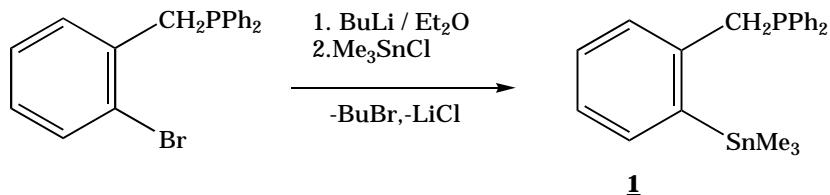
- der Überprüfung der katalytischen Aktivität.

Allgemeiner Teil

1. Darstellung und Charakterisierung von P-funktionalisierten Organo-halogenstannanen

1.1 Synthese der Tetraorganostannane $2\text{-Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $2\text{-Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$, $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $(\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_3$ ($n = 1-3$), (1-8)

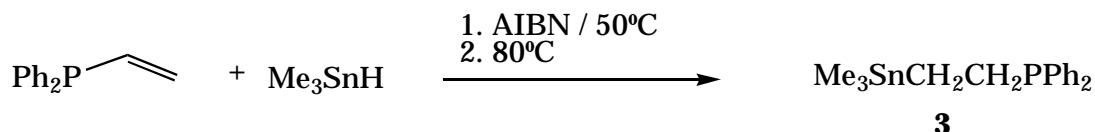
Nach ABICHT und ISSLEIB¹⁶ bzw. ABICHT und WEICHMANN¹⁷ wurden ausgehend von (2-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin¹⁶ und (2-Lithiomethylphenyl)-diphenylphosphin¹⁷ gemäß Gl. 1 und Gl. 2 Diphenyl-2-trimethylstannylbenzylphosphin (**1**) und Diphenyl-2-trimethylstannylmethylphenylphosphin (**2**) dargestellt.



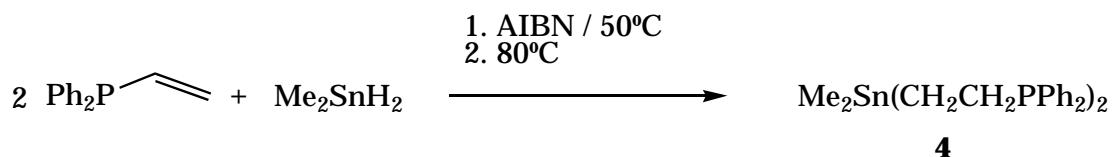
Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösungen, Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Umkristallisieren aus abs. Ethanol erhält man **1** und **2** als weiße, kristalline Feststoffe.

Entsprechend der von VAN DER KERK et al.¹⁸ und NEUMANN^{19,20} eingeführten Hydrostannierung zur Knüpfung von Sn-C-Bindungen synthetisierten WEICHMANN et al.²¹ und RENSCH²² P-alkylsubstituierte Zinnorganyle des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 3$)^{21,10}, $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnEt}_2$ ²² und $(\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}^{22}$. Diese sind nach Ergebnissen von SCHULZ¹⁴ gute Ausgangsverbindungen für die Synthese von Chelatliganden mit P-Donor und Sn-Acceptorzentren im Molekül.

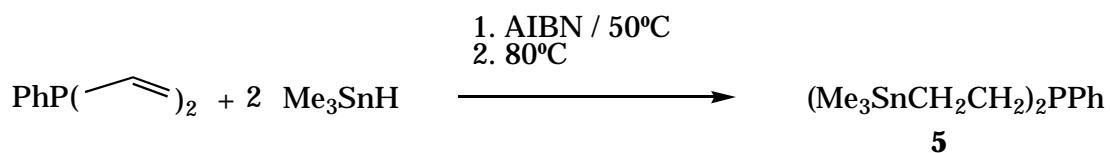
Die Darstellung der oben genannten Substanzen erfolgt laut Literaturvorschriften entsprechend Gl. 3, Gl. 4 und Gl. 5. Aufgrund der besseren NMRspektroskopischen Detektion wurden von uns ausschließlich Methylgruppen als Substituenten am Zinnatom verwendet.



Gl. 3



Gl. 4

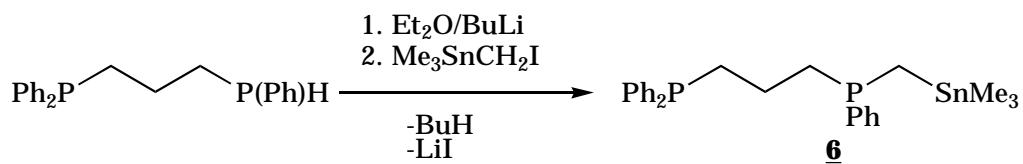


Gl. 5

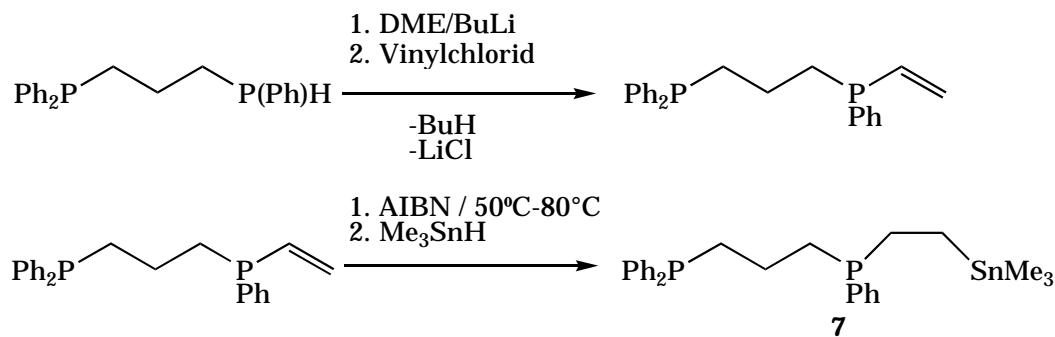
Die Verbindungen **3-5** sind farblose bzw. hellgelbe, ölige Flüssigkeiten, die durch Vakuumdestillation rein erhalten werden. Im Falle von **4** ist eine Reinigung nur im Diffusionspumpenvakuum unter Einsatz der Methode der Kugelrohrdestillation möglich.

Ausgehend von einer Arbeit von URIARTE et al.²³ zur Synthese des Diphosphins $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ wurden von uns durch die in Gl. 6, Gl. 7 und Gl. 8 beschriebenen Methoden Trimethylstannylalkylreste unterschiedlicher Länge in das

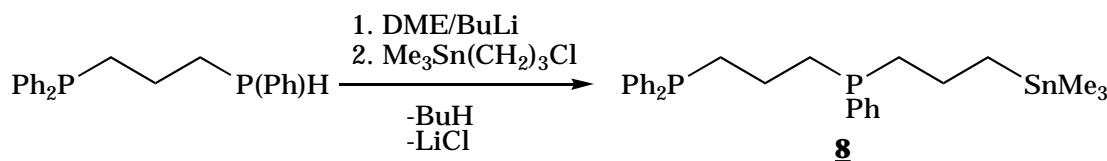
Molekül eingeführt und so die bisher unbekannten Verbindungen **6-8** synthetisiert.



Gl. 6



Gl. 7



Gl. 8

Das in Gl. 6 verwendete Trimethyl-iodomethylstannan wurde von uns gemäß der von RICHTER und WEICHMANN²⁴ modifizierten Synthese nach SEYFERTH und ANDREWS²⁵ dargestellt.

Verbindung **8** lässt sich nicht analog zu Gl. 7 aus $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ durch Einführen eines Allylrestes und anschließender Hydrostannierung mit Me_3SnH darstellen. Bei dieser Reaktion unter den in Gl. 7 beschriebenen Bedingungen wird durch die Me_3SnH -Addition an $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ die Allylseitenkette unter Rückbildung des ursprünglich eingesetzten Diphosphins $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ abgespalten. Eine Erklärung für dieses Reaktionsverhalten ist zur Zeit noch nicht möglich. Es konnte jedoch durch GC-MS-Untersuchung der leichtflüchtigen Bestandteile der Reaktion Trimethyl-allylstannan nachgewiesen werden.

Verbindung **6** ist ein farbloses, durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unzersetzt destillierbares Öl. Die Verbindungen **7** und **8** sind hellgelbe, zähflüssige, nicht destillierbare Öle. Die Reinigung von **7** und **8** erfolgt durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Reaktionsansatzes mittels Kugelrohrdestillation im Hochvakuum. Hierbei erhält man die Verbindungen in einer Reinheit von >95%.

Die Identität der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie bestätigt. Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1-8** sind in Tab. 1 dargestellt. Die gefundenen Werte für die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden Kopplungskonstanten von **1-5** stimmen mit Literaturangaben überein. Ebenso liegen die Werte der neu synthetisierten Verbindungen **6-8** im Erwartungsbereich vergleichbarer Verbindungen. Das ^1H -NMR-Signal der Methylprotonen am Zinn in den Verbindungen **1** und **2** zeigt Dublettstruktur als Folge einer $^6\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung.

Tab. 1

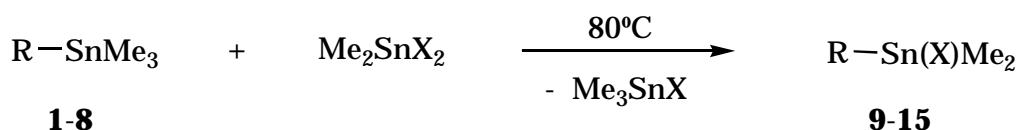
Charakteristische NMR-Daten^a der Verbindungen **1-8** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	¹ H-NMR-Daten	³¹ P-NMR-Daten	¹¹⁹ Sn-NMR-Daten	
	δ (SnCH_3) ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	δ (PPh_2) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	δ (PPh) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	
1	0,40 (d) ^b (53,6)	-16,6 (s) (17,8) ^c	-	-37,5 (d) (17,8) ^c
2	0,15 (d) ^d (61,0)	-14,4 (s) (21,2) ^c	-	1,1 (d) (21,2) ^c
3	0,13 (s) (51,7)	10,5 (s) (166,0) ^e	-	3,5 (d) (166,0) ^e
4	0,1 (s) (51,6)	-9,8 (s) (170,1) ^e	-	7,2 (t) (170,1) ^e
5	0,08 (s) (52,3)	-12,9 (s) (132,1) ^e	-	1,5 (d) (132,1) ^e
6	0,01 (s) (54,3)	-16,6 (s) -	-26,3 (s) (88,9) ^f	5,4 (d) (88,9) ^f
7	0,07 (s) (52,5)	-16,8 (s) -	-19,4 (s) (140,0) ^e	-0,2 (d) (140,0) ^e
8	-0,01 (s) (52,4)	-16,7 (s) -	-27,0 (s) -	3,7 (s) -

^a in CDCl_3 ^b $^6J(^1\text{H}^{31}\text{P}) = 0,5$ Hz^c $n = 4$ ^d $^6J(^1\text{H}^{31}\text{P}) = 0,8$ Hz^e $n = 3$ ^f $n = 2$

- 1.2 Synthese der Triorganozinnhalogenide $2\text{-Me}_2\text{(Cl)SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$,
 $2\text{-Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$, $\text{Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$,
 $\text{Me(Cl)Sn(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $[\text{Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{PPh}$,
 $\text{Me}_2\text{(Cl)Sn(CH}_2)_n\text{PPh(CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ($n = 1\text{-}3$), (**9-15**)

Die Darstellung von P-funktionell substituierten Organohalogenstannanen aus den entsprechenden Tetraorganostannanen ist mit den üblichen Halogenierungsreagentien (Halogene, Halogenwasserstoffe) nicht möglich.¹⁴ Die von uns zur Synthese angewandte Redistributionsreaktion mit Me_2SnCl_2 oder Me_3SnCl stellt sich als Methode der Wahl dar, da die Reaktionen unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten verlaufen. Die in Gl. 9 gezeigte Umsetzung mit Me_2SnCl_2 verläuft für die von uns synthetisierten Verbindungen nahezu quantitativ, und das entstehende Me_3SnCl lässt sich leicht im Vakuum abtrennen. Durch diese Vorgehensweise wurden bis auf Verbindung **6** alle dargestellten Tetraorganostannane in die entsprechenden monochlorierten Verbindungen überführt.



$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

Gl. 9

9	10	
$2\text{-Me}_2\text{(Cl)SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$	$2\text{-Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$	
11	12	
$\text{Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Me(Cl)Sn(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	
12a	12b	13
$\text{Me(Br)Sn(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	$\text{Me(I)Sn(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	$[\text{Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{PPh}$
14	15	
$\text{Me}_2\text{(Cl)Sn(CH}_2)_2\text{PPh(CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\text{Me}_2\text{(Cl)Sn(CH}_2)_3\text{PPh(CH}_2)_3\text{PPh}_2$	

Ausgehend von **4** wurden durch Umsatz mit Me_2SnBr_2 bzw. Me_2SnI_2 auch die Monobrom- (**12a**) bzw. Monoiodverbindung (**12b**) dargestellt.

Eine Chlorierung von **6** durch Redistribution gelang weder durch Umsatz mit Me_2SnCl_2 noch mit Me_3SnCl . Auch der Einsatz von Toluol als inertes Lösungsmittel zur Konzentrationerniedrigung brachte keinen Erfolg. Nach Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen kann von einer vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausgegangen werden. Dieser Reaktionsverlauf ist insofern überraschend, da SCHULZ aus der vergleichbaren Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{PPh}_2$ durch Umsatz mit Me_2SnCl_2 in 45%iger Ausbeute $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{PPh}_2$ erhält.¹⁴

Entsprechend Gl. 9 lässt sich **5** durch Umsatz mit 2 Äquivalenten Me_2SnCl_2 in die Verbindung $[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{PPh}$ (**13**) überführen.

Die Verbindungen **9**, **10** und **11** sind farblose, kristalline Feststoffe, welche nach Umkristallisation aus absolutem Ethanol in analysenreiner Form vorliegen. Die Verbindungen **12-15** sind farblose bis hellgelbe, hochviskose Öle, welche nach Entfernen des Me_3SnCl ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Reaktionen eingesetzt werden. Laut ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren erfolgt bei Einsatz eines geringen Überschusses Me_2SnCl_2 die Redistribution für **12-15** nahezu quantitativ. Die Substanzen **9-15** sind nicht bzw. mäßig oxidationsempfindlich.

Die strukturelle Identität der Verbindungen wurde durch elementaranalytische und NMR-spektroskopische Daten sowie deren Vergleich mit Literaturangaben¹⁰ bestätigt.

Die ^1H -, ^{31}P -und ^{119}Sn -NMR-Daten von **9-15** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Ihre Werte liegen für **11-14** in den für P-funktionelle Methylzinnmonohalogenide erwarteten Bereichen.

Die Elementaranalysen sowie der Vergleich der NMR-Daten belegen für **12a** und **12b** eine zu **12** analoge Struktur. Die Unterschiede in den NMR-Werten zwischen **12**, **12a** und **12b**, insbesondere die Hochfeldverschiebung der Signale im ^{119}Sn -NMR-Experiment in der Sequenz $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, entsprechen dem generellen Substituenteneffekt der Halogene in Organozinnverbindungen.²⁶

9, **10** und **15** zeigen im Vergleich zu **11-14** signifikante Abweichungen in den $^n\text{J}(\text{Sn}, \text{P})$ - und $^2\text{J}(\text{SnC}_1\text{H}_3)$ Kopplungskonstanten sowie deutlich nach hohem Feld verschobene Werte der chemischen Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Experiment.

Die Erhöhung der Werte der Kopplungskonstanten ist auf das Vorhandensein einer intramolekularen $P \rightarrow Sn$ Koordination in den Molekülen zurückzuführen, welche zu energetisch und sterisch begünstigten fünfgliedrigen Ringstrukturen führt. Die hier auftretenden $^nJ(^{119}Sn, ^{31}P)$ -Kopplungskonstanten setzt sich aus den beiden Teilbeträgen $|^4J(^{119}Sn, ^{31}P)|$ und $|^1J(^{119}Sn, ^{31}P)|$ zusammen, wobei die direkte $^1J(^{119}Sn, ^{31}P)$ -Kopplung deutlich größer als die $^4J(^{119}Sn, ^{31}P)$ ist, woraus der hohe Wert der beobachteten Kopplungskonstanten resultiert. Neben der im Vergleich zu **11-14** erhöhten $^2J(^{119}Sn, ^1H)$ -Kopplungskonstanten im 1H -NMR-Spektrum als Folge der Pentakoordination des Zinnatoms in **9**, **10** und **15** ist die Dublettstruktur der Signale der Methylprotonen am Zinnatom ein weiterer Beweis für die $P \rightarrow Sn$ -Koordination.

Tab. 2

Charakteristische NMR-Daten^a der Verbindungen **9-15** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten		^{119}Sn -NMR-Daten
	δ ($SnCH_3$) ($^2J(^{119}Sn, ^1H)$)	δ (PPh_2) ($^nJ(^{119}Sn, ^{31}P_A)$)	δ (PPh) ($^nJ(^{119}Sn, ^{31}P_B)$)	δ (Sn) ($^nJ(^{119}Sn, ^{31}P)$)
9	0,96 (d) ^b (67,2)	-17,6 (s) (350,3) ^c	-	44,1 (d) (350,9) ^c
10	0,77 (d) ^d (63,5)	-15,5 (s) (363,8) ^c	-	29,5 (d) (363,8) ^c
11	0,69 (s) (57,8)	-10,5 (s) (161,7) ^e	-	142,0 (d) (161,7) ^e
12	0,70 (s) (54,9)	-8,2 (s) (173,3) ^e	-	132,6 (t) (173,3) ^e
12a	0,83 (s) (53,7)	-8,7 (s) (172,1) ^e	-	112,4 (t) (169,9) ^e
12b	0,90 (s) (52,1)	-10,6 (s) (192,8) ^e	-	56,6 (t) (178,5) ^e
13	0,65 (s) (55,3)	-9,2 (s) (161,4) ^e	-	151,6 (d) (161,4) ^e
14	0,47 (s) (55,5)	-16,9 (s) -	-17,6 (s) (153,0) ^e	123,3 (d) (153,0) ^e
15	0,60 (s) ^f (60,4)	-17,3 (s) -	-34,0 (s) (230,7) ^c	47,6 (d) (230,7) ^c

^a in CD_2Cl_2 ^b $^nJ(^1H, ^{31}P) = 4,8$ Hz^c $^nJ(^{119}Sn, ^{31}P) = |^4J(^{119}Sn, CCC^{31}P)| + |^1J(^{119}Sn, ^{31}P)|$ ^d $^nJ(^1H, ^{31}P) = 4,3$ Hz^e $n = 3$ ^f $^nJ(^1H, ^{31}P) = 3,3$ Hz

2. Synthese und Struktur von intramolekular koordinierten Organo-stannyl-Übergangsmetallkomplexen

2.1 Darstellung und Charakterisierung der Nickelkomplexe

Entsprechend der Zielstellung der Arbeit wurden die Liganden 2-Me₃SnC₆H₄CH₂PPh₂ (**1**), 2-Me₃SnCH₂C₆H₄PPh₂ (**2**), 2-Me₂(Cl)SnC₆H₄CH₂PPh₂ (**9**), 2-Me₂(Cl)SnCH₂C₆H₄PPh₂ (**10**),)Ph₂PCH₂CH₂)₂Sn(X)Me (X = Cl (**12**), X = Br (**12a**), X=I (**12b**)) und [Me₂(Cl)SnCH₂CH₂]₂PPh (**13**) mit Nickelchlorid²⁷ bzw. den DME²⁷⁻, TMEDA²⁸⁻ und PPh₃-Komplexen des Nickelchlorides umgesetzt.

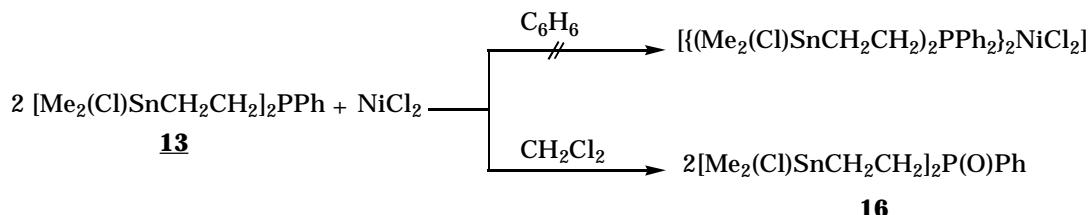
Die Liganden **1** und **2** sowie **9** und **10** zeigen das gleiche Verhalten wie die von SCHULZ¹⁴ beschriebenen Liganden 2-Me₃SnC₆H₄PPh₂ bzw. 2-Me₂(Cl)SnC₆H₄PPh₂. Werden die vier aufgeführten Liganden jeweils im Molverhältnis 2:1 (Ligand zu Metallkomponente) in Methylenchlorid mit den angegebenen Nickelkomplexen zur Reaktion gebracht, erfolgt kein Umsatz. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit noch eine Temperaturerhöhung oder der Einsatz von Ultraschall führen zum Erfolg. In allen Fällen wurden die jeweiligen Ausgangskomponenten quantitativ zurückgewonnen.

Wird **9** mit NiCl₂ bzw. [NiCl₂(DME)] in Methanol umgesetzt, färbt sich die Reaktionslösung nach mehrwöchiger Reaktionszeit langsam rot-braun. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung zeigt allerdings nur das Signal des Ausgangsstoffes. Es ist anzunehmen, daß aufgrund der langen Reaktionszeit eine partielle Protonolyse des Ausgangsliganden **9** unter Abspaltung des Stannylrestes stattgefunden hat und daß somit die Farbigkeit der Lösung mit der Bildung des Bis(diphenylbenzylphosphin)komplexes des NiCl₂ erklärt werden kann. Eine ähnliche Reaktionsweise wird auch bei den später behandelten Umsätzen mit Palladiumverbindungen beobachtet.

Wird **13** in Methylenchlorid mit NiCl₂ (Gl. 10) umgesetzt, entsteht nach einer Reaktionszeit von ca. 20 h eine kirschrote Lösung, welche laut ¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie allerdings nicht den gewünschten Komplex sondern nahezu quantitativ das P-Oxid [Me₂(Cl)SnCH₂CH₂]₂P(O)Ph (**16**) des Liganden [Me₂(Cl)SnCH₂CH₂]₂PPh (**13**) enthält. Des Weiteren wurde das eingesetzte Nik-

kelchlorid annähernd vollständig zurückgewonnen. Die spektroskopischen Werte des P-Oxids von **13** sind identisch mit den von DARGATZ et al.²⁹ gefundenen (Gl. 10).

Eine mögliche Erklärung für diesen Reaktionsverlauf ergibt sich aus einer nicht vollständigen Sauerstofffreiheit des verwendeten CH_2Cl_2 und den im Verhältnis zur eingesetzten Lösungsmittelmenge kleinen Ansatzgrößen. Ähnliche Beobachtungen machten SCHUBERT und GILGES bei der Reaktion von $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**3**) mit Ni^{10} -Spezies.⁹ Die für die rote Farbe verantwortliche Komplexspezies konnte nicht isoliert werden. Wird die Reaktion im Gegensatz dazu in abs. Benzol durchgeführt, ist kein Umsatz zu beobachten.



Gl. 10

In Analogie zu dem Umsatz von **13** in Methylenchlorid werden unter gleichen Reaktionsbedingungen die Liganden **12-12b** mit Nickelchlorid umgesetzt. Hierbei entsteht mit **12** in guten Ausbeuten der Komplex $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2$ (**17**), **12a** bildet nach langen Reaktionszeiten den offensichtlich analog gebauten Komplex **17-Br**, während **12b** nicht mit NiCl_2 zu der gewünschten Komplexverbindung reagiert.

17 kristallisiert als Dimer (siehe Kapitel 2.2.1). Eine deshalb vorgenommene osmometrische Molmassenbestimmung lieferte jedoch keine eindeutigen Ergebnisse, was auf die Instabilität von **17** in Lösung gegenüber Luft und Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Ergebnisse der Komplexbildungsreaktionen der eingesetzten Liganden mit Nickelchlorid stark abhängig sind von der Art und Länge des Brückengliedes zwischen Sn- und P-Atom sowie von dem am Zinn gebundenen Halogenatom. Warum mit den Verbindungen **1** und **2** sowie **9** und **10** keine Komplexe gebildet werden, kann nicht plausibel geklärt

werden. Es ist möglich, daß in diesen Liganden die räumliche Abschirmung des P-Atoms durch die Phenyl- bzw. Benzylsubstituenten mit ihren orthoständigen Trimethylstannylmethyl- bzw. Trimethylstannylgruppen dafür verantwortlich ist.

Für **9** und **10** kann ferner davon ausgegangen werden, daß ihre intramolekulare P→Sn Koordination unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringsystems bevorzugt ist gegenüber einem siebengliedrigen Ringsystem in der zu erwartenden Komplexverbindung mit einer intramolekularen Ni–Cl···Sn-Wechselwirkung.

Die elementaranalytischen Daten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und die NMRspektroskopischen Daten der Nickelkomplexe **17** und **17-Br** sind in Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführt. Verbindung **17-Br** fällt bei der Reaktion als rot-braunes Öl an und konnte nicht frei von Ausgangsverbindung **12a** isoliert werden. Die NMRspektroskopischen Werte beschränken sich auf die Angabe der ^{31}P - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebung, da in allen Spektren stark verbreiterte Signale beobachtet werden, die auf paramagnetische Eigenschaften der Substanzen in Lösung hinweisen.

Tab. 3

Physikalische Daten der Verbindungen **17** und **17-Br**

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
17	dunkelrot	84	155(zer.)	48,91 [48,03]	4,82 [4,31]	15,13 [14,67]
17-Br	braunes Öl	<10	-	-	-	-

Tab. 4

Charakteristische NMR-Daten^a der Verbindungen **17** und **17-Br** (chemische Verschiebung δ in ppm)

Verbindung	^{31}P -NMR	^{119}Sn -NMR
17 [Me(Cl)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ NiCl ₂]	45,0	-4,2
17-Br [Me(Br)Sn(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ NiCl ₂]	40,3	5,3

^a in CDCl₃

2.1.1 Molekülstruktur von $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]$ (17)

Der Nickelkomplex **17** kristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan in tiefroten Kristallen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Abb. 2).

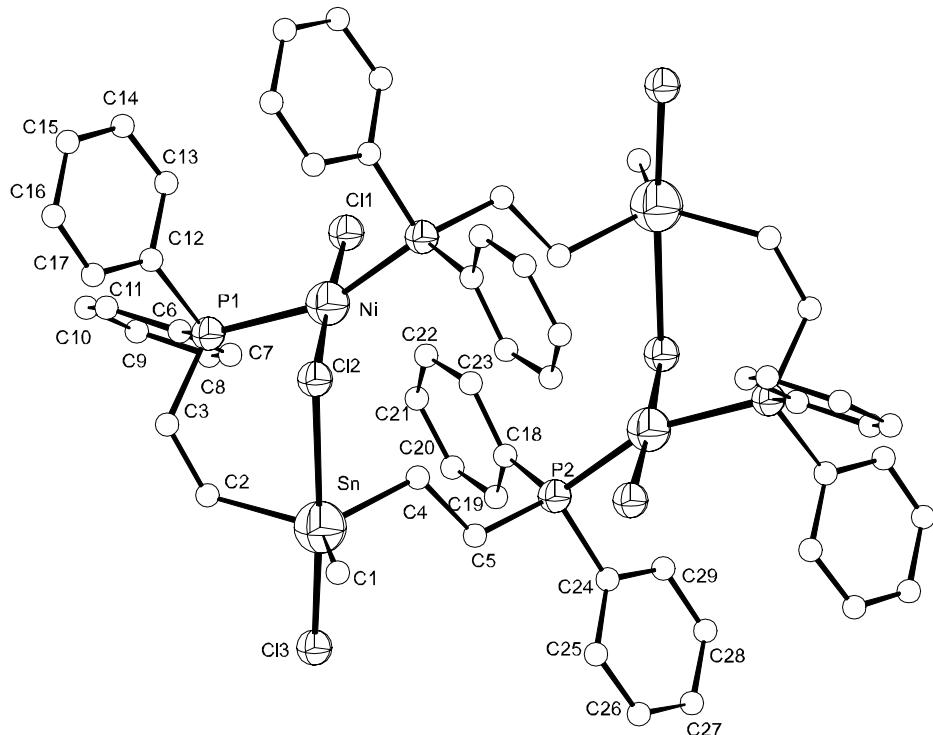


Abb. 2

Molekülstruktur von **17** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt.)

Im Vergleich zu den Strukturdaten der Komplexe $[(\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]$ (A) und $[(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]$ (B) ¹⁴, die

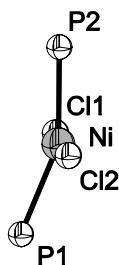


Abb. 3

Umgebung des Ni-Atoms in **17**

über ein annähernd quadratisch-planares Ligandenpolyeder am Nickelzentrum verfügen, zeigt die Struktur von **17** deutliche Abweichungen von dieser Anordnung (Abb. 3). Die Bindungswinkel $\text{Cl}1\text{-Ni-Cl}2$ und $\text{P}1\text{-Ni-P}2$ betragen $175,9(1)^\circ$ bzw. $158,1(1)^\circ$. Die Winkel Cl-Ni-P betragen annähernd 90° . Der Winkel $\text{P}1\text{-Ni-P}2$ ist zwar noch deutlich vom Idealwert der Innenwinkel eines Tetraeders mit $109,4^\circ$ entfernt, jedoch wird der Übergang von der quadratisch-planaren Anordnung zur disphenoidalnen Anordnung deut-

lich sichtbar. Die Abstände d_{P1-Ni} mit 2,241(1) Å und d_{P2-Ni} mit 2,238(1) Å sind nahezu identisch mit den für (B) gefundenen Werten. Der geringe Unterschied beider Bindungslängen ist sicher auf die Molekülkonstitution zurückzuführen, da die beiden P-Atome des Liganden **12** an unterschiedliche Ni-Atome gebunden sind.

Wie Abb. 2 zeigt, liegt **17** in Form eines Dimers als tricyclischer Chelatkomplex vor. Das Molekül wird aus zwei Komplexmolekülen $[Me(Cl)Sn(CH_2CH_2PPh_2)_2NiCl_2]$ gebildet, wobei P1, Ni, Cl2, Sn, C2, und C3 einen 6-gliedrigen Ring bilden. Durch die Koordination von P2 an das Nickelatom eines benachbarten Moleküls entsteht ein 12-gliedriger Ring, an den sich ein weiterer Sechsring mit den schon angeführten Atomen anschließt. Eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Dimermolekülen im Kristall wird nicht beobachtet.

Die Konformation von Ringsystemen kann durch die vollständige Angabe der endocyclischen Torsionswinkel unter Anwendung des Torsionswinkelkonzeptes nach KLYNE und PRELOG³⁰ beschrieben werden. Heterocyclische Ringsysteme werden hierbei durch den Vergleich mit analogen carbocyclischen Systemen beschrieben.^{31,32,33} Im vorliegenden Fall wurde lediglich das Sechsringssystem betrachtet, da nur hierfür aussagekräftige Vergleichsdaten zur Verfügung standen.

Beide Sechsringe liegen in der Wannen-Konformation vor, wobei jeweils Cl2 und C3 die gegenüberliegenden Spitzen über der Ebene P1, Ni, Sn, C2 kennzeichnen. Aus der Größe und Sequenz der Torsionswinkel, die in Tab. 5 wiedergegeben sind, ergibt sich allerdings eine starke Verzerrung.

Tab. 5

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes in $[Me(Cl)Sn(CH_2CH_2PPh_2)_2NiCl_2]_2$ (**17**)

Torsionswinkel [°]	
Ni-P1-C3-C2	65,50(1)
P1-C3-C2-Sn	-72,03(1)
C3-C2-Sn-Cl2	4,11(1)
C2-Sn-Cl2-Ni	71,92(0)
Sn-Cl2-P1-C3	-70,98(0)
Cl2-Ni-P1-C3	22,80(1)

Beide Zinnatome in **17** sind von einer verzerrten, trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung umgeben, was in Übereinstimmung mit den Strukturbetrachtungen von ZAHROBSKY³⁴ über pentakoordinierte Zinnverbindungen steht. Die C-Atome C1, C2 und C4 besetzen gemäß der Polaritätsregel^{35,36,37,38} die äquatoria-

len Positionen und das Cl3-Atom sowie das über die intramolekulare Sn-Cl2-Ni Wechselwirkung koordinierte Cl2-Atom die axialen Positionen des Ligandenpolyeders. Nach DRÄGER³⁹ benutzt man die Differenz zwischen den Summen der drei äquatorialen C-Sn-C-Winkel und der drei Winkel zum kovalent gebundenen axialen Liganden für die Beurteilung der Koordinationsgeometrie im Übergangsreich von trigonaler Bipyramide zum Tetraeder. Die Abweichung von den Idealwerten der trigonalen Bipyramide (90°, 120°, 180°) und denen im Tetraeder (109,4°) wird aus dem Wert für $(\sum \nu S_{\text{eq}} - \sum \nu S_{\text{ax}})$ sichtbar (Tab. 6). Die Grenzwerte betragen 90° (trigonale Bipyramide) und 0° (Tetraeder). Der für **17** berechnete Wert beträgt 68,5° und liegt damit im Bereich vergleichbarer pentakoordinierter Zinnverbindungen^{14,29,40}. Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl}2}$ ist mit 3,0236 Å deutlich größer als in einer kovalenten Sn-Cl-Bindung (2,30-2,35 Å in Alkylzinnchloriden⁴¹), liegt jedoch signifikant unter der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Chloratomen (3,9-4,1 Å^{42,43}). Diese Beobachtung und die Ausbildung einer trigonalen Bipyramide als Koordinationspolyeder um das Zinnatom verdeutlichen, daß von einer Sn-Cl2-Ni-Koordination ausgegangen werden muß. Des Weiteren ist die Bindung $d_{\text{Sn-Cl}3}$ als Folge dieser Koordination mit 2,449(1) Å deutlich länger als vergleichbare Bindungen in tetraedrischen Triorganozinnchloriden (2,351(7) Å in Me_3SnCl ⁴¹). Erwähnenswert ist ferner, daß die Bindung $d_{\text{Ni-Cl}1}$ mit 2,163(1) Å geringfügig kürzer ist als die Bindung $d_{\text{Ni-Cl}2}$ mit 2,174(1) Å, welche in die Koordination $\text{Ni-Cl}2\cdots\text{Sn}$ integriert ist.

Tab. 6

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]_2$ (**17**)

Bindungslängen [Å]			
Ni-Cl1	2,163(1)	Sn-Cl3	2,449(1)
Ni-Cl2	2,174(1)	Sn-C1	2,132(5)
Ni-P1	2,241(1)	Sn-C2	2,143(5)
Ni-P2	2,238(1)	Sn-C4	2,152(5)
Sn-Cl2	3,023(5)		
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Ni-Cl2	175,9(1)	C2-Sn-Cl3	90,9(1)
P1-Ni-P2	158,1(0)	C4-Sn-Cl3	97,8(1)
Cl1-Ni-P1	92,4(1)	C1-Sn-C2	121,6(2)
P1-Ni-Cl2	88,9(1)	C1-Sn-C4	117,2(2)
Cl2-Ni-P2	91,8(1)	C2-Sn-C4	117,9(2)
P2-Ni-Cl1	88,5(1)	Cl2-Sn-Cl3	176,1(2)
C1-Sn-Cl3	99,5(2)	$\sum \nu S_{\text{eq}} - \sum \nu S_{\text{ax}}$	68,5

2.2 Darstellung von Komplexen des Palladiums und Platins

Die Darstellung der Palladium-und Platinkomplexe erfolgte in Anlehnung an die Umsetzungen der Nickelhalogenide. Es wurden als Übergangsmetallkomponenten PdCl_2 , $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ ⁴⁴, $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$, $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ ⁴⁵ $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ ⁴⁶, $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ und $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ ⁴⁷ verwendet. $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ wurde in leichter Abwandlung der Vorschrift von DEKKER et al.⁴⁷ für $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ aus $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ und Me_4Sn im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (4:1) *in situ* dargestellt und ohne vorherige Aufarbeitung mit den entsprechenden Liganden umgesetzt bzw. nach RÜLKE et al.⁴⁸ in Substanz synthetisiert.

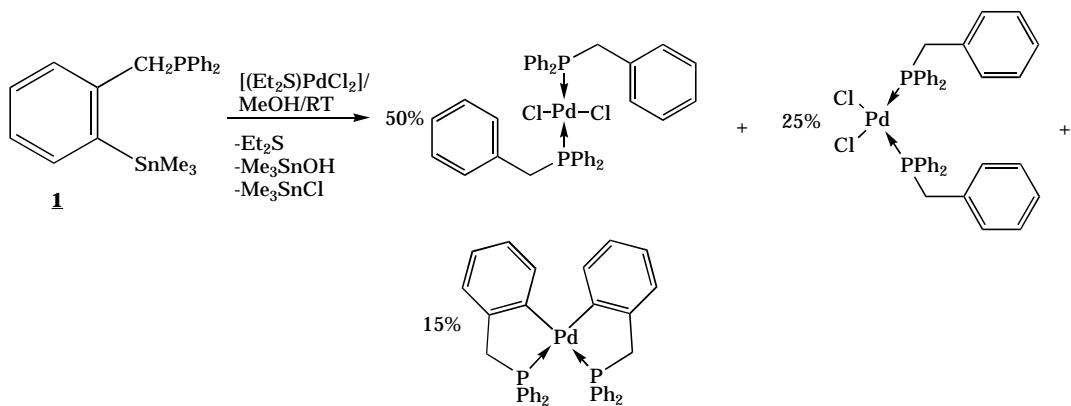
Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Reaktionsverhalten der Liganden **1**, **2**, **9** und **10** im Vergleich mit **11-15**, so daß die Ergebnisse der Komplexbildungsreaktionen dieser Liganden beider Ligandgruppen gesondert dargestellt werden.

Das Komplexbildungsverhalten von **1**, **2**, **9** und **10** gegenüber Palladium(II) und Platin(II) ist dadurch charakterisiert, daß diese Liganden mit einem aromatischen Brückenglied zwischen Zinn und Phosphor bevorzugt unter Verlust der Stannylgruppierung reagieren. Der Organozinnrest wird dabei als Me_3SnCl bzw. Me_2SnCl_2 unter Ausbildung einer Übergangsmetall-Kohlenstoffbindung abgespalten, was die Bildung energetisch begünstigter fünfgliedriger Metallacyclen ermöglicht. Dieser Reaktionsverlauf eröffnet die Möglichkeit zur gezielten Synthese derartiger Metallacyclen.

2.2.1 Umsetzungen der Liganden $2\text{-Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**), $2\text{-Me}_2(\text{Cl})\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**9**) und $2\text{-Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$, (**10**) mit ausgewählten Palladiumkomplexen

Gl. 11 zeigt die Produktverteilung der Reaktion von **1** mit $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$. Die angegebenen Produkte konnten anhand ihrer ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert werden. Hierbei ist die Aufspaltung und die chemische Verschiebung des Signals der Protonen der Methylengruppe, welche direkt an das Phosphoratom gebunden ist, besonders aussagekräftig. Das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches

zeigt im Bereich zwischen 3,5 und 4,5 ppm drei voneinander separierte Signallagen. Ein Dublett bei 4,1 ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J(H,P) = 11,5$ Hz für cis- $[(BzPh_2P)_2PdCl_2]$, ein „virtuelles“ Triplet bei 3,9 ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J(H,P) = 4,1$ Hz für trans- $[(BzPh_2P)_2PdCl_2]$ und ein weiteres Dublett bei 3,8 ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J(H,P) = 10,5$ Hz für den zweifach cyclometallierten Komplex.



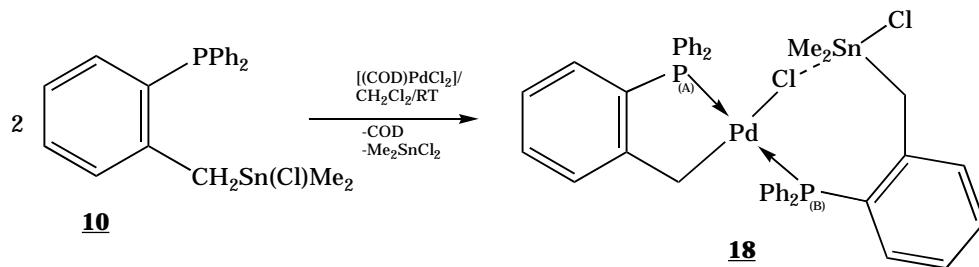
Gl. 11

Die unterschiedliche Art der Aufspaltung der Methylenprotonen der beiden zuerst genannten Komplexe wird durch Literaturangaben^{49,50} bestätigt. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum stimmen ebenfalls mit den Literaturwerten⁵¹ überein. Eine vollständige Auftrennung des Reaktionsgemisches war allerdings nicht möglich. Da die Reaktion von **1** mit trans- $[(Et_2S)_2PdCl_2]$ sowohl in Methanol als auch in Methylenechlorid durchgeführt wurde und dabei keine grundsätzliche Änderung des Reaktionsablaufes beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß die protolytische Spaltung der Sn-C-Bindung durch Pd(II) katalysiert wird. Ein Indiz dafür ist, daß der Ligand in Abwesenheit von Pd(II)-Verbindungen problemlos aus heißem Alkohol umkristallisiert werden kann und eine Probe von **1** in Methanol mehrere Monate bei Raumtemperatur aufbewahrt werden kann, ohne daß in den NMR-Spektren Hinweise auf Zersetzungerscheinungen erkennbar sind. Das Auftreten des zweifach cyclometallierten Komplexes (Gl. 11) im Reaktionsgemisch stimmt mit den Beobachtungen von EABORN und PIDCOCK et al.⁵² zur Reaktion von Aryl-trimethylstannanen mit Platin-(II)-halogenidkomplexen überein.

Die am Zinnatom chlorierte Verbindung **9** reagiert mit trans- $[(Et_2S)_2PdCl_2]$ und $[(COD)PdCl_2]$ in Methanol und auch in Methylenechlorid sowohl im Molverhältnis

Komplex zu Ligand wie 1:1 als auch 1:2 unter vollständiger Zersetzung. Die von den jeweiligen Reaktionsmischungen aufgenommenen ^{31}P -NMR- Spektren zeigen im Bereich zwischen -10 ppm und 70 ppm eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten. Auf eine Aufarbeitung wurde deshalb verzichtet.

(2-Dimethylchlorstannylmethylphenyl)-diphenylphosphin (**10**) reagiert mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ im Molverhältnis 2:1 gemäß Gl. 12.



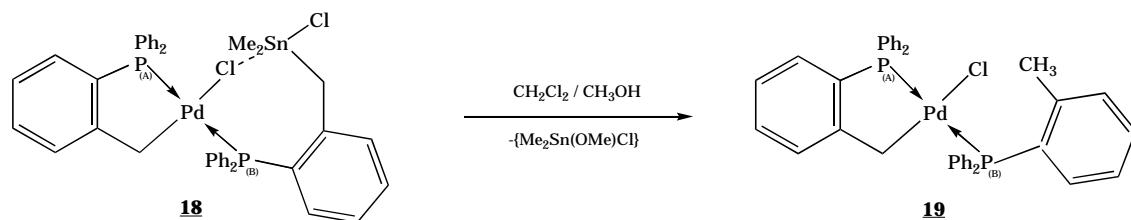
Gl. 12

18 wird nach Filtration der Reaktionslösung und Einengen zur Trockne in Form eines hellgelben Pulvers gewonnen.

Die Darstellung für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle der Verbindung **18** gelang nicht. Ein indirekter Strukturbeweis für **18** gelang jedoch durch die Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **19**. Diese entsteht durch Überschichten einer Methylenchloridlösung von **18** mit Methanol nach längerem Stehen (Gl. 13).

Die Bildung von **18** und **19** zeigt, daß in **10** die Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest merklich stärker ist als in **1** und vor allem in **9**.

Die physikalischen Daten der Komplexe sind in Tab. 7 wiedergegeben.



Gl. 13

Tab. 7

Physikalische Daten der Komplexe **18** und **19**.

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
18	hellgelb	88	165(zer.)	54,81 [54,41]	4,37 [4,44]	8,09 [8,73]
19	farblos	(100)	223	65,82 [65,89]	4,80 [4,83]	5,11 [5,23]

2.2.1.1 Molekülstruktur von $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})\{2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}]$ (19)

Der Palladiumkomplex **19** kristallisiert aus Methylenechlorid/Methanol in Form von farblosen Quadern im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 4).

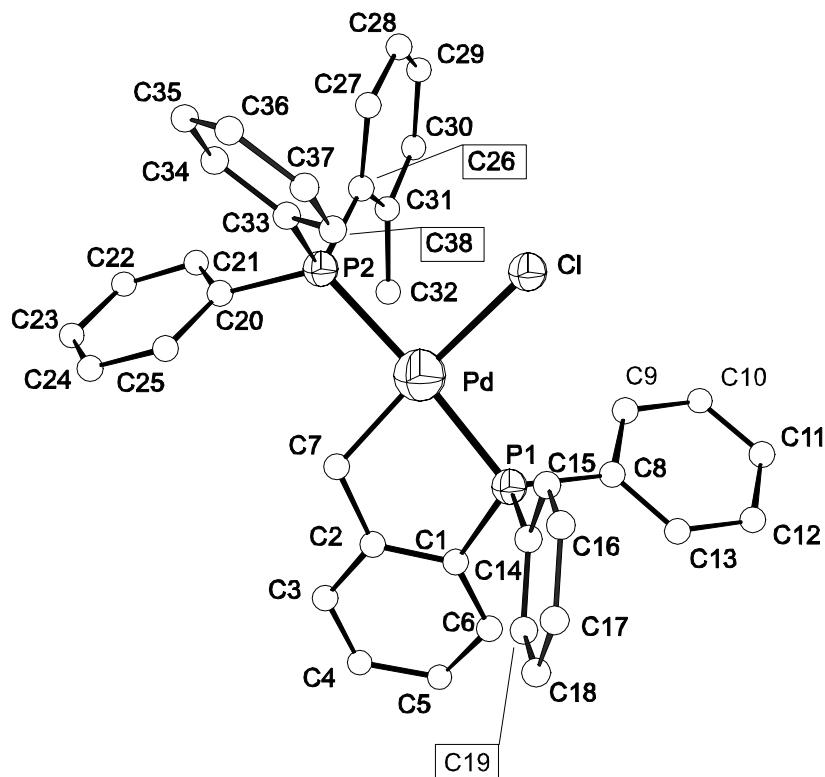


Abb. 4

Molekülstruktur von 19 (aus Übersichtlichkeitsgründen sind die H-Atome nicht dargestellt)

Wie Abb. 4 zeigt, befindet sich das Palladiumatom in Verbindung **19** in einer gestörten quadratisch-planaren Umgebung. Der Winkel P2-Pd-Cl mit $90,4(1)^\circ$ kommt dem theoretischen Wert von 90° am nächsten. Alle anderen Winkel weichen signifikant von den theoretischen Werten ab. Die größte Abweichung zeigt der Winkel P1-Pd-C7 mit $82,1(1)^\circ$ (Tab. 9). Dies kann mit der Einbindung des Winkels in das fünfgliedrige Ringsystem Pd, P1, C1, C2, C7 begründet werden. Der Fünfring liegt in der Briefumschlag-Konformation vor, wobei P1, C1, C2 und C7 nahezu eine Ebene bilden, während das Pd-Atom leicht über dieser steht (Tab. 8). BENNETT und KAPOOR⁵³ fanden für den ein analoges Ringsystem enthaltenden Komplex $[(\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}})\text{PdI}(\text{PPh}_2(\text{trans})\text{-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)]$ ähnliche Werte für die Bindungsabstände und -winkel.

Die Bindungslänge $d_{\text{P1-Pd}}$ im Chelatring ist mit $2,269(1)$ Å signifikant kürzer als die Bindungslänge $d_{\text{P2-Pd}}$ mit $2,348(1)$ Å für das monodentat gebundene Phosphoratom. Ebenso ist eine deutliche Vergrößerung des Abstandes $d_{\text{Pd-Cl}}$ mit $2,426(1)$ Å gegenüber Pd-Cl-Abständen trans zu Phosphorliganden zu verzeichnen (Tab. 9). Letzteres ist auf den größeren trans-Einfluß des σ -gebundenen C-Atoms zurückzuführen.

Tab. 8

Endocyclische Torsionswinkel für den Chelatring im Komplex **19**

Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Pd-C7-C2-C1	15,08(0,43)
C7-C2-C1-P1	4,17(0,38)
C2-C1-P1-Pd	-18,43(0,23)
C1-P1-Pd-C7	19,92(0,16)
P1-Pd-C7-C2	-20,87(0,26)

Tab. 9

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
 $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})\{\text{2-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}]$ (19)

Bindungslängen [Å]			
P1-Pd	2,269(1)	C7-Pd	2,058(3)
P2-Pd	2,348(1)	C8-P1	1,818(3)
Pd-Cl	2,426(1)	C14-P1	1,816(3)
C1-C2	1,391(4)	C20-P2	1,835(3)
C1-P1	1,809(3)	C26-P2	1,832(3)
C2-C7	1,517(5)	C33-P2	1,828(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-Pd-P2	174,6(1)	C1-C2-C7	120,1(3)
C7-Pd-Cl	176,6(1)	C2-C7-Pd	116,5(2)
P1-Pd-Cl	94,6(1)	C1-P1-Pd	103,8(1)
P2-Pd-Cl	90,4(1)	C2-C1-P1	111,6(2)
C7-Pd-P1	82,1(1)	C26-C31-C32	122,8(3)
C7-Pd-P2	93,0(1)	C30-C31-C32	119,5(4)

2.2.1.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 18 und 19

Entsprechend der in Gl. 12 postulierten Struktur für **18** zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Vierliniensignal vom AB-Typ, das eine große $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante von 404,0 Hz besitzt. Das beobachtete Vierliniensignal ist durch die Koordination der zwei chemisch nichtäquivalenten P-Atomen am Palladium zu erklären, die auf Grund der großen $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ Kopplungskonstante zueinander trans-ständig angeordnet sein müssen.^{54,55,56} Für cis-ständige P-Atome sollte die $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante nur Werte von ca. 20 Hz aufweisen. Ein Hinweis auf das Vorliegen eines bicyclischen Systems mit jeweils einem Fünf- und Siebenring im Molekül folgt aus der Lage der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum. Hierbei zeigt sich für das Signal des in den fünfgliedrigen Ring einbezogenen Phosphoratoms (P_A) eine Verschiebung zu tieferem Feld gegenüber dem Signal des in den siebengliedrigen Ring einbezogenen Phosphoratoms (P_B). Nach GARROU⁵⁷ hängt die chemische Verschiebung von ^{31}P -NMR-Signalen in derartigen Systemen stark von der Ringgröße ab. Bei Fünfringen wird eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals, bei Vier- und Sechsringen dagegen eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu entsprechenden offenkettigen Verbindungen beobachtet. Die chemi-

sche Verschiebung des Atoms P_B von 21,9 ppm allein rechtfertigt noch nicht die Postulierung eines Siebenringes. Jedoch lässt das stark nach hohem Feld verschobene Signal der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie und die als Folge der Pd-Cl-Sn -Koordination charakteristische Erhöhung der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ auf 66,8 Hz gegenüber dem freien Liganden **10** darauf schließen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** zeigt ebenfalls ein Vierliniensignal vom AB-Typ, das sich in der Signallage und in der Größe der PP-Kopplungskonstanten (Tab. 10) kaum von dem der Verbindung **18** unterscheidet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß keine Signale mit Sn-Kopplungen zu erkennen, und es tritt ein scharfes Signal bei 2,52 ppm für die Methylgruppe des o-Tolylrestes des einen Phosphorliganden auf. Die vollständigen NMR-Daten von **18** und **19** sind in Tab. 10 angegeben.

Tab. 10

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten^a der Komplexe **18** und **19** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten		^{31}P -NMR-Daten	
	$\delta (\text{SnCH}_3)$ ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	$\delta (\text{PCH}_2)$ ($^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$)	$\delta (P_A)$ ($^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$)	$\delta (P_B)$
18^b	0,33 (s) (66,8)	3,12 (dd, H_{cy}); 2,98 (d, H_0) ^c (2,3), (76,5) ^d	46,9 (404,0)	21,8
19	-	2,90 (dd) (2,9)	48,7 (410,2)	20,9

^a in CDCl_3

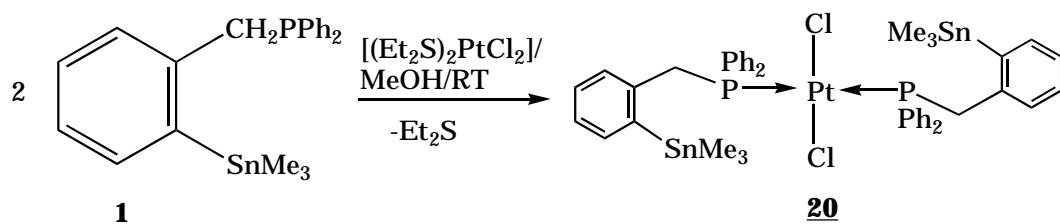
^b $\delta(^{119}\text{Sn}) = -5,0$ ppm;

^c H_{cy} : Methylenprotonen im cyclometallierten System; H_0 = Methylenprotonen des ringoffenen Systems,

^d $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$

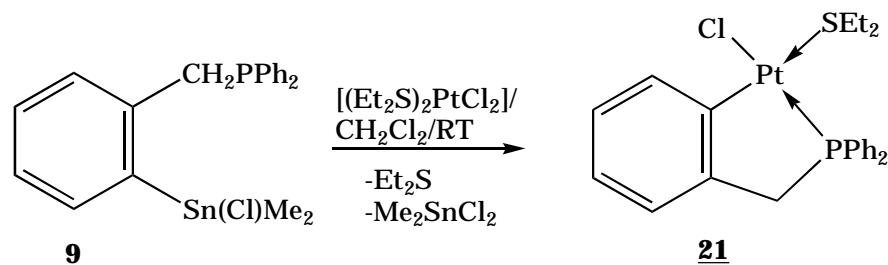
2.2.2 Umsetzungen der Liganden $2\text{-Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**), $2\text{-Me}_2(\text{Cl})\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**9**) und $2\text{-Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$, (**10**) mit ausgewählten Platinkomplexen.

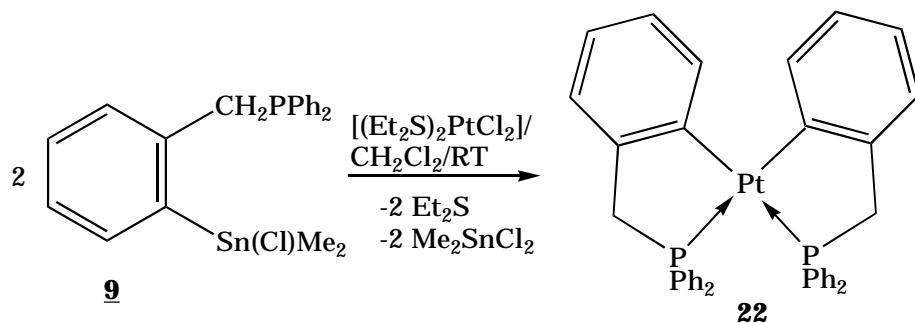
Im Gegensatz zu $\text{trans-}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ reagiert die analoge Platinverbindung $\text{trans-}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ mit **1** gemäß Gl. 14 zu dem erwarteten Komplex **20**. Als Nebenprodukte werden in untergeordnetem Maße die einseitig cyclometallierte Verbindung **21** (Gl. 15) und der zweifach cyclometallierte Komplex **22** (Gl. 16) erhalten.



Wird anstelle von **1** die chlorierte Verbindung **9** mit $\text{trans-}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ umgesetzt, erfolgt in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Komponenten die vollständige Bildung von **21** (Gl. 15) und **22** (Gl. 16), ohne daß Komplexe vom Typ **20** bzw. **24** (Gl. 17, S. 31) nachweisbar sind. Die quantitative Bildung von **21** erfordert einen geringen Überschuß an $\text{trans-}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$. Die Reaktionen gemäß Gl. 14 - Gl. 16 zeigen, daß durch die Einführung eines Chloratoms am Zinn beim Übergang von **1** zu **9** die Reaktivität der Sn-C-Bindung in Bezug auf eine elektrophile Substitution am Aromaten signifikant erhöht wird.

21 erhält man durch Belassen einer methanolischen Lösung des Komplexes für mehrere Wochen bei -20°C als würfelförmige, farblose Kristalle.





Gl. 16

Verbindung **10** reagiert mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ im Molverhältnis 2:1 zu einem in allen üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen weißen Pulver, dessen elementaranalytische Daten und sein Massenspektrum auf das Vorliegen des Komplexes $[\{2\text{-Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\}_2\text{PtCl}_2]$ (**23**) hindeuten. Die Verbindung ist gegen Luft und Feuchtigkeit einige Zeit stabil. Das Löslichkeitsverhalten von **23** deutet auf eine polymere Struktur hin, die vermutlich durch intermolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Pt}$ -Koordination gebildet wird.

Tab. 11

Physikalische Daten der Komplexe **20-23**.

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
20	hellgelb	90	180	46,20 [46,31]	4,41 [4,23]	6,20 [6,42]
21^a	farblos	75	230	46,36 [47,03]	4,40 [4,53]	5,95 [6,23]
22	farblos	98	318	61,21 [61,30]	4,33 [4,30]	-
23	farblos	90	230	42,58 [43,62]	3,74 [3,80]	11,97 [13,00]

^a Elementaranalyse Schwefel: 5,45%(gef.), 5,38%(ber.)

2.2.2.1 Molekülstruktur von $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}\text{Pt}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}]$ (21)

Der Platinkomplex **21** kristallisiert aus Methanol in Form farbloser Würfel im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe P^2_1/c (Abb.5).

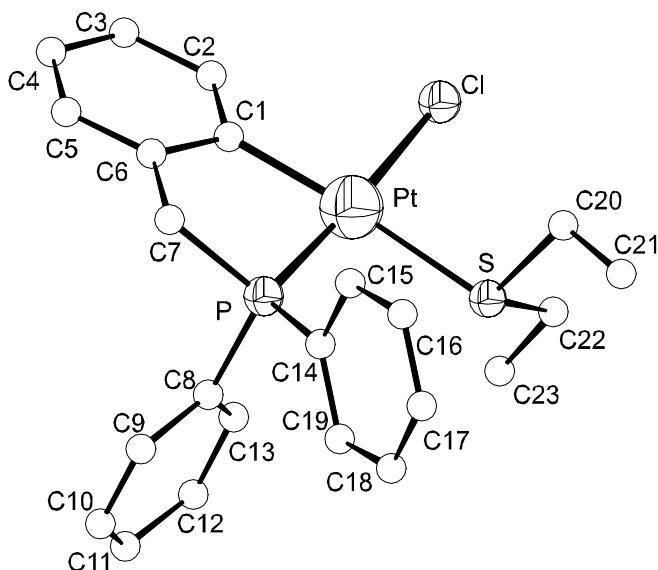


Abb.5

Molekülstruktur von **21** (aus Übersichtlichkeitsgründen sind die H-Atome nicht dargestellt)

Das Platinatom in Verbindung **21** befindet sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung. Die das Pt-Atom umgebenden Winkel Cl-Pt-S ($90,8(1)^\circ$), P-Pt-S ($92,7(1)^\circ$), C1-Pt-Cl ($94,5(2)^\circ$) und C1-Pt-P ($81,9(2)^\circ$) verdeutlichen die Verzerrung. Die große Abweichung des Winkels C1-Pt-P vom Idealwert 90° ist durch seine Einbindung in das fünfgliedrige Ringsystem begründet. Des Weiteren zeigen die beiden Winkel P-Pt-Cl mit $175,9(1)^\circ$ und C1-Pt-S mit $174,7(2)^\circ$, daß das Platinatom auf Grund der vorliegenden Molekülgestalt leicht aus der Ebene C1-Cl-S-P ausgelenkt ist.

Analog zu den von PORZIO⁵⁸ und ABICHT⁵¹ gemachten Beobachtungen zur Konformation vergleichbarer cis-dicyclometallierter Komplexe des Pt^{II} liegt in **21** der Platinacyclus in der Briefumschlag-Konformation vor, in der Pt, C1, C6, C7 annähernd eine Ebene bilden, aus der das Phosphoratom ausgelenkt ist (Tab. 12).

Tab. 12

Endocyclische Torsionswinkel für den Chelatring im Komplex **21**

Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Pt-C1-C6-C7	4,26(4)
C1-C6-C7-P	-26,24(4)
C6-C7-P-Pt	34,41(3)
C7-P-Pt-C1	-26,02(2)
P-Pt-C1-C6	15,57(3)

Die Bindung $d_{\text{Pt-S}}$ mit 2,387(2) Å ist um 0,114 Å länger als in der Verbindung *cis*-[(Bz₂PM_e)(Et₂S)PtCl₂]⁵⁹. Diese Verlängerung ist auf den im Vergleich zu Chloratomen größeren trans-Einfluß carbanionischer C-Atome zurückzuführen. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tab. 13 entnommen werden.

Tab. 13

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [2-Ph₂PC₂H₄C₆H₄PtCl(Et₂S)] (**21**)

Bindungslängen [Å]			
Pt-P	2,194(2)	C7-P	1,811(6)
Pt-Cl	2,370(2)	C8-P	1,815(6)
Pt-S	2,387(2)	C14-P	1,829(6)
C1-Pt	2,042(5)	C20-S	1,855(8)
C1-C6	1,433(7)	C22-S	1,817(8)
C6-C7	1,517(8)		

Bindungswinkel [°]			
P-Pt-Cl	175,9(1)	C6-C1-Pt	120,0(4)
C1-Pt-S	174,7(2)	C7-P-Pt	104,2(2)
C1-Pt-P	81,9(2)	C22-S-C20	104,6(5)
C1-Pt-Cl	94,5(2)	C22-S-Pt	109,1(3)
P-Pt-S	92,7(1)	C20-S-Pt	105,0(3)
Cl-Pt-S	90,8(1)		

2.2.2.2 NMR-spektroskopische Daten der Platinkomplexe **20-22** und **24**

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **20-22** und **24** sind in Tab. 14 aufgeführt. Daraus ist ersichtlich, daß in **20** eine trans-Anordnung der Phosphoratome vorliegt, wohingegen **22** cis-konfiguriert ist. Diese Aussagen stützen sich auf die vergleichende Auswertung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Die Größe der $^1\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten^a lässt sehr genaue Aussagen zur Konfiguration derartiger Pt^{II}-Komplexe zu. Es zeigt sich, daß der trans-Einfluß in der Reihe „carbanionische Liganden“ > Phosphinliganden > Chloroliganden deutlich abnimmt, was zu folgenden charakteristischen Werten für $^1\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt})$ führt: 1700-1900 Hz (carbanionische Liganden), 2950-3150 Hz (Phosphinliganden) und 3600->4000 Hz (Chloroliganden).^{60,61,62}

Für Verbindung **20** findet sich im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 14,6 ppm mit einer $^1\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten von 2584 Hz. Die Hochfeldlage des Signals und der Wert der Kopplungskonstanten sowie das virtuelle Triplet⁴⁹ des Signals der Protonen der Methylengruppe im ^1H -NMR-Spektrum von **20** zeigen das Vorliegen der trans-Verbindung an. Die weitgehende Übereinstimmung der Lage des ^{119}Sn -NMR-Signals und der Wert der Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn})$ für **20** im Vergleich mit dem Liganden **1** weist auf das Fehlen einer Pt-Cl \cdots Sn-Wechselwirkung hin.

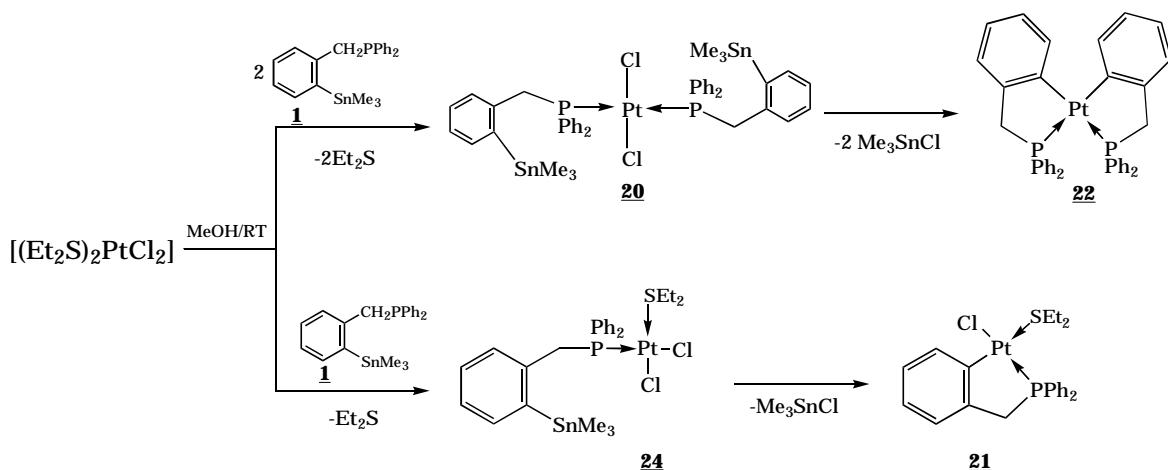
Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **21** zeigt ein Singulett bei 35,3 ppm und weist eine $^1\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 4294 Hz auf. Die Größe der Kopplungskonstante ist typisch für Platin(II)komplexe, die trans-ständig zum Phosphorliganden ein Chloratom besitzen.

Für **22** findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 42,8 ppm mit einer $^1\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante von 1856 Hz und ein Dublettsignal für die Protonen der Methylengruppe im ^1H -NMR-Spektrum, was eindeutig für eine cis-Anordnung der beiden Phosphoratome spricht.⁴⁹ Komplex **22** wurde bereits von ABICHT⁵¹ durch Reaktion von (2-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin mit $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ dargestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen sind identisch.

^a Diese Kopplungskonstante wird durch das Vorhandensein des NMR-aktiven ^{195}Pt -Atoms hervorgerufen und äußert sich als Dublett, welches das Hauptsignal symmetrisch überlagert. Auf Grund der relativen Häufigkeit von ^{195}Pt besitzt das Dublett ca.1/3 der Intensität des Hauptsignals.

Die starke Tieffeldverschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindungen **21** und **22** ist erklärbar durch die Einbindung der Phosphoratome in fünfgliedrige Ringsysteme.⁵⁷ Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **20**-**22** sowie **24** sind in Tab. 14 dargestellt.

Auf Grundlage der Kenntnis der NMR-spektroskopischen Daten von **20** - **22** wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion von **1** mit $\text{trans-}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ in den Molverhältnissen 1:1 und 2:1 ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Ergebnis zeigt Gl. 17. Daraus geht hervor, daß die Bildung von **22** über den Komplex **20** erfolgt. Analog bildet sich **21** via Verbindung **24**. Die zeitliche Änderung der Signalintegrale zeigt, daß mit zunehmender Bildung von **21** und **22** die Konzentration an **20** und **24** abnimmt. Die Struktur von **24** wird aus der mit **20** vergleichbaren Hochfeldlage des ^{31}P -NMR-Signals und der Größe der $^{1}\text{J}(\text{P}^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplung, die für zum Phosphor trans-ständiges Chlor spricht, abgeleitet. Die Isolierung von **24** gelang nicht.



Gl. 17

Die Reaktivität von **1**, **9** und **10** gegenüber Pd(II)-Verbindungen wird durch die Stärke der Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest in den Liganden und durch die Natur des Übergangsmetalls bestimmt. Die vorherrschende Reaktion der Liganden mit Pd(II)-Verbindungen ist die Bildung von Palladacyclen unter Abspaltung des Organozinnrestes. Daneben erfolgt auch eine protolytische Spaltung der Sn-C-Bindung, die offensichtlich durch das zweiwertige Palladium katalysiert wird. Lediglich mit **10** kann der Pd(II)-Komplex **18** mit einer Sn \cdots Cl-Pd-Brücke erhalten

werden. Letzteres ist Ausdruck der höheren Bindungsstärke der Sn-CH₂-Bindung in **10** gegenüber der Sn-C₆H₄-Bindung in **1** und **9**.

Bei entsprechenden Reaktionen mit Pt(II)-Verbindungen dominiert ebenfalls die Bildung von Platinacyclen unter Abspaltung des Organozinnrestes, jedoch wird hier keine protolytische Spaltung der Sn-C-Bindung beobachtet. Letzteres wird durch den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionen von **1** mit trans-[(Et₂S)₂PdCl₂] und trans-[(Et₂S)₂PtCl₂] belegt. Auch gegenüber Platin(II)-Verbindungen zeigt sich die höhere Reaktivität der Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest in **9** im Vergleich zu **1**, denn mit **9** können die zu **20** und **24** analogen Komplexe aus der Reaktion mit **1** nicht nachgewiesen werden.

Tab. 14

¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten^a der Komplexe **20**, **21** und **22** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	¹ H-NMR-Daten		³¹ P-NMR-Daten	¹¹⁹ Sn-NMR-Daten
	δ (SnCH ₃) (² J(¹¹⁹ Sn, ¹ H))	δ (PCH ₂) (³ J(¹⁹⁵ Pt, ¹ H))	δ (P) (¹ J(¹⁹⁵ Pt, ³¹ P))	δ (Sn)
20	0,03 (s)	4,13 (t)	14,6 (2584)	-31,2 (s)
21	-	3,82 (d) (43,8)	35,3 (4294)	-
22	-	3,88 (d) (16,99)	42,8 (1856)	-
24	-	-	6,5 (3665)	-

^a in CDCl₃

2.2.3 Umsetzungen der Liganden $\text{Me}(\text{X})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**4**: X = Me, **12**: X = Cl); $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (**14**); $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (**15**) mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

Die bisher untersuchten Liganden mit 1,2-substituierten Phenylengrüssystemen im Bindeglied zeigen bei der Reaktion mit Pd(II)- oder Pt(II)-Komplexen drei typische Reaktionsweisen: 1. Pd(II)-katalysierte Protolyse der Sn-C-Bindungen, 2. Ausbildung von Übergangsmetall-Halogen-Zinn-Brücken, 3. Knüpfung von Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen unter Verlust der Organo-stannylgruppierung und Bildung von Metallacyclen.

Im Folgenden sollen Liganden mit ausschließlich aliphatischen Brückengliedern untersucht werden, die neben einem Zinnatom zwei Phosphoratome als Donorzentren im Molekül enthalten. Es werden dabei sowohl Vertreter mit einer symmetrischen Anordnung der Koordinationszentren (P,Sn,P), als auch solche mit einer unsymmetrischen Anordnung (P,P,Sn) eingesetzt.

Verbindung **13**, die zwei Sn-Atome als Acceptorzentren und ein P-Atom als Donorzentrum enthält, zeigt mit Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen ein sehr komplexes Reaktionsgeschehen, das zu zahlreichen Produkten führt, deren Charakterisierung nicht möglich war.

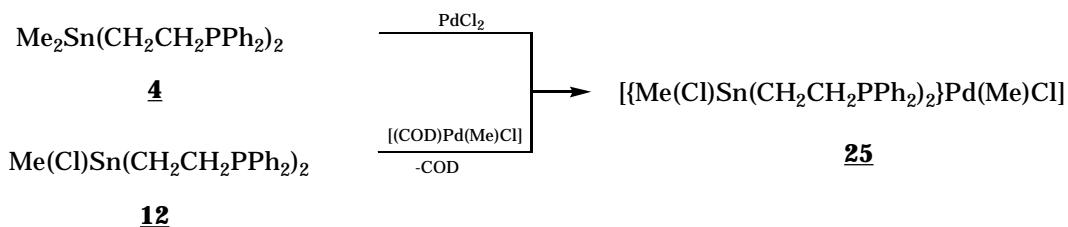
Die Unterschiede im Reaktionsverhalten der Liganden **4**, **12**, **14** und **15** bezüglich der Komplexbildung mit Palladium- bzw. Platinfragmenten sind weniger stark ausgeprägt als bei den Liganden mit dem „aromatischen“ Brückenglied zwischen Phosphor- und Zinnatom. Daher wird die separate Abhandlung der Palladium- und Platinkomplexe im nachfolgenden Teil nicht beibehalten.

Als Reaktionspartner wurden folgende Pd- und Pt-Komplexe bzw. Verbindungen eingesetzt: $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$, $[(\text{COD})\text{M}(\text{Me})\text{Cl}]$ (M = Pd, Pt)

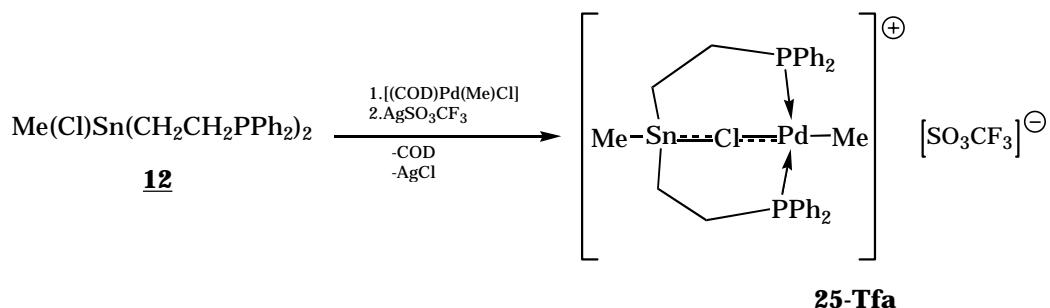
2.2.3.1 Reaktionen der Liganden $\text{Me}(\text{X})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**4**: X = Me, **12**: X = Cl)

Gibt man zu einer in situ dargestellten Lösung von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ein Äquivalent an **12**, erhält man eine tiefgelbe Lösung von $\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ (**25**) (Gl. 18). Nach Aufarbeitung und Entfer-

nen der Lösungsmittel erhält man **25** in Form eines hellgelben, feinkristallinen Feststoffes. **25** ist überraschenderweise auch durch Reaktion von **4** mit PdCl_2 in Methylenchlorid erhältlich. Aus einer Lösung von **25** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ erhält man bei -20°C nach einigen Tage leicht gelbe Kristalle der Verbindung, welche zur Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. **25** kristallisiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen, als Monomer **25** und analog zu dem schon beschriebenen Nickelkomplex **17** als Dimer **25D**. In Lösung existiert nur das Monomere **25**, denn die Tieftemperatur ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren liefern keinen Hinweis auf ein Gleichgewicht mit **25D**. Der Umsatz von **25** mit dem Silbersalz der Trifluormethansulfonsäure liefert den zugehörigen kationischen Komplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})]^+ \text{SO}_3\text{CF}_3^-$ (**25-Tfa**) (Gl. 19).

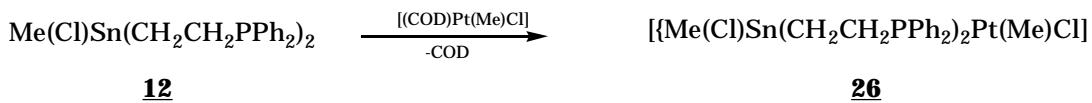


Gl. 18



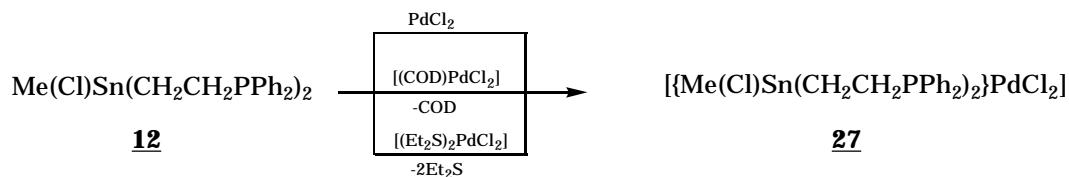
Gl. 19

Der Umsatz von **12** mit $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ in Methylenchlorid führt in glatter Reaktion zu der **25** analogen Platinverbindung $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**26**) (Gl. 20).



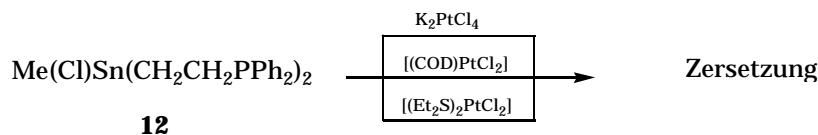
Gl. 20

Wird **12** in Methylenchlorid mit PdCl_2 bzw. PdCl_2 -Komplexen umgesetzt, entsteht eine tiefgelbe Lösung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2]$ (**27**) (Gl. 21). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **27** in nahezu quantitativer Ausbeute als hellgelbes, amorphes Pulver. **27** ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme starker Donorlösungsmittel wie Pyridin und DMSO unlöslich. Die Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse gelang nicht.



Gl. 21

Der Umsatz von **12** mit den in Gl. 22 angegebenen Platin-Komponenten verläuft unter vollständiger Zersetzung des Liganden. Eine plausible Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen zeigt eine Vielzahl nicht identifizierbarer Produkte (Gl. 22).



Gl. 22

Tab. 15

Physikalische Daten der Verbindungen **25** - **28**

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
25	farblos	94	170	47,89 [48,24]	4,55 [4,53]	9,42 [10,36]
25-Tfa	farblos	(100)	>150 (zer.)	42,99 [43,25]	3,96 [4,07]	-
26	farblos	96	175	42,84 [42,92]	4,07 [4,13]	8,43 [9,06]
27	gelb	98	>250 (zer.)	45,07 [44,91]	4,04 [4,19]	13,76 [14,53]
28	gelb	85	168	47,93 [47,26]	4,26 [4,6]	12,48 [12,98]

2.2.3.2 Molekülstruktur der Verbindungen $\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}$ $\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ (25) und $\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (25D)

Der Palladiumkomplex **25** kristallisiert aus Methylenchlorid/Methanol in Form von hellgelben Stäbchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P} 1_{21}/\text{C}1$.

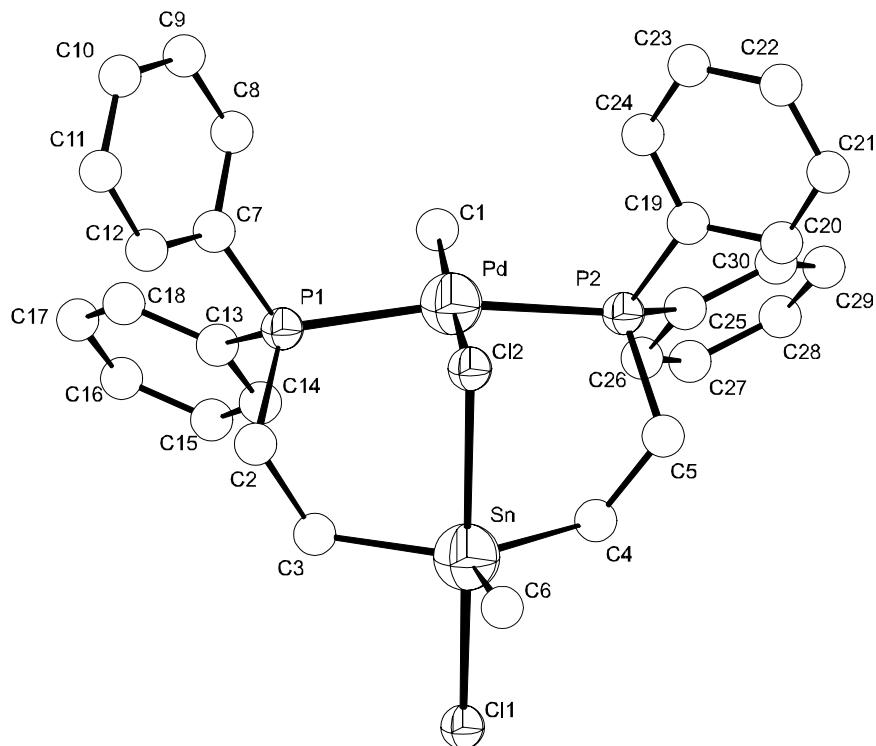


Abb. 6

Darstellung der Molekülstruktur von **25** (aus Übersichtlichkeitsgründen sind die H-Atome nicht dargestellt)

Der Komplex **25** stellt ein heterobicyclisches System dar. Das charakteristische Strukturmerkmal der Verbindung ist eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Pd}$ -Brückenbindung. Das Palladiumatom befindet sich in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Umgebung. Die Winkel P1-Pd-P2 und C1-Pd-Cl2 betragen $168,6(1)^\circ$ bzw. $171,7(2)^\circ$. Die Winkel C1-Pd-P1 , C1-Pd-P2 , P1-Pd-Cl2 und P2-Pd-Cl2 betragen annähernd 90° , wobei die größte Abweichung zum Idealwert $3,0^\circ$ beträgt. Die Abstände $d_{\text{Pd-P}}$ sind annähernd identisch.

Ein Verleich der Torsionswinkel zeigt, daß die beiden das bicyclische System bildenden Ringe Pd , P1 , C2 , C3 , Sn , Cl2 und Pd , P2 , C5 , C4 , Sn , Cl2 sich in ihrer

Konformation unterscheiden. Während ersterer eine verzerrte Wannen-Konformation einnimmt, ist dem anderen Ring Pd, P2, C5, C4, Sn, Cl2 eher eine Twist-Konformation zuzuordnen.^{a,b}

Tab. 16

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (25)

Bindungslängen [Å]			
Pd-C1	2,050(4)	Sn-C4	2,162(3)
Pd-P1	2,313(1)	Sn-C3	2,163(3)
Pd-P2	2,323(1)	Sn-Cl1	2,515(2)
Pd-Cl2	2,445(1)	Sn-Cl2	2,765(2)
Sn-C6	2,137(4)		
Bindungswinkel [°]			
C1-Pd-P1	91,6(1)	C6-Sn-C3	121,4(2)
C1-Pd-P2	93,0(1)	C4-Sn-C3	125,0(2)
P1-Pd-P2	168,6(1)	C6-Sn-Cl1	95,3(2)
C1-Pd-Cl2	171,7(2)	C4-Sn-Cl1	89,9(1)
P1-Pd-Cl2	89,9(1)	C3-Sn-Cl1	89,8(1)
P2-Pd-Cl2	87,0(1)	Pd-Cl2-Sn	87,7(1)
C6-Sn-C4	113,4(2)	$\Sigma v_{\text{Sn1eq}} - \Sigma v_{\text{Sn1ax}}$	84,8

Tab. 17

Endocyclische Torsionswinkel der Chelatringe in $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (25)

Endocyclische Torsionswinkel [°]			
Pd-P1-C2-C3	-48,99(0,27)	Pd-P2-C5-C4	41,62(0,28)
P1-C2-C3-Sn	79,63(0,33)	P2-C5-C4-Sn	-87,62(0,31)
C2-C3-Sn-Cl2	-9,66(0,28)	C5-C4-Sn-Cl2	22,29(0,29)
C3-Sn-Cl2-Pd	-65,69(0,11)	C4-Sn-Cl2-Pd	59,28(0,12)
Sn-Cl2-Pd-P1	82,69(0,03)	Sn-Cl2-Pd-P2	-86,34(0,04)
Cl2-Pd-P1-C2	-37,75(0,12)	Cl2-Pd-P2-C5	47,06(0,13)

Das Zinn-Atom in 25 ist von einer leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung umgeben. Die Differenz zwischen der Summe der äquatorialen und der axialen Winkel beträgt 84,8° und zeigt nur eine geringfügige Abweichung vom Idealwert 90° für die trigonal-bipyramidalen Anordnung. Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl}2}$ ist

^a Die der Zuordnung der Ring-Konformation zugrunde liegenden Literaturstellen sind mit denen aus Abschnitt 2.1.1 identisch.

^b Idealtorsionswinkel der Wannen-Konformation (0, 54, -54, 0, 54, -54)

Idealtorsionswinkel der Twist-Konformation (-65, 31, 31, -65, 31, 31)³³

mit $2,765(2)$ Å bemerkenswert klein und liegt im Bereich von Werten für Sn-Cl Bindungen in Anionen des Typs $[R_3SnCl_2]^-$ (Bsp. $[Me_3SnCl_2]^-$, $d_{Sn-Cl} = 2,618$ Å)⁶³. Von einer Übertragung des Chloridions vom Palladium zum Zinn kann jedoch auf Grund des Abstandes d_{Pd-Cl2} von $2,445(1)$ Å, der nahezu identisch mit dem Pd-Cl-Abstand im Komplex **29** (siehe S. 45) ist, nicht ausgegangen werden.

Der Palladiumkomplex **25D** kristallisiert aus Methylenchlorid/Methanol in Form von gelben Quadern im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$.

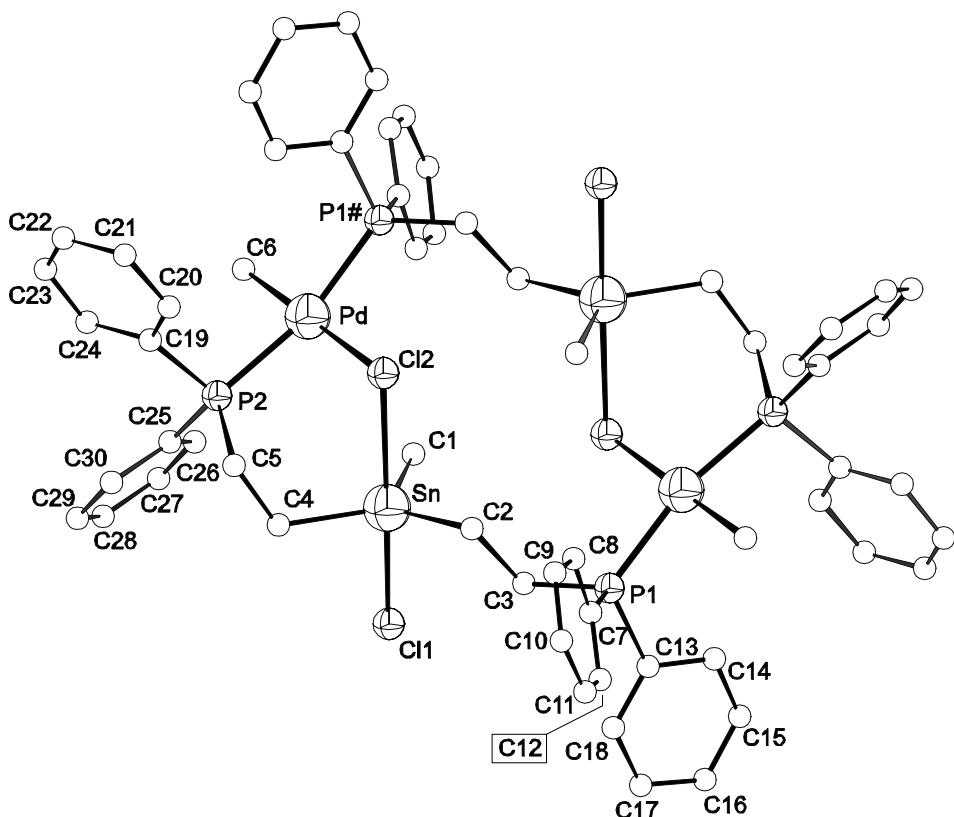


Abb.7

Darstellung der Molekülstruktur von **25D** (aus Übersichtlichkeitsgründen werden die H-Atome nicht dargestellt)

Der Komplex **25D** stellt im Unterschied zu **25** ein heterotricyclisches System dar. Ähnlich dem Aufbau des strukturanalogen Nickelkomplexes **17** besteht das Molekül aus zwei Einheiten $\{Me(Cl)Sn(CH_2CH_2PPh_2)_2\}Pd(Me)Cl$, wobei aus Pd, P2, C5, C4, Sn und Cl2 ein Sechsring gebildet wird. Durch die Koordination von P1 an das Pd-Atom eines benachbarten Moleküls entsteht ein 12-gliedriger Ring, an

den sich ein weiterer Sechsring mit den schon angeführten Atomen anschließt. Die verzerrt quadratisch-planare Ligandenanordnung um das Palladiumatom ist gegenüber **25** deutlich verändert. Ein Vergleich der analogen Winkel zeigt, daß der Winkel C6-Pd-Cl2 mit $179,6(4)^\circ$ um $7,9^\circ$ aufgeweitet wird, während sich der Winkel P1#-Pd-P2 mit $166,4(1)^\circ$ um $2,2^\circ$ verkleinert. Desgleichen ändern sich die Werte der Winkel C6-Pd-P2, P2-Pd-Cl2, Cl2-Pd-P1# und P1#-Pd-C6 gegenüber den Werten der monomeren Verbindung **26**, wobei die größte Abweichung vom 90° Idealwert $4,7^\circ$ beträgt (Tab. 18).

Tab. 18

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**25D**)

Bindungslängen [Å]			
P1-Pd	2,310(4)	C4-Sn	2,200(13)
P2-Pd	2,318(4)	C2-Sn	2,133(11)
Cl2-Pd	2,434(3)	Cl1-Sn	2,475(4)
C6-Pd	2,066(11)	Cl2-Sn	2,853(3)
C1-Sn	2,131(15)		
Bindungswinkel [°]			
C5-C4-Sn	121,2(9)	P2-Pd-Cl2	91,5(1)
C4-C5-P2	114,9(10)	C1-Sn-C2	116,4(5)
C5-P2-Pd	116,6(4)	C1-Sn-C4	124,3(5)
Pd-Cl2-Sn	195,8(1)	C2-Sn-C4	118,3(5)
C6-Pd-P1	85,4(3)	C1-Sn-Cl1	91,9(4)
C6-Pd-P2	88,4(4)	C2-Sn-Cl1	96,5(4)
C6-Pd-Cl2	179,6(4)	C4-Sn-Cl1	91,9(4)
P1-Pd-P2	166,4(1)	Cl1-Sn-Cl2	179,2(1)
P1-Pd-Cl2	94,7(1)	$\sum v_{\text{Sn1eq}} - \sum v_{\text{Sn1ax}}$	78,7

Dem Sechsring-Fragment der Verbindung, bestehend aus den Atomen Pd-P2-C5-C4-Sn-Cl2, kann nach Analyse der zugehörigen Torsionswinkel eine verzerrte Wannenkonformation zugeordnet werden (Tab. 19).

Wie in **25** befinden sich auch in **25D** die Zinnatome in einem annähernd trigonal-bipyramidalen Ligandenpolyeder, dessen Verzerrung im Vergleich zu **25** etwas größer ist. Dies zeigt sich im Vergleich der Differenz der aquatorialen und axialen Winkelsummen beider Verbindungen, sowie im größeren Abstand $d_{\text{Sn-Cl}2}$ und im kleineren Abstand $d_{\text{Sn-Cl}1}$ in **25D**.

Die vergleichsweise hohen Standartabweichungen der aufgeführten Abstände und Winkel sind auf die schlechte Kristallqualität und stark fehlgeordnetes CH_2Cl_2 ($\text{R}1 = 0,0660$, $\text{wR}2 = 0,2201$) zurückzuführen.

Beide Verbindungen kristallisieren nebeneinander und sind im Kristallhabitus nur schwer unterscheidbar.

Tab. 19

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes der Verbindung $[\text{MeClPd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}]_2$ (**25D**)

Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Pd-P2-C5-C4-	77,59(1,16)
P2-C5-C4-Sn	-62,35(1,24)
C5-C4-Sn-Cl2	-14,30(1,03)
C4-Sn-Cl2-Pd	-71,40(1,07)
Sn-Cl2-Pd-P2	61,45(0,12)
Cl2-Pd-P2-C5	-3,73(0,47)

2.2.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **25-28** und **25-Tfa**

Die Struktur von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**25**) im Kristall kann auch für den gelösten Zustand nachgewiesen werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 24,9 ppm mit Zinnsatelliten, die zugehörige Kopplungskonstante $^n\text{J}(\text{P}, \text{Sn})$ beträgt 20 Hz. Sowohl die Triplettsstruktur des ^{119}Sn -NMR-Signals als auch des ^1H -NMR-Signals der am Palladium gebundenen Methylgruppe belegen das Vorliegen von zwei äquivalenten trans-ständigen Phosphoratomen. Die Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals von -36,0 ppm gegenüber dem Ausgangsliganden (132,6 ppm) spricht für eine Pentakoordination am Zinnatom.

Der Umsatz von **25** mit dem Silbersalz der Trifluormethansulfonsäure liefert den zugehörigen kationischen Komplex **25-Tfa**. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Werte sind gegenüber **25** kaum verändert, jedoch ist das Signal der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie bei 21,5 ppm (stark verbreitertes Singulett) verglichen mit **25** signifikant nach tiefem Feld verschoben (Tab. 20). Die Frage, ob das Cl-Atom vom Zinn oder vom Palladium durch den Umsatz mit AgSO_3CF_3 abgelöst wurde, konnte nicht geklärt werden. Somit ist die in Gl. 19 angegebene Struktur

nur als Vorschlag zu betrachten. Auf Grund des Tieffeldshifts des ^{119}Sn -NMR-Signals ist von einer Schwächung der Wechselwirkung $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\text{-Pd}$ auszugehen.

Der Umsatz von $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ mit **12** liefert den zu **25** analogen Platinkomplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**26**). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein von Pt- und Sn-Satelliten flankiertes Singulett bei 24,7 ppm mit den zugehörigen Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt}) = 3010$ Hz und $\text{J}(\text{P},\text{Sn}) = 21,5$ Hz. Das Signal des ^{119}Sn -Spektrums besitzt Triplettruktur, ebenso das Signal der an das Platinatom gebundenen Methylgruppe. Die Daten belegen wie für **25** eindeutig die trans-Anordnung der Phosphoratome im Molekül. Dies ist ungewöhnlich, da bei vergleichbaren Platinkomplexen im Allgemeinen das cis-Isomere energetisch bevorzugt ist.⁶⁴ Die trans-Anordnung der Phosphoratome in **25** und **26** wird offensichtlich durch das Vorliegen einer intramolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\text{-M}$ -Wechselwirkung ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$) erzwungen, die in **26** wie für **25** durch die Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals von -21,1 ppm angezeigt wird.

Die durch Gl. 21 beschriebene Umsetzung von **12** mit PdCl_2 bzw. den anderen dort angegebenen Startkomplexen ergibt eine intensiv gelbe Lösung von **27**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt nur ein Signal mit Zinnsatelliten, dessen Verschiebungswert von 25,3 ppm charakteristisch für an Palladium koordinierte Phosphinliganden ist.^{57,55} Die Singulettstruktur dieses Signals und die Triplettruktur des ^{119}Sn -NMR-Signals zeigen, daß beide Phosphingruppen koordiniert sind und eine trans-Anordnung aufweisen. Der Verschiebungswert im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist mit -115,6 ppm gegenüber dem freien Liganden stark nach hohem Feld verschoben und liegt im verwendeten Lösungsmittel CH_2Cl_2 deutlich im Bereich von pentakoordinierten Organozinnverbindungen. Wegen der Unlöslichkeit der isolierten Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln konnte kein aussagekräftiges ^1H -NMR-Spektrum angefertigt werden. Der in Abb. 8 formulierte Strukturvorschlag zeigt **27** als Koordinationspolymeres mit pentakoordiniertem Zinn. Durch Verwendung von starken Donorlösungsmitteln ist es möglich, die ansonsten unlösliche Verbindung **27** in Lösung zu überführen. Während sich jedoch **27** in DMSO zersetzt, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der in Pyridin gelösten Verbindung im Methylbereich ein Triplet bei 0,45 ppm mit einer Kopplungskonstanten $\text{J}(\text{H},\text{P}) = 5,8$ Hz.

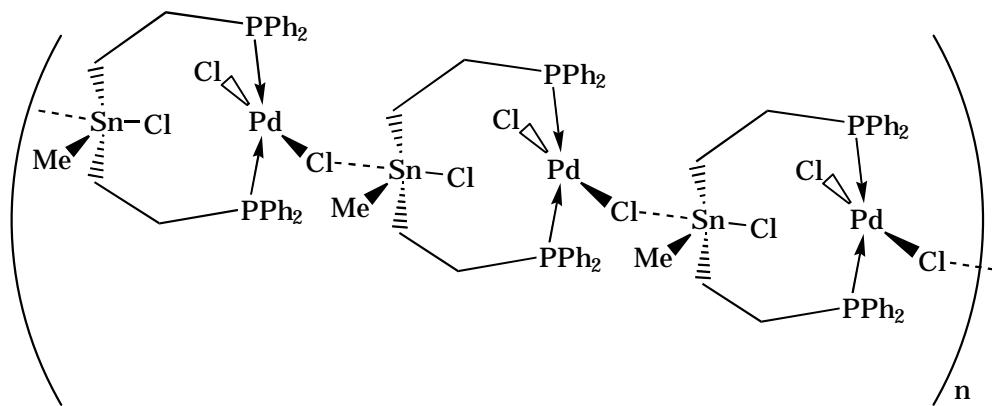


Abb. 8

Dies und das Fehlen eines Methylgruppensignals im Bereich methylsubstituierter Tri-n-alkylzinnchloride weisen darauf hin, daß 27 in Pyridin einem Methyl-Chlor-Austausch im Sinne einer intramolekularen Redistributionsreaktion unter Aufbruch der Polymerstruktur und Bildung der Verbindung 28 unterliegt (Abb. 9).

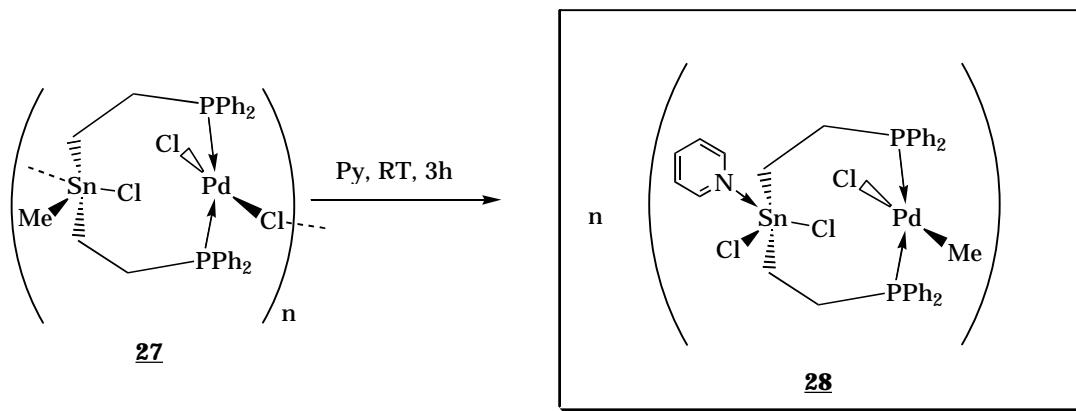


Abb. 9

Der Identitätsnachweis von 28 wird dadurch gestützt, daß die ^1H -NMR-Parameter für die Pd-Methylgruppe und die Lage des ^{31}P -NMR-Signals den entsprechenden Daten von 25 gleichen. Die gleichfalls nahezu identischen ^{119}Sn -NMR-Parameter von 27 und 28 zeigen ferner, daß die Pentakoordination in 27, die durch die Ausbildung von intermolekularen Pd-Cl \cdots Sn-Brücken realisiert wird, beim Übergang zu 28 erhalten bleibt, indem die fünfte Koordinationsstelle durch das Pyridin eingenommen wird.

Der postulierte Methylgruppen-Chlor-Austausch beim Übergang von 27 zu 28 in Pyridin wird dadurch gestützt, daß Verbindung 25 gemäß Gl. 18 auch durch

Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**4**) mit PdCl_2 dargestellt werden kann, was den diskutierten Austausch voraussetzt.

Die NMR-Daten der Verbindungen **25-28** sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Tab. 20

^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -Daten^a der Komplexe **25-28** und **25-Tfa** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten		^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2\text{J}(\text{H},\text{Sn})$)	δ (MCH_3) ($^3\text{J}(\text{H},\text{P})$)	δ P ($^n\text{J}(\text{P},\text{Sn})$ Hz)	δ Sn ($^n\text{J}(\text{Sn},\text{P})$ Hz)
25	0,73 (s) (63,7)	0,24 (t) (5,8)	24,9 (s) (20,0)	-36,4 (t) (20,0)
25-Tfa	0,71(s) (62,7)	0,36(t) (6,0)	25,7(s) (24,4)	21,5 (s, br)
26	0,69 (s) (61,8)	0,15 (t) (6,4)	24,7 (s) (21,5)	-21,1 (t) (21,5)
27			25,3 (s) (70,3)	-115,6 (t) (70,3)
28	-	0,45 (t) (5,8)	26,1 (s) 71,5	-115,4 (t) (71,5)

2.2.4 Umsetzung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**25**) mit Kohlenmonoxid

Die Bereitschaft von Komplexen, die das Strukturelement Pd-Alkyl bzw. Pt-Alkyl enthalten, mit Kohlenmonoxid unter Insertion des CO in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung unter Ausbildung von Pd-Acyl- bzw. Pt-Acyl-Verbindungen zu reagieren, ist allgemein bekannt.^{47,65,66,67} Besonders hervorzuheben ist der Einsatz derartiger Verbindungen als Katalysatoren für die Copolymerisation von Alkenen und CO zu Polyketonen.⁶⁸ Die Anordnung der eingesetzten Liganden am Metallzentrum hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Bildung der Acylkomplexe. DEKKER et al.⁶⁹ untersuchten die Geschwindigkeit der CO-Insertion in Pd-Me-Bindungen der Komplexe $[\text{LPd}(\text{Me})\text{Cl}]$ mit $\text{L} = \text{dppe}$, dppp , dppb . Hierbei stellten sie fest, daß die CO-Insertionsgeschwindigkeit we-

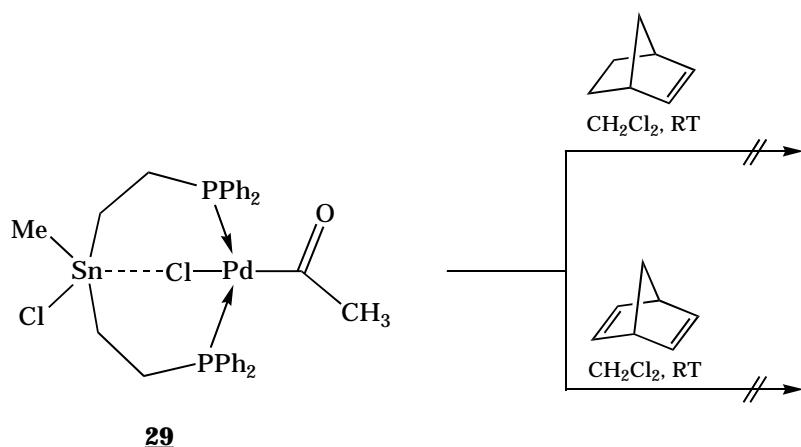
^a in CD_2Cl_2

sentlich durch die Beweglichkeit des Brückengliedes zwischen den Phosphoratomen und durch die Größe des Winkels P-Pd-P beeinflußt wird. Es zeigt sich ferner, daß sich die trans-Anordnung der Phosphoratome am Palladiumatom ebenso ungünstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt wie sehr kleine P-Pd-P Winkel. Hierbei wurden die besten Ergebnisse mit dppp erzielt. Die von ihnen dargestellten Acyl-Komplexe konnten nicht in Substanz isoliert werden.

Bedingt durch die Struktur der am Zinnatom halogenierten Verbindung **12** liegt die Vermutung nahe, daß diese infolge des Vorhandenseins eines Lewis-Donor- und eines Lewis-Acceptor-Zentrums im Molekül, die durch ein Brückenglied verbunden sind, ähnlich den sogenannten „hemilabilen“ Liganden in katalytischen Prozessen wirksam werden könnte. Hierbei ist eine durch die intramolekulare Sn-Cl-Pd-Wechselwirkung hervorgerufene Aktivierung der Pd-Me-Bindung denkbar.

Leitet man durch eine Lösung von **25** in THF oder CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und unter Normaldruck CO, wird innerhalb von 6 Stunden quantitativ der Acetylkomplex **29** gebildet. Nach Filtration der Reaktionslösungen, Einengen zur Trockne und Umkristallisieren des Rohproduktes aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man **29** in Form eines weißen Pulvers. Durch Belassen der Mutterlauge von **29** für mehrere Tage bei -10°C konnten röntgenfähige Kristalle erhalten werden.

Versuche zur Insertion von C, C-Doppelbindungssystemen wie Norbornen und Norbornadien (Gl. 23) analog den von MARKIES et al.⁷⁰ publizierten Versuchen waren nicht erfolgreich. **29** zeigte nach Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten keine Einschiebungstendenz. Der eingesetzte Komplex wurde quantitativ zurückgewonnen.



Gl. 23

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **29** zeigt ein leicht verbreitetes Singulett bei 16,9 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^n\text{J}(\text{P}, \text{Sn})$ von ca. 14 Hz. Auf Grund der Signalverbreiterung und der kleinen Kopplungskonstanten war eine genauere Auflösung des Spektrums zur exakten Bestimmung der NMR-Parameter nicht möglich. Das Ergebnis der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zeigt ebenfalls ein verbreitetes Signal bei -37,6 ppm. Zwei Schultern an den Flanken des Signals deuten eine Triplettstruktur an. Die Kopplungskonstante $^n\text{J}(\text{P}, \text{Sn})$ beträgt 13,0 Hz und bestätigt somit den im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Wert. Die Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals und die Verringerung der beobachteten Kopplungskonstante ist vermutlich auf den ausgeprägteren trans-Einfluß der Acetylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe zurückzuführen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt neben der Resonanz der Protonen der an das Zinnatom gebundenen Methylgruppe ein Singulett bei 1,22 ppm für die Protonen der Acetylgruppe. Das Signal des Kohlenstoffs der Carbonylfunktion im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung befindet sich bei 229,3 ppm. Des Weiteren ist eine scharfe Absorptionsbande bei 1687 cm^{-1} im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums der Verbindung zu beobachten.

Tab. 21

NMR-spektroskopische Daten^a der Verbindung **29** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten		^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn})$)	δ (MCCCH_3) ($^3\text{J}(\text{H}, \text{P})$)	δ P ($^1\text{J}(\text{P}, \text{Sn})$)	δ Sn ($^n\text{J}(\text{Sn}, \text{P})$)
29	0,77 (65,04)	1,22	16,9 (14)	-37,6 (13,0)

^a in CD_2Cl_2

2.2.4.1 Molekülstruktur von $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\right]$ (29)

Der Palladiumkomplex **29** kristallisiert in Form farbloser Kristalle im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe I 2/a.

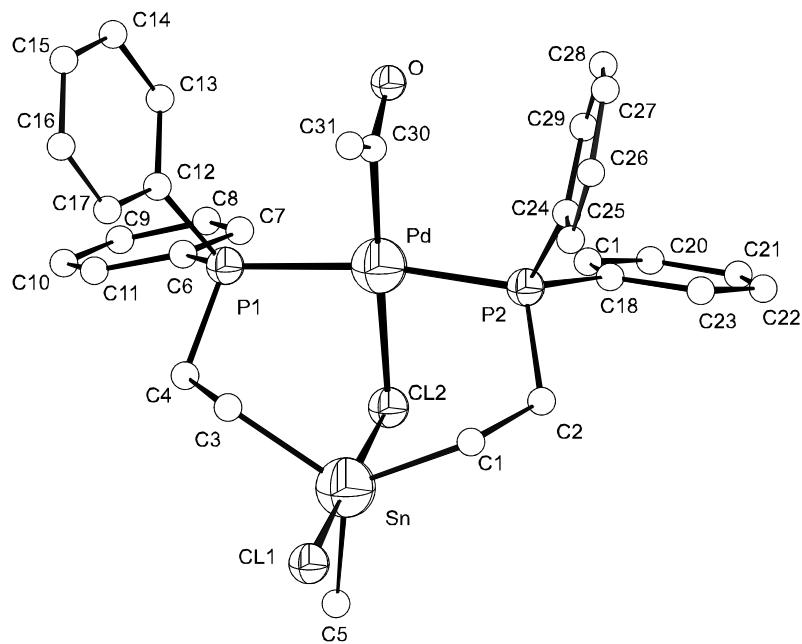


Abb. 10

Darstellung der Molekülstruktur von **29** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Die Molekülstruktur von **29** ist mit der von Verbindung **25** nahezu identisch. Geringfügige Veränderungen der Geometrie des Ligandpolyeders am Pd-Atom (Verkleinerung des P-Pd-P-Winkels) sowie der Pd-Cl₂-, Sn-Cl₁- und Sn-Cl₂-

Tab. 22

Endocyclische Torsionswinkel der Chelatringe von [Me(Cl)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂]Pd(Cl){C(O)Me}] (29)

Endocyclische Torsionswinkel [°]			
Pd-P1-C4-C3	43,66(0,47)	Pd-P2-C2-C1	-42,74(0,60)
P1-C4-C3-Sn	-92,58(0,49)	P2-C2-C1-Sn	75,72(0,73)
C4-C3-Sn-Cl2	26,42(0,45)	C2-C1-Sn-Cl2	-9,42(0,58)
C3-Sn-Cl2-Pd	55,14(0,20)	C1-Sn-Cl2-Pd	-65,36(0,23)
Sn-Cl2-Pd-P1	-84,56(0,05)	Sn-Cl2-Pd-P2	83,27(0,05)
Cl2-Pd-P1-C4	49,11(0,24)	Cl2-Pd-P2-C2	-45,70(0,25)

Abstände sind sicher auf den größeren sterischen Anspruch und den etwas größeren trans-Einfluß der Acetylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe zurückzuführen (Tab. 22, Tab. 23).

Tab. 23

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
[{Me(Cl)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂}Pd(Cl){C(O)Me}] (29)

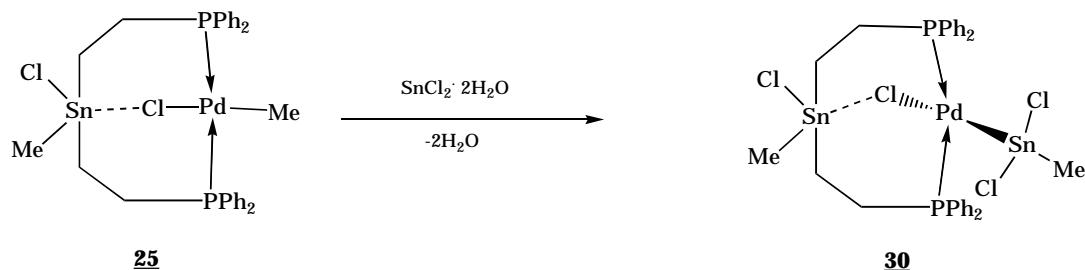
Bindungslängen [Å]			
Sn-C5	2,130(11)	Pd-Cl2	2,464(2)
Sn-Cl1	2,498(2)	Pd-C30	2,002(7)
Sn-Cl2	2,870(2)	O-C30	1,200(8)
Pd-P1	2,346(2)	C30-C31	1,485(11)
Pd-P2	2,341(2)		
Bindungswinkel [°]			
C30-Pd-P1	91,3(2)	C5-Sn-C3	116,5(5)
C30-Pd-P2	91,7(2)	C5-Sn-Cl1	95,4(3)
P2-Pd-P1	167,5(1)	C1-Sn-Cl1	90,3(2)
C30-Pd-Cl2	177,5(2)	C3-Sn-Cl1	89,8(2)
P1-Pd-Cl2	89,2(1)	Cl1-Sn-Cl2	177,3(1)
P2-Pd-Cl2	88,3(1)	O-C30-C31	122,8(7)
Pd-Cl2-Sn	85,3(1)	O-C30-Pd	118,7(6)
C5-Sn-C1	122,8(5)	C31-C30-Pd	118,6(6)
C3-Sn-C1	120,4(4)	$\sum v_{\text{Sn1eq}} - \sum v_{\text{Sn1ax}}$	84,2

2.2.5 Umsetzung von [{Me(Cl)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂}Pd(Me)Cl}] (25) mit SnCl₂

ANDERSON et al.⁷¹ untersuchten den Einfluß des Trichlorostannat-Liganden bei der Insertion von CO in Phenyl-Platinbindungen. Sie fanden, daß SnCl₂ in unterschiedlicher Art und Weise bei diesen Reaktionen agiert, sowohl als Gegenion (SnCl₃⁻) oder als direkt gebundener Ligand. Die Einführung des Trichlorostannat-Liganden gelang durch Umsetzung der entsprechenden Platinchlorokomplexe mit SnCl₂·2 H₂O unter Einschub des Zinn(II)-chlorids in die Pt-Cl-Bindung.

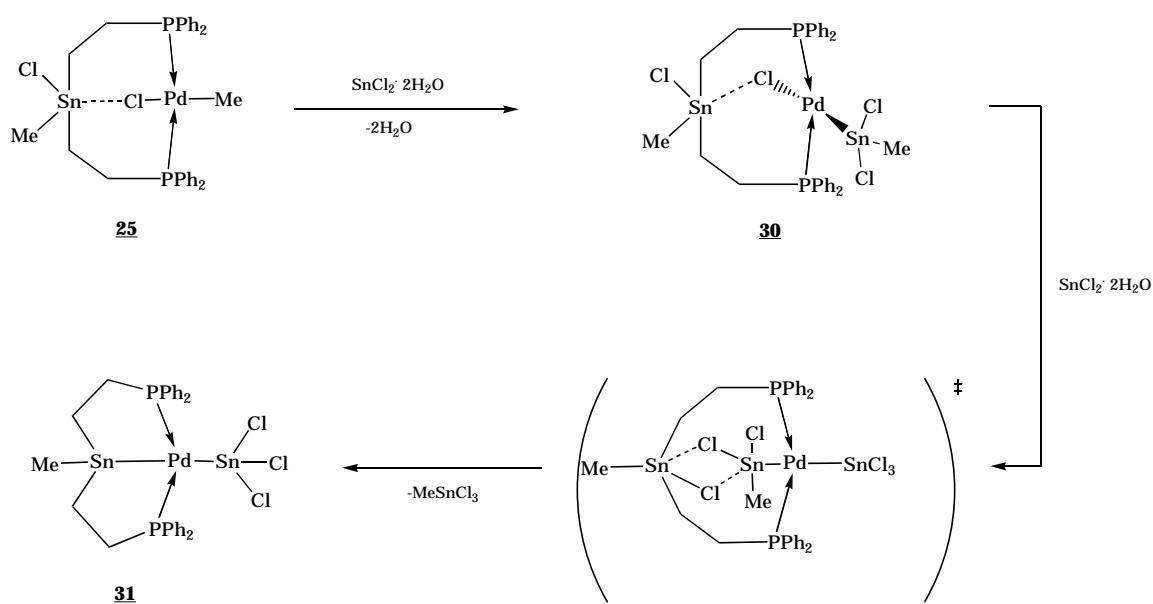
Mittels der Reaktion von **25** mit SnCl₂·2 H₂O sollte überprüft werden, ob diese Verbindung ebenfalls befähigt ist, durch Insertion von Zinn(II)-chlorid eine Trichlorostannat-Funktion auszubilden.

Setzt man **25** in Methylenechlorid mit SnCl₂·2 H₂O um, so bildet sich unter Gelbfärbung der Reaktionslösung nach Gl. 24 Komplex **30**.



Gl. 24

Durch Einengen der Reaktionslösung zur Trockne erhält man $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{SnCl}_2\text{Me}]$ (**30**) in Form eines hellgelben Pulvers. Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, röntgenfähige Kristalle der Verbindung zu erhalten. Jedoch gelang die Röntgenkristallstrukturanalyse des sich bei der Reaktion bildenden Nebenproduktes $[\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{SnCl}_3)]$ (**31**). Eine denkbare Erklärung für die Bildung von **31** ist in Gl. 25 wiedergegeben. Das zweite Equivalent $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ resultiert aus dem in leichtem Überschuß eingesetzten $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im ersten Reaktionsschritt. Die direkte Synthese von **31** sowie die Trennung von **30** und **31** gelang bisher nicht, so daß eine Angabe von analytischen Daten zur Zeit noch nicht möglich ist.



Gl. 25

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **30** zeigt ein von zwei Zinnsatelliten flankiertes Singulett bei 23,0 ppm. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum finden sich zwei Triplettsignale bei -10,5 ppm und 59,2 ppm wobei die Größenordnung der auftreten-

den Kopplungen nahezu identisch mit den im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten $^n\text{J}(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplungen ist (Tab. 24). Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Signale im Methylbereich des Spektrums mit einer Zinn-Kopplung. Dabei kann das bei tieferem Feld liegende Signal ($\delta = 0,79$ ppm; $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 65,0$ Hz) der Methylgruppe des Ausgangsliganden und das bei höherem Feld liegende ($\delta = 0,24$ ppm; $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 46,3$ Hz) der Methylgruppe der MeSnCl_2 -Funktion zugeordnet werden.

Tab. 24

Charakteristische NMR-Daten^a von $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{SnCl}_2\text{Me}]$ (**30**) (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten		^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (Sn1CH_3) ($^2\text{J}(\text{H},\text{Sn})$)	δ (Sn2CH_3) ($^3\text{J}(\text{H},\text{P})$)	δ P ($^n\text{J}(\text{P},\text{Sn})$)	δ Sn ($^n\text{J}(\text{Sn},\text{P})$)
30	0,79(s) (65,0)	0,24(s) (46,3)	23,0(s) (15,8; 56,1)	-10,6(t); 59,21(t) (17,5; 59,2)

^a in CD_2Cl_2

2.2.5.1 Molekülstruktur von $[\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{SnCl}_3)]$ (31)

Der Palladiumkomplex **31** kristallisiert in Form farbloser Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{b}c\bar{2}1$.

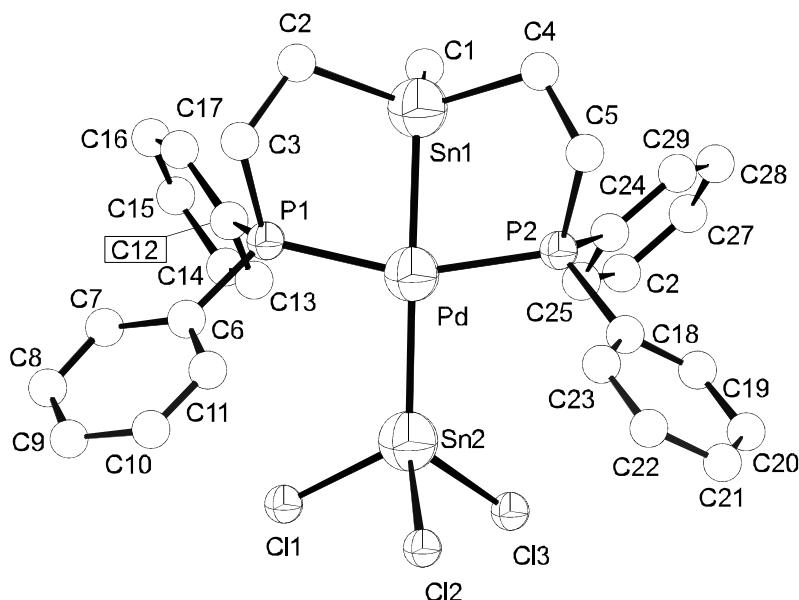


Abb. 11

Darstellung der Molekülstruktur von **31** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Die zentralen Strukturelemente der Verbindung **31** sind die kovalente Sn-Pd-Bindung und der koordinierte SnCl_3^- -Ligand. Das Palladiumatom befindet sich in einer deutlich verzerrten quadratisch-planaren Ligandenumgebung. Die größte Abweichung von den Idealwinkeln 90° und 180° zeigt der Winkel P1-Pd-P2 mit $158,59^\circ$, bedingt durch den relativ großen Raumspruch des Trichlorostannatliganden. Die Koordination der SnCl_3^- -Gruppe wird durch den Abstand $d_{\text{Pd-Sn}2}$ von $2,60 \text{ \AA}$ verdeutlicht (Tab. 25). Diese Bindungslänge ist vergleichbar mit den für entsprechende Platinkomplexe^{72,73} gefundenen und dem von OLMSTEAD et al.⁷⁴ synthetisierten Palladiumkomplex $[\text{ClPd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pd}(\text{SnCl}_3)]$. Die Zinnatome Sn1 und Sn2 befinden sich beide in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.

Tab. 25

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung

[MeSn(CH₂CH₂PPh₂)₂Pd(SnCl₃)] (31)

Bindungslängen [Å]			
Pd-P1	2,315(2)	Sn1-C2	2,158(8)
Pd-P2	2,313(2)	Sn1-C4	2,145(9)
Pd-Sn1	2,573(1)	Sn2-Cl1	2,393(2)
Pd-Sn2	2,605(1)	Sn2-Cl2	2,405(3)
Sn1-C1	2,178(7)	Sn2-Cl3	2,419(2)
Bindungswinkel [°]			
P1-Pd-P2	158,6(1)	C1-Sn1-Pd	114,4(2)
Sn1-Pd-Sn2	170,3(1)	C2-Sn1-Pd	103,1(2)
		C4-Sn1-Pd	104,0(3)
Sn1-Pd-P1	79,5(1)		
Sn1-Pd-P2	79,3(1)	Pd-Sn2-Cl1	115,8(1)
Sn2-Pd-P1	101,2(1)	Pd-Sn2-Cl2	130,5(1)
Sn2-Pd-P2	100,1(1)	Pd-Sn2-Cl3	116,6(1)
		Cl1-Sn2-Cl2	97,3(1)
C1-Sn1-C2	107,7(4)	Cl2-Sn2-Cl3	94,9(1)
C1-Sn1-C4	106,8(4)	Cl3-Sn2-Cl1	94,3(1)
C2-Sn1-C4	121,1(3)		

Die Konformation der beiden fünfgliedrigen Ringe lässt sich nach Auswertung der Größe und Sequenz der zugehörigen endocyclischen Torsionswinkel der Briefumschlagform zuordnen (Tab. 26).

Tab. 26

Endocyclische Torsionswinkel der Verbindung [MeSn(CH₂CH₂PPh₂)₂Pd(SnCl₃)] (31)

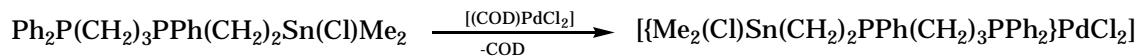
Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Pd-P1-C3-C2	52,50(2)
P1-C3-C2-Sn1	-25,11(2)
C3-C2-Sn1-Pd	-6,58(2)
C2-Sn1-Pd-P1	26,52(1)
Sn1-Pd-P1-C3	-42,31(1)
Pd-P2-C5-C4	-56,63(2)
P2-C5-C4-Sn1	31,09(2)
C5-C4-Sn1-Pd	0,66(2)
C4-Sn1-Pd-P2	-23,62(1)
Sn1-Pd-P2-C5	42,58(1)

2.2.6 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (14) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (15) mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ und $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$

Wie Kapitel 2.2.4 zeigt, erfolgt der Einschub eines CO-Moleküls in die Pd-Me-Bindung von 25, obwohl sich beide Phosphoratome in der für diese Reaktion ungünstigen trans-Anordnung befinden. Begründet wurde dies mit einer Aktivierung der Pd-C-Bindung durch die intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Pd}$ -Koordination. In 2.2.4 wurden ferner die Arbeiten von DEKKER et al.⁶⁹ zur CO-Einschiebung in die Pd-C-Bindung erwähnt, in deren Ergebnis sich der Komplex $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ mit cis-ständigen Phosphoratomen als für die Reaktion sehr geeignet erwies. Daran anknüpfend wurden von uns die Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_n\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (14: $n = 2$; 15: $n = 3$) synthetisiert. In ihren mit $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ resultierenden Komplexen sollte sowohl die cis-Position der Phosphoratome als auch eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Pd}$ -Koordination gegeben sein, was die CO-Insertion in die Pd-C-Bindung deutlich beeinflussen sollte.

Die Reaktionen der Liganden 14 und 15 sind in Gl. 26 - Gl. 28 zusammengefaßt. Für die synthetisierten Verbindungen 32-37 weisen die elementaranalytischen Daten in allen Fällen ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1 aus.

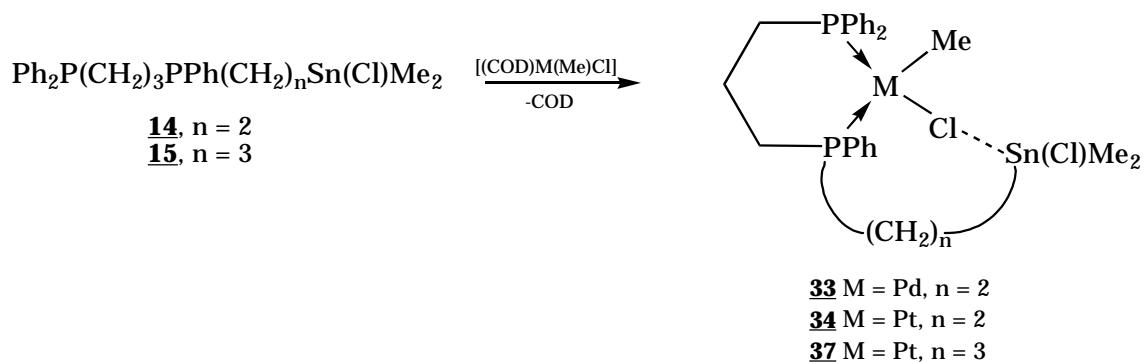
Alle dargestellten Komplexe haben auf Grund der erhöhten Lewis-Acidität des im Liganden vorhandenen halogenierten Zinnatoms die Möglichkeit zur Ausbildung von $\text{M}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Brücken ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Diese zusätzliche Koordinationsmöglichkeit unter Ausbildung von pentakoordinierten Zinnspezies kann analog dem Komplex 25 intramolekular aber auch, wie noch gezeigt wird, intermolekular erfolgen.



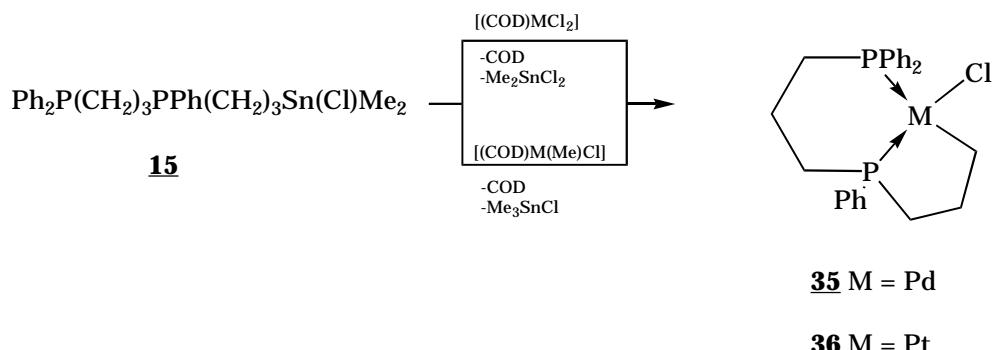
14

32

Gl. 26

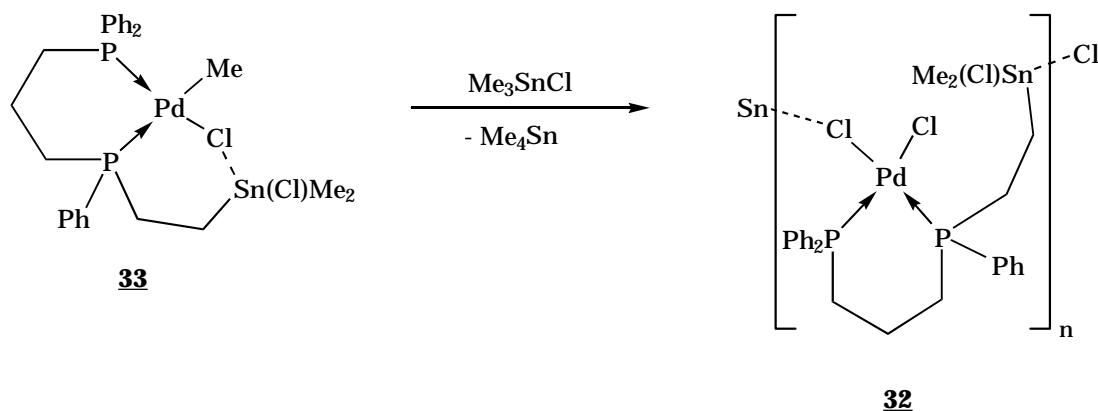


Gl. 27



Gl. 28

Sämtliche Reaktionen werden bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 durchgeführt. Die Verbindungen 32-37 sind mit Ausnahme von 34 hellgelbe bis farblose kristalline Feststoffe, welche direkt aus der Reaktionslösung nach Überschichten mit Hexan bzw. nach Einengen zur Trockne und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan gewonnen werden. 34 konnte aus einer analog ausgeführten Umsetzung auch nach mehrfachen Kristallisierungsversuchen nur als farbloses Öl gewonnen werden. Die Reindarstellung von 33 gelingt nur unter Verwendung von isoliertem $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$. Wird die Reaktion mit in-situ dargestelltem $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ durchgeführt, dessen Lösung noch Me_3SnCl enthält, erfolgt gemäß Gl. 29 eine allmähliche Umwandlung des zunächst gebildeten 33 zu 32 unter Chlor-Methylgruppen-Austausch zwischen Zinn und Palladium.



Gl. 29

Da trotz intensiver Versuche die Gewinnung von Einkristallen der Komplexe für die Röntgenkristallstrukturanalyse nicht in allen Fällen gelang, beruht ein Teil der Strukturbetrachtungen hauptsächlich auf der Auswertung spektroskopischer und elementaranalytischer Daten. Die physikalischen Daten der Verbindungen **32** bis **37** sind in Tab. 27 zusammengefaßt.

Tab. 27

Physikalische Daten der Verbindungen 32 bis 37

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
<u>32</u>	gelb	44	>190 (zer.)	41,43 [41,93]	4,31 [4,06]	14,67 [15,31]
<u>33</u>	hellgelb	53	>150 (zer.)	44,33 [45,01]	4,86 [5,23]	10,07 [11,16]
<u>34</u>	farblos	25	Öl	39,38 [38,78]	4,32 [5,81]	8,94 [10,06]
<u>35</u>	farblos	73	>190 (zer.)	55,51 [56,03]	5,24 [5,28]	6,83 [7,12]
<u>36</u>	farblos	62	>230 (zer.)	47,42 [47,29]	4,48 [4,56]	5,83 [5,96]
<u>37</u>	farblos	78	Öl	40,18 [39,35]	4,50 [4,29]	8,79 [9,07]

Da die erhaltenen Substanzmengen von Verbindung $[\{Ph_2P(CH_2)_3P(Ph)CH_2CH_2Sn(Cl)Me_2\}Pd(Me)Cl]$ (**33**) auf Grund von Schwierigkeiten bei der Präparation des Liganden sehr gering waren, stehen die Untersuchungen zum Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid und die Prüfung der katalytischen Aktivitäten zur Zeit noch aus.

2.2.6.1 Molekülstruktur von $\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}\text{PdCl}_2$ (32)

Der Palladiumkomplex **32** kristallisiert aus Methylenchlorid in Form gelber Würfel im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe I 2/a.

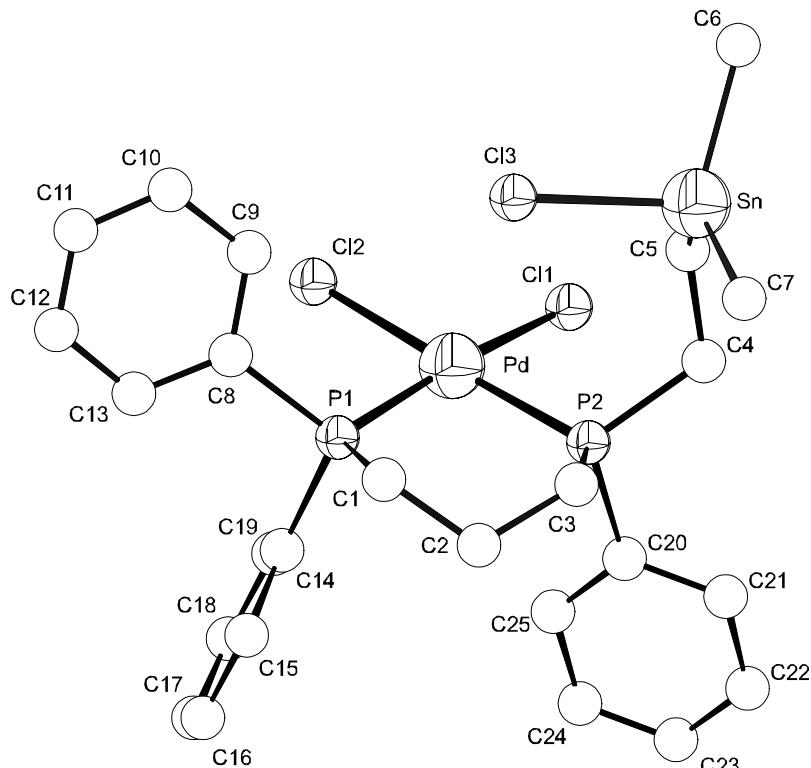


Abb. 12

Darstellung der Molekülstruktur von **32** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Die Verbindung **32** ist durch zwei charakteristische Strukturmerkmale gekennzeichnet. Zum einen enthält die Verbindung ein sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem, welches durch die Atome Pd, P1, C1, C2, C3 und P2 gebildet wird, und zum anderen das pentakoordinierte Zinnatom. Die $\text{Sn}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Pd}$ -Koordination erfolgt nicht, wie erwartet, intramolekular, vielmehr entsteht durch die Koordination des Cl2-Atoms am Palladium an das Zinnatom eines benachbarten Moleküls von **32** eine Polymerstruktur (Abb. 13).

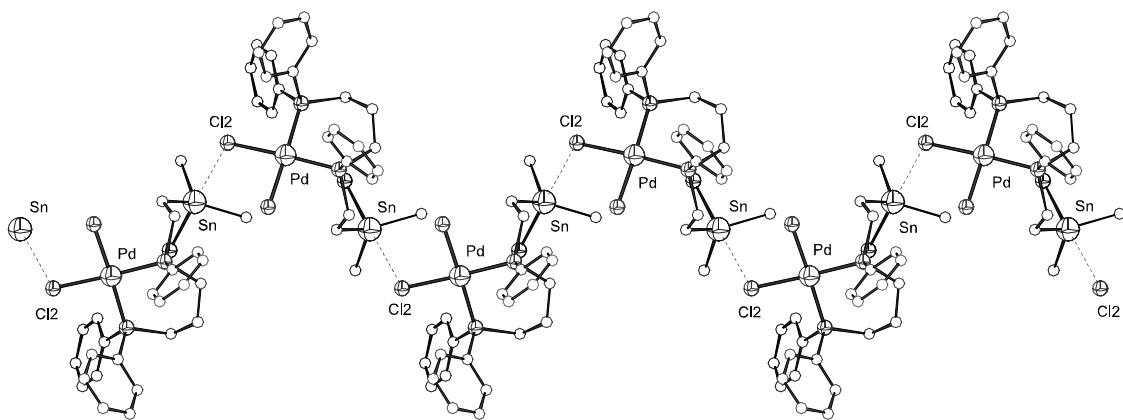


Abb. 13

Ausschnitt aus der Polymerstruktur der Verbindung **32** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt).

Die beiden Abstände $d_{\text{Pd-Cl1}}$ und $d_{\text{Pd-Cl2}}$ von $2,354(2)$ Å bzw. $2,372(2)$ Å sind vergleichbar mit denen, die HIETKAMP et al.⁷⁵ für den Komplex $[(\text{dppp})\text{PdCl}_2]$ angeben. Der Winkel P1-Pd-P2 ist mit $93,7(1)^\circ$ um $3,7^\circ$ gegenüber dem entsprechenden Winkel in der Verbindung $[(\text{dppp})\text{PdCl}_2]$ aufgeweitet. Das Palladiumatom in **32** befindet sich in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Ligandenumgebung. Die Winkel P1-Pd-P2 , P2-Pd-Cl1 , Cl1-Pd-Cl2 und Cl2-Pd-P1 liegen annähernd im Bereich des Idealwertes von 90° . Die größte Abweichung zeigt der Winkel P1-Pd-P2 mit $93,7(1)^\circ$. Dem aus den Atomen Pd, P1, C1, C2, C3 und P2 gebildeten Sechsring kann nach Größe und Sequenz der zugehörigen Torsionswinkel eine verzerrte Sessel-Konformation^a zugeordnet werden, in der sich das Pd-Atom und das C2-Atom über- bzw. unterhalb der Fläche P1, C1, C3, P2 befinden. Wegen der geringen Auslenkung des Pd-Atoms aus der genannten Ebene ist auch ein Übergang zur Halbwannen-Konformation^b zu diskutieren (Tab. 28).

^a Idealtorsionswinkel der Sessel-Konformation (56, -56, 56, -56, 56, -56)³³

^b Idealtorsionswinkel der Halbwannen-Konformation (7, -7, -28, 62, -62, 28)³³

Tab. 28

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes von
[{Ph₂P(CH₂)₃PPh(CH₂)₂Sn(Cl)Me₂}PdCl₂] (32)

Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Pd-P1-C1-C2	-48,48(0,74)
P1-C1-C2-C3	72,30(0,84)
C1-C2-C3-P2	-71,01(0,24)
C2-C3-P2-Pd	46,76(0,59)
C3-P2-Pd-P1	-22,24(0,26)
P2-Pd-P1-C1	22,67(0,32)

Das Zinnatom in Verbindung **32** befindet sich in einer stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Ligandenumgebung. Die Winkeldifferenz zwischen der Summe der äquatorialen und der axialen Winkel beträgt nur 51,4°. Die „Güte“ der trigonalen Bipyramide ist gegenüber den bisher betrachteten Verbindungen mit intramolekularer Sn···Cl-M-Wechselwirkung deutlich schlechter, liegt aber noch im Bereich vergleichbarer Verbindungen.⁴⁰ Der Abstand d_{Sn-Cl2} liegt mit 3,339 Å noch deutlich unter dem Wert der Summe der van der Waals-Radien von Zinn- und Chloratomen⁴², so daß von einer intermolekularen Sn···Cl₂-Pd-Koordination ausgegangen werden kann (Tab. 29).

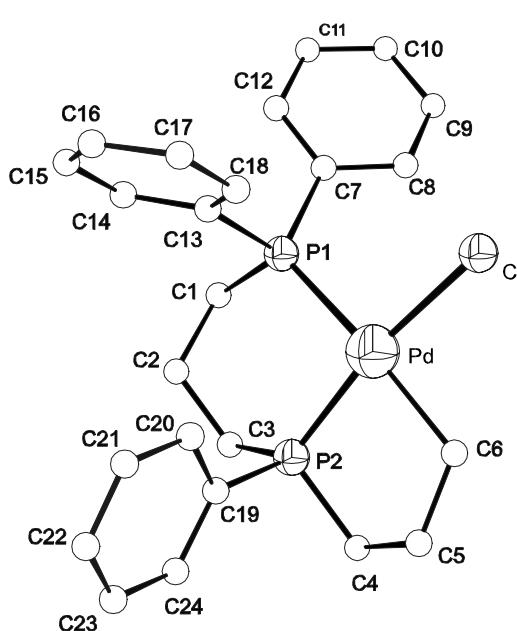
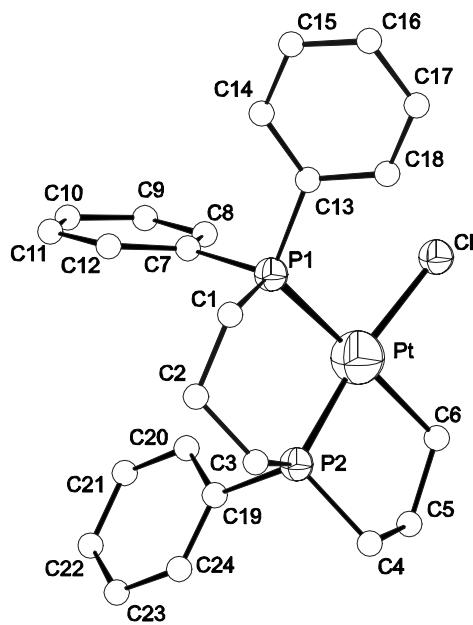
Tab. 29

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
[{Ph₂P(CH₂)₃PPh(CH₂)₂Sn(Cl)Me₂}PdCl₂] (32)

Bindungslängen [Å]			
C5-Sn	2,137(7)	P1-Pd	2,251(2)
C6-Sn	2,108(8)	P2-Pd	2,244(2)
C7-Sn	2,103(8)	Cl3-Sn	2,409(3)
Cl1-Pd	2,354(2)	Cl2-Sn	3,339(3)
Cl2-Pd	2,372(2)		
Bindungswinkel [°]			
C2-C1-P1	116,1(5)	P1-Pd-Cl2	89,0(1)
C1-C2-C3	113,6(7)	Cl1-Pd-Cl2	90,8(1)
C2-C3-P2	115,7(5)	C7-Sn-C6	118,0(4)
C1-P1-Pd	118,0(3)	C7-Sn-C5	125,2(3)
C3-P2-Pd	118,6(2)	C6-Sn-C5	108,1(4)
P2-Pd-P1	93,7(1)	C7-Sn-Cl3	98,4(2)
P2-Pd-Cl1	86,5(1)	C6-Sn-Cl3	102,4(3)
P1-Pd-Cl1	173,6(1)	C5-Sn-Cl3	99,1(2)
P2-Pd-Cl2	177,3(1)	Σ _{Sn1eq} -Σ _{Sn1ax}	51,4

2.2.6.2 Molekülstrukturen der Verbindungen $\left[\left\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PdCl}\right]$ (35) und $\left[\left\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PtCl}\right]$ (36)

Die beiden Komplexe **35** und **36** sind strukturell nahezu identisch (isotyp). Beide kristallisieren im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$.

**35****36****Abb. 14**

Darstellung der Molekülstrukturen von **35** und **36** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Beide Komplexe stellen heterobicyclische Systeme mit jeweils einem fünfgliedrigen- und einem sechsgliedrigen Ringsystem dar. Die Metallatome befinden sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Ligandenumgebung. Die Abweichung von der Idealgeometrie wird durch den gespannten fünfgliedrigen Metallacyclus verursacht, was durch die Winkel $\text{P}2\text{-M-C}6$ mit Werten von $80,5(2)^\circ$ ($\text{M} = \text{Pd}$) bzw. $83,7(3)^\circ$ ($\text{M} = \text{Pt}$) verdeutlicht wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den von PORTNOY et al.⁷⁶ gefundenen Werten für den von ihnen beschriebenen cyclometallierten Palladiumkomplex der Zusammensetzung $\left[\left(\text{CH}_2\right)_3\text{Pr}_2\text{PPd}(\text{Cl})\text{P}^i\text{Pr}_2(\text{CH}_2)_3\text{Pr}_2\text{P}(\text{Cl})\text{PdP}^i\text{Pr}_2(\text{CH}_2)_3\right]$. Der Abstand $d_{\text{P}1\text{-M}}$ ist als Folge des größeren trans-Einflusses des „carbanionischen Liganden“ deutlich länger als der Abstand $d_{\text{P}2\text{-M}}$ (Tab. 30).

Tab. 30

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen
 $\left[\left\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PdCl}\right]$ (**35**) und $\left[\left\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PtCl}\right]$ (**36**)

Bindungslängen [Å]			
35		36	
P1-Pd	2,342(1)	P1-Pt	2,300(7)
P2-Pd	2,197(2)	P2-Pt	2,188(3)
Cl-Pd	2,382(2)	Cl-Pt	2,367(2)
C6-Pd	2,104(6)	C6-Pt	2,105(10)
Bindungswinkel [°]			
P1-C1-C2	116,2(4)	P1-C1-C2	116,5(5)
C1-C2-C3	114,5(6)	C1-C2-C3	114,9(6)
C2-C3-P2	113,3(4)	C2-C3-P2	112,7(5)
C3-P2-Pd	118,4(2)	C3-P2-Pt	116,5(3)
Pd-P1-C1	114,4(2)	Pt-P1-C1	113,9(3)
P2-C4-C5	101,5(6)	P2-C4-C5	103,0(4)
C4-C5-C6	113,2(7)	C4-C5-C6	111,6(6)
C5-C6-Pd	117,6(5)	C5-C6-Pt	114,2(5)
Pd-P2-C4	107,7(3)	Pt-P2-C4	104,8(3)
P1-Pd-C6	172,7(3)	P1-Pt-C6	176,8(2)
P2-Pd-Cl	168,8(1)	P2-Pt-Cl	170,5(1)
P2-Pd-C6	80,5(2)	P2-Pt-C6	83,7(3)
P1-Pd-P2	93,8(1)	P1-Pt-P2	93,9(2)
C6-Pd-Cl	88,9(2)	C6-Pt-Cl	87,0(3)
P1-Pd-Cl	97,0(1)	P1-Pt-Cl	95,5(2)

In beiden Komplexen liegen die aus den Atomen P1, C1, C2, C3, P2, M gebildeten Sechsringe in der Sesselkonformation und die aus den Atomen P2, C4, C5, C6, M gebildeten Fünfringe in der Briefumschlagform vor. Allerdings ist aus der Größe und Sequenz der Torsionswinkel ersichtlich, daß die Ringgeometrie auf Grund der Größe der Heteroatome deutlich von den Idealwerten abweicht (Tab. 31).

Infolge der zentrosymmetrischen Raumgruppe der Verbindungen befinden sich beide Enantiomere von **35** und **36**, die durch das Vorhandensein des asymmetrischen Phosphoratoms P2 bei der Reaktion gebildet werden, zu gleichen Anteilen in der Elementarzelle. Auf eine Darstellung des jeweils zweiten Enantiomers wurde verzichtet.

Tab. 31

Endocyclische Torsionswinkel der Chelatringe in $\left[\left\{\left(\text{CH}_2\right)_3\text{PPh}\left(\text{CH}_2\right)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PdCl}\right]$ (35) und $\left[\left\{\left(\text{CH}_2\right)_3\text{PPh}\left(\text{CH}_2\right)_3\text{Ph}_2\text{P}\right\}\text{PtCl}\right]$ (36)

Endocyclische Torsionswinkel [°]			
35		36	
Pd-P1-C1-C2	47,48(0,57)	Pt-P1-C1-C2	-49,82(0,60)
P1-C1-C2-C3	-72,74(0,70)	P1-C1-C2-C3	70,08(0,78)
C1-C2-C3-P2	74,89(0,70)	C1-C2-C3-P2	-73,09(0,79)
C2-C3-P2-Pd	-54,93(0,61)	C2-C3-P2-Pt	59,25(0,64)
C3-P2-Pd-P1	29,83(0,28)	C3-P2-Pt-P1	-36,85(0,28)
P2-Pd-P1-C1	-25,77(0,26)	P2-Pt-P1-C1	31,89(0,27)
Pd-P2-C4-C5	41,53(0,72)	Pt-P2-C4-C5	-40,84(0,50)
P2-C4-C5-C6	-45,70(1,06)	P2-C4-C5-C6	51,32(0,74)
C4-C5-C6-Pd	32,08(1,28)	C4-C5-C6-Pt	-39,83(0,81)
C5-C6-Pd-P2	-2,63(0,82)	C5-C6-Pt-P2	9,11(0,55)
C6-Pd-P2-C4	-21,36(0,44)	C6-Pt-P2-C4	17,20(0,34)
C3-P2-Pd-C6	-145,57(0,41)	C3-P2-Pt-C6	140,99(0,38)
C4-P2-Pd-P1	154,05(0,32)	C4-P2-Pt-P1	-160,64(0,25)

2.2.6.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe 32 bis 37

Reagiert **14** mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ bzw. $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ bilden sich entsprechend den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie die *cis*-konfigurierten Palladiumkomplexe $\left[\{\text{Me}_2\text{Cl}\}\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\right]\text{PdCl}_2$ (32) bzw. $\left[\{\text{Me}_2\text{Cl}\}\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\right]\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ (33) (Tab.32). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **33** zeigt ein AB-System mit einer für *cis*-P-Palladiumkomplexe charakteristischen kleinen $^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$ -Kopplungskonstanten. Für **32** werden nur breite unstrukturierte Signale beobachtet. Allerdings weisen die gegenüber dem Liganden (^{119}Sn -NMR : $\delta = 123,3$ ppm) deutlich nach hohem Feld verschobenen ^{119}Sn -NMR-Signale und der im Vergleich zu **14** erhöhte Wert der $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn})$ -Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren von **32** und **33** auf eine Sn···Pd-Cl-Wechselwirkung hin.

Der Umsatz von **14** mit $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ ergibt anhand der NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 32) den zu **33** analogen Platinkomplex $\left[\{\text{Me}_2\text{Cl}\}\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\right]\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}$ (34). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung ist vom AB-Typ, in welchem beide Signalgruppen von Platinsatelliten

und das des Phosphoratoms PPh₂ (siehe Gl. 27) zusätzlich von Zinnsatelliten flankiert sind. Der Wert der Kopplungskonstanten ¹J(Pt) der bei tieferem Feld erscheinenden Signalgruppe PPh₂ beträgt 4284 Hz und jener der bei höherem Feld erscheinenden Signalgruppe PPh 1668 Hz (siehe Gl. 27). Beide Werte liegen im Bereich der von APPELTON et al.⁷⁷ gefundenen Werte für Komplexe des Typs [Me₂PtL] und [Cl(Me)PtL] (L = dppm, dppe, dppp). PPh₂ kann somit als der Chloridfunktion und PPh als der Methylgruppe trans-ständig zugeordnet werden. Des Weiteren liegt der Wert der Kopplungskonstanten ²J(P, P) mit 23,2 Hz in der Größenordnung der von TAU et al.⁷⁸ publizierten Werte für Komplexe des Typs [Me₂PtL] (L = Ph₂P(CH₂)_nPPh(CH₂)_nPPh₂, n = 1-3). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Signal für die am Platin gebundene Methylgruppe bei 0,28 ppm als ein Vierliniensignal, dessen Signalintensitäten sich wie 1:1:1:1 verhalten und das von Platinsatelliten flankiert wird. Die zugehörige ³J(H, Pt) Kopplungskonstante beträgt 52,7 Hz. Dies ist in Übereinstimmung mit den für ähnliche Platinkomplexe mit trans zur Methylgruppe ständigen Phosphoratomen gemachten Beobachtungen.⁵⁷ Das Signal der am Zinn gebundenen Methylgruppen ist gegenüber den anderen Protonensignalen leicht verbreitert. Die zugehörige ²J(H, Sn)-Kopplungskonstante beträgt 59,0 Hz. Die Lage des Signals bei 0,85 ppm und die beobachtete Kopplungskonstante deuten ebenso wie die signifikante Hochfeldverschiebung des Signals der ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie gegenüber dem freien Liganden auf eine Sn-Cl-Pt Wechselwirkung hin, aus der eine Pentakoordination für das Zinnatom resultiert. Da die Substanz trotz intensiver Bemühungen nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte, steht eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **34** noch aus.

Der Ligand **15** liefert sowohl beim Umsatz mit [(COD)PdCl₂] als auch mit [(COD)Pd(Me)Cl] ohne detektierbare Zwischenstufen unter Abspaltung von Me₂SnCl₂ bzw. Me₃SnCl den cyclometallierten Komplex $\{[(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P]\}PdCl$ (**35**). Das ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein AX-System (Tab. 32). Die Signalgruppe bei tiefem Feld ist dem Phosphoratom P2 und die Signalgruppe bei hohem Feld dem Phosphoratom P1 zuzuordnen (siehe Abb. 14). Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der von GARROU⁵⁷ gefundenen Abhängigkeit der ³¹P-NMR-Verschiebung für P-Atome die in unterschiedlich große Ringsysteme eingebunden sind. Diese Ergebnisse sowie der kleine Wert der

$^2J(P, P)$ -Kopplungskonstanten von 61,0 Hz belegen die *cis*-Anordnung der Phosphoratome.

Reagiert **15** mit $[(COD)PtCl_2]$, bildet sich unter Abspaltung von Me_2SnCl_2 der zum Palladiumkomplex **35** analoge Platinkomplex $[\{(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P\}PtCl]$ (**36**). Bei der Reaktion von **15** mit $[(COD)Pt(Me)Cl]$ bildet sich in einem ersten Reaktionsschritt $[\{Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3PPh(CH_2)_3PPh_2\}Pt(Me)Cl]$ (**37**), ohne daß dabei ein Verlust der Stannylfunktion zu beobachten ist. Allerdings wird **37** als Öl erhalten, das sowohl spektroskopisch als auch elementaranalytisch charakterisiert wurde. Röntgenfähige Kristalle konnten nicht erhalten werden, da der Komplex sich bei der Kristallisation unter Abspaltung von Me_3SnCl in den cyclometallierten Komplex **36** umwandelt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **36** zeigt ein AX-System mit den Signalgruppen P2 (trans zu Cl; $\delta = 42,9$ ppm; $^1J(P, Pt) = 4088$ Hz) bzw. P1^a (trans zu CH_2 ; $\delta = 12,0$ ppm; $^1J(P, Pt) = 1588$ Hz; siehe Abb. 14). Die Lage der Signale und die Größe der zugehörigen Kopplungskonstanten beweisen diese Zuordnung eindeutig.^{57,77}

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **37** zeigt ein AB-System mit den Signalgruppen $\underline{P}Ph_2$ ($\delta = 6,4$ ppm; $^1J(P, Pt) = 1685$ Hz) bzw. $\underline{P}Ph$ ($\delta = 4,6$ ppm; $^1J(P, Pt) = 4061$ Hz). Zinnsatelliten werden nicht beobachtet. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein Singulett bei 35,3 ppm und das 1H -NMR-Spektrum weist für die Methylprotonen am Zinnatom ein Singulett bei 0,68 ppm ($^2J(H, Sn) = 57,0$ Hz) auf. Diese Werte belegen die Anwesenheit der Stannylgruppierung im Molekül, und die Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals im Vergleich zum freien Liganden weist auf eine schwache Sn···Cl-Pt-Wechselwirkung hin. Allerdings wird dies durch den Wert der $^2J(H, Sn)$ -Kopplungskonstanten nicht bestätigt. Das Signal der am Platin gebundenen Methylgruppe zeigt im 1H -NMR-Spektrum wiederum die für Komplexe mit *cis*-ständigen Phosphoratomen typische Aufspaltung als 1:1:1:1 Vierliniensignal bei 0,53 ppm. Ebenso charakteristisch für Komplexe mit *cis*-ständigen Phosphoratomen ist der kleine Wert der $^2J(P, P)$ Kopplungskonstanten von 21,0 Hz.

^a siehe Abb. 13

Tab. 32

NMR-spektroskopische Daten^a der Verbindungen **32** - **37** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	¹ H-NMR-Daten		³¹ P-NMR-Daten		¹¹⁹ Sn-NMR-Daten
	δ (SnCH ₃) (² J(H,Sn))	δ (MCH ₃) (³ J(H,P))	δ (PPh ₂) (ⁿ J(P,P))	δ (PPh) (ⁿ J(P,Sn))	δ (Sn) (ⁿ J(Sn,P))
32	0,92 (65,4)	-	16,7(br)	13,6(br)	-32,6(br)
33	0,88 (66,6)	1,27 (br)	15,6(d) (8,5)	18,4(d) (165,0)	-28,3 (165,0)
34	0,85(br) (59,0)	0,28(dd) ^b (3,9)	8,2 ^c (23,3)	5,2 ^d (129,5)	-25,8(d) (129,5)
35	-	-	64,7 (61,0)	-3,4 -	-
36	-	-	42,9 (23,2)	12,0	-
37	0,65(s) (58,8)	0,53(dd) ^b 4,0	6,4 ^e 21,0	4,6 ^f -	35,3 -

^a in CD₂Cl₂

^b ³J(H, Pt): **34** = 52,7 Hz, **37** = 52,2 Hz

^c ¹J(PPt) = 4284 Hz

^d ¹J(PPt) = 1668 Hz

^e ¹J(PPt) = 1685 Hz

^f ¹J(PPt) = 4061 Hz

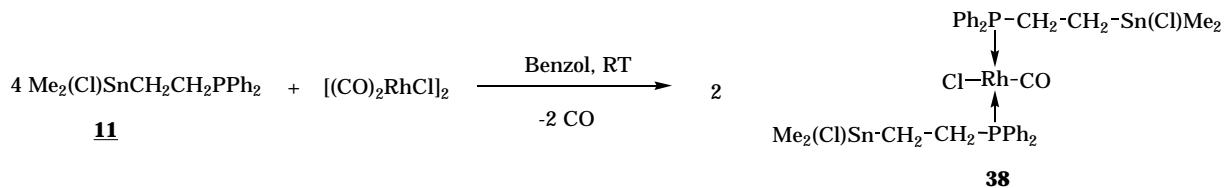
2.3 Darstellung und Charakterisierung der Rhodiumkomplexe

In Weiterführung der Arbeiten von SCHULZ¹⁴ zum Koordinationsverhalten des Liganden Ph₂PCH₂CH₂Sn(Cl)Me₂ (**11**) sollten weitere Metallkomplexe, insbesondere von elektronenreichen Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, mit diesem Liganden untersucht werden. Neben den von uns studierten Möglichkeiten zur Komplexbildung durch Ausbildung von Sn···Cl–M Brückenbindungen bzw. durch Verlust der Stannylygruppierung unter Ausbildung von Metallacyclen mit kovalenten C–Metall-Bindungen, sollte die Fähigkeit dieses Ligandensystems zur Realisierung von Metall–Sn-Bindungen im Sinne von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen geprüft werden. Komplexe dieser Art können als Zwischenstufen der oxidativen Addition von Sn-Hal-Bindungen an Metalle niedriger Oxidationsstufe angesehen werden.⁷⁹ Weiterhin ist bekannt, daß ω -Diphenylphosphinoalkyl-triorganostannane Ph₂P(CH₂)_nSnR₃ (R = Me, Ph; n = 2, 3)^{10,11,13} und die Distannane [Ph₂P(CH₂)_nMe₂Sn-]₂ (n = 2, 3)¹³ beim Umsatz mit Pd⁰-, Pt⁰- und Fe⁰-Komplexfragmenten im Sinne einer „chelatunterstützten“ oxidativen Addition ihrer Sn-C(R)- bzw. Sn-Sn-Bindungen unter Ausbildung von Komplexen mit dem Strukturelement $[M\leftarrow PPh_2(CH_2)_n]SnR_2$ reagieren^{5,6,7,8,80} Die Reaktion von Me₂PCH₂CH₂SnMe₃ mit [(CO)₂RhCl]₂ bzw. Cr(CO)₆ liefert [{Me₃SnCH₂CH₂PM₂}₂Rh(CO)Cl] bzw. [{Me₃SnCH₂CH₂PM₂}₂Cr(CO)₅]. In beiden Fällen werden jedoch keine Zinn-Übergangsmetall-Wechselwirkungen festgestellt.

2.3.1 Umsetzung von Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂ (**11**) mit [(CO)₂RhCl]₂

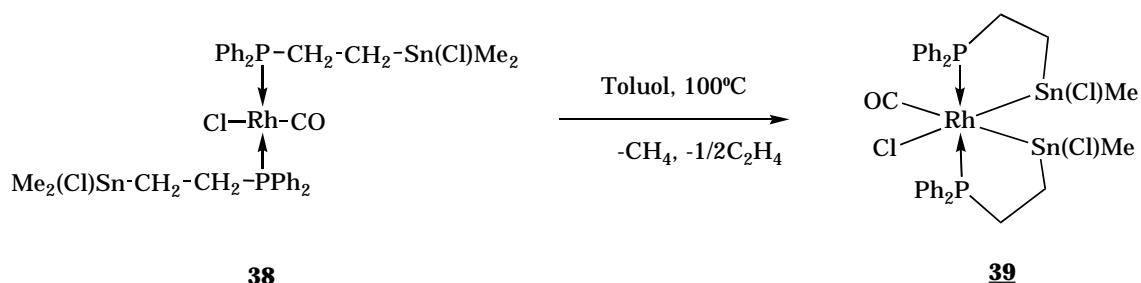
Wird **11** mit [(CO)₂RhCl]₂⁸¹ im Molverhältnis 4:1 in Benzol umgesetzt, bildet sich unter Substitution eines CO-Moleküls je Rhodiumatom und Aufbrechen der Halogenbrücken der Rh^I-Komplex [{Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂}₂Rh(CO)Cl] (**38**) (Gl. 30). Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung, Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan erhält man **38** als gelben, feinkristallinen Feststoff. Durch Belassen einer konzentrierten benzolischen Lösung bei 10°C erhält man **38** in Form röntgenfähiger Kristalle. Eine scharfe Absorptionsbande bei

1975 cm⁻¹ im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums der Verbindung zeigt eine quadratisch-planare Ligandenumgebung für das Rhodium(I)-atom an.^{13,82}



Gl. 30

Erhitzt man eine Lösung von **38** in Toluol für zwei Tage auf 100°C, ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach orange. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Kristallisation des Rohproduktes aus CH₂Cl₂/Hexan erhält man $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**39**) in Form gelber Kristalle (Gl. 31). Die scharfe Absorptionsbande bei 2047 cm⁻¹ im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums der Verbindung zeigt das Entstehen einer Rh^{III}-Verbindung an.⁸²



Gl. 31

Tab. 33

Physikalische Daten der Komplexe **38** und **39**

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
38	gelb	96	124-126	41,23 [41,51]	4,19 [4,22]	-
39	gelb	61	155	39,98 [40,35]	3,68 [4,53]	12,03 [11,42]

2.3.1.1 Molekülstruktur von $\{[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\}$ (38)

Der Rhodiumkomplex **38** kristallisiert in Form gelber Stäbchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\ 2_1/c$.

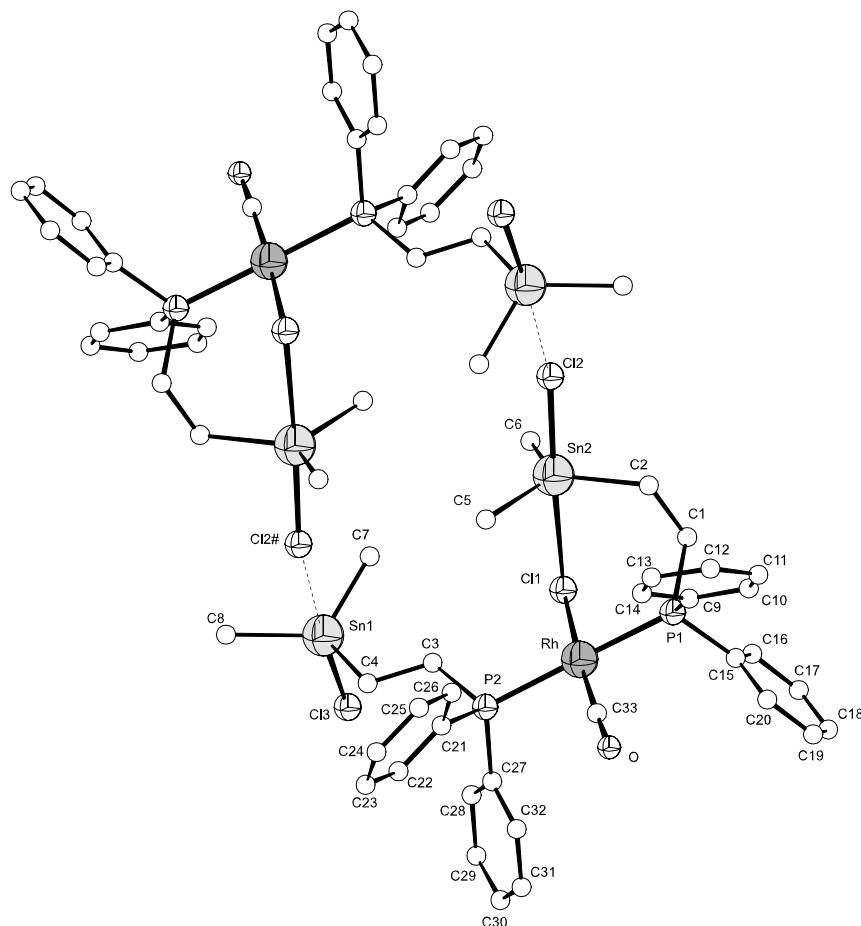


Abb. 15

Darstellung der Molekülstruktur von **38** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Die Struktur von **38** ist durch die Koordination der beiden Lewis-aciden Zinnatome an jeweils unterschiedliche Chloratome charakterisiert. Durch die intramolekulare $\text{Rh}-\text{Cl}1\cdots\text{Sn}2$ -Wechselwirkung wird ein sechsgliedriger Ring gebildet, gleichzeitig erfolgt durch die intermolekulare $\text{Sn}1\cdots\text{Cl}2\#\cdots\text{Sn}2\#$ -Koordination mit der $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})$ -Gruppierung eines zweiten Moleküls von **38** die Ausbildung eines 16-gliedrigen Makrozyklusses, wodurch ein zentrosymmetrisches Dimer von **38** entsteht. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Parameter sind in Tab. 34 dargestellt.

Tab. 34

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung

[{Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂}₂Rh(CO)Cl] (38)

Bindungslängen [Å]			
Rh-P1	2,312(1)	Sn1-Cl3	2,405(2)
Rh-P2	2,336(1)	Sn1-Cl2#	3,254(4)
Rh-Cl1	2,363(2)	Sn2-Cl2	2,467(2)
Rh-C33	1,793(5)	Sn2-Cl1	2,920(2)
Bindungswinkel [°]			
P1-Rh-C33	88,8(2)	C8-Sn1-Cl3	100,5(3)
P2-Rh-C33	90,4(2)	C4-Sn1-Cl3	96,9(2)
P1-Rh-Cl1	88,8(1)	Cl3-Sn1-Cl2#	175,0(1)
P2-Rh-Cl1	92,1(1)		
P1-Rh-P2	179,0(1)	C6-Sn2-C5	119,9(4)
C33-Rh-Cl1	176,3(2)	C6-Sn2-C2	118,6(3)
		C5-Sn2-C2	119,8(3)
O-C33-Rh	178,0(4)	C6-Sn2-Cl2	95,5(2)
Rh-Cl1-Sn2	100,4(1)	C5-Sn2-Cl2	96,7(2)
		C2-Sn2-Cl2	90,7(2)
C7-Sn1-C8	117,1(3)	Cl2-Sn2-Cl1	176,4(1)
C7-Sn1-C4	114,4(2)		
C8-Sn1-C4	120,3(3)	$\sum v_{Sn1eq} - \sum v_{Sn1ax}$	52,9
C7-Sn1-Cl3	101,5(2)	$\sum v_{Sn2eq} - \sum v_{Sn2ax}$	75,4

Das Rhodiumatom befindet sich in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Ligandenumgebung. Die Winkel P1-Rh-P2 und Cl1-Rh-C33 betragen 179,0(1)° bzw. 176,3(2)°. Die Bindungslängen d_{Rh-Cl1}, d_{Rh-P1}, d_{Rh-P2} und d_{Rh-C33} sind vergleichbar mit Werten für Komplexe des Typs trans-[RhCl(CO)(PPh₂R)₂] (R = Alkyl).⁸³

Die beiden Zinnatome in **38** befinden sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Ligandenumgebung, wobei die Koordinationssphären in unterschiedlicher Weise aufgebaut werden. Während die fünfte Koordinationsstelle des Atoms Sn2 durch das Cl1-Atom der Rh-Cl-Funktion besetzt ist, wird die Pentakoordination des Atoms Sn1 durch das Cl2#-Atom eines Liganden der benachbarten Moleküleinheit erreicht. Hieraus ist ersichtlich, daß das Atom Sn2 sowohl in die intramolekulare Koordination via Cl1 als auch in die intermolekulare Koordination via Cl2 (Cl2#) einbezogen ist. Durch den Vergleich des Parameters $\sum v_{Snneq} - \sum v_{Snmax}$ für Sn1 mit 52,9° und für Sn2 mit 75,4° ist ersichtlich, daß die Koordination Sn2···Cl1 signifikant stärker ist als die Koordination Sn1···Cl2#. Ein weiteres Kriterium für die Einordnung einer beobachteten Pentakoordination im Übergangsbereich trigonale Bipyramide \Leftrightarrow Tetraeder stellt die von KOLB und

DRÄGER⁸⁴ eingeführte Abweichung $\Delta\text{Sn}(\text{plane})$ aus der äquatorialen Ligandenebene dar. Als Idealwerte gelten 0,0 Å (trigonale Bipyramide) und 0,71 Å (Tetraeder). Die für Sn1 und Sn2 ermittelten Werte betragen 0,356(4) Å bzw. 0,160(4) Å. Diese Werte und der deutlich kürzere Abstand $d_{\text{Sn}2-\text{Cl}1}$ gegenüber $d_{\text{Sn}1-\text{Cl}2}$ bestätigen die getroffene Aussage bezüglich der Unterschiede der trigonalbipyramidalen Ligandenpolyeder von Sn1 und Sn2.

Die Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel ergeben für den aus den Atomen P1, C1, C2, Sn2, Cl1 und Rh gebildeten Sechsring eine verzerrte Wannen-Konformation (Tab. 35). Hierbei bilden die Atome Cl1 und C1 die beiden Spitzen über der Ebene C2, Sn2, Rh und P1.

Tab. 35

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes von
[{Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂}₂Rh(CO)Cl] (**38**)

Endocyclische Torsionswinkel [°]	
Rh-Cl1-Sn2-C2	67,5(2)
Cl1-Sn2-C2-C1	3,3(4)
Sn2-C2-C1-P1	-74,3(5)
C2-C1-P1-Rh	68,5(5)
C1-P1-Rh-Cl1	15,5(2)
P1-Rh-Cl1-Sn2	-65,7(1)

2.3.1.2 Molekülstruktur von $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\right]$ (39)

Der Rhodiumkomplex **39** kristallisiert in Form gelber Quader im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\ 2_1/n$.

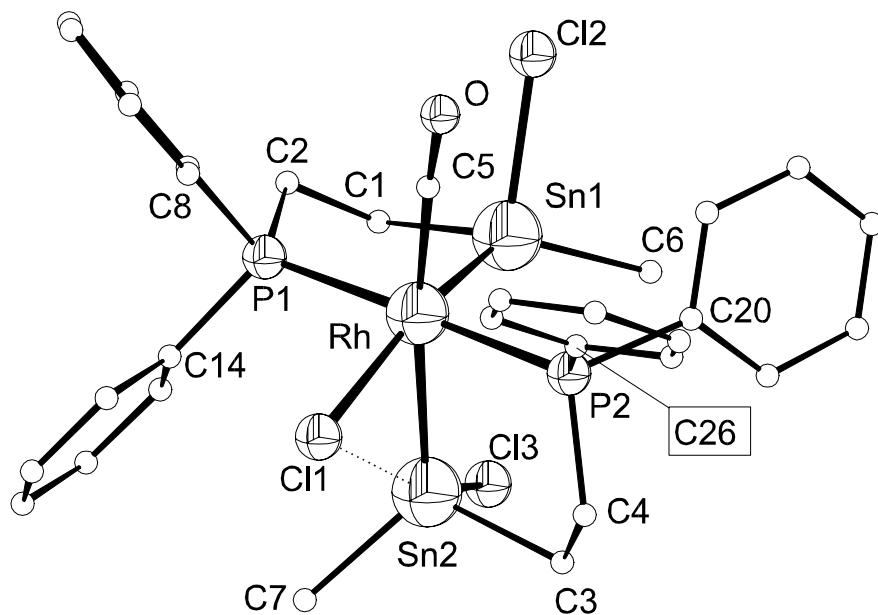


Abb. 16

Darstellung der Molekülstruktur von **39** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Wie die Kristallstruktur von **39** (Abb. 16) zeigt, sind die zentralen Strukturelemente der Verbindung zwei fünfgliedrige, heterocyclische Ringe mit jeweils einer kovalenten Rh-Sn-Bindung sowie die Koordination des Chloratoms Cl1 der Rh-Cl-Funktion an das Lewis-acide Zinnatom Sn2 ($d_{\text{Sn}2-\text{Cl}1} = 3,140(3)$ Å). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 37 dargestellt.

Tab. 36

Endocyclische Torsionswinkel der Chelatringe von
 $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\right]$ (39)

Endocyclische Torsionswinkel [°]			
Rh-P1-C2-C1	36,6(4)	Rh-P2-C4-C3	44,8(4)
P1-C2-C1-Sn1	-50,1(4)	P2-C4-C3-Sn2	-41,9(4)
C2-C1-Sn1-Rh	41,6(3)	C4-C3-Sn2-Rh	22,3(3)
C1-Sn1-Rh-P1	-16,5(1)	C3-Sn2-Rh-P2	1,4(1)
Sn1-Rh-P1-C2	4,9(2)	Sn2-Rh-P2-C4	-21,2(4)

Tab. 37

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
 $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (39)

Bindungslängen [Å]			
C5-O	1,120(5)	P1-Rh	2,370(1)
C5-Rh	1,942(4)	P2-Rh	2,365(1)
Cl1-Rh	2,514(1)	Sn1-Rh	2,592(1)
Cl2-Sn1	2,430(1)	Sn2-Rh	2,634(1)
Cl3-Sn2	2,474(1)	C5-Rh	1,764(4)
Cl1-Sn2	3,140(3)		
Bindungswinkel [°]			
C5-Rh-P2	88,7(1)	P1-Rh-Sn1	83,6(1)
C5-Rh-P1	92,4(1)	Cl1-Rh-Sn1	160,7(1)
P2-Rh-Cl1	87,4(1)	C5-Rh-Sn2	172,2(1)
P1-Rh-Cl1	92,1(1)	P2-Rh-Sn2	83,5(1)
P2-Rh-P1	178,8(1)	P1-Rh-Sn2	95,3(1)
C5-Rh-Cl1	105,4(1)	Cl1-Rh-Sn2	75,1(1)
C5-Rh-Sn1	93,6(1)	Sn1-Rh-Sn2	86,5(1)
P2-Rh-Sn1	96,5(1)		

Das Rhodiumatom befindet sich in einer oktaedrischen Ligandenumgebung, in der die beiden Phosphoratome trans und die beiden Zinnatome cis zueinander angeordnet sind. Auf Grund der Wechselwirkung $\text{Sn}_2\cdots\text{Cl}_1$ ($\text{Cl}_1\text{-Rh-Sn}_2$ 75,1°) und der Einbindung des Rhodiumatoms in zwei Chelatringe (P1-Rh-Sn1 83,6(1)°, P2-Rh-Sn2 83,5(1)°) ist die oktaedrische Umgebung gestört. Die Abstände $d_{\text{Sn-Rh}}$ stimmen mit in der Literatur beschriebenen Werten überein.^{85,86} Der Abstand $d_{\text{Rh-Sn}_2}$ mit 2,634(1) Å ist als Folge des größeren trans-Einflusses des CO-Liganden gegenüber dem Cl-Liganden geringfügig länger als der Abstand $d_{\text{Rh-Sn}_1}$ mit 2,592(1) Å. Den beiden fünfgliedrigen Ringen Sn1, C1, C2, P1, Rh und Sn2, C3, C4, P2, Rh kann nach Auswertung der Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel eine Briefumschlag-Konformation zugeordnet werden (Tab. 36).

2.3.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 38 und 39

Die NMR-Spektren von 38 zeigen für die ^{31}P - und ^{119}Sn -Kerne jeweils nur eine Signalgruppe, und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Sn-CH_3 -Protonen ebenfalls nur ein Signal. Das bedeutet, daß 38 in Lösung weder die intramolekulare noch

die intermolekulare Sn⁺Cl-Wechselwirkung des Festzustandes aufweist und monomer vorliegt. Eine osmometrische Molmassenbestimmung in CHCl₃ bei 45°C bestätigt diese Aussage (ber.: 961,4, gef.: 966,5). Die Hochfeldverschiebung des Signals der ¹¹⁹Sn-Spektroskopie (112,6 ppm) und die Größe der ²J(H, Sn)-Kopplungskonstante mit 60,2 Hz im Vergleich zu den NMR-Werten des eingesetzten Liganden Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂ (**11**) ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 142$ ppm, $^2\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 57,8$ Hz) weisen jedoch auf schwache hypervalente Kontakte des Zinnatoms hin. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen dynamischen Prozeß, der in einem schnellen intramolekularen Austausch zwischen der Rh-Cl₁···Sn₁ bzw. Rh-Cl₁···Sn₂-Koordination besteht. Die Identität eines bei -70°C aufgenommenen und einem bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß dieser Austausch schnell innerhalb der NMR-Zeitskala abläuft. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum, das ein Pseudotriplett zeigt, und der Satellitenanteil des ³¹P-NMR-Spektrums von **38** sind Spektren höherer Ordnung, da das dominierende ¹¹⁹Sn-NMR-aktive Isotopomer von **38** nur einen ¹¹⁹Sn-Kern enthält (natürliche Häufigkeit des ¹¹⁹Sn-Isotops: 8,58 %), der mit den ³¹P-Kernen ein AA'X-Spinsystem bildet (A, A' = ³¹P, X = ¹¹⁹Sn), da die ³¹P-Kerne zwar chemisch aber nicht magnetisch äquivalent sind. Die Computersimulation der Spektren ergab die Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 338,9$ Hz und $^3\text{J}(\text{P}, \text{Sn}) = 203,2$ Hz.⁸⁷

Aus der Struktur von Verbindung **39** im Festzustand ist ersichtlich, daß sowohl die beiden Phosphoratome und die beiden Zinnatome als auch beide Methylgruppen an den jeweiligen Zinnatomen und die vier Methylengruppen der Chelatbrücken chemisch nicht equivalent sind. Der Vergleich mit den in Tab. 38 wiedergegebenen NMR-spektroskopischen Daten zeigt, daß die Strukturen in Lösung und im Festzustand identisch sind. Auf Grund des Vorhandenseins zweier Zinnatome im Molekül und der oben erwähnten Häufigkeit des NMR-aktiven Isotops ¹¹⁹Sn, liegen in Lösung von **39** drei Isotopomere vor, denen die Spinsysteme ABX, ABLX und ABMX (A,B = ³¹P, L = ¹¹⁹Sn₁, M = ¹¹⁹Sn₂, X = ¹⁰³Rh) (Siehe Abb. 16) zugeordnet werden können. Ein denkbare vierter Isotopomer mit dem Spinsystem ABLMX ist wegen der geringen Häufigkeit von 0,74% vernachlässigbar. Folglich stellen die Hauptsignale im ³¹P-NMR-Spektrum, die infolge der ¹⁰³Rh-Kopplung jeweils als Dublett auftreten, den AB-Teil des ABX-Spinsystems ($\delta = 54,8$ ppm, $^1\text{J}(\text{P} \text{ Rh}) = 92,5$ Hz; $\delta = 63,9$ ppm, $^1\text{J}(\text{P} \text{ Rh}) = 90,1$ Hz) dar. Durch die Änderung der

Oxidationsstufe des Rhodiumatoms von Rh^I zu Rh^{III} ist eine Zunahme der ¹J(PRh)-Kopplungskonstanten gegenüber Verbindung **38** zu verzeichnen.⁸⁸ Das Satellitenspektrum im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt den AB-Teil der oben erwähnten Spinsysteme ABLX und ABMX. Eine Zuordnung der Signale zu P1 bzw. P2 konnte nicht vorgenommen werden.

Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **39** werden zwei Signalgruppen beobachtet, ein Multiplett bei 249,7 ppm und ein Pseudotriplett bei 319,4 ppm, die beide infolge der ¹⁰³Rh-Kopplung verdoppelt sind. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Berücksichtigung des unterschiedlichen trans-Einflusses des CO- bzw. Cl-Liganden. Auf Grund des größeren trans-Einflusses der CO-Gruppe wird das Signal bei höherem Feld mit der um 110 Hz kleineren ¹J(Sn Rh)-Kopplungskonstanten dem Zinnatom Sn2 und das Signal bei tieferem Feld dem Zinnatom Sn1 zugeordnet. Letzteres ist in Übereinstimmung mit der hohen Elektronegativität des transständigen Cl-Liganden. Durch die Einbindung der Zinn- und Phosphoratome in unterschiedliche Chelattringsysteme ist eine direkte Entnahme der ¹¹⁹Sn-³¹P-Kopplungskonstanten aus den experimentellen Spektren nicht möglich. Jedes Zinnatom koppelt mit beiden Phosphoratomen und umgekehrt (Bsp. Sn1: ²J(Sn1, P2), ⁿJ(Sn1, P1), wobei sich die zweite Kopplungskonstante aus den beiden Teilbeträgen $|{}^2J({}^{119}Sn1Rh}{}^{31}P1|$ und $|{}^3J({}^{119}Sn1CC}{}^{31}P1|$ zusammensetzt. Die zugehörigen Kopplungskonstanten wurden durch Computersimulation unter Verwendung des ¹¹⁹Sn-Spektrums und des Satellitenteils des ³¹P-Spektrums berechnet [$J(Sn1, P) = 84,3; 96,6$ Hz / $J(Sn2, P) = 118,4; 145,1$ Hz].⁸⁷ Eine Zuordnung der Werte zu den entsprechenden Phosphoratomen war nicht möglich.

Die starke Tieffeldverschiebung sowohl der ³¹P-NMR-Signale als auch der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale ist auf den bereits erwähnten „Ringeffekt“ durch die Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe zurückzuführen.⁵⁷

Des Weiteren ist die große Kopplungskonstante ⁿJ(H, Sn) von 211 Hz bzw. 224 Hz für zwei der vier den Phosphoratomen benachbarten Protonen in den Chelatringen bemerkenswert.

Der Mechanismus für die Umwandlung von **38** zu **39** konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise findet im ersten Schritt der Reaktion die intramolekulare oxidative Addition einer Sn-C(Me)-Bindung eines Liganden an das Rh^I-Atom statt. Diese mögliche Zwischenstufe konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die hö-

here Reaktivität von Sn-C-Bindungen im Vergleich zu Sn-Cl-Bindungen bei oxidativen Additionen von monohalogenierten Organozinnverbindungen wird ebenfalls für die Reaktion von R_3SnCl mit Pd^{0-} und Pt^{0-} -Komplexen beschrieben.⁸⁹ Die intramolekulare Umwandlung des Intermediats in Verbindung **39** unter Demethylierung des Rh-Atoms und des Zinn-Atoms des zweiten Liganden ist verbunden mit der Bildung von Methan und Ethylen im Verhältnis 2:1. Dies konnte bei der gaschromatographischen Untersuchung der Reaktion festgestellt werden.

Tab. 38

NMR-spektroskopische Daten^a der Verbindungen **38** und **39** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten			^{119}Sn -NMR-Daten	
		δ (SnCH ₃) ($^2J(H,Sn)$)	δ (P) $^1J(PRh)$	$^2J(P,P)$	$^nJ(P,Sn)$	δ (Sn) $^nJ(Sn,Rh)$
38	0,56 (60,2)	30,5(d) (122,1)	338,9 ^b	198,7 ^{b,c}	112,6 < 1 ^{b,d}	203,2 ^{b,c}
39	-0,28 (56,8) 0,05 (56,5)	54,8 (m) (92,5) 63,9 (m) (90,1)	310,5	84,6/93,3 ^b 113,7/141,3 ^b	319,4("t" _{Sn1}) ^e (331,9) ^f 249,7(m _{Sn2}) ^e (221,9) ^f	84,3/96,6 ^b 118,4/145,1 ^b

^a in CD_2Cl_2

^b berechnet

^c $^3J(SnCCP)$

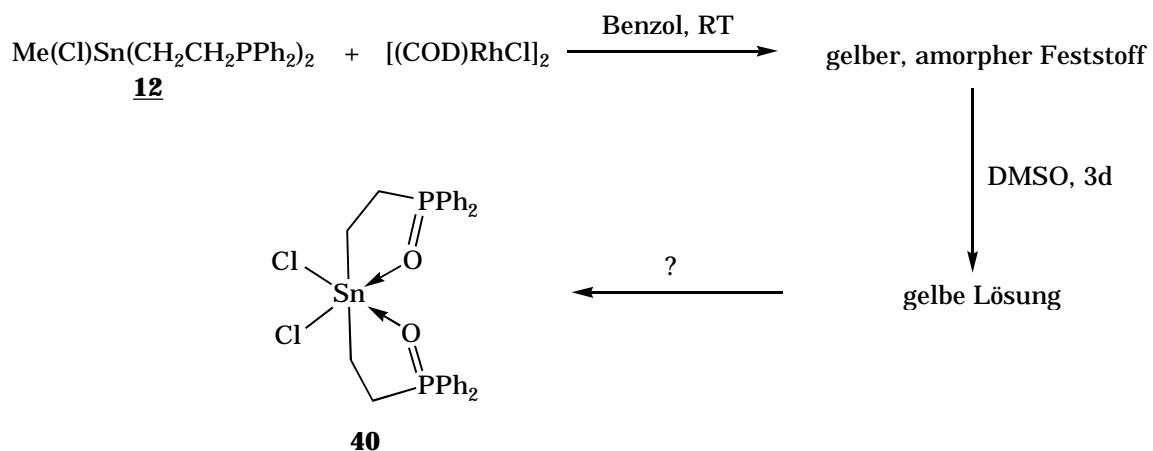
^d $^4J(SnCCPRh)$

^e Atombezeichnung gemäß Abb. 16

^f $^1J(SnRh)$

2.3.2 Umsetzung von $\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**12**) mit Rhodiumkomplexen

Wird statt Ligand **11** der Ligand **12** mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ umgesetzt, ist kein definiertes Reaktionsprodukt isolierbar. Weder der Zusatz stöchiometrischer Mengen an Triphenylphosphin zur Absättigung freier Koordinationsstellen, noch der Einsatz von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ⁹⁰ als Ausgangskomplex führten zu den erwarteten Komplexen. Jedoch lieferte der Umsatz von **12** mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ein überraschendes Ergebnis (Gl. 32).



Gl. 32

Der aus der Reaktion gemäß Gl. 32 erhaltene gelbe, amorphe Feststoff ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur nach längerem Rühren in DMSO löst er sich langsam. Vermutlich werden der oder die durch die Reaktion zunächst gebildeten Rh-Komplexe unter Verdrängung und Oxidation des ursprünglichen Liganden in DMSO-Rh-Komplexe überführt. Wie es zum Austausch der am eingesetzten Liganden **12** vorhandenen Methylgruppe gegen eine Chlorid-Funktion kommt, konnte noch nicht geklärt werden. Aus der DMSO-Lösung erhält man bei Raumtemperatur **40** in Form röntgenfähiger Kristalle.

Über die Identität des ursprünglich aus der Reaktion von **12** mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ gebildeten Komplexes lässt sich keine genaue Aussage treffen. Sofort nach Beendigung der Reaktion aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen nur ein Signal, das infolge der Kopplung mit dem ^{103}Rh -Kern als Dublett erscheint

($\delta = 31,0$ ppm (d), $^nJ(P, Sn) = 173,3$ Hz). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt als einziges Signal ein „Pseudotriplett“ mit einer zum ^{31}P -Spektrum identischen Kopplungskonstanten. Jedoch folgt aus den im Abstand von je einer Stunde aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren, daß es sich hierbei offensichtlich nur um ein Zwischenprodukt der Reaktion handelt, da über einige Zwischenstufen eine Signalgruppe bei 60 ppm entsteht und der bereits erwähnte amorphe Feststoff ausfällt.

2.3.2.1 Molekülstruktur von $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**40**)

Die Dihalogenzinnverbindung **40** kristallisiert in Form farbloser Würfel im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$.

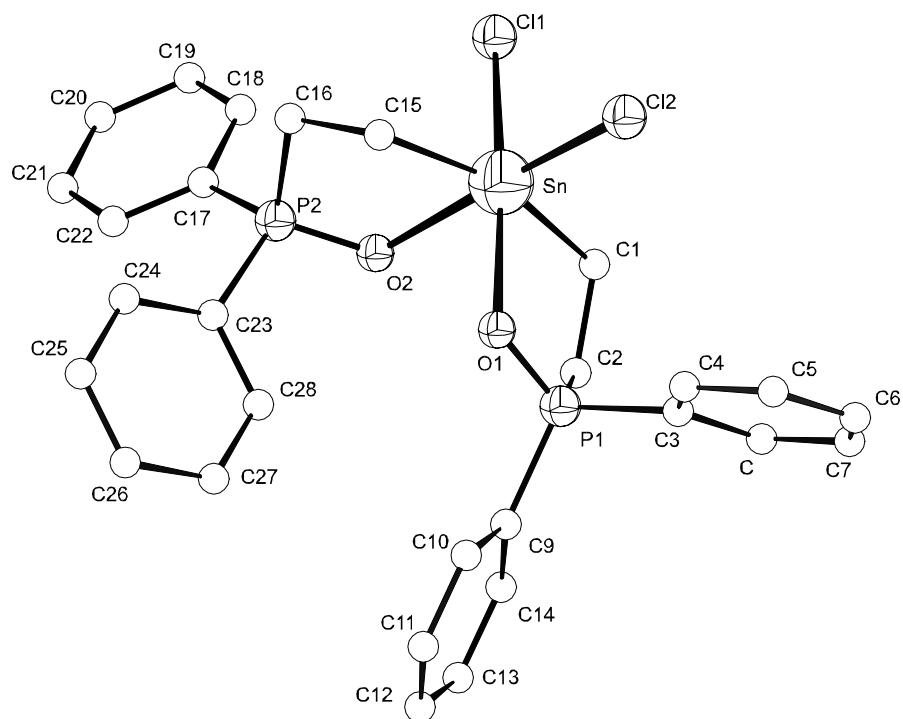


Abb. 17

Darstellung der Molekülstruktur von **40** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt)

Das Zinnatom in Verbindung **40** befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Ligandenumgebung. Die Atome Cl1, Cl2 und O1, O2 befinden sich in cis- Position

zueinander und die Atome C1 und C15 in trans-Position. Gleichzeitig zeigt der Winkel C1-Sn-C15 mit $162,8(2)^\circ$ die größte Abweichung von der oktaedrischen Anordnung, was sehr gut mit in der Literatur publizierten Werten übereinstimmt.^{91,92,93} Die Sn-C- und Sn-O-Bindungen liegen ebenfalls im Bereich bekannter Werte.^{94,95}

Tab. 39

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**40**)

Bindungslängen [Å]			
C1-Sn	2,134(4)	O2-P2	1,519(2)
C15-Sn	2,137(4)	O2-Sn	2,360(2)
O1-P1	1,513(2)	Sn-Cl2	2,467(1)
O1-Sn	2,359(2)	Sn-Cl1	2,497(1)
Bindungswinkel [°]			
C1-Sn-O1	81,4(1)	O2-Sn-Cl1	88,8(1)
C15-Sn-O1	88,4(1)	C1-Sn-C15	162,8(2)
C1-Sn-O2	84,7(2)	C1-Sn-Cl2	98,2(1)
C15-Sn-O2	80,5(1)	C15-Sn-Cl2	95,7(1)
O1-Sn-O2	84,3(1)	C1-Sn-Cl1	95,1(1)
O1-Sn-Cl2	90,6(1)	C15-Sn-Cl1	93,3(1)
O2-Sn-Cl2	173,7(1)	Cl2-Sn-Cl1	96,5(1)
O1-Sn-Cl1	172,5(1)		

Die beiden fünfgliedrigen Ringsysteme, gebildet aus den Atomen C1, C2, P1, O1, Sn und C15, C16, P2, O2, Sn, liegen nach Auswertung der Größe und Sequenz der Torsionswinkel in der Briefumschlagform vor. Ein Vergleich der Werte zeigt, daß der erstgenannte Chelatring gegenüber dem zweiten in einer annähernd idealen Anordnung vorliegt (Tab. 40).

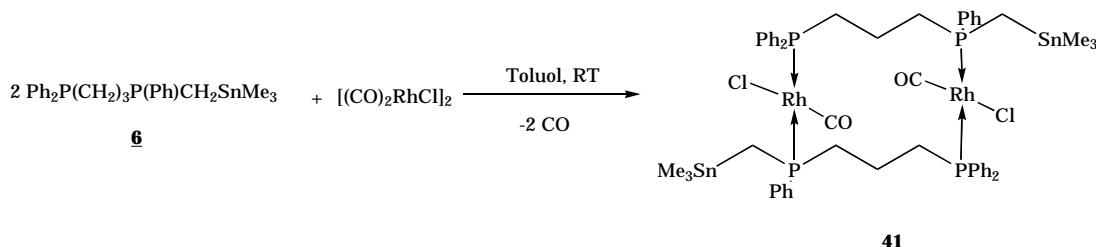
Tab. 40

Endocyclische Torsionswinkel von $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**40**)

Endocyclische Torsionswinkel [°]			
Sn-C1-C2-P1	-44,38(0,40)	Sn-C15-C16-P2	46,25(0,33)
C1-C2-P1-O1	43,06(0,35)	C15-C16-P2-O2	-36,89(0,33)
C2-P1-O1-Sn	-22,06(0,20)	C16-P2-O2-Sn	11,94(0,20)
P1-O1-Sn-C1	0,63(0,18)	P2-O2-Sn-C15	8,73(0,16)
O1-Sn-C1-C2	26,23(0,32)	O2-Sn-C15-C16	-31,73(0,25)

2.3.3 Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (**6**) mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$

Wird $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (**6**) mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in Toluol umgesetzt (Gl. 33), bildet sich analog dem Rhodiumkomplex **38** unter Substitution eines CO-Moleküls und Aufbrechen der Halogenbrücken der Komplex $[\{\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ (**41**). Nach Abtrennung des bei der Reaktion ausgefallenen Produktes durch Filtration und mehrmaligem Waschen mit Pentan erhält man **41** als gelben, feinkristallinen Feststoff. Eine scharfe Absorptionsbande im CO-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums der Verbindung bei 1971 cm^{-1} zeigt eine quadratisch-planare Ligandenumgebung für das Rhodium(I)-atom an. Durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Methylenchloridlösung erhält man **41** als röntgenfähige Kristalle.



Gl. 33

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Signalgruppen um 26 ppm mit verbreiterten und ungleichmäßig strukturierten Signalen. Ein ebenfalls verbreitertes Signal wird bei $8,3\text{ ppm}$ im ^{119}Sn -NMR-Spektrum gefunden. Die Signale der ^1H -NMR sind ebenfalls verbreitert. Wahrscheinlich sind dynamische Prozesse in der Lösung für die in den NMR-Spektren beobachteten Signalverbreiterungen verantwortlich. Die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren scheiterte an der Unlöslichkeit der Verbindung bei tiefen Temperaturen in den gewählten Lösungsmitteln CD_2Cl_2 und CDCl_3 .

Tab. 41

Physikalische Daten und charakteristische NMR-Daten^a von
 $\{[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}_2$ (**41**) (chemische Verschiebung δ in ppm,
 Kopplungskonstanten J in Hz)

	Farbe	Ausbeute [%]	Fp. [°C]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
41	gelb	53	>150 (zer.)	45,96 [46,82]	4,75 [4,96]	5,22 [5,73]
	¹ H-NMR-Daten		³¹ P-NMR-Daten		¹¹⁹ Sn-NMR- Daten	
	δ (SnCH_3) ($^2J(\text{H},\text{Sn})$)		δ P ($^1J(\text{P},\text{Sn})$)		δ Sn ($^nJ(\text{Sn},\text{P})$)	
41	0,12 (\approx 50)		\approx 26		8,3	
			-		-	

^a in CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2

2.3.3.1 Molekülstruktur von $\{[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\}_2$ (41)

Der Rhodiumkomplex **41** kristallisiert in Form gelber Quader im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$.

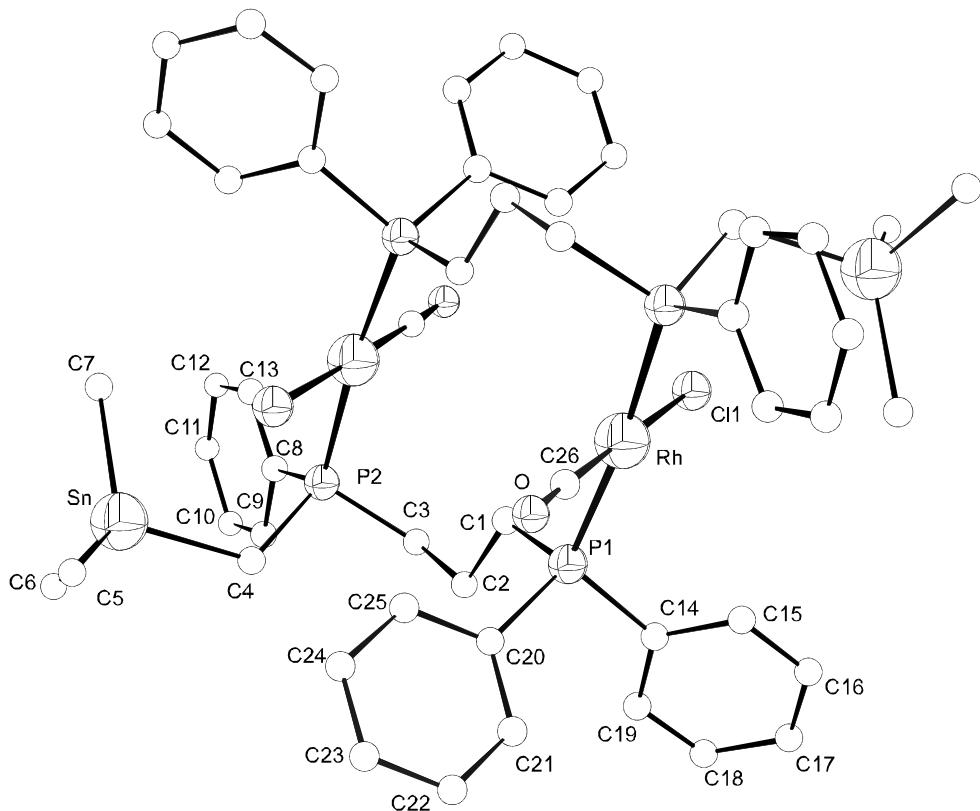


Abb. 18

Darstellung der Molekülstruktur von **41** (aus Übersichtlichkeitsgründen sind die H-Atome nicht dargestellt)

Die Struktur von **41** ist durch die Koordination der beiden Phosphoratome des Liganden an unterschiedliche Rh-Atome gekennzeichnet. Hiermit folgt Ligand **6** dem von SANGER⁹⁶ gefundenen Prinzip, daß $-(\text{CH}_2)_n-$ verbrückte Diphosphine nur für $n = 2$ monomere Rh-Komplexe bilden und für $n = 1, 3, 4$ dimere Einheiten gebildet werden. Für den aus dieser Koordination resultierenden 12-gliedrigen Ring wurde wegen des Mangels an Vergleichsdaten keine Konformationsanalyse vorgenommen. Die Rhodiumatome in **41** befinden sich in einer annähernd idealen quadratisch-planaren Ligandenumgebung.

Zwischen dem Zinnatom des Liganden und der Rh-Cl-Funktion wird keinerlei Wechselwirkung beobachtet. Das Zinnatom in **41** befindet sich in einer annähernd idealen Tetraederumgebung.

Durch das im Zentrum des 12-gliedrigen Ringsystems existierende Inversionszentrum, bedingt durch die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, sind beide Enantiomere von **6** im Molekül vorhanden.

Tab. 42

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
 $[\{\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ (**41**)

Bindungslängen [Å]			
C(4)-Sn	215,6(6)	C(26)-Rh	183,5(7)
C(5)-Sn	217,0(8)	Cl(1)-Rh	239,4(2)
C(6)-Sn	211,4(8)	P(1)-Rh	233,1(2)
C(7)-Sn	215,3(7)	P(2)-Rh	232,4(2)
C(26)-O	111,8(8)		
Bindungswinkel [°]			
O-C(26)-Rh	178,0(6)	C(26)-Rh-P(2)	89,1(2)
C(6)-Sn-C(7)	107,8(3)	C(26)-Rh-P(1)	90,6(2)
C(6)-Sn-C(4)	106,4(3)	P(2)-Rh-P(1)	174,1(1)
C(7)-Sn-C(4)	114,3(3)	C(26)-Rh-Cl(1)	179,2(2)
C(6)-Sn-C(5)	108,0(4)	P(2)-Rh-Cl(1)	91,7(1)
C(7)-Sn-C(5)	114,6(3)	P(1)-Rh-Cl(1)	88,6(1)
C(4)-Sn-C(5)	105,3(3)		

Experimenteller Teil

1. Arbeitstechniken und Lösungsmittel

Der überwiegende Teil der eingesetzten Substanzen und Endprodukte sind hydrolyse- und luftempfindlich. Deshalb wurden, wenn nicht anders vermerkt, alle Arbeiten nach der „Schlenktechnik“ unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon (Fa. Linde) eingesetzt.⁹⁷

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und luft- und feuchtigkeitsfrei eingesetzt. Diethylether, THF, Toluol, Benzol, Hexan und Pentan wurden über Natrium/Benzophenon, Methylenchlorid und Chloroform über Molsieb 3Å unter Zusatz von wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unmittelbar vor der Verwendung unter Argon abdestilliert.

1.1 Elementaranalytik

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte wurden nach klassischen Methoden im Halbmikromästab bzw. mit dem Analysenautomaten der Fa. Carlo Erba bestimmt. Die Bestimmung der Halogengehalte erfolgte nach entsprechendem Aufschluß argentometrisch nach VOLLHARD.

Die Analysendaten der synthetisierten Verbindungen sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, im allgemeinen Teil aufgeführt.

1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit den Geräten: GEMINI 200, UNITY 500 der Firma VARIAN bzw. AC 80 der Firma BRUKER. Die Meßfrequenzen der jeweiligen Kerne sind in Tab. 43 wiedergegeben. Bezugspunkte der

chemischen Verschiebung sind: TMS (^1H), 85%ige H_3PO_4 (^{31}P), Me_4Sn (^{119}Sn). Positives Vorzeichen bedeutet stets eine Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber dem jeweiligen Standard. Die NMR-spektroskopischen Daten der synthetisierten Verbindungen sind ausschließlich im theoretischen Teil der Arbeit aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen der Phosphor und Zinnkerne der Verbindungen **1-12** wurden bei 32,438 MHz bzw. 29,881 MHz gemessen, alle weiteren ^{31}P - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 80,950 MHz bzw. 186,336 MHz. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen wurden bei 199,975 MHz aufgenommen. Zur Bestimmung einiger Kopplungskonstanten wurde bei 499,883 MHz gemessen.

Vorgenommene massenspektroskopische Untersuchungen wurden an dem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer AMD 402 der AMD INTECTRA GmbH bei 70 eV durchgeführt.

Tab. 43

Meßfrequenzen der NMR-Spektroskopie in MHz

Gerät	^1H -NMR	^{31}P -NMR	^{119}Sn -NMR
AC 80	-	32,438	29,881
GEMINI 200	199,975	80,950	-
UNITY 500	499,883	-	186,336

Die gaschromatographischen Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe wurden mit dem Gerät CP 9000 der Firma CHROMPACK vorgenommen. Die Peakidentifizierung erfolgte anhand von Vergleichssubstanzen.

Die GC-MS-Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät HP 5890 Series II der Firma HEWLETT PACKARD.

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer ATI 5000TM der Firma MATTSON aufgenommen. Soweit nicht anders vermerkt, sind die Substanzen in CsBr-Preßlingen untersucht worden.

1.3 Molmassenbestimmung

Die Molmassen wurden osmotisch in Chloroform bei 45°C bestimmt.

1.4 Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Röntgenkristallstrukturanalysen der ausgewiesenen Verbindungen wurden mit den Geräten STADI4 und IPDS der Firma Stoe & Cie in der AG Prof. Merzweiler am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgenommen worden. Zur Aufnahme der Reflexe wurde Mo K_α, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ als Strahlung verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Die R1-Werte der im allgemeinen Teil abgebildeten Kristallstrukturen befinden sich in einem Bereich von 0,0252 - 0,0660. Die wR2-Werte einiger Strukturen sind verhältnismäßig hoch, was in allen Fällen auf schlechte Kristallqualität und stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (CH₂Cl₂) zurückzuführen ist. Es traten keine bedeutenden Restelektronendichten auf.

2. Ausgangsstoffe

Folgende Verbindungen standen handelsüblich zur Verfügung:

Diphenyl-chlorphosphin, Dichlor-phenylphosphin, AIBN, TMEDA, Dimethylzinn dichlorid (FLUKA), Zinn(II)chlorid · 2 H₂O (ALFA), Butyllithium, Trimethylzinnchlorid (ALDRICH), Kohlenmonoxid (LINDE), Vinylchlorid (VEB BUNA-WERKE).

Dimethylzinn dibromid und *Dimethylzinn diiodid* waren als Präparate bereits in der Arbeitsgruppe vorhanden.

Die verwendeten Übergangsmetallkomplexe wurden entsprechend den im allgemeinen Teil genannten Literaturangaben synthetisiert.

Me₃SnH, Me₂SnH₂, Ph₂PH und PhPH₂ wurden durch Reduktion der entsprechenden Chlorverbindungen mit LiAlH₄ in Di-n-butylether (Sn-Verbindungen) bzw. Diethylether (Phosphorverbindungen) bei 0°C dargestellt.^{98,99,100}

Me₃Sn(CH₂)₃Cl wurde nach RENSCH²² durch Reaktion von Me₃SnNa mit überschüssigem Cl(CH₂)₃Cl in flüssigem Ammoniak erhalten.

Die Darstellung von Me_3SnCH_2I erfolgte nach der von RICHTER et al.²⁴ modifizierten Synthese von SEYFERTH et al.²⁵ durch Reaktion von ICH_2ZnI mit Me_3SnCl in THF.

Diphenyl(2-lithiobenzyl)phosphin¹⁶ und Diphenyl(2-lithiomethylphenyl)-phosphin¹⁷ wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Ebenso wurden nach Literaturangaben die für die Hydrostannierungsreaktionen benötigten Verbindungen Diphenyl-vinylphosphin¹⁰¹ und Divinyl-phenylphosphin¹⁰² dargestellt.

3. Versuchsvorschriften

3.1 Darstellung der P-funktionalisierten Tetraorganostannane

3.1.1 Darstellung von Diphenyl-2-trimethylstannylbenzylphosphin (**1**)

Zu einer Suspension von 9,341 g (0,026 mol) (2-Lithiobenzyl)-diphenylphosphin-Etherat in 50 ml Et_2O werden 5,2 g (0,026 mol) Me_3SnCl in 20 ml Et_2O langsam getropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 20 ml entgastem Wasser versetzt, werden die Phasen getrennt, die wäßrige Lösung zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute 7,7 g (68% d. Th.) Fp.: 48-50°C

3.1.2 Darstellung von Diphenyl-2-trimethylstannylmethylphenylphosphin (**2**)

Zu 4,0 g (0,01 mol) [(2-Lithiomethylphenyl)diphenylphosphin · TMEDA] in 50 ml Benzol werden 2,0 g (0,01 mol) Me_3SnCl in 20 ml Benzol langsam getropft und

6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 20 ml entgastem Wasser versetzt, werden die Phasen getrennt, die wäßrige Lösung zweimal mit 20 ml Benzol extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute 2,7 g (62% d. Th.); Fp.: 145-148°C

3.1.3 Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Hydrostannierungsreaktionen zur Darstellung der Verbindungen **3**, **4** und **5**

Ohne Lösungsmittel werden Diphenyl-vinylphosphin und Me_3SnH (für **3**, Molverhältnis 1:1) bzw. Diphenyl-vinylphosphin und Me_2SnH_2 (für **4**, Molverhältnis 2:1) bzw. Divinylphenylphosphin und Me_3SnH (für **5**, Molverhältnis 1:2) vermischt. Nach Zugabe einer Spatelspitze AIBN wird die Reaktionsmischung langsam erwärmt (50°C). Die Komponenten reagieren exotherm unter Stickstoffentwicklung. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird langsam über 2 h auf 80°C erwärmt, wobei die Restmenge AIBN (insgesamt 3 mol%) portionsweise zum Reaktionsgemisch gegeben wird. Die Temperatur wird weitere 8-10 h bei 80°C belassen. Nach dem Erkalten werden die jeweiligen Reaktionsmischungen zweimal im Hochvakuum destilliert.

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**3**) : Ausbeute 66% d.Th., Sdp.: 106-109°C/ 0,03 Torr

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**4**) : Ausbeute 61% d.Th., Sdp.: 180-190°C/ $4 \cdot 10^{-5}$ Torr
(Kugelrohrdestillation)

$(\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$ (**5**) : Ausbeute 42% d.Th., Sdp.: 125-128°C/ 0,004 Torr

3.1.4 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$

Zu einer Lösung von 10 g PhPH_2 (0,09 mol) in 250 ml Diethylether werden 3,5 g (0,09 mol) Kalium in kleinen Stücken über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich langsam ein kräftig orangefarbener Niederschlag von $\text{PhP}(\text{H})\text{K}$. Nach ca. 12 h Rühren ist kein metallisches Kalium mehr

im Reaktionsansatz vorhanden. Zu dieser Suspension werden langsam 23,3 g (0,88 mol) $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ in 50 ml Diethylether bei äußerer Kühlung mit kaltem Wasser getropft. Das orangefarbene Phosphid löst sich unter Bildung eines grauen Niederschlages von KCl . Die Reaktionsmischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert, der Feststoff mit 20 ml entgastem Wasser zersetzt, die wässrige Lösung zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen werden vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$: Ausbeute 21,1 g (70% d.Th.), Sdp.: 225-228°C / 0,1 Torr

3.1.5 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (6)

2,1 g (0,0062 mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ werden in 20 ml Diethylether gelöst, auf -20°C gekühlt und 3,9 ml BuLi (1,6 M, 0,0062 mol) unter Rühren zugetropft. Die entstandene gelbe Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und zu einer Lösung von 1,9 g (0,0062 mol) $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ in 10 ml Et_2O langsam zugegeben. Nach 5-6-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz mit ca. 5 ml entgastem Wasser versetzt, werden die Phasen getrennt, die wässrige Lösung zweimal mit 20 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ (6) : Ausbeute 1,6 g (50% d.Th.), Sdp.: 180°C / 0,005 Torr (Kugelrohrdestillation)

3.1.6 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}_2$

Aus 13,0 g (0,038 mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ und 29 ml BuLi (1,33 M, 0,038 mol) wird bei Raumtemperatur in 150 ml DME eine Phosphidlösung bereitet. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird auf -78°C gekühlt und die Lösung zügig zu einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Lösung von 3,6 g (0,058 mol)

Vinylchlorid bzw. 6,2 g (0,058 mol) Vinylbromid in 50 ml DME gegeben. Nach dem kontinuierlichen Aufwärmten auf Raumtemperatur wird 6 h gerührt. Danach wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, vom Niederschlag filtriert, das Lösungsmittel entfernt und im Vakuum destilliert.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}_2$: Ausbeute 2,6 g (18% d. Th.), Sdp.: 140°C / 0,01 Torr
(Kugelrohrdestillation)

3.1.7 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Aus 6,1 g (0,018 mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ und 13,6 ml BuLi (1.33 M, 0,018 mol) wird bei Raumtemperatur in 50 ml DME eine Phosphidlösung bereitet. Zu dieser Lösung werden 2,7 g (0,035 mol) Allylchlorid in 10 ml DME getropft und 10 h gerührt. Danach wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, vom Niederschlag filtriert, das Lösungsmittel entfernt und im Vakuum destilliert.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$: Ausbeute 4,9 g (72% d. Th.), Sdp. 150°C / 0,01 Torr (Kugelrohrdestillation)

3.1.8 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{SnMe}_3$ (7)

1,8 g (0,005 mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{CH}=\text{CH}_2$ und 0,8 g (0,005 mol) Me_3SnH werden in 20 ml Toluol auf 50°C erwärmt. 0,25 g (15 mmol) AIBN werden in mehreren Portionen über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 90°C erwärmt und 15 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und aller weiteren flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum resultiert 7 als farblose, hochviskose Flüssigkeit.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{SnMe}_3$ (7) : Ausbeute 2,3 g (90% d. Th.), Öl

3.1.9 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_3$ (**8**)

Aus 7,0 g (0,02 mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ und 15,4 ml BuLi (1,33 M, 0,02 mol) wird bei Raumtemperatur in 50 ml DME eine Phosphidlösung bereitet. Diese wird langsam zu einer Lösung von 5,0 g (0,02 mol) $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ in 20 ml DME getropft. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion wird 10 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 60°C gerührt. Danach wird vollständig eingeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit 20 ml entgastem Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Lösung zweimal mit 20 ml Toluol extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und aller weiteren flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum resultiert **8** als hellgelbe, hochviskose Flüssigkeit.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_3$ (**8**) : Ausbeute 9,5 g (88% d. Th.), Öl

Tab. 44

Charakteristische Daten der Verbindungen **1** - **8**

	Farbe	Ausbeute [%]	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
1	farblos	68	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{PSn}$ [439,1]	60,19 [60,23]	5,74 [5,64]	-
2	farblos	62	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{PSn}$ [439,1]	60,19 [60,53]	5,74 [5,89]	-
3	farblos	66	$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{PSn}$ [376,9]	54,17 [53,24]	6,15 [6,03]	-
4	farblos	61	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Sn}$ [575,1]	62,65 [61,35]	5,96 [6,07]	-
5	farblos	42	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PSn}_2$ [491,5]	39,09 [38,84]	6,36 [6,26]	-
6	farblos	50	$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Sn}$ [513,0]	58,52 [59,43]	6,29 [6,41]	-
7	farblos	90	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Sn}$ [527,1]	59,25 [60,06]	6,50 [6,93]	-
8	hellgelb	88	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Sn}$ [541,1]	59,93 [61,01]	6,71 [7,59]	-

3.2 Synthese der P-funktionalisierten Triorganozinnhalogenide

Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Redistributionsreaktionen zur Darstellung der Verbindungen **9** - **15**

Die P-funktionalisierten Tetraorganostannane **1** - **4**, **7** und **8** werden ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1:1,1 mit Me_2SnCl_2 versetzt (zur Darstellung von Verbindung **12-a** und **12-b** wird **4** mit Me_2SnBr_2 bzw. Me_2SnI_2 versetzt). Die Verbindung **5** wird im Molverhältnis 1:2,2 unter gleichen Bedingungen mit Me_2SnCl_2 umgesetzt. Die jeweilige Mischung wird 10 h unter Rühren auf 90-100°C erhitzt. Anschließend werden die entstandenen leichtflüchtigen Bestandteile (Me_3SnCl) im Vakuum entfernt. Die Verbindungen werden als farblose bis leicht gelbe, hochviskose Öle erhalten, wobei Verbindung **9** und **10** nach Kristallisation aus absolutem Ethanol und Verbindung **11** aus Ethanol/Wasser farblose, kristalline Feststoffe darstellen. Die Verbindungen **12**, **12-a**, **12-b**, **13** **14** und **15** konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Tab. 45

Charakteristische Daten der Verbindungen **9** - **15**

	Farbe	Ausbeute [%]	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
9	farblos	95	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClPSn}$ [459,4]	54,90 [55,35]	4,83 [4,65]	7,72 [8,94]
10	farblos	73	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClPSn}$ [459,4]	54,90 [55,28]	4,83 [4,13]	7,72 [8,85]
11	farblos	63	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClPSn}$ [397,5]	48,10 [48,35]	4,96 [5,07]	9,14 [8,92]
12	farblos	98	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{ClP}_2\text{Sn}$ [595,6]	58,49 [58,95]	5,25 [5,03]	5,95 [6,53]
12-a	farblos	85	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrP}_2\text{Sn}$ [640,0]	54,42 [54,58]	4,88 [4,82]	-
12-b	gelb	81	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{IP}_2\text{Sn}$ [687,0]	50,70 [51,34]	4,55 [5,13]	-
13	farblos	93	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{PSn}_2$ [532,4]	31,58 [32,35]	4,73 [5,28]	13,32 [14,39]
14	farblos	90	$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{ClP}_2\text{Sn}$ [547,5]	54,84 [55,37]	5,71 [5,82]	6,48 [6,59]
15	hellgelb	95	$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{ClP}_2\text{Sn}$ [561,5]	55,61 [56,08]	5,92 [6,25]	6,31 [6,91]

3.3 Darstellung der Nickelkomplexe

3.3.1 Vorschrift für die Komplexierungsreaktionen zur Darstellung der Nickelkomplexe **17** und **17-Br**

Zu einer Lösung von 0,5 g (0,8 mmol) **12** bzw. **12a** in 20 ml CH₂Cl₂ wird die equimolare Menge an NiCl₂ in einer Portion gegeben. Die jeweilige Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei entsteht unter Lösen des NiCl₂ eine tiefviolette (**17**) bzw. braunschwarze Lösung (**17-Br**). Die Reaktionslösungen werden filtriert und zur Trockne eingeengt. Die Reinigung erfolgt durch Fällung aus Methylenechlorid mittels Hexan.

17 : Ausbeute 0,4 g (84% d. Th.), Fp.: 155 (zers.)

17-Br : Ausbeute ≈0,06 g (< 10% d. Th.), Öl

3.4 Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe

3.4.1 Umsetzungen von **1**, **9** und **10** mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

3.4.1.1 Darstellung von $\overline{[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})\{2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]}$ (**18**)

Zu einer Lösung von 0,1 g (0,35 mmol) [(COD)PdCl₂] in 10 ml CH₂Cl₂ werden langsam 0,32 g (0,7 mmol) **10**, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren getropft. Die Reaktionslösung erfährt hierbei einen Farbumschlag von kräftig gelb nach farblos. Nach weiteren 6 h Rühren wird die leicht trübe Lösung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, der verbleibende Feststoff dreimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

18 : Ausbeute 0,27 g (88% d. Th.) Fp.: 164°C (zers.)

3.4.1.2 Darstellung von $[\overline{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{2-Ph}_2\text{P}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}]$ (**19**)

0,1 g (0,1 mmol) **18** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, und die Lösung wird vorsichtig mit der gleichen Menge an Methanol überschichtet. Nach ca. 3 Wochen haben sich farblose, quaderförmige Kristalle von **19** gebildet.

19 : Ausbeute 0,07 g (quantitativ), Fp.: 223°C

3.4.1.3 Darstellung von $[(2\text{-Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2]$ (**20**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,25 g (0,57 mmol) **1** in 20 ml MeOH werden in einer Portion 0,12 g (0,28 mmol) $[(\text{Et}_2\text{S})\text{PtCl}_2]$ gegeben. Nach der Zugabe bildet sich nach wenigen Sekunden ein weißer, voluminöser Niederschlag. Es wird weitere 2 h gerührt, danach filtriert, der Niederschlag zweimal mit je 10 ml MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

20 : Ausbeute 0,12 g (90% d. Th.), Fp.: 180°C

3.4.1.4 Darstellung von $[\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}}\text{Pt}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}]$ (**21**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,17 g (0,38 mmol) **9** in 20 ml CH_2Cl_2 werden in einer Portion 0,17 g (0,38 mmol) $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ als Feststoff gegeben. Die Reaktionslösung wird 5 h gerührt. Danach wird zur Trockne eingeengt, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

21 : Ausbeute 0,16 g (75% d. Th.), Fp.: 230°C

3.4.1.5 Darstellung von $\text{cis-}[(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}})_2\text{Pt}]$ (**22**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,17 g (0,38 mmol) **9** in 20 ml CH_2Cl_2 werden in einer Portion 0,08 g (0,19 mmol) $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ gegeben. Die Reaktionslösung wird

48 h gerührt. Während dieser Zeit ist ein Farbumschlag von gelb nach farblos zu beobachten. Danach wird zur Trockne eingeengt, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

22 : Ausbeute 0,14 g (98% d. Th.), Fp.: 318°C

3.4.1.6 Darstellung von $\{2\text{-Me}_2\text{(Cl)SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\}_2\text{PtCl}_2$ (**23**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,32 g (0,69 mmol) **10** in 20 ml CH_2Cl_2 werden über einen Zeitraum von 10 min langsam 0,13 g (0,34 mmol) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$, gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 getropft. Während der Zugabe bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag. Es wird weitere 2 h gerührt, danach filtriert, das Filtrat zweimal mit 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

23 : Ausbeute 0,36 g (90% d. Th.), Fp.: 230°C

m/e = 744 $[\text{M}^+ - 2 \text{ Me}_2\text{SnCl}_2]$

3.4.2 Umsetzungen von **12** mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

3.4.2.1 Darstellung von $\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ (**25**) und $\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}$ (**26**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,14 g (0,5 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ bzw. 0,18 g (0,5 mmol) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ in 30 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (4:1) werden unter Lichtausschluß über ein Septum 0,07 ml (0,5 mmol) Me_4Sn mittels einer Spritze gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h gerührt. Es resultiert eine annähernd farblose Lösung von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ bzw. $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$. Zu dieser werden ohne vorherige Aufarbeitung langsam 0,3 g (0,5 mmol) **12**, gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 , getropft und 4 h gerührt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeengt, der resultierende Feststoff zweimal mit Hexan gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1) umkristallisiert.

25 : Ausbeute 0,35 g (94% d. Th.), Fp.: 170°C

26 : Ausbeute 0,4 g (96% d. Th.), Fp.: 175°C

3.4.2.2 Darstellung von $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\right]^\oplus[\text{SO}_3\text{CF}_3]^\ominus$ (**25-Tfa**)

Zu einer gerührten Suspension von 0,1 g (0,13 mmol) **25** in 20 ml THF werden langsam unter Lichtausschluß 0,034 g (0,13 mmol) AgSO_3CF_3 , gelöst in 10 ml THF, getropft. Nach ca. 1 h bildet sich unter Lösen der Ausgangsverbindung ein feiner, weißer Niederschlag. Die Mischung wird 6 h gerührt, danach filtriert und zur Trockne eingeengt.

25-Tfa : Ausbeute 0,11 g (quantitativ), Fp.: >150°C (zers.)

3.4.2.3 Darstellung von $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2\right]$ (**27**)

Zu einer gerührten Suspension von 0,12 g (0,67 mmol) PdCl_2 in 50 ml CH_2Cl_2 werden 0,4 g (0,67 mmol) **12**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , gegeben. Die Mischung wird 72 h gerührt, wobei sich das PdCl_2 nahezu vollständig löst. Anschließend wird filtriert und zur Trockne eingeengt.

27 : Ausbeute 0,51 g (98% d. Th.), Fp.: >250°C (zers.)

3.4.2.4 Darstellung von $\left[\{\text{Me}(\text{Cl})(\text{Py})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2\right]$ (**28**)

Zu einer gerührten Suspension von 0,2 g (0,25 mmol) **27** in 5 ml CH_2Cl_2 wird via Septum und Spritze 1 ml Pyridin gegeben. Die Mischung wird am Rückfluß bis zum vollständigen Lösen von **27** erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Trockne eingeengt, der verbleibende Feststoff in CHCl_3 aufgenommen und für mehrere Stunden bei 5°C belassen. Die resultierenden gelben Kristalle werden durch Filtration separiert und im Vakuum getrocknet.

28 : Ausbeute 0,18 g (85% d. Th.), Fp.: 168°C (zers.)

3.4.3 Umsetzungen von **25** mit Kohlenmonoxid

3.4.3.1 Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}]$ (**29**)

Durch eine gerührte Lösung von 0,1 g (0,13 mmol) **25** in 30 ml CH_2Cl_2 wird für ca. 6 h ein schwacher Strom von CO geleitet. Danach wird auf ein Minimum eingeengt und durch Fällung mittels Hexan das Produkt isoliert.

29 : Ausbeute 0,09 g (88% d. Th.), Fp.: 159-161°C (zers.)

3.4.4 Umsetzungen von **25** mit Zinn(II)-chlorid

3.4.4.1 Darstellung von $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\text{SnCl}_2\text{Me}]$ (**30**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,1 g (0,13 mmol) **25** in 20 ml CH_2Cl_2 werden in einer Portion 0,033 g (0,14 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 h gerührt, wobei unter Lösen des $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine deutliche Gelbfärbung der Lösung zu beobachten ist. Danach wird zur Trockne eingeengt, der verbleibende Feststoff zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

30 : Ausbeute 0,11 g (91% d. Th.), Fp.: 120-125°C

3.4.5 Umsetzungen von **14** und **15** mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

3.4.5.1 Darstellung von $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{PdCl}_2]$ (**32**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,028 g (0,1 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ in 15 ml CH_2Cl_2 werden langsam 0,054 g (0,2 mmol) **14** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Reak-

tionslösung wird 10 h gerührt und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen, anschließend in CH_2Cl_2 aufgenommen und mehrere Tage bei 0°C aufbewahrt, wobei **32** in gelben Kristallen ausfällt.

32 : Ausbeute 0,032 g (44% d. Th.), Fp.: $>190^\circ\text{C}$ (zers.)

3.4.5.2 Darstellung von $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**33**) und $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**34**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,053 g (0,2 mmol) $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ bzw. 0,071 g (0,2 mmol) $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ in 15 ml CH_2Cl_2 werden langsam 0,11 g (0,2 mmol) **14** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die jeweilige Reaktionslösung wird 10 h gerührt, wobei eine Farbänderung von farblos nach hellgelb zu verzeichnen ist. Anschließend wird zur Trockne eingeengt, und die verbleibenden wachsartigen Feststoffe werden dreimal mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wird das Reaktionsprodukt erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen und die jeweilige Substanz durch Fällung mittels Hexan isoliert.

33 : Ausbeute 0,081 g (53% d. Th.), Fp.: $>150^\circ\text{C}$ (zers.)

34 : Ausbeute 0,039 g (25% d. Th.), Öl

3.4.5.3 Darstellung von $[\{\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}_2\text{P}\}\text{PdCl}]$ (**35**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,066 g (0,25 mmol) $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (Darstellung analog Pkt. 3.4.2.1) in 15 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (4:1) werden langsam unter Lichtausschluß 0,14 g (0,25 mmol) **15** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach vollständiger Zugabe hat die Lösung eine intensiv gelbe Farbe angenommen. Nach sechsständigem Rühren unter Lichtausschluß wird zur Trockne eingeengt und das entstandene gelbe Öl mehrmals mit je 5 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird im Vakuum getrocknet und das verbliebene hellgelbe Öl in wenig Aceton aufgenommen. Nach mehreren Stunden bei -20°C bilden sich farblose Kristalle.

35 : Ausbeute 0,095 g (73% d. Th.), Fp.: $>190^\circ\text{C}$ (zers.)

3.4.5.4 Darstellung von $\left[\left\{ \text{CH}_2 \right)_3 \text{PPh}(\text{CH}_2)_3 \text{Ph}_2 \text{P} \right] \text{PtCl}$ (**36**) und $\left[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_3 \text{PPh}(\text{CH}_2)_3 \text{PPh}_2 \right] \text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}$ (**37**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,088 g (0,25 mmol) $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ in 15 ml Benzol werden langsam 0,14 g (0,25 mmol) **15** in 10 ml Benzol getropft. Mit Beginn des Zutropfens trübt sich die Reaktionslösung leicht. Nach sechsständigem Rühren wird zur Trockne eingeengt, das verbliebene gelbe Öl mehrmals mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **37** wird als hellgelbes Öl erhalten.

Wird **37** in CH_2Cl_2 gelöst und mit Hexan überschichtet, bilden sich nach mehreren Wochen farblose Kristalle von **36**.

36 : Ausbeute 0,094 g (62% d. Th.), Fp.: $>230^\circ\text{C}$ (zers.)

37 : Ausbeute 0,15 g (78% d. Th.), Öl

3.5 Darstellung der Rhodiumkomplexe

3.5.1 Darstellung von $\left[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \right]_2 \text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**38**)

Die Lösungen von 0,3 g (0,77 mmol) **11** und 0,61 g (1,54 mmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in jeweils 10 ml Benzol werden gleichzeitig unter Rühren in 50 ml Benzol getropft. Während der zweiten Hälfte des Zutropfens wird eine Gasentwicklung beobachtet (insgesamt 35 ml CO). Nach vollständiger Zugabe wird die gelbe Lösung 2 h gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingeengt, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

38 : Ausbeute 1,4 g (96% d. Th.), Fp.: 124-126°C

3.5.2 Darstellung von $\left[\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \right]_2 \text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (**39**)

Eine Lösung von 1,0 g (1,04 mmol) **38** in 50 ml Toluol wird zwei Tage bei 100°C gerührt. Hierbei wechselt die Farbe der Lösung von gelb nach orange. Anschlie-

ßend wird der Ansatz zur Trockne eingeengt und der verbleibende Feststoff aus Methylenechlorid/Hexan umkristallisiert.

39 : Ausbeute 0,56 g (61% d. Th.), Fp.: 155°C

3.5.3 Darstellung von $[\{\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_2$ (**41**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,081 g (0,2 mmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in 30 ml Toluol werden langsam 0,21 g (0,41 mmol) **6** in 20 ml Toluol getropft. Nach der Hälfte der zuzutropfenden Menge wird die Reaktionslösung auf 40°C erwärmt. Es wird eine deutliche Gasentwicklung beobachtet und die Reaktionslösung erfährt einen Farbwechsel von gelb über tiefrot (Gegenlicht) nach tiefgelb (Gegenlicht). Nach 1-2 h fällt aus der tiefgelben Lösung ein voluminöser gelber Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird ca. 5 h bei -20°C belassen, anschließend filtriert, der gelbe Feststoff zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

41 : Ausbeute 0,12 g (44% d. Th.), Fp.:> 150°C (zers.)

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Liganden mit dem Strukturelement -Sn(Cl)-[C]-PPh₂ ([C] = Brückenglied) und deren Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden bzw. -halogenidkomplexen. Die Ergebnisse der Arbeit zu „Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Metallkomplexen mit phosphor-funktionalisierten Trimethylzinnhalogeniden“ lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Als Vorstufe zur Darstellung der Liganden werden die Tetraorganostannane 2-Me₃SnC₆H₄CH₂PPh₂ (**1**), 2-Me₃SnCH₂C₆H₄PPh₂ (**2**), Me₃SnCH₂CH₂PPh₂ (**3**), Me₂Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂ (**4**), (Me₃SnCH₂CH₂)₂PPh (**5**) und Ph₂P(CH₂)₃PPh (CH₂)_nSnMe₃ (n=1-3), (**6-8**) durch Umsatz von (2-LiC₆H₄CH₂PPh₂)·nEt₂O und (2-LiCH₂C₆H₄PPh₂)·TMEDA mit Me₃SnCl (**1**, **2**), durch Hydrostannierung der entsprechenden Vinylphosphine CH₂=CHPPPh₂, (CH₂=CH)₂PPh, Ph₂P(CH₂)₃PPhCH=CH₂ mit Me₃SnH bzw. Me₂SnH₂ (**3-5**, **7**) und durch Reaktion des Phosphids Ph₂P(CH₂)₃PPhLi mit Me₃SnCH₂I bzw. Me₃Sn(CH₂)₃Cl (**6**, **8**) dargestellt. Die Konstitution aller Zinnorganyle wurde durch Elementaranalyse, ¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie bewiesen.
2. Durch Redistribution der Tetraorganostannane **1-8** mit Me₂SnCl₂, bzw. Me₂SnBr₂ und Me₂SnI₂ wurden die als Komplexliganden eingesetzten phosphorfunktionalisierten Monohalogenzinnverbindingen 2-Me₂(Cl)SnC₆H₄CH₂PPh₂ (**9**), 2-Me₂(Cl)SnCH₂C₆H₄PPh₂ (**10**), Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂ (**11**), Me(Cl)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂ (**12**), [Me₂(Cl)SnCH₂CH₂]₂PPh (**13**), Me₂(Cl)Sn(CH₂)_nPPh(CH₂)₃PPh₂ (n = 2, 3), (**14**, **15**) sowie Me(Br)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂ (**12-a**) und Me(I)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂ (**12-b**) synthetisiert. Ihre Identität wurde durch Elementaranalyse, ¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie bestätigt.
3. Bei der Reaktion der Liganden **1**, **2**, **9** und **10** mit Nickelchlorid bzw. Nickelchloridkomplexen im Molverhältnis 2:1 (Ligand zu Metallkomponente)

wird keine Komplexbildung beobachtet. Lediglich **13** reagiert in Gegenwart von NiCl_2 durch vermutlich nicht vollständige Sauerstofffreiheit des Lösungsmittels CH_2Cl_2 nahezu quantitativ zu dem entsprechenden P-Oxid $[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}$ (**16**). Beim Umsatz von **12** und **12-a** mit NiCl_2 in CH_2Cl_2 werden die Komplexe $[\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]$ (**17**) und $[\text{Me}(\text{Br})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{NiCl}_2]$ (**17-Br**) gebildet. Für **17** gelang die Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse. Diese ergab eine Dimerstruktur, bei der durch den Abstand $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}}$ mit $3,023(5)$ Å eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Ni-Wechselwirkung belegt ist.

4. Die Reaktivität von **1**, **9** und **10** gegenüber Pd(II)-Verbindungen wird durch die Stärke der Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest in den Liganden bestimmt. Die vorherrschende Reaktion der Liganden mit Pd(II)-Verbindungen ist die Bildung von fünfgliedrigen Palladacyclen unter Abspaltung des Organozinnrestes. Als Konkurrenzreaktion erfolgt die protolytische Spaltung der Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest, die offensichtlich durch das zweiwertige Palladium katalysiert wird. Lediglich mit **10** kann der Pd(II)-Komplex **18** mit einer $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Pd-Brücke erhalten werden. Letzteres ist Ausdruck der höheren Bindungsstärke der Sn-CH₂-Bindung gegenüber der Sn-C₆H₄-Bindung in **1** und **9**.

Bei den entsprechenden Reaktionen mit Pt(II)-Verbindungen dominiert ebenfalls die Bildung von Platinacyclen unter Abspaltung des Organozinnrestes, jedoch wird hier keine protolytische Spaltung der Sn-C-Bindung beobachtet. Letzteres wird durch den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionen von **1** mit trans- $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ und trans- $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ belegt. Auch gegenüber Platin(II)-Verbindungen zeigt sich die höhere Reaktivität der Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest in **9** im Vergleich zu **1**.

Von den metallacyclischen Komplexen $[\overbrace{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{PPd}(\text{Cl})}^2\{2-\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}]$ (**19**) und $[\overbrace{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{PPt}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}}^2]$ (**21**) konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden.

5. Durch Reaktion von **12** mit $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ wird der Komplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ (**25**) erhalten. Dieser kann durch Umsatz mit AgSO_3CF_3 in den kationischen Komplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}^+ \text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}^-]$ (**26**) überführt werden.

$\text{Pd}(\text{Me})]^+[\text{SO}_3\text{CF}_3]^\ominus$ (**25-Tfa**) überführt werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **25** zeigt eine ausgeprägte intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Pd-Wechselwirkung deren Abstand $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}}$ mit $2,765(2)$ Å (Summe der van der Waals-Radien: $3,85$ Å) sehr kurz ist. **25** kristallisiert ebenfalls als Dimer **25D**. **25** ist auch durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**4**) mit PdCl_2 zugänglich. Der dazu erforderliche Methyl-Chlor-Austausch tritt auch beim Umsatz des polymeren $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2]$ (**27**), gebildet aus **12** und PdCl_2 , mit Pyridin auf, wobei durch intramolekularen Me / Cl-Austausch $[\{\text{Me}(\text{Cl})(\text{Py})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{PdCl}_2]$ (**28**) gebildet wird.

6. Durch Reaktion von **25** mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur entsteht quantitativ der Acetylkomplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}]$ (**29**). Die Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung zeigt ebenfalls eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Pd-Wechselwirkung, die mit $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}} = 2,870(2)$ Å etwas schwächer als in **25** ist. Der Komplex **29** zeigt gegenüber C-C-Doppelbindungssystemen wie Norbornen und Norbornadien keine Insertionstendenz der Alkene in die Pd-C(O)-Bindung.
7. Die Umsetzung von **25** mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liefert unter Insertion des Zinn(II)chlorids in die Pd-Me-Bindung den Komplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{Cl})\text{SnCl}_2\text{Me}]$ (**30**). Die Strukturbestimmung der Verbindung erfolgte durch Elementaranalyse sowie ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie. Es gelang weiterhin die Röntgenkristallstrukturanalyse des Nebenproduktes $[\{\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\text{Pd}(\text{SnCl}_3)]$ (**31**), welches vermutlich durch Reaktion von **30** mit überschüssigem $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Eliminierung von MeSnCl_3 und Ausbildung einer Pd-Sn-Bindung gebildet wird.
8. Die Liganden $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ($n = 2$, **14**; $n = 3$, **15**) reagieren mit den eingesetzten Pd(II)-und Pt(II)-Verbindungen in unterschiedlicher Weise. Während bei den Umsätzen von **14** in allen Fällen ein Verbleib der Stannylfunktion des Liganden in den entstehenden Komplexen beobachtet wird, kann bei den Reaktionen von **15** nur mit $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ eine zinnhaltige Komplexspezies isoliert werden. Der Komplex $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}\text{PdCl}_2]$ (**32**) konnte röntgenkristallogra-

phisch untersucht werden. Die Verbindung zeigt eine Polymerstruktur mit einer intermolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Pd-Wechselwirkung deren Abstand $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}} = 3,339(3)$ deutlich länger ist als jener in **25** und **29**, in denen eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Pd-Koordination vorliegt.

Die beiden mit **15** gebildeten bicyclischen Komplexe $[\{(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P\}PdCl]$ (**35**) und $[\{(CH_2)_3PPh(CH_2)_3Ph_2P\}PtCl]$ (**36**) sind strukturell nahezu identisch (isotyp). Dies konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden.

9. Der Komplex $[\{\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**38**) wird bei der Reaktion von **11** mit $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ in Benzol gebildet. Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt ein zentrosymmetrisches Dimer, in dem die monomeren Einheiten über $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Sn-Brücken verbunden sind. Weiterhin ist die $\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ -Funktion eines Liganden in eine intramolekulare $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Rh-Wechselwirkung einbezogen. Der Abstand $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}}$ in der intermolekularen Brückenfunktion mit $3,254(4)$ Å ist gegenüber dem Abstand $d_{\text{Sn}\cdots\text{Cl}}$ der intramolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Rh-Wechselwirkung mit $2,920(2)$ Å signifikant größer. In Lösung liegt **38** monomer vor und unterliegt einer Moleküldynamik, die aus der alternierenden intramolekularen $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Rh-Koordination der Liganden resultiert.
10. Wird **38** in Toluol auf 100°C erhitzt, bildet sich infolge einer chelatunterstützten intramolekularen oxidativen Addition jeweils einer Sn-Me-Bindung der Liganden an das Rh(I)-Zentrum, unter Eliminierung von Methan und Ethylen und unter Ausbildung von zwei Sn-Rh- σ -Bindungen der Rh(III)-Komplex $[\{\text{Me}(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**39**).
11. Das Reaktionsprodukt der Umsetzung von **12** mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ konnte infolge der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht charakterisiert werden. Die Verbindung löst sich jedoch unter Zersetzung in DMSO, wobei die Dihalogenzinnverbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**40**) gebildet wird, deren Kristallstruktur hexakoordiniertes Zinn aufweist.

12. Die Reaktion von **6** mit $[(CO)_2RhCl]_2$ ergibt den Komplex $\{Me_3SnCH_2P(Ph)(CH_2)_3PPh_2\}Rh(CO)Cl]_2$ (**41**), dessen Röntgenkristallstrukturanalyse ein zentrosymmetrisches Dimer zeigt, bei dem beide enantiomeren Formen des Liganden in einem Molekül koordiniert sind. Eine $Sn\cdots Cl\cdots Rh$ -Wechselwirkung wird nicht beobachtet.

Literaturverzeichnis

- ¹ M.I. Bruce, *Angew. Chem.* **89**, 75 (1977)
- ² H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem.* **17**, 1 (1977)
- ³ E. Lindner, *Adv. Heterocyclic Chem.* **39**, 237 (1986), dort weitere Literaturzitate
- ⁴, A. Bader, E. Lindner *Coord. Chem. Rev.* **108**, 27 (1991)
- ⁵ H. Weichman, *J. Organomet. Chem.* **C49**, 238 (1982)
- ⁶ C. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **124**, 2181 (1991)
- ⁷ U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics* **11**, 3165 (1992)
- ⁸ U. Schubert, S. Grubert, *Organometallics* **15**, 4707 (1996)
- ⁹ H. Gilges, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998 897
- ¹⁰ H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **262**, 279 (1984)
- ¹¹ H. Weichmann, G. Quell, A. Tzschach, *Z. anorg. Allg. Chem.* **7**, 462 (1980)
- ¹² J. Grobe, E.M. Reifer, B. Krebs, M. Läge, *Z. anorg. Allg. Chem.* **623**, 264 (1997)
- ¹³ J. Grobe, R. Martin, G. Huttner, L. Zoslnai, *Z. anorg. Allg. Chem.* **607**, 146 (1992)
- ¹⁴ T. Schulz, Dissertation Universität Halle-Wittenberg (1996), Publikation in Vorbereitung
- ¹⁵ D. Kruber, K. Merzweiler, C. Wagner, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **572**, 117 (1999)
- ¹⁶ H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. anorg. Allg. Chem.* **422**, 238 (1976).
- ¹⁷ H.-P. Abicht, H. Weichmann, *Z. Chem.* **28**, 69 (1988).
- ¹⁸ G.J.M. van der Kerk, J.G. Alutjen u. J.G. Noltes, *Angew. Chem.* **70**, 298 (1958).
- ¹⁹ W.P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, *Angew. Chem.* **73**, 768 (1961).
- ²⁰ W.P. Neumann u. R. Sommer, *Ann. Chem.* **675**, 10 (1964)
- ²¹ H. Weichmann u. A. Tschach, *Z. anorg. Chem.* **492**, 7 (1980)
- ²² B. Rensch, Dissertation Universität Halle-Wittenberg (1981)
- ²³ R. Uriarte, T.J. Mazanec, K.D. Tau, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* **19**, 79 (1980)
- ²⁴ F. Richter, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **466**, 77 (1994)
- ²⁵ D. Seyferth, S. Brian Andrews, *J. Organomet. Chem.* **30**, 151 (1971)
- ²⁶ V.S. Petrosyan, *Prog. in NMR-Spektroscopy* **11**, 115 (1977)
- ²⁷ Laird G.L. Ward, *Inorg. Synth.* **13**, 154 (1972)
- ²⁸ L. Sacconi, I. Bertini, F. Mani, *Inorg. Chem.* **6**, 262 (1967)

- ²⁹ M. Dargatz, H. Hartung, E. Kleinpeter, B. Rensch, D. Schollmeyer, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **361**, 43 (1989)
- ³⁰ W. Klye, V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960)
- ³¹ B. Testa, *Grundlagen der org. Stereochemie*, VCH, Weinheim (1983)
- ³² A. Zschunke, *Molekülstruktur*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1993)
- ³³ A. Krug, Dissertation Universität Halle-Wittenberg (1994)
- ³⁴ R.F. Zahrobsky, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2971 (1981)
- ³⁵ E.L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963)
- ³⁶ R.J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **47**, 18 (1970)
- ³⁷ P. Gillespie et al. *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971)
- ³⁸ H.A. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 225 (1961)
- ³⁹ M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **251**, 209 (1983)
- ⁴⁰ H. Weichmann, J.M. Piret, *Organometallics* **12**, 4097 (1993)
- ⁴¹ J.A. Zubieta, J.J. Zuckermann, *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 251 (1978)
- ⁴² A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964)
- ⁴³ H. Weiß, G. Witte, Kristallstruktur und chemische Bindung, *Akademie Verlag Berlin*, 329 (1983)
- ⁴⁴ B. Kaufman, *Inorg. Synth.* **6**, 211 (1960)
- ⁴⁵ J. Chat, L.M. Vallarino, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 3413
- ⁴⁶ H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59**, 411 (1973)
- ⁴⁷ G.P.C.M. Dekker, A. Buijs, C.J. Elsevier, K. Vrieze, P.W.N.M. van Leeuwen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, Y.F. Wang, C.H. Stam, *Organometallics* **11**, 1939 (1992)
- ⁴⁸ R.E. Rülke, J.M. Ernsting, A.L. Spek, C.J. Elsevier, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **32**, 5769 (1993)
- ⁴⁹ J.G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9**, 1 (1972/73)
- ⁵⁰ L. Dahlenburg, V. Sinnwell, D. Thoennes, *Chem. Ber.* **111**, 3367 (1978)
- ⁵¹ H.-P. Abicht, Habilitationsschrift (Dissertation B) Universität Halle-Wittenberg 1982
- ⁵² C. Eaborn, K.J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 357
- ⁵³ M.A. Bennett, P.N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.* **336**, 257 (1987)
- ⁵⁴ H.J. Cheney, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 755

- ⁵⁵ J.M. Jenkins, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 770
- ⁵⁶ A. Pidcock, *Chem. Comm.* **1968**, 92
- ⁵⁷ P.E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981)
- ⁵⁸ W. Porzio, *Inorg. Chim. Acta* **40**, 257 (1980)
- ⁵⁹ H.-P. Abicht, K. Jurkschat, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **364**, 415 (1989)
- ⁶⁰ H.A. Brune, J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 928
- ⁶¹ C.V. Senhoff, *Coord. Chem. Rev.* **32**, 111 (1980)
- ⁶² S.O. Grimm, R.L. Keiter, W. Mc Farlane, *Inorg. Chem.* **6**, 1133 (1967)
- ⁶³ S.E. Johnson, C.B. Knobler, *Organometallics* **11**, 3684 (1992)
- ⁶⁴ G.K. Anderson, R.J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **9**, 185 (1980)
- ⁶⁵ P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobek, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 12117 (1994)
- ⁶⁶ I. Tóth, C.J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10388 (1993)
- ⁶⁷ W. Keim, H. Maas, *J. Organomet. Chem.* **514**, 271 (1996)
- ⁶⁸ E. Drent, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **96**, 663 (1996)
- ⁶⁹ G.P.C.M. Dekker, C.J. Elsevier, K. Vrieze, P.W.N.M. van Leeuwen, *Organometallics* **11**, 1598 (1992)
- ⁷⁰ B.A. Markies, D. Kruis, M.H.P. Rietveld, K.A.N. Verkerk, J. Boersma, H. Kooijman, M.T. Lakin, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5263 (1995)
- ⁷¹ G.K. Anderson, H.C. Clark, J.A. Davis, *Organometallics* **1**, 65 (1982)
- ⁷² A. Albinati, P.S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chem.* **23**, 3223 (1984)
- ⁷³ E. Farkas, L. Kollár, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **15**, 1345 (1996)
- ⁷⁴ M.M. Olmstead, L.S. Benner, H. Hope, A.L. Balch, *Inorg. Chem. Acta* **32**, 193 (1979)
- ⁷⁵ S. Hietkamp, D.J. Stuffken, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **169**, 107 (1979)
- ⁷⁶ M. Portnoy, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **503**, 149 (1995)
- ⁷⁷ T.G. Appelton, M.A. Bennett, I.B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439
- ⁷⁸ K.D. Tau, R. Uriate, T.J. Manzanec, D.W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6614 (1979)
- ⁷⁹ A.A.H. Van der Zeijden, G. Van Koten, J.M.A. Wouters, W.F.A. Wijsmuller, D.M. Grove, W.J.J Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5354 (1988)

- ⁸⁰ U. Baumeister, H. Hartung, T. Schulz, H. Weichmann, *Acta Cryst. C* **54**, 333 (1998)
- ⁸¹ R. Cramer, *Inorg. Synth.* **15**, 14 (1974)
- ⁸² D.L. Engglestone, M.C. Baird, C.J.L. Lock, G. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1576
- ⁸³ F. Dahan, R. Choukroun, *Acta Cryst. C* **41**, 704 (1985)
- ⁸⁴ U. Kolb, M. Dräger, *Organometallics* **10**, 2737 (1991)
- ⁸⁵ H. Werner, O. Gevert, P. Haquette, *Organometallics* **16**, 803 (1997)
- ⁸⁶ L. Carlton, R. Weber, D.C. Levendis, *Inorg. Chem.* **37**, 1264 (1998)
- ⁸⁷ PERCH, Version 2/95, © Universität Kuopio Finnland
- ⁸⁸ T.G. Appelton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 387 (1973)
- ⁸⁹ C. Eaborn, A. Pidcock, B.R. Steel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 767
- ⁹⁰ G. Giordano, R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **19**, 218 (1979)
- ⁹¹ P.A. Cusack, P.J. Smith, J.D. Donaldson, S.M. Grimes, A bibliography of X-ray crystal structures of tin compounds, I.T.R.I. Publikation No. 588
- ⁹² S.W. Ng, C. Wie, V.G. Kumar Das, T.C.W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **344**, 295 (1987); dort weitere Literaturzitate
- ⁹³ J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.* **35**, 241 (1993)
- ⁹⁴ A. Hoppe, persönliche Mitteilung
- ⁹⁵ H. Hartung, A. Krug, F. Richter, H. Weichmann, *Z. anorg. Allg. Chem.* **619**, 859 (1993)
- ⁹⁶ A.R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 120
- ⁹⁷ S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **4**, 1 (1964)
- ⁹⁸ R.M. Fish, H.G. Kuivila, L.J. Tyminski, *Am. Chem. Soc.* **89**, 5861 (1967)
- ⁹⁹ H.C. Clark, S.G. Furnivall, J.T. Kwon, *Cand. J. Chem.* **41**, 2689 (1963)
- ¹⁰⁰ F. Pass, H. Schindlbauer, *Mh. Chem.* **90**, 149 (1959)
- ¹⁰¹ K.D. Berlin, G.B. Butlo, *J. Org. Chem.* **26**, 2537 (1961)
- ¹⁰² L. Maier, D. Seyferth, F.G. Stone, E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5884 (1957)