

Synthese, Struktur und Komplexbildungsverhalten von
 ω -Diphenylphosphinoalkyl-organozinnhalogeniden

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 Dipl.-Chem. Matthias Seibert
geb. am 27.11.1969 in Dortmund

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Weichmann
2. Prof. Dr. D. Steinborn
3. Prof. Dr. K. Jurkschat

Halle (Saale), den 28.04.2000

Für Jowita

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AIBN	α, α' -Azobisisobutyronitril
b	breit
COD	cis, cis-1,5-Cyclooctadien
Cy.	Cyclohexyl
d	Dublett
d. Th.	der Theorie
D	Donoratom, Donorgruppe
DMSO	Dimethylsulfoxid
Fp.	Schmelzpunkt
Gl.	Gleichung
h	Stunden
Hexan	n-Hexan
HimiO	2-Imidazolidon
HMPT	Hexamethyl-phosphorsäuretriamid
L	Ligand
M	Übergangsmetall
Me	Methyl
min	Minuten
NMR	nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz)
n.o.	not observed (nicht beobachtet)
Pentan	n-Pentan
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
R	organischer Rest
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Å	Ångström
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
<u>Allgemeiner Teil</u>	4
1. Synthese und Charakterisierung von P-funktionalisierten Organohalogenstannanen des Typs $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3$; $n = 2,3$)	4
1.1. Darstellung der Tetraorganostannane $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (1 : $n = 2$; 2 : $n = 3$) und $\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (3 : $n = 2$; 4 : $n = 3$)	4
1.2. Darstellung der Triorganozinnchloride $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (5 : $n = 2$; 6 : $n = 3$)	6
1.2.1. Molekülstruktur von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (5)	7
1.3. Darstellung der P-funktionalisierten Zinndi- und -trichloride.....	8
1.3.1. Versuche der Darstellung durch direkte Halogenierung	9
1.3.1.1. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (8).....	11
1.3.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9) durch Grignardreaktion	13
1.3.2.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9).....	13
1.3.3. Synthese und Struktur von $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (10 : $n = 2$; 11 : $n = 3$) und $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (12).....	16
1.3.3.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10)	17
1.3.3.2. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (11).....	20
1.3.3.3. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (12)	22
1.3.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Liganden 9 - 12	24
1.3.4.1. Addukte der Verbindungen 10 und 11 mit starken Elektronendonatoren.....	28
1.3.4.1.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{PO}$ (10b)	30
1.3.5. Derivatisierung von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9) und $\text{R}(\text{Cl})_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (10 : $n = 2$, $\text{R} = \text{Cl}$; 11 : $n = 3$, $\text{R} = \text{Cl}$; 12 : $n = 3$; $\text{R} = \text{Me}$)	32
1.3.5.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (15).....	33
1.3.5.2. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (19)	35
1.3.5.3. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (20).....	37
2. Synthese und Struktur von intramolekular koordinierten Organostannyl-Übergangsmetallkomplexen	39
2.1. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe des zweiwertigen Palladiums und Platins	39

2.1.1.	Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ und $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) im Molverhältnis 1:1	39
2.1.1.1.	Molekülstruktur von $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (21)	40
2.1.1.2.	Molekülstruktur von $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (23)	42
2.1.2.	Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10) mit $[(\text{COD})\text{M}(\text{Me})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)	44
2.1.2.1.	Molekülstruktur von $\text{trans}-[\text{Cl}_2\text{PdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_2$ (25a)	45
2.1.3.	NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 21 - 26	47
2.1.4.	Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ oder $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) im Molverhältnis 2 : 1	49
2.1.4.1.	Reaktionen von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10) mit Palladiumausgangskomplexen	49
2.1.4.1.1.	Molekülstruktur von $\text{trans}-[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (27a)	52
2.1.4.2.	Reaktionen von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10) mit Platinausgangskomplexen	54
2.1.4.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse	60
2.1.5.	Umsetzung der Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9) und $\text{Cl}_2(\text{X})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (11 : $\text{X} = \text{Cl}$; 12 : $\text{X} = \text{Me}$) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ und $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)	61
2.1.5.1	Darstellung der Komplexe $[\text{ClMPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (30 : $\text{M} = \text{Pd}$; 31 : $\text{M} = \text{Pt}$) ...	61
2.1.5.1.1.	Molekülstrukturen von $[\text{ClMPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (30 : $\text{M} = \text{Pd}$; 31 : $\text{M} = \text{Pt}$)	63
2.1.5.2.	Darstellung von $[\text{ClP}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{X})\text{Cl}_2\}]$ (32 : $\text{X} = \text{Cl}$; 33 : $\text{X} = \text{Me}$)	65
2.1.5.3.	Reaktionen der Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9) und $\text{Cl}_2(\text{X})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (11 : $\text{X} = \text{Cl}$; 12 : $\text{X} = \text{Me}$) mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ bzw. $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ im Molverhältnis 2 : 1	67
2.1.5.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	68
2.2.	Darstellung und Charakterisierung der Komplexe des Iridiums	69
2.2.1.	Reaktion von $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3$; $n = 2,3$) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$	70
2.2.1.1.	Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_3]$ (35 : $n = 2$; 36 : $n = 3$)	71
2.2.1.1.1.	Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (35)	72
2.2.1.2.	Reaktionen von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (5 : $n = 2$; 6 : $n = 3$) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$	74
2.2.1.3.	Umsatz von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (12) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$	75
2.2.1.3.1.	Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (38)	76
2.2.1.3.2.	Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (38a)	79

2.2.1.4.	Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (39 : n = 0; 40 : n = 1).....	81
2.2.1.4.1.	Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (39) und $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (40).....	82
2.2.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	85
<u>Experimenteller Teil</u>		86
1.	Arbeitstechniken und Lösungsmittel.....	86
1.1.	Elementaranalytik.....	86
1.2.	Spektroskopische Untersuchungen.....	86
1.3.	Röntgenkristallstrukturanalysen.....	87
2.	Ausgangsstoffe:.....	87
3.	Versuchsvorschriften.....	88
3.1.	Darstellung der P-funktionalisierten Tetraorganostannane.....	88
3.2.	Synthese der P-funktionalisierten Organozinnhalogenide.....	89
3.3.	Derivatisierung der P-funktionalisierten Organozinnhalogenide.....	92
3.4.	Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe.....	94
3.5.	Darstellung der Iridiumkomplexe.....	100
3.6.	Protokolle zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen.....	102
<u>Zusammenfassung</u>		109
<u>Literaturverzeichnis</u>		114

Einleitung und Problemstellung

Ein wichtiges Prinzip in der Koordinationschemie von Übergangsmetall- und Hauptgruppenorganometallverbindungen ist die intramolekulare Koordination. Hierdurch wird die Synthese, Stabilität und die Reaktivität zahlreicher Substanzklassen entscheidend beeinflusst.

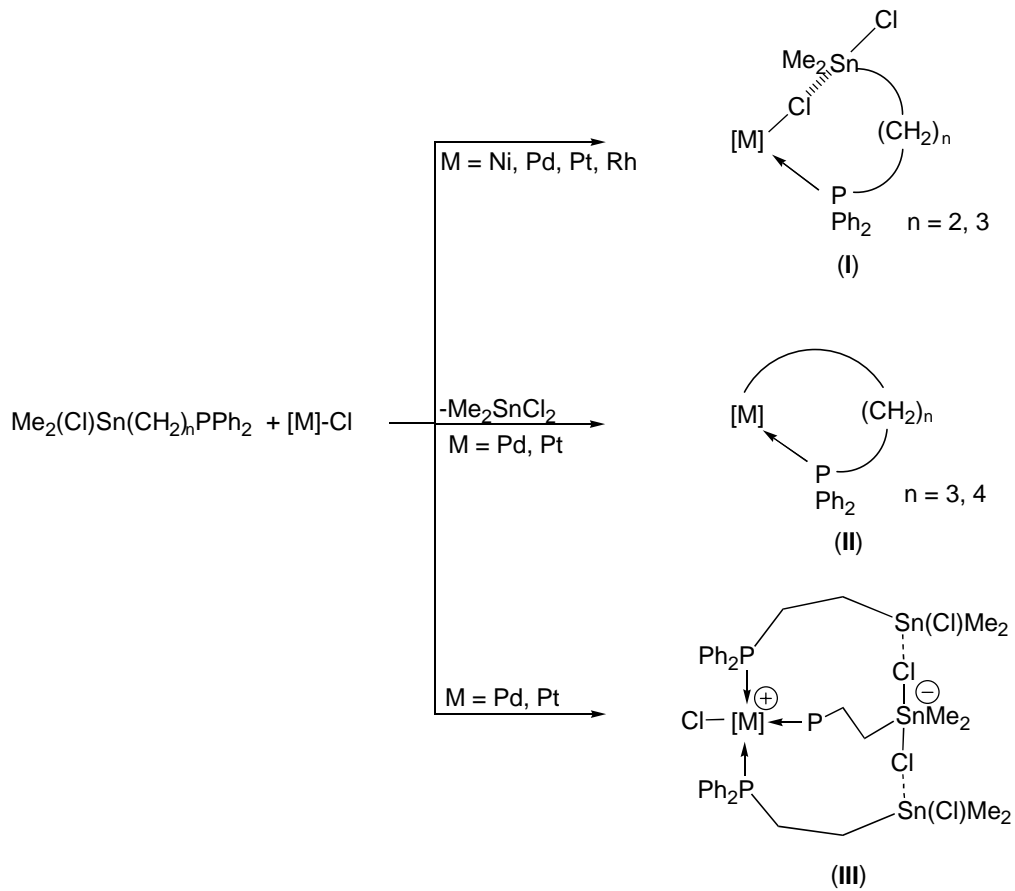
Neben der besonderen Begünstigung der Darstellung von intramolekular koordinierten Metallheterocyclen mit dem Strukturelement $[\overline{M} \leftarrow D \curvearrowright C]$ (D = Donorgruppe) durch Cyclometallierung, reduktive Cyclometallierung oder oxidative Cycloaddition,^{1,2,3} ist dieses Konzept in der Organozinnchemie für die Synthese von stabilen Organozinn-(II)-verbindungen, zur Erhöhung der Konfigurationsstabilität chiraler Triorganozinnhalogenide und zum Verständnis der Molekülbeweglichkeit von hypervalenten Organozinnverbindungen von entscheidender Bedeutung.⁴

Die durch intramolekulare Koordination unterstützte oxidative Cycloaddition von Sn-Sn- und Sn-C-Bindungen an elektronenreiche Übergangsmetallzentren wird genutzt, um Organostannyl-Übergangsmetallacyclen zu synthetisieren. So gelang WEICHMANN⁵ 1982 erstmals die Darstellung zinnhaltiger Platinacyclen des Typs $[\overline{Pt}\{PPh_2(CH_2)_nSnMe_2\}_2]$ durch die Addition der Sn-Sn-Bindung in den P-funktionellen Distannanen $[Ph_2P(CH_2)_nMe_2Sn]_2$ an $[Pt(PPh_3)_4]$ (n = 2, 3). Kürzlich berichteten SCHUBERT et al. von der Synthese analoger Metallacyclen durch oxidative Cycloaddition der Sn-C(R)-Bindungen in den von uns vor längerem beschriebenen 2-Diphenylphosphinoethyl-triorganostannanen $Ph_2PCH_2CH_2SnR_3$ (R = Me, Ph)^{6,7} an Pd(0)-, Pt(0)-, Fe(0)- und Ni(0)-Zentren.^{8,9,10,11}

Ein anderer Aspekt der Nutzung P-funktioneller Organostannane als Liganden in Übergangsmetallkomplexen basiert auf den Arbeiten von GROBE et al.. Hier werden Liganden des Typs D-CH₂-CH₂-A (D = Donoratom; A = Akzeptoratom) als sogenannte Alternativ-Liganden an Fe-, Mn-, Rh- und Cr-Zentren koordiniert. Unter Ausnutzung des Chelateffekts soll hier neben der Ausbildung einer Koordination durch die Donorgruppe D eine Wechselwirkung des Akzeptoratoms A mit dem Übergangsmetall erfolgen. Dies konnte aber bei den eingesetzten Liganden mit Me₂P- als Donorgruppe und Me_{3-n}Cl_nSi- (n = 0-3) oder Me₃Sn- als Akzeptorgruppe in keinem Fall eindeutig nachgewiesen werden.^{12,13,14,15,16}

Im Rahmen von Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe sind die von uns beschriebenen ω-Diphenylphosphinoalkyl-dimethylzinnchloride $Ph_2P(CH_2)_nSn(Cl)Me_2$

($n = 2, 3$)⁶ mit Halogeniden bzw. Halogenidkomplexen des Ni(II), Pd(II), Pt(II) und Rh(I) umgesetzt worden.^{17,18} Die dabei beobachteten Reaktionsmöglichkeiten sind in Gl. 1 dargestellt.



Gl. 1

Das wesentliche Strukturmerkmal der Komplexverbindungen des Typs I ist die intramolekulare [M]-Cl...Sn-Brücke, wodurch das Sn-Zentrum in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung pentakoordiniert ist. Bei bestimmten Längen der Kohlenstoffbrücke ist die Abspaltung von Me₂SnCl₂ aus Verbindungen des Typs I und somit die Bildung von Metallacyclen des Typs II der bevorzugte Reaktionsweg. Ebenso ist die Übertragung eines Halogenidions vom Übergangsmetall auf das Zinnatom möglich. Dieses ist bis jetzt lediglich bei einem stöchiometrischen Verhältnis 1:3 des Übergangsmetallhalogenidfragments zum Liganden beobachtet worden. Diese Verbindungen entsprechen dem Typ III.

Unsere neueren Untersuchungen mit bidentaten Liganden wie Me(X)Sn(CH₂CH₂PPh₂)₂ und Me₂(Cl)Sn(CH₂)_nPPh(CH₂)₃PPh₂ ($n = 1-3$, X = Cl, Br, I) sowie mit Liganden, die in ihrer Kohlenstoffbrücke Aromatenglieder enthalten, wie 2-Me₂(Cl)SnC₆H₄CH₂PPh₂ und 2-Me₂(Cl)SnCH₂C₆H₄PPh₂, zeigten ein vergleichbares Reaktionsverhalten.¹⁹

Basierend auf diesen Arbeiten soll der Einfluß der Lewis-Acidität der Zinnkomponente auf das Reaktionsverhalten dieser Liganden gegenüber Übergangsmetallfragmenten untersucht werden. Hierzu ist es nötig, den Halogenierungsgrad des Zinnatoms zu variieren. Dazu sollen Synthesewege für die bisher unbekanntenen Liganden des Typs $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 2, 3$; $n = 2, 3$) gefunden werden. In diesen Liganden sollte die Akzeptorfähigkeit des Zinnatoms signifikant größer sein als in den bis jetzt untersuchten Verbindungen.

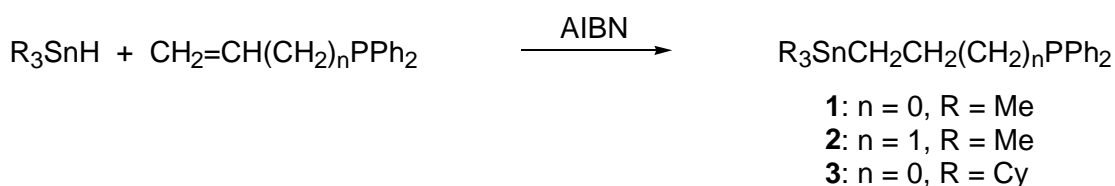
Ausgehend von diesen Betrachtungen ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielstellungen:

- Darstellung von P-funktionalisierten Organozinndi- und -trichloriden des Typs $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 2, 3$; $n = 2, 3$) und $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$
- Untersuchung der Struktur der Liganden in Lösung und im Festkörper
- Umsetzung dieser Liganden mit geeigneten Ausgangskomponenten des Palladium(II), Platin(II) und Iridium(I)
- Untersuchung der resultierenden Organostannyl-Übergangsverbindungen hinsichtlich
 - ihrer Struktur in Lösung und im Festkörper,
 - des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad des Zinnatoms des Liganden
 - der Realisierung von direkten $\text{M}\cdots\text{Sn}$ -Koordinationen.

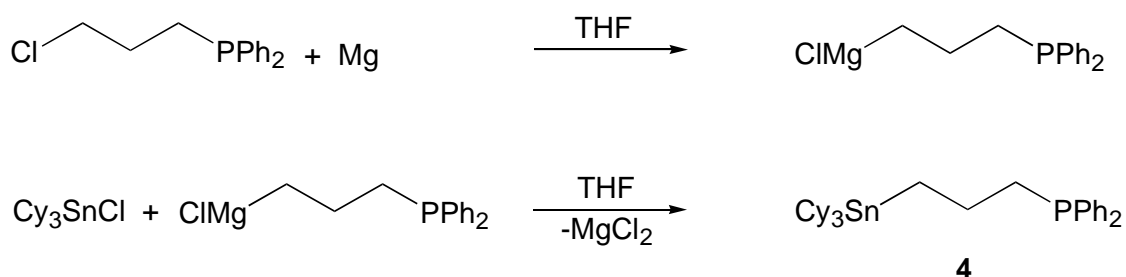
Allgemeiner Teil

1. Synthese und Charakterisierung von P-funktionalisierten Organohalogenstannanen des Typs $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3$; $n = 2,3$)
 - 1.1. Darstellung der Tetraorganostannane $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (**1**: $n = 2$; **2**: $n = 3$) und $\text{Cy}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (**3**: $n = 2$; **4**: $n = 3$)

Die von WEICHMANN et al.^{6,7} bereits beschriebenen P-alkylsubstituierten Zinnorganyle des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 3$) sowie das von SCHULZ¹⁷ erstmals synthetisierte $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sind mittels der durch VAN DER KERK et al.²⁰ und NEUMANN et al.^{21,22} eingeführten Hydrostannierung zur Knüpfung von Sn-C-Bindungen dargestellt worden. Die Synthese der Verbindungen entsprechend der Gl. 2 erfolgt nach Literaturvorschriften. Die Substanz **4** ist zwar auch nach dieser Methode zugänglich, aber durch eine Kupplung der von DAHLENBURG²³ beschriebenen Grignardverbindung $3\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ mit Cy_3SnCl in Anlehnung an die Methode von POMMIER²⁴ leichter erhältlich (Gl. 3).



Gl. 2



Gl. 3

Die Verbindungen **1** und **2** sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die durch Vakuumdestillation rein erhalten werden. Die ebenfalls farblosen sowie öligen Substanzen **3** und

4 hingegen lassen sich im Kühlschrank durch Zugabe von Pentan kristallisieren und sind somit durch Umkristallisation rein erhältlich.

Die einzelnen Produkte sind durch ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalysen eindeutig identifiziert worden. Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1** - **4** sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Werte der chemischen Verschiebungen für die Verbindungen **1** - **3** stimmen mit den Literaturangaben^{6,7,17} weitgehend überein. Der Verschiebungswert für die noch nicht beschriebene Substanz **4** liegt im Erwartungsbereich für vergleichbare Verbindungen.

Tab. 1

Charakteristische NMR-Daten^a der Verbindungen **1** - **4** in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	δ (PPh_2) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	δ (Sn) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)
1	0,12 (s) (51,9)	-10,5 (s) (166,0) ^b	3,5 (d) (166,0) ^b
2	0,11 (s) (51,5)	-16,9 (s) n.o.	-1,3 (d) (5,8) ^c
3	-	-6,5 (165) ^b	-61,5 (d) (160,8) ^b
4	-	-12,0 n.o.	-72 (d) (4,6) ^c

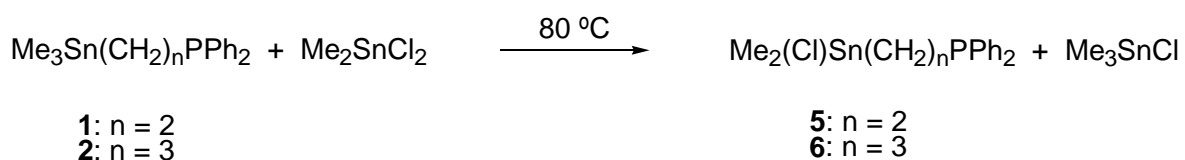
^a in CDCl_3

^b $n = 3$

^c $n = 4$

1.2. Darstellung der Triorganozinnchloride $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (**5**: $n = 2$; **6**: $n = 3$)

Die Darstellung der P-funktionalisierten Zinnmonohalogenide **5** und **6** aus den entsprechenden Tetraorganostannanen erfolgt durch eine Redistributionsreaktion nach KOCHESHKOV,²⁵ da der Einsatz von den üblicherweise angewandten Halogenierungsreagenzien (Halogen, Halogenwasserstoffen, Nichtmetallhalogenide der 5. und 6. Hauptgruppe) stets zu einem Angriff an dem dreiwertigen Phosphor führt.⁶ Die Umsetzungen mit Me_2SnCl_2 erfolgen gemäß Gl. 4, das entstehende Me_3SnCl lässt sich leicht im Vakuum abtrennen, und man erhält die Substanzen in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verbindungen **5** und **6** sind farblose, kristalline Feststoffe, welche nach Umkristallisation aus Methanol / Wasser analysenrein vorliegen.

Gl. 4

Die gemessenen ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **5** und **6** stimmen mit den Literaturangaben¹⁷ überein und sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2

Charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **5**, **6** in C_6D_6 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	δ (PPh_2) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	δ (Sn) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)
5	0,59 (d) ^a (57,8)	-10,7 (s) (165,8) ^b	142,0 (d) (163,1) ^b
6	0,68 (d) ^c (60,5)	-24,1 (s) (146,6) ^d	80,8 (d) (139,2) ^d

^a $^5J(^1\text{HCSnCC}^{31}\text{P}) = 1\text{ Hz}$

^b $n = 3$

^c $^nJ(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = |^6J(^1\text{HCSnCCC}^{31}\text{P})| + |^3J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})| = 3,1\text{ Hz}$

^d $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^4J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})| + |^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})|$

1.2.1. Molekülstruktur von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**5**)

Durch langsame Kristallisation aus Aceton ist es nach langen Bemühungen gelungen, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **5** zu erhalten. Sie kristallisiert in Form farbloser Stäbchen im orthorombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_12_12_1$ (Abb.1) mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

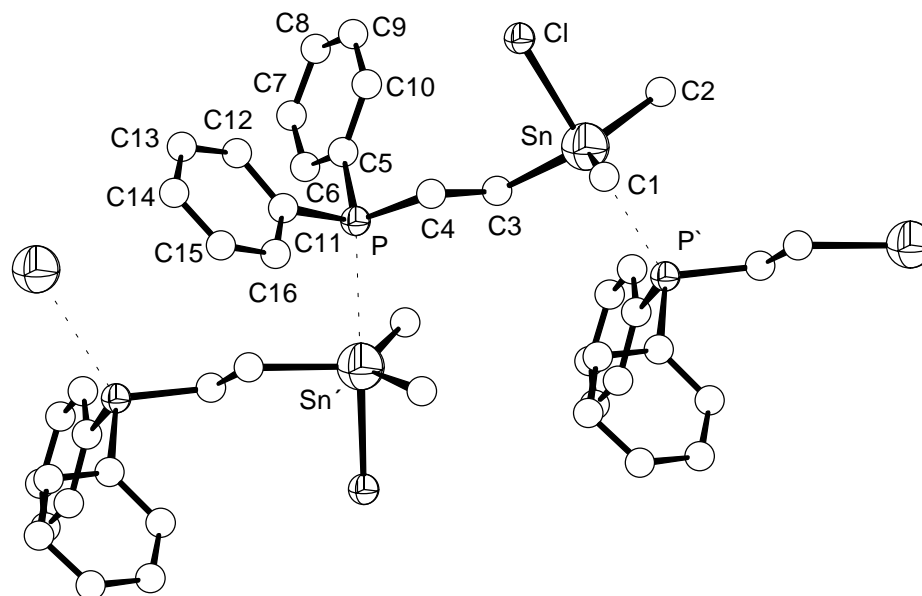


Abb. 1

Ausschnitt aus der polymeren Molekülstruktur von **5** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Wie anhand der NMR- und Mößbauerspektroskopischen Daten²⁶ bereits vorgeschlagen wurde, bildet **5** eine polymere Struktur mit intermolekularen P...Sn-Koordinationen. In der Tab. 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Struktur zusammengestellt. Durch die intermolekulare P...Sn-Wechselwirkung realisiert das Zinnatom ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder, was in Übereinstimmung mit den Struktur-betrachtungen von ZAHROBSKY²⁷ über pentakoordinierte Zinnverbindungen steht. Nach DRÄGER²⁸ benutzt man die Differenz zwischen den Summen der drei äquatorialen Winkel am Zinn und der drei Winkel des Zinnatoms zum kovalent gebundenen axialen Liganden für die Beurteilung der Koordinationsgeometrie im Übergangsbereich von trigonaler Bipyramide zum Tetraeder. Die Grenzwerte für diese Winkelsumme ($\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$) betragen 90° (trigonale Bipyramide) und 0° (Tetraeder). Der für **5** berechnete Wert beträgt $78,2^\circ$ und liegt damit im Bereich vergleichbarer pentakoordinierter Zinnverbindungen.^{17,29,30} Damit weicht das Koordinationspolyeder um das Zinnatom nur wenig von der idealen Geometrie einer trigonalen Bipyramide ab. Die C-Atome C1, C2 und C3 besetzen gemäß der Polaritätsregel^{31,32,33,34} die äquatorialen

Positionen und das Cl-Atom sowie das intermolekular koordinierte P'-Atom die axialen Positionen des Ligandenpolyeders. Der intermolekulare Abstand $d_{P...Sn}$ ist mit 3.065(3) Å wenig kürzer als der intramolekulare Abstand in der Verbindung $Me_2(Cl)Sn(CH_2)_3PPhBu^t$ ($d_{P-Sn} = 3,078(2)$ Å),³⁵ jedoch signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von 4,07 Å³⁶ und belegt eine Bindung zwischen diesen Atomen. Die Vergrößerung des Sn-Cl-Abstandes ist eine Folge der P...Sn-Koordination und wird nach DRÄGER³⁷ in hypervalenten Verbindungen durch die Koordination des Donoratoms an das Lewis-acide Zentralatom verursacht, wobei die Bindung zu dem dem Donoratom gegenüberliegenden Liganden geschwächt wird.

Tab. 3

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[Me_2(Cl)SnCH_2CH_2PPh_2]_n$ (5)

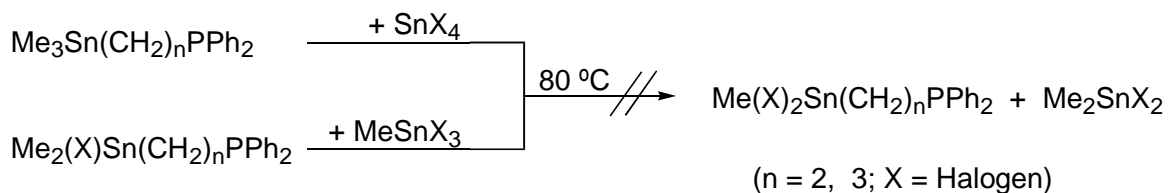
Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,129 (5)	Sn-Cl	2,520 (1)
Sn-C2	2,128 (4)	Sn-P'	3,065 (3)
Sn-C3	2,157 (4)		
Bindungswinkel [°]			
C1-Sn-C2	121,4 (2)	P'-Sn-C1	88,0 (2)
C2-Sn-C3	118,8 (2)	P'-Sn-C2	85,0 (2)
C3-Sn-C1	118,7 (2)	P'-Sn-C3	86,3 (1)
Cl-Sn-C1	94,6 (2)	Cl-Sn-P'	177,4 (2)
Cl-Sn-C2	93,2 (2)	$\sum \nu Sn_{eq} - \sum \nu Sn_{ax}$	78,2
Cl-Sn-C3	92,9 (1)		

1.3. Darstellung der P-funktionalisierten Zinndi- und -trichloride

Es gibt in der Literatur nur einige Beispiele für funktionalisierte Diorganozinndichloride und Organozintrichloride, die zwei bzw. einen -(C)_n-D-Liganden (D = Donorgruppe) enthalten.⁴ In den bis jetzt bekannten Verbindungen ist das Donoratom D meist Stickstoff oder Sauerstoff. Ähnliche Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor als Donoratom sind gänzlich unbekannt. Diese Verbindungen sollten in besonderen Maße zur Ausbildung von Hypervalenzen und inter- oder intramolekularen [M]...Cl-Sn-Koordinationen in Übergangsmetallkomplexen befähigt sein.

Organozinndi- und -trichloride können auf einigen unterschiedlichen Synthesewegen dargestellt werden.^{38,39} Wie bereits dargelegt, ist jedoch der Einsatz der üblichen Halogenierungsmittel in Reaktionen mit $R_3Sn(CH_2)_n PPh_2$ wegen des Vorhandenseins von trivalentem Phosphor im Molekül nicht möglich.⁶

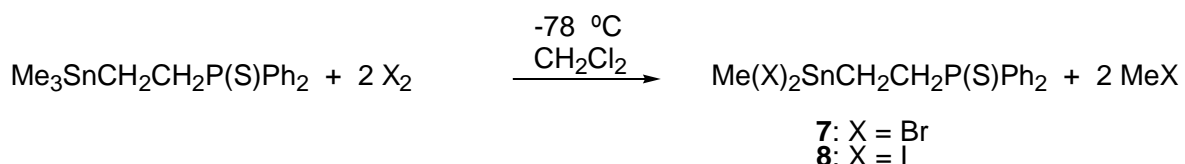
Versuche, Redistributionsreaktionen von P-funktionalisierten Tetraorgano- oder Triorganohalogenstannen mit höher halogenierten Zinnverbindungen wie MeSnX_3 oder SnX_4 ($\text{X} = \text{Halogen}$) durchzuführen (Gl. 5), liefern nicht die gewünschten Verbindungen.



Gl. 5

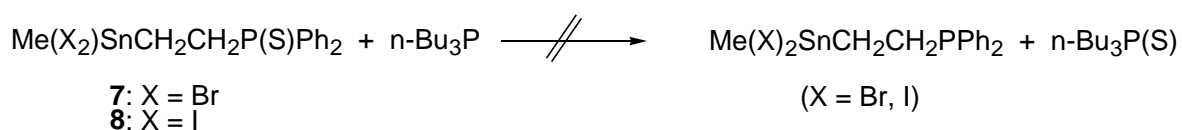
1.3.1. Versuche der Darstellung durch direkte Halogenierung

Eine erprobte Methode zur Überführung von Triorganophosphinsulfiden, die mindestens zwei Arylreste enthalten, in die entsprechenden tertiären Phosphine ist ihre Entschwefelung mit $n\text{-Bu}_3\text{P}$ oder $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$.⁴⁰ In Anlehnung an Untersuchungen von WEICHMANN⁴¹ ist es möglich, das Zinnatom in dem leicht zugänglichen 2-Diphenylthiophosphinylethyl-trimethylstannan⁷ gemäß Gl. 6 mit Halogen direkt zweifach zu halogenieren.



Gl. 6

Die zur Darstellung der angestrebten Liganden mit einem trivalenten Phosphoratom nötige Abspaltung des Schwefels vom Phosphorzentrum gelang jedoch nicht (Gl. 7).



Gl. 7

Die Verbindungen **7** und **8** stellen hellbraune bzw. farblose, kristalline Produkte dar, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 analysenrein vorliegen. Anhand ihrer spektroskopischen Daten (Tab. 4) lassen sich die Verbindungen eindeutig charakterisieren. Wie schon durch Untersuchungen an vergleichbaren monohalogenierten Verbindungen nachgewiesen,^{42,43} realisiert das Zinnatom in **7** und **8** in Lösung durch eine intramolekulare Koordination der donorfähigen P=S-Gruppe eine

Pentakoordination, wobei ein komplexcyclischer Fünfring entsteht. Dies wird durch die Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale von **7** und **8** mit -35,9 ppm sowie -198 ppm im Vergleich zu Me_2SnBr_2 ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 70 \text{ ppm}$)⁴⁴ bzw. Me_2SnI_2 ($\delta(^{119}\text{Sn}) = -157 \text{ ppm}$)⁴⁴ bestätigt. Die Unterschiede in den NMR-Werten zwischen **7** und **8**, insbesondere die Hochfeldverschiebung der Signale im ^{119}Sn -NMR-Experiment in der Sequenz $\text{Br} < \text{I}$, entsprechen dem generellen Substituenteneffekt der Halogene in Organozinnverbindungen.⁴⁵

Tab. 4

Charakteristische NMR-Daten^a der Verbindungen **7**, **8** in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	δ (P(S)Ph_2) ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$) ^b	δ (Sn) ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)
7	1,09 (s) (66,6)	67,1 (s) (60)	-35,9 (d) (61)
8	1,83 (s) (73)	49,0 (s) (71)	-198 (d) (73)

^a in CD_2Cl_2

^b $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})| + |^2\text{J}(^{119}\text{SnS}^{31}\text{P})|$

1.3.1.1. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**8**)

Die Verbindung **8** kristallisiert aus CH_2Cl_2 in Form farbloser Würfel im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

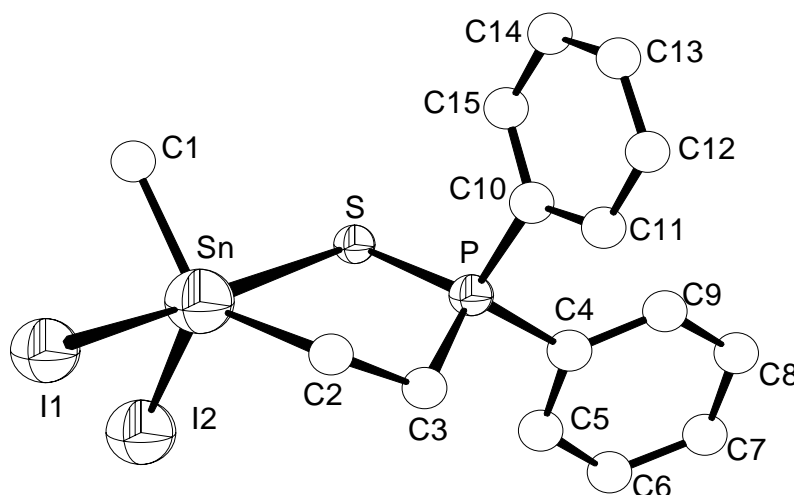


Abb. 2

Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**8**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die im Festkörper vorliegenden diskreten monomeren Moleküle bestätigen die in Lösung diskutierte Struktur auch für den festen Zustand. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 zusammengefasst. Das charakteristische Strukturmerkmal der Verbindung **8** ist die leicht verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie des Zinnatoms mit dem koordinativ gebundenen Schwefel- und einem kovalent gebundenen Iodatome in den axialen Positionen. Der Winkel S-Sn-I1 beträgt $176,6(8)^\circ$. Die Differenz der Winkelsummen ($\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$) nach DRÄGER²⁸ ergibt einen Wert von $73,6^\circ$ (Tab. 5). Dies entspricht einer deutlich verzerrten trigonal-bipyramidalen Struktur (Idealwert $\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}} = 90^\circ$). Typisch für dieses Koordinationspolyeder ist als Folge der $\text{P}=\text{S} \cdots \text{Sn}$ -Koordination die größere Sn-I-Bindungslänge des axialen I1-Atoms ($d_{\text{Sn-I1}} = 2,850(2) \text{ \AA}$) im Vergleich mit der des äquatorialen I2-Atoms ($d_{\text{Sn-I2}} = 2,706(2) \text{ \AA}$).⁴⁶ Die Sn-I- Abstände liegen in der normalen Größenordnung für Sn-I-Einfachbindungen in Organozinniodiden ($2,72 - 3,10 \text{ \AA}$).^{47,48,49} Die Sn-C, Sn-S und P-S Abstände unterscheiden sich nur wenig von denen für die monobromierte Verbindung $\text{Me}_2(\text{Br})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ beschriebenen Werten.⁵⁰

Tab. 5

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**8**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,155 (9)	Sn-I2	2,706 (2)
Sn-C2	2,162 (9)	Sn-S	2,852 (3)
Sn-I1	2,850 (2)	P-S	1,982 (4)
Bindungswinkel [°]			
C1-Sn-C2	134,3 (5)	C2-Sn-I1	94,8 (3)
C1-Sn-I2	113,0 (4)	I2-Sn-I1	97,0 (6)
C2-Sn-I2	110,8 (3)	I1-Sn-S	176,6 (8)
C1-Sn-I1	92,7 (4)	$\sum \cup \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \cup \text{Sn}_{\text{ax}}$	73,6

Wie Abb. 2 zeigt, enthält **8** einen von S, Sn, P, C2 und C3 gebildeten fünfgliedrigen Chelatriing, der durch die Koordination des Schwefelatoms an das Zinnzentrum entsteht. Die Konformation von Ringsystemen kann durch die vollständige Angabe der endocyclischen Torsionswinkel unter Anwendung des Torsionswinkelkonzeptes nach KLYNE und PRELOG⁵¹ beschrieben werden. Heterocyclische Ringsysteme werden hierbei durch den Vergleich mit analogen carbocyclischen Systemen beschrieben.^{52,53,54} Für **8** liegt der Fünfring in einer Briefumschlag-Konformation vor, wobei die Atome P, Sn, S und C2 nahezu eine Ebene bilden. Aus der Größe der Torsionswinkel, die in Tab. 6 aufgeführt sind, ergibt sich jedoch eine leichte Verzerrung dieser Anordnung.

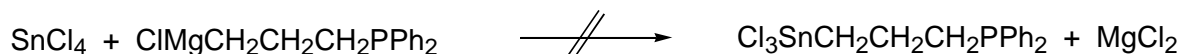
Tab. 6

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes in $\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**8**)

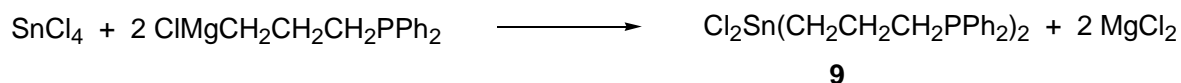
Torsionswinkel [°]	
C3-C2-Sn-S	-30,5 (1)
C2-Sn-S-P	0,6 (1)
Sn-S-P-C3	23,0 (1)
S-P-C3-C2	-51,7 (1)
P-C3-C2-Sn	55,6 (1)

1.3.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**) durch Grignardreaktion

Eine gängige Methode zur Synthese von einfachen Organozinndi- und -trihalogeniden ist der direkte Umsatz einer Grignardverbindung mit dem entsprechenden Zinntetrahalogenid.^{38,39} Die bereits beschriebene Grignardverbindung $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ reagiert jedoch nicht - auch bei Einsatz eines großen Überschusses an SnCl_4 und Variation anderer Reaktionsparameter - zu einem Monoorganozintrichlorid (Gl. 8), sondern zu dem P-funktionalisierten Diorganozinndichlorid **9** (Gl. 9).



Gl. 8



Gl. 9

Man erhält die Verbindung **9** in mäßigen Ausbeuten als farblosen, kristallinen Feststoff, der durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 gereinigt werden kann. Die Verbindung **9** ist durch Elementaranalyse und ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Messungen eindeutig charakterisiert (Tab. 14 / Tab. 15).

Die Synthese des aus komplexchemischer Sicht ebenfalls interessanten Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ist auf diesem Reaktionsweg jedoch nicht möglich, da die entsprechende Grignardverbindung $\text{ClMgCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ nicht zugänglich ist.⁵⁵

1.3.2.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **9** werden durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 / Hexan gewonnen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C 2/c in Form von farblosen Quadern mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **9** ist in Abb. 3 dargestellt und enthält eine zweizählige Achse, die durch das Zinnatom und den Mittelvektor der zwei Chloratome verläuft. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 7 zusammengefasst. Die Verbindung **9** liegt durch die intramolekulare Koordination der zwei Phosphoratome an das Zinnatom als Bicyclus vor. Somit besitzt das Zinnatom eine verzerrt oktaedrische Ligandenanordnung.

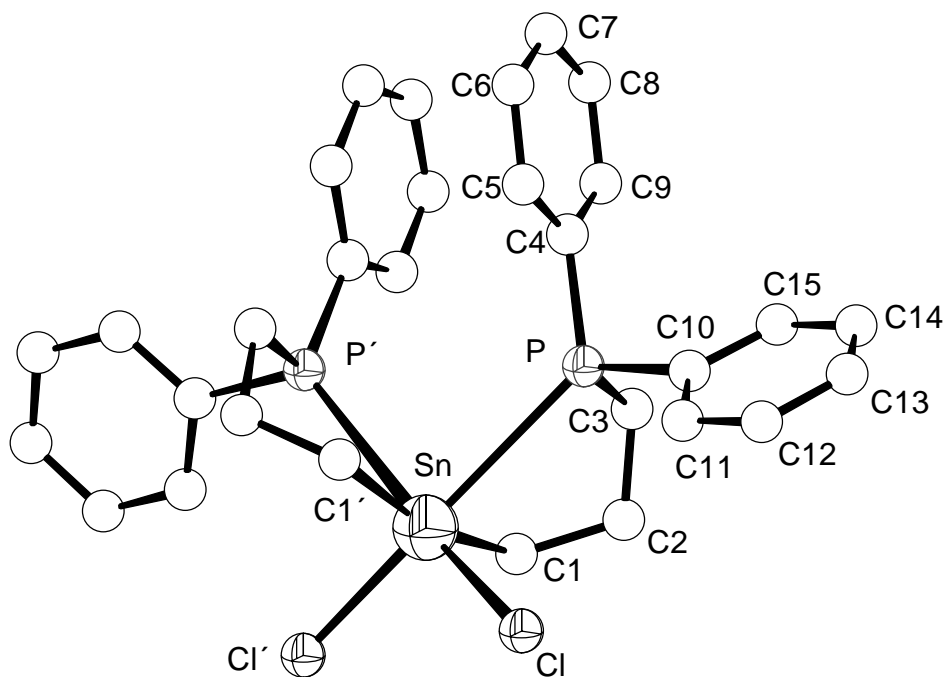


Abb. 3

Molekülstruktur von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die Abweichung von der idealen Geometrie wird durch die Winkel $\text{Cl}'\text{-Sn-P}$ und $\text{C1-Sn-C1}'$ mit Werten von $168,3(1)^\circ$ und $164,0(3)^\circ$ verdeutlicht und ist mit der Ringspannung der zwei Chelatringe zu begründen. Wie für die meisten hexakoordinierten Diorganozinn-dihalogenide berichtet,^{56,57} sind die zwei Alkylgruppen in dem Koordinationspolyeder des Zinnatoms von **9** trans-ständig. Die beiden Chloratome und die beiden Phosphoratome stehen jeweils cis zueinander. Die Bindungslängen der intramolekularen Koordinationen $d_{\text{Sn-P}}$ bzw. $d_{\text{Sn-P}'}$ unterscheiden sich mit $3,086(2)$ Å kaum von der intermolekularen Koordination $d_{\text{Sn}\dots\text{P}}$ $3,065(3)$ Å in Verbindung **5**.

Tab. 7

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,134 (6)	Sn-P	3,086 (2)
Sn-Cl	2,487 (2)		
Bindungswinkel [°]			
P-Sn-P'	83,8 (1)	C1-Sn-Cl	95,6 (2)
P'-Sn-Cl'	91,0 (1)	C1-Sn-P'	93,1 (1)
Cl-Sn-Cl'	95,9 (1)	C1-Sn-Cl'	95,1 (2)
Cl-Sn-P	91,0 (1)	Cl'-Sn-P	168,3 (1)
C1-Sn-P	74,9 (2)	C1-Sn-C1'	164,0 (3)

Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl}}$ mit 2,487(2) Å unterscheidet sich nur wenig von denen für die ebenfalls intramolekular koordinierte Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$, in der dieser Abstand 2,460(7) Å bzw. 2,464(7) Å beträgt.⁵⁸

Die in **9** enthaltenen zwei fünfgliedrigen Chelatringe gehen durch eine Symmetrioperation auseinander hervor und sind daher identisch. Den durch die Atome C1, C2, C3, Sn und P gebildeten heterocyclischen Ringen kann nach Größe und Sequenz der zugehörigen Torsionswinkel (Tab. 8) eine verzerrte Briefumschlag-Konformation zugeordnet werden, in der die Atome C1, C3, Sn und P nahezu in eine Ebene bilden.

Tab. 8

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**)

Torsionswinkel [°]	
C2-C1-Sn-P	27,6 (1)
C1-Sn-P-C3	4,7 (1)
Sn-P-C3-C2	-35,5 (1)
P-C3-C2-C1	68,7 (1)
C3-C2-C1-Sn	-66,0 (1)

realisieren (siehe auch Kap. 1.3.4). Der Reaktionsverlauf nach Gl. 12 deutet auch darauf hin, daß es sich bei diesen Reaktionen nicht um einen schrittweisen Austausch der Cyclohexylreste am Zinnatom gegen Chlor handelt, sondern daß der P-funktionalisierte Rest übertragen wird.

Mit den dargestellten Verbindungen **9** - **12** ist es erstmals gelungen, höher halogenierte Zinnverbindungen, die ein bzw. zwei $-(CH_2)_n$ -P-Donorliganden ($n = 2, 3$) enthalten, zu synthetisieren. Bei den Substanzen **10** - **12** handelt es sich um mäßig oxidationsempfindliche, kristalline Feststoffe, wobei **10** und **12** farblos sind, **11** hingegen leicht grünlich erscheint. Alle Verbindungen lassen sich durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 in analysenreiner Form erhalten und sind durch Elementaranalyse sowie 1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Messungen eindeutig charakterisiert (Tab. 14 / Tab. 15).

1.3.3.1. Molekülstruktur von $Cl_3SnCH_2CH_2PPh_2$ (**10**)

Durch langsame Kristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **10**. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer dimeren Einheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **10** ist in Abb. 4 dargestellt, und wichtige Bindungslängen sowie -winkel sind in Tab. 9 aufgelistet.

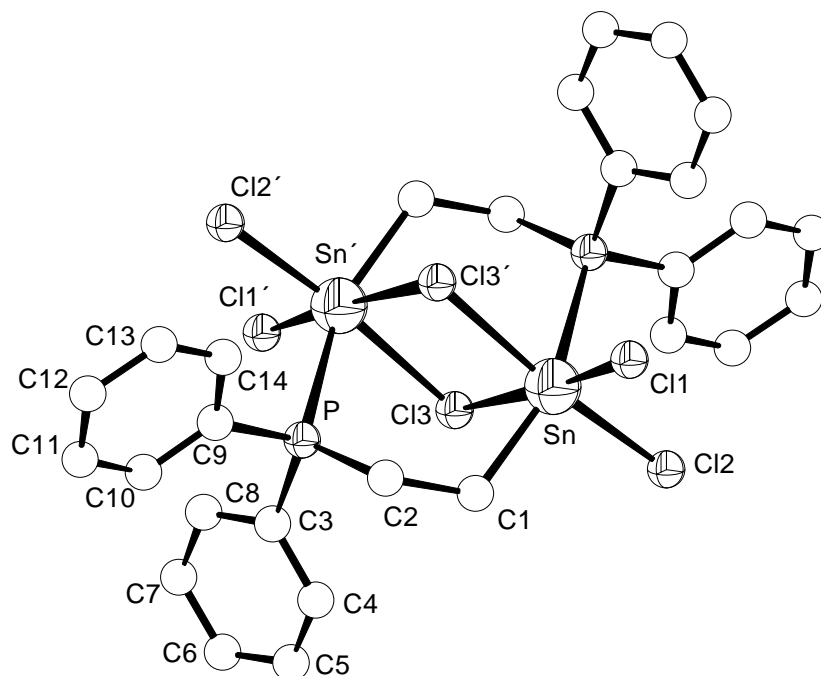


Abb. 4

Molekülstruktur von **10** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Wie Abb. 4 zeigt, bildet **10** ein zentrosymmetrisches Dimer aus zwei $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ -Molekülen durch wechselseitige intermolekulare Koordinationen der Phosphor- mit den Zinnatomen und durch zwei Sn-Cl...Sn-Brücken. Das so entstandene heterotricyclische Ringsystem läßt sich vom dem Kohlenwasserstoff Tricyclo[3.3.1.1^{1,5}]decan ableiten. Es enthält zwei Sechsringe mit den Atomen Sn, C1, C2, P, Sn' und Cl3 bzw. Sn', C1', C2', P', Sn und Cl3' sowie einen planaren Vierring mit den Atomen Sn, Cl3, Sn' und Cl3', der annähernd senkrecht zu der von C1, P, Sn', C1', P' und Sn gebildeten Ebene steht. Weiterhin sind die vier nicht verbrückenden Chloratome Cl1, Cl2, C1' und Cl2' nahezu coplanar zu dem beschriebenen Vierring angeordnet.

Tab. 9

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,148 (6)	Sn-Cl2	2,405 (2)
Sn-P'	2,605 (2)	Sn-Cl3	2,620 (2)
Sn-Cl1	2,389 (2)	Sn-Cl3'	2,840 (2)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Sn-Cl3	87,9 (1)	P'-Sn-Cl1	100,7 (1)
Cl3-Sn-Cl3'	88,3 (1)	P'-Sn-Cl2	94,6 (1)
Cl3'-Sn-Cl2	90,5 (1)	P'-Sn-Cl3	78,4 (1)
Cl2-Sn-Cl1	93,2 (1)	P'-Sn-Cl3'	77,9 (1)
C1-Sn-Cl1	102,7 (2)	Cl1-Sn-Cl3	176,1 (1)
C1-Sn-Cl2	95,1 (1)	Cl2-Sn-Cl3'	173,0 (1)
C1-Sn-Cl3	94,1 (1)	C1-Sn-P'	154,1 (1)
C1-Sn-Cl3'	78,0 (2)	Sn-Cl3-Sn'	91,7 (1)

Das Zinn realisiert wegen der durch drei Chloratome erhöhten Lewis-Acidität eine Hexakoordination. Durch Ausbildung von Sn-Cl...Sn-Brücken werden hier im Gegensatz zu dem polymeren Strukturtyp von **5** Dimere gebildet. Aufgrund der Symmetrie dieser Verbindung wird im folgenden nur das Koordinationspolyeder eines Zinnatoms diskutiert. In **10** sind das Kohlenstoff C1 und das Phosphoratom am Zinn in trans-Stellung zueinander angeordnet. Die Chloratome nehmen cis-ständige Lagen zueinander ein. Die Verzerrung des beobachteten oktaedrischen Ligandenpolyeders wird durch die große Abweichung des Winkel C1-Sn-P' mit $154,1(1)^\circ$ von dem Idealwert eines Oktaeders von 180° verdeutlicht. Dies wird offenbar durch die Einbeziehung in das nicht spannungsfreie cyclische System verursacht. Die Winkel der cis-ständigen Chloratome hingegen weichen trotz der Einbeziehung in den Vierring kaum von dem Idealwert von 90° ab. Die Bindungslänge der Sn...P'-Koordinierung $d_{\text{Sn}\cdots\text{P}'}$ ist mit $2,605(2)$ Å deutlich kürzer als die für die Verbindungen **5** ($d_{\text{Sn}\cdots\text{P}'} = 3,065(3)$ Å) und **9** ($d_{\text{Sn-P}} = 3,086(2)$ Å) beobachteten Abstände und kommt der Größenordnung der Summe der Kovalenzradien von $2,5$ Å³⁶

nahe. Diese erhebliche Verkürzung der Bindungslänge im Vergleich zu **5** ist mit der durch die deutlich erhöhte Lewis-Acidität gesteigerten Akzeptorfähigkeit des Zinnatoms und verglichen mit **9** dem Wegfall des zweiten Donoratoms zu begründen. Bei den Sn-Cl-Bindungen muß zwischen den verbrückenden Cl3- bzw. Cl3'-Atomen und den terminalen Atomen Cl1 sowie Cl2, deren Bindungslängen deutlich kürzer sind, unterschieden werden. Die Bindungslängen $d_{\text{Sn-Cl1}}$ von 2,389(2) Å und $d_{\text{Sn-Cl2}}$ von 2,405(2) Å sind etwas größer als die für das pentakoordinierte $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ beschriebenen Abstände $d_{\text{Sn-Cl}}$ von 2,310(2) Å bzw. 2,357(2) Å.⁵⁸ Die Sn-Cl...Sn-Brücken weisen im Vergleich zu denen in der dimeren Verbindung $[\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{Diphenylcycloproponon}]_2$ ⁶⁰ und dem polymeren Me_2SnCl_2 ⁶¹ nur eine geringe Asymmetrie auf. Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl3}}$ der Bindung Sn-Cl3 in **10** beträgt 2,620(2) Å und liegt zwischen der Bindungslänge der kovalent gebundenen Atome Cl1 und Cl2 und der des dativ gebundenen Cl3'-Atom mit einem Abstand $d_{\text{Sn-Cl3'}}$ von 2,840(2) Å. Durch die Einbindung der Sn-Cl...Sn-Brücken in das Bindungsgerüst kommt es also zu einem Bindungsausgleich zwischen den kovalenten und den dativen Sn-Cl-Bindungen. Die Summe der van der Waals Radien von Zinn und Chlor beträgt 3,85 Å⁶² und ist somit wesentlich größer, was für beide Abstände eine bindende Wechselwirkung anzeigt. Aufgrund dieser Sn-Cl...Sn-Brücken und der Einbindung in das heterocyclische Ringsystem nähern sich die Zinnatome auf einen Abstand von 3,920(8) Å ($d_{\text{Sn...Sn'}}$), der somit geringer ist als der doppelte van der Waals Radius von Zinn (4,34 Å)³⁶.

1.3.3.2. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**)

Die Verbindung **11** kristallisiert aus CH_2Cl_2 monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit zwei dimeren Einheiten pro Elementarzelle in Form farbloser Quader. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 10 aufgeführt.

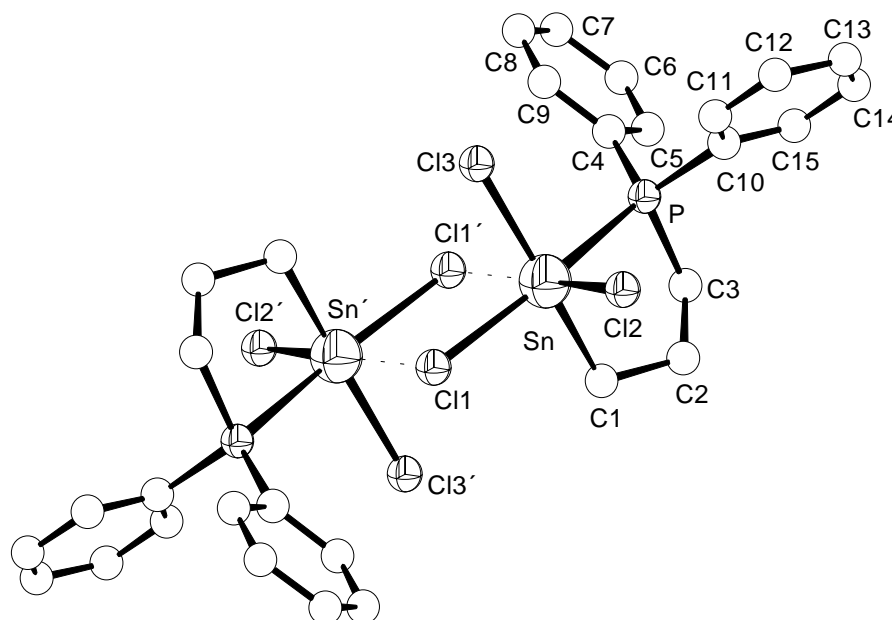


Abb. 5

Molekülstruktur von **11** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die Verbindung **11** bildet durch zwei intermolekulare Sn-Cl...Sn-Brücken ein zentrosymmetrisches Dimer aus $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ -Molekülen. In der Mitte des Dimers befindet sich ein durch die Sn-Cl...Sn-Brücken gebildeter fast planarer $[\text{SnCl}]_2$ Vierring. Im Gegensatz zu **10** liegt hier aufgrund der längeren Kohlenstoffbrücke, die eine Fünfringbildung ermöglicht, eine intramolekulare P-Sn-Koordination vor. Somit ist das Zinnatom in **11** wegen seiner hohen Lewis-Acidität ebenfalls von einem verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder umgeben. Das System ist nicht ganz spannungsfrei, woraus eine Abweichung von der idealen Geometrie resultiert, die durch die Winkel C1-Sn-Cl3, Cl1'-Sn-Cl2 und P-Sn-Cl1 mit den Werten $170,4(1)^\circ$, $176,9(1)^\circ$ und $164,1(1)^\circ$ verdeutlicht wird. Die Bindungslänge der intramolekularen Koordination $d_{\text{Sn-P}}$ liegt mit $2,686(1) \text{ \AA}$ in der Größenordnung der für **10** ($d_{\text{Sn-P}} = 2.605(2) \text{ \AA}$) beobachteten. Die leichte Aufweitung dieses Abstandes ist auf die Einbindung in den Fünfring zurückzuführen.

Tab. 10

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,153 (3)	Sn-Cl2	2,416 (1)
Sn-P	2,686 (1)	Sn-Cl3	2,377 (1)
Sn-Cl1	2,543 (1)	Sn-Cl1'	2,826 (1)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Sn-Cl1'	82,43 (3)	Cl3-Sn-Cl1	89,6 (1)
Cl1'-Sn-P	82,18 (3)	Cl3-Sn-Cl1'	84,6 (1)
P-Sn-Cl2	100,2 (1)	Cl3-Sn-Cl2	93,4 (1)
Cl2-Sn-Cl1	95,3 (1)	Cl3-Sn-P	93,0 (1)
C1-Sn-Cl1	92,7 (1)	C1-Sn-Cl3	170,4 (1)
C1-Sn-Cl1'	86,4 (1)	Cl1'-Sn-Cl2	177,0 (1)
C1-Sn-Cl2	95,8 (1)	P-Sn-Cl1	164,1 (1)
C1-Sn-P	82,4 (1)	Sn-Cl1-Sn'	97,6 (1)

Die Sn-Cl...Sn-Brücken weisen eine im Vergleich zu **10** mit $d_{\text{Sn-Cl1}}$ von 2,543(1) Å und $d_{\text{Sn-Cl1'}}$ von 2,826(1) Å eine größere Asymmetrie auf. Auch ist der Abstand der Zinnatome ($d_{\text{Sn-Sn'}}$ = 4,043(1) Å) aufgrund des Wegfalls der intermolekularen P...Sn-Wechselwirkung gegenüber **10** leicht verlängert.

Die Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel ergeben für den aus den Atomen C1, C2, C3, P und Sn gebildeten Fünfring eine verzerrte Briefumschlag-Konformation (Tab. 11). Hierbei liegen C1, C3, P und Sn nahezu in einer Ebene.

Tab. 11

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**)

Torsionswinkel [°]	
C2-C3-P-Sn	-29,9 (1)
C3-P-Sn-C1	1,9 (1)
P-Sn-C1-C2	26,2 (1)
Sn-C1-C2-C3	-57,5 (3)
C1-C2-C3-P	60,3 (3)

1.3.3.3. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**)

Die Verbindung **12** kristallisiert aus CH_2Cl_2 in Form farbloser Quader im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit zwei dimeren Einheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 12 dargestellt.

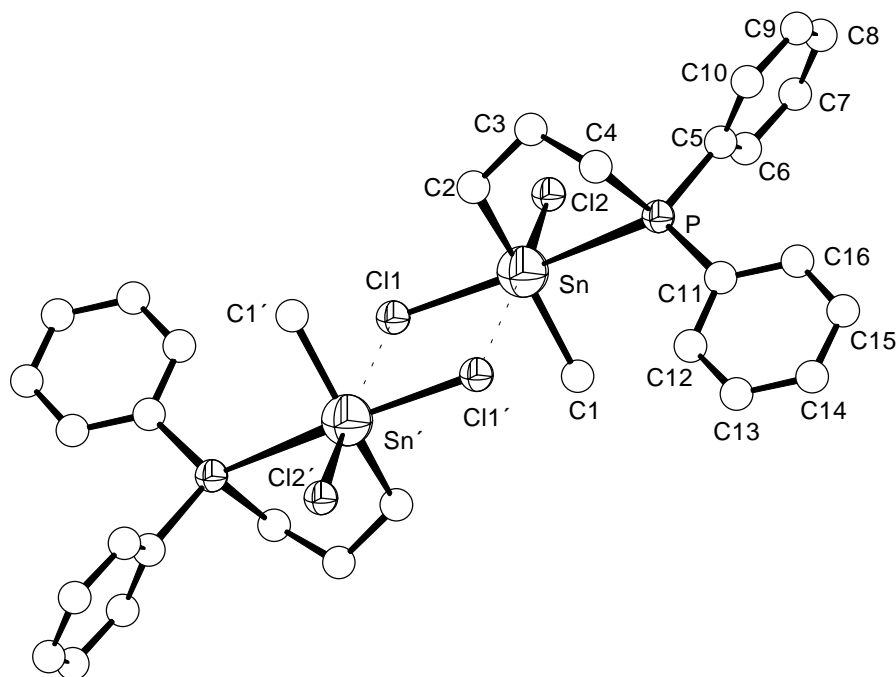


Abb. 6

Molekülstruktur von **12** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Wie die Kristallstruktur von **12** (Abb. 6) zeigt, wird wiederum ein zentrosymmetrisches Dimer aus zwei $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ -Molekülen durch intermolekulare Sn-Cl...Sn-Brücken gebildet. Die zentralen Strukturelemente sind wie bei Verbindung **11** der planare $[\text{SnCl}]_2$ Ring und die durch intramolekulare P-Sn-Wechselwirkung gebildeten fünfgliedrigen Chelatringe, die zu der Ebene des Vierringes nahezu senkrecht stehen. Das Zinn ist dadurch von einem verzerrt oktaedrischen Ligandenpolyeder umgeben, in dem, wie für hexakoordinierte Diorganozinn-dihalogenide üblich,^{56,57} die zwei Kohlenstoffatome der beiden Organoreste zueinander trans-Positionen einnehmen. Die Abweichung der Ligandenanordnung von einem idealen Oktaeder wird durch die Winkel C1-Sn-C2, Cl1-Sn-P und Cl2-Sn-Cl1' mit den Werten $153,7(2)^\circ$, $168,2(1)^\circ$ und $176,8(1)^\circ$ demonstriert. Der intramolekulare Abstand $d_{\text{Sn-P}}$ liegt mit $2,930(2) \text{ \AA}$ zwischen dem der höher halogenierten Verbindung **11** ($d_{\text{Sn-P}} = 2,686(2) \text{ \AA}$) und dem für das vergleichbare monohalogenierte $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPhBu}^t$ ($d_{\text{Sn-P}} = 3,078(2) \text{ \AA}$).³⁵ Die Stärke der

P-Sn-Koordination steigt erwartungsgemäß proportional zu der Lewis-Acidität des Zinnatoms.

Tab. 12

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Me}(\text{Cl}_2)\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,110 (4)	Sn-Cl1	2,516 (2)
Sn-C2	2,146 (3)	Sn-Cl2	2,409 (1)
Sn-P	2,930 (2)	Sn-Cl1'	3,385 (3)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Sn-Cl2	96,1 (1)	C2-Sn-Cl1	92,8 (1)
Cl2-Sn-P	92,9 (1)	C2-Sn-Cl2	100,0 (1)
P-Sn-Cl1'	88,2 (1)	C2-Sn-P	78,1 (1)
Cl1'-Sn-Cl	82,4 (1)	C2-Sn-Cl1'	92,8 (1)
C1-Sn-Cl1	94,4 (1)	C1-Sn-C2	153,7 (2)
C1-Sn-Cl2	104,3 (1)	Cl1-Sn-P	168,2 (1)
C1-Sn-P	90,8 (1)	Cl2-Sn-Cl1'	176,8 (1)
C1-Sn-Cl1'	78,7 (1)	Sn-Cl1-Sn'	97,6 (1)

Die im Vergleich zu den dreifach halogenierten Verbindungen **10** und **11** geringere Akzeptorfähigkeit des Zinnatoms in **12** spiegelt sich auch in der größeren Asymmetrie der Sn-Cl...Sn-Brücken wider. Die hier gefundenen Abstände $d_{\text{Sn-Cl1}}$ von 2,516(2) Å und $d_{\text{Sn...Cl1'}}$ von 3,385(3) Å liegen im Bereich bekannter Werte.^{60,61}

Der die Atome C2, C3, C4, P und Sn enthaltende Chelatring liegt nach Größe und Sequenz der Torsionswinkel (Tab. 13) in einer stark zu einer Twist-Konformation verzerrten Briefumschlag-Konformation vor, bei der das Atom C3 über der von den übrigen Atomen gebildeten Ebene liegt.

Tab. 13

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**)

Torsionswinkel [°]	
C3-C4-P-Sn	-42,1 (1)
C4-P-Sn-C2	12,4 (1)
P-Sn-C2-C3	19,2 (1)
Sn-C2-C3-C4	-58,2 (1)
C2-C3-C4-P	71,6 (1)

1.3.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Liganden **9** - **12**

Die Resultate der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Liganden zeigen aufgrund der hohen Lewis-Acidität des Zinnatoms eine starke Abhängigkeit von der Donorstärke des Lösungsmittels und der Konzentration der vermessenen Lösungen. Daher sind alle Verbindungen als gesättigte Lösungen in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel CD_2Cl_2 und in Pyridin- D_5 , einem Solvens mit einer hohen Donorzahl,⁶³ vermessen worden. In Tab. 14 sind nur die für die Strukturbetrachtung relevanten NMR-Daten zusammengefaßt. Die in Lösung möglichen Strukturen, insbesondere bei Vorliegen einer intramolekularen Koordination zwischen dem Diphenylphosphinorest und dem Zinnatom, sollten sich wegen der unterschiedlichen sterischen und elektronischen Situation am Zinnatom vor allem durch die chemische Verschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale und ihre Kopplungskonstanten ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ unterscheiden. Besonders informativ ist dabei ein Vergleich dieser Parameter mit denen der Triorganozinnverbindungen **5** und **6** sowie mit denen der entsprechenden unsubstituierten Alkylzinnchloride.

Tab. 14

^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **9** - **12** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	δ (PPh_2) (${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)		δ (Sn) (${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	
	CD_2Cl_2	Pyridin- D_5	CD_2Cl_2	Pyridin- D_5
9	-29,0 (s) (743,4) ^a	-17,9 (s) (57,4) ^b	-130 (b) (-)	-280 (b) (-)
10	14,6 (b) (-)	-10,2 (s) (721)	-69 (b) (-)	-415 (d) (715) ^c
11	-32,8 (s) (1167) ^a	-16,6 (s) (-)	-222 (b) (-)	-413 (b) (-)
12	-30,3 (s) (717,8) ^a	-17,4 (s) (19,5) ^b	-26,2 (d) (715,5) ^a	-278 (b) (-)

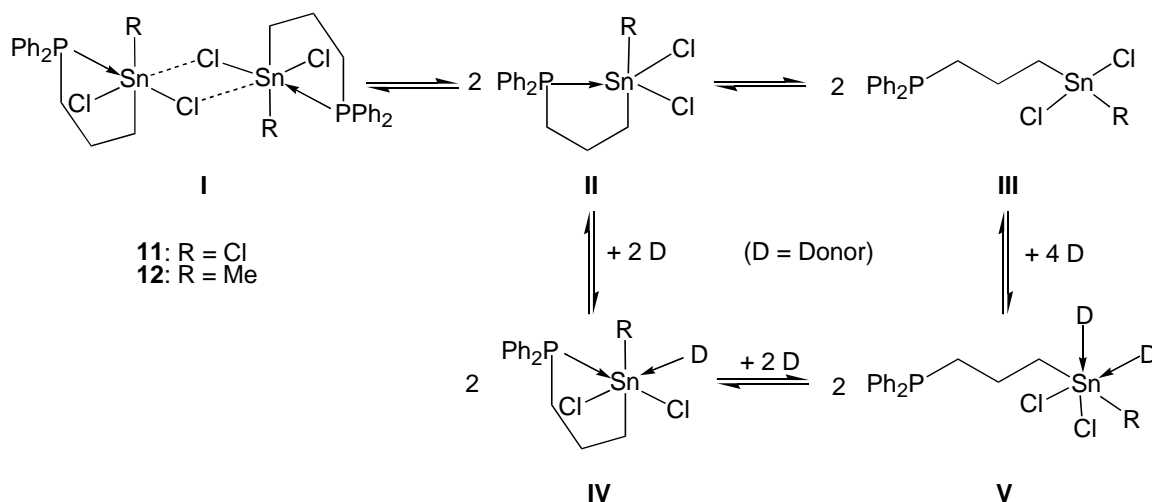
Aufgrund der räumlich günstigen Position der Diphenylphosphinogruppe in **11** und **12** bzw. -gruppen für Verbindung **9** zu dem halogenierten Zinnatom sollte eine intramolekulare Sn-P-Wechselwirkung, wie sie schon für Verbindung **6**, die ein deutlich weniger Lewis-acides Zinnatom besitzt, beschrieben worden ist,^{6,64} möglich sein.

$${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |{}^4\text{J}(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})| + |{}^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})|$$

$${}^b n = 4$$

$${}^c n = 3$$

Für die Substanzen **11** und **12** sind in Lösung die in Gl. 13 dargestellten Gleichgewichte denkbar. Die meisten dieser Gleichgewichte stellen sich innerhalb der NMR-Zeitskala schnell ein, so daß es sich bei den Verschiebungswerten und Kopplungskonstanten der beobachteten Signale um gemittelte Größen von verschiedenen Molekülarten handelt.



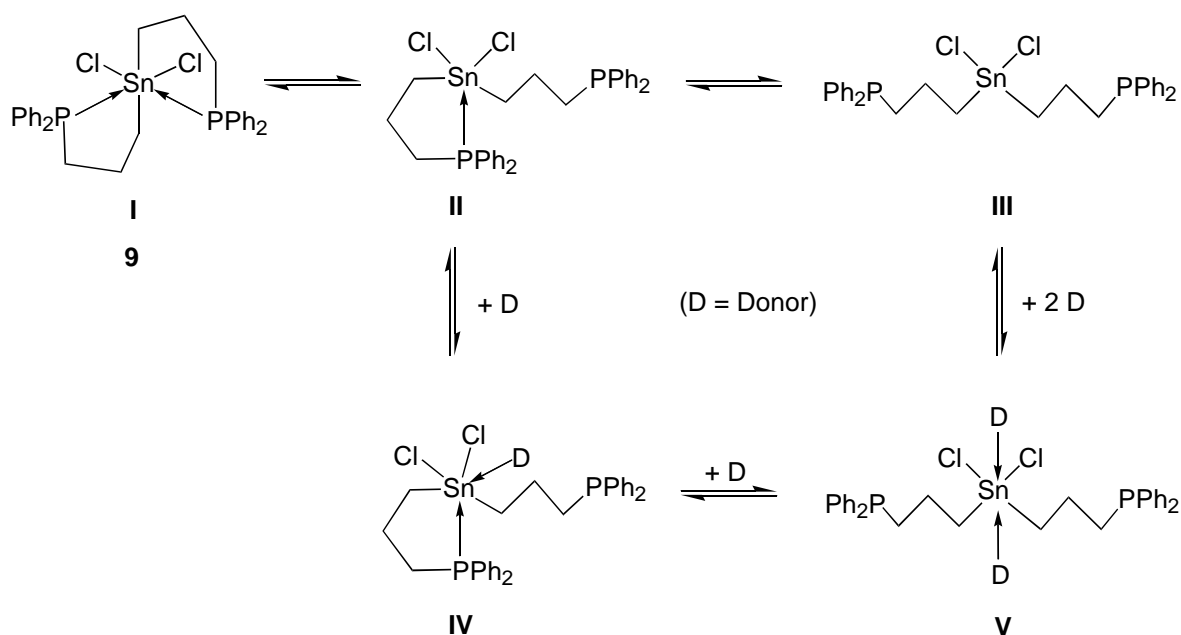
Gl. 13

In CD_2Cl_2 lassen sich für **11** bei Raumtemperatur dynamische Gleichgewichte zwischen I, II und III formulieren, wobei das Gleichgewicht zwischen den Strukturen I und II dominieren sollte. Dies wird durch die deutliche Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals nach -222 ppm im Vergleich zu dem Verschiebungswert für das tetrakoordinierte EtSnCl_3 ($\delta = -6,5$ ppm in CCl_4)⁶⁵ demonstriert. Der sehr große Betrag der Kopplungskonstanten ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P})$ ist ein eindeutiges Zeichen für das Vorhandensein einer intramolekularen P-Sn-Koordination, da dieser nicht nur aus dem kleinen Betrag der ${}^4\text{J}(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung, sondern vor allem aus dem einer ${}^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ -Kopplung resultiert.^{66,67} Bei -90 °C treten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum neben dem Signal bei -222 ppm weitere Resonanzen im Bereich von -393 bis -415 ppm auf, welche auf eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten von hexakoordinierten Dimeren des Strukturtyps I hinweisen. Die Multiplettstruktur der ^{119}Sn -NMR-Signale in diesem Bereich ist mit der möglichen Ausbildung verschiedener Stereoisomere zu begründen. Eine genaue Untersuchung des Verhaltens von **11** bei tiefen Temperaturen ist bisher nicht durchgeführt worden, so daß die getroffenen Aussagen als vorläufige Ergebnisse zu betrachten sind. In dem starken Donorsolvens Pyridin wird die intramolekulare P-Sn-Koordination aufgehoben, und es liegt ausschließlich die hexakoordinierte offenkettige Struktur V vor. Der Wert der ${}^4\text{J}(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung ist so klein, daß die entsprechenden ^{119}Sn -Satellitensignale im Signalfuß des ^{31}P -NMR-Signals liegen. In Übereinstimmung mit der bekannten Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Resonanz

bei Erhöhung der Koordinationszahl am Zinnatom⁶⁸ erscheint für **V** ein breites ^{119}Sn -NMR-Signal bei -413 ppm.

Die NMR-Daten weisen für Verbindung **12** ein zu **11** analoges Verhalten aus. Wegen der geringeren Lewis-Acidität des Zinnatoms sind hier die Sn-Cl...Sn-Brücken, wie schon im Festkörper beobachtet, deutlich geschwächt, so daß das Dimer **I** in Lösung vollständig dissoziiert und sich ein Gleichgewicht zwischen den Strukturen **II** und **III** einstellt. Der im Vergleich zu **11** um ca. 450 Hz geringere Betrag der $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung sowie die Tieffeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals um ca. 198 ppm zeigen, daß die intramolekulare P-Sn-Koordination in **12** weniger fest ist und somit ein Teil der Verbindung offenkettig vorliegt. In Pyridin liegt schließlich analog zu **11** der Strukturtyp **V** vor, was sich in dem kleinen Betrag der $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 19,4 Hz, der nur noch aus dem Beitrag der $^4J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung besteht, und der Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals ($\delta = -278$ (b) ppm) ausdrückt.

Für die Substanz **9** sind in Lösung die in Gl. 14 dargestellten Gleichgewichte denkbar. Auch hier erfolgt der Übergang der einzelnen Strukturen ineinander im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnell.



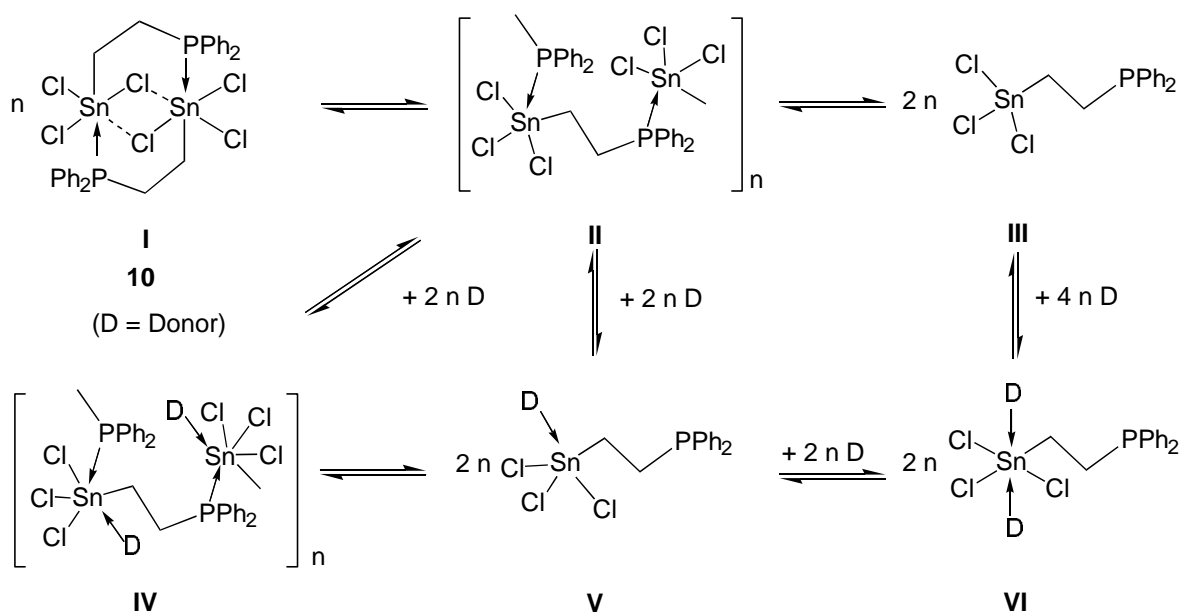
Gl. 14

Die Verbindung **9** weist infolge der ähnlichen Lewis-Acidität des Zinnatoms ein zu **12** vergleichbares Verhalten auf. In CD_2Cl_2 liegen Gleichgewichte zwischen **I**, **II** und **III** mit einem deutlichen Übergewicht zugunsten der Strukturen **I** und **II** vor. Der Betrag der $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung unterscheidet sich kaum von dem in **12**. Das ^{119}Sn -NMR-Signal ist jedoch stark zu hohem Feld verschoben, was eine durch die mögliche intramolekulare

Koordination von zwei P-Atomen bedingte Koordinationszahlerhöhung am Zinnatom ausweist und somit das Vorliegen eines beträchtlichen Anteils von Strukturtyp **I** bestätigt. Mit dem starken Donorsolvens Pyridin wird auch hier die offenkettige Struktur **V** realisiert, was aus der Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals ($\delta = -280$ (b) ppm) und dem niedrigen Betrag der $^4J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 57,4 Hz hervorgeht.

Erwähnenswert ist schließlich noch, daß die ^{31}P -Signale der Verbindungen **9**, **11** und **12** bei Vorliegen einer intramolekularen P-Sn-Koordination eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den offenkettigen Strukturen aufweisen. Dies ist auch bei anderen Verbindungen mit intramolekularer P-Sn-Koordination beobachtet worden.^{6,68}

Verbindung **10** sollte im Gegensatz zu **9**, **11** und **12** wegen der geringen Länge des Brückengliedes zwischen dem P- und dem Sn-Atom nicht zu einer intramolekularen P-Sn-Koordination befähigt sein. Einige der für **10** in Lösung möglichen Gleichgewichte sind in Gl. 15 aufgeführt.



Gl. 15

Das Verhalten von **10** in CD_2Cl_2 ist durch dynamische Gleichgewichte zwischen den Strukturen **I**, **II** und **III** geprägt. Die im Vergleich zu der in nicht koordinierenden Lösungsmitteln tetrakoordinierten Verbindung EtSnCl_3 ($\delta^{119}\text{Sn}$: -6,5 ppm)⁶⁵ auftretende Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals auf -68 ppm belegt nach OTERA⁶⁸ eine Erhöhung der Koordinationszahl des Zinnatoms, welche durch intermolekulare P-Sn-Koordinationen in den denkbaren Strukturtypen **I** und **II** erfolgen kann. Die Lage des ^{119}Sn -NMR-Signals deutet an, daß auch ein erheblicher Anteil des tetrakoordinierten Strukturtyps **III** vorliegt. Eine eindeutige Interpretation ist aufgrund der Vielzahl denkbarer

Donor-Akzeptor-Gleichgewichte in Lösung bei Raumtemperatur nicht möglich. Selbst bei tiefen Temperaturen zeigt die Verbindung **10** ein stark dynamische Verhalten. In Pyridin entspricht das Verhalten von **10** den Erwartungen. Hier liegt, was die fast identische Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals im Vergleich zur Verbindung **11** bestärkt, das Molekül in der offenkettigen Form **VI** vor.

Die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **9** - **12** sind in Tab. 15 aufgeführt. Wegen des dynamischen Verhaltens zeigen sie teilweise beträchtliche Signalverbreiterungen. Die Lage der einzelnen Signalgruppen liegt im Erwartungsbereich vergleichbarer Verbindungen.^{64,69}

Tab. 15

^1H -NMR-Daten der Verbindungen **9** - **12** in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	δ (SnCH_3) ($^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H})$)	δ (SnCH_2) ($^2J(^{119}\text{SnC}^1\text{H})$)	δ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)	δ (PCH_2)	δ (PPh_2)
9	-	1,9-2,9 ^a			7,25-7,48 (m)
10	-	1,5-2,2 (m)	-	2,8-3,9 (m)	7,42-8,14 (m)
11	-	2,36 (m)	2,23 (m)	2,49 (m)	7,57-7,82 (m)
12	1,38 (d) ^b (74,2)	2,07 (m) (74,4)	2,16 (m)	2,31 (m)	7,41- 7,49 (m)

1.3.4.1. Addukte der Verbindungen **10** und **11** mit starken Elektronendonatoren

Zum besseren Verständnis der Struktur der Verbindungen **10** und **11** in Lösung sind zusätzlich noch Addukte mit Triphenylphosphinoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) dargestellt worden. Die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten dieser Addukte sind in der Tab. 16 aufgelistet. Für die Addukte der Verbindung **10** mit jeweils einem Äquivalent Ph_3PO oder HMPT ist anhand der NMR-Daten ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den in Gl. 15 dargestellten Strukturtypen **IV** und **V** wahrscheinlich. Die Hochfeldlage der ^{119}Sn -NMR-Resonanz bei -298 bzw. -314 ppm weist auf ein zwischen einer penta- und einer hexakoordinierten Zinnspezies gemitteltes

^a nicht strukturiertes Signal

^b $^nJ(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 4,5 \text{ Hz}$

Signal hin. Mit zwei Äquivalenten des Donorreagens realisiert **10**, wie sich aus der ähnlichen Lage des ^{31}P -NMR-Signals und dem Betrag der $^3J(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})$ -Kopplungen zu der Messung von **10** in Pyridin ableiten läßt, den Strukturtyp **VI**. Diese Struktur konnte für **10** • 2 Ph_3PO (**10b**) im Festkörper (Abb. 7) nachgewiesen werden.

Tab. 16

^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Addukte der Verbindungen **10** und **11** in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^{31}P -NMR-Daten		^{119}Sn -NMR-Daten
	δ ($\text{Ph}_2\text{P}_a\text{CH}_2$) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}_a)$)	δ ($\text{O}=\text{P}_b\text{R}_3$)	δ (Sn)
10 • Ph_3PO (10a)	- 3,4 (s) ^a (534) ^b	38,2 (s)	-289 (b)
10 • 2 Ph_3PO (10b)	- 6,9 (s) (733) ^b	36,0 (s)	n.o. ^c
10 • HMPT (10c)	-2,6 (b) ^a (528) ^b	25,4 (s)	-314 (b)
10 • 2 HMPT (10d)	-7,3 (s) (823) ^b	25,8 (s)	n.o. ^c
11 • Ph_3PO (11a)	-34,8 (s) (1189) ^d	39,6 (s)	-428 (b)
11 • 2 Ph_3PO (11b)	-33,7 (s) ^a (1112) ^d	35,1 (s)	-434 (b)
11 • HMPT (11c)	-34,4 (s) (1105) ^d	26,4 (s)	-455 (b)
11 • 2 HMPT (11d)	-31,3 (b) (-)	26,9 (s)	-468 (b)

Die Verbindung **11** bildet mit einem Äquivalent der Donatoren Ph_3PO oder HMPT dem Strukturtyp **IV** in Gl. 13 entsprechende Addukte. Dies folgt aus den Hochfeldverschiebungen der ^{119}Sn -NMR-Resonanzen, die eine Hexakoordination am Zinnatom belegen, und der Größe der Beträge der $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen, die $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen entsprechen. Mit zwei Äquivalenten der Donormoleküle liegt ein Gleichgewicht zwischen den Strukturtypen **IV** und **V** der Gl. 13 vor. Mit Ph_3PO als dem schwächeren Donor dominiert die Struktur **IV**. Dies geht aus der im ^{31}P -NMR-Spektrum noch vorhandenen großen $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung hervor. Somit reicht die Donorstärke

^a breiter Signalfuß

^b $n = 3$

^c keine Signale im Bereich von +100 ppm bis -1000 ppm

^d $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^4J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})| + |^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})|$

von Ph_3PO nicht aus, um die intramolekulare P-Sn-Koordination vollständig aufzuheben. Bei $11 \bullet 2 \text{ HMPT}$ (**11d**) verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Strukturtyps **V**. Hier beobachtet man eine ^{31}P -NMR-Resonanz ohne erkennbare $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung.

1.3.4.1.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{ Ph}_3\text{PO}$ (**10b**)

Durch langsame Kristallisation von **10b** aus CH_2Cl_2 erhält man für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Das Addukt kristallisiert in Form farbloser Nadeln im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe Cc mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 17 zusammengestellt.

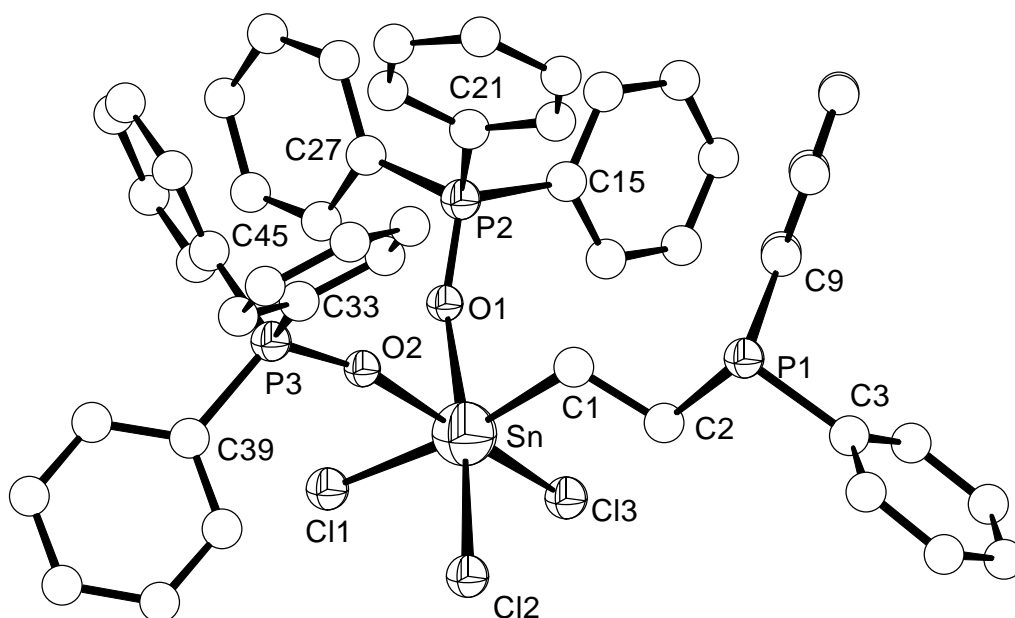


Abb. 7

Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{ Ph}_3\text{PO}$ (**10b**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Auch im Festkörper realisiert das Addukt **10b** die für die Lösung anhand von NMR-Daten postulierte Hexakoordination. Das zentrale Strukturelement ist das mit zwei in cis Position zueinander stehenden Ph_3PO -Liganden oktaedrisch koordinierte Zinnatom. Die geringe Abweichung von der idealen Geometrie wird durch die Winkel C1-Sn-Cl1 , O1-Sn-Cl2 und O2-Sn-Cl3 mit $172,3(1)^\circ$, $173,2(1)^\circ$ sowie $172,6(1)^\circ$ verdeutlicht. Die Abstände $d_{\text{O1-Sn}}$ bzw. $d_{\text{O2-Sn}}$ betragen $2,210(3) \text{ \AA}$ und $2,201(3) \text{ \AA}$ und liegen damit in der Größenordnung der für die intermolekular koordinierten Verbindungen $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \bullet 2 \text{ Ph}_3\text{PO}$ ermittelten Werte ($d_{\text{Sn-O}} = 2,237(9) / 2,258(9) \text{ \AA}$).⁷⁰ Die geringe Verkürzung der

Sn-O-Abstände wird durch den höheren Chlorierungsgrad und der damit gesteigerten Akzeptorfähigkeit des Zinnatoms hervorgerufen.

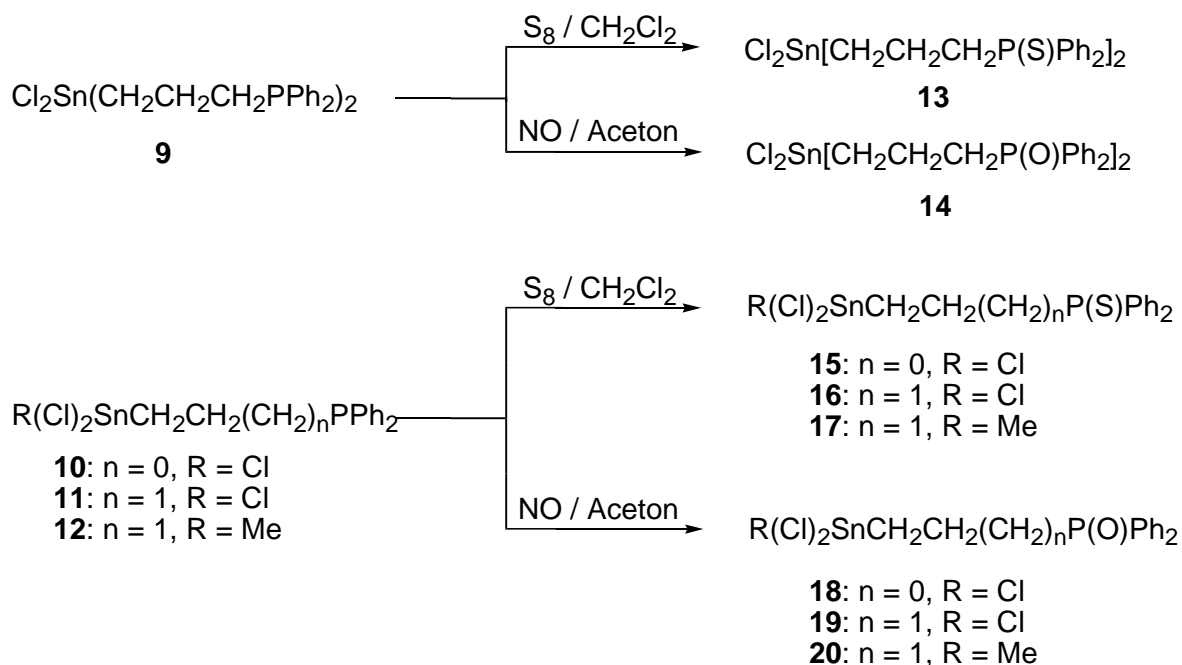
Tab. 17

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{PO}$ (**10b**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,148 (4)	Sn-Cl1	2,390 (1)
Sn-O1	2,210 (3)	Sn-Cl2	2,466 (1)
Sn-O2	2,201 (3)	Sn-Cl3	2,458 (1)
Bindungswinkel [°]			
O1-Sn-O2	84,4 (1)	Cl1-Sn-O2	84,9 (1)
O2-Sn-Cl2	89,6 (1)	Cl1-Sn-Cl2	91,4 (1)
Cl2-Sn-Cl3	95,9 (1)	Cl1-Sn-Cl3	90,1 (1)
Cl3-Sn-O1	89,9 (1)	C1-Sn-Cl1	172,3 (1)
C1-Sn-O1	90,6 (2)	O1-Sn-Cl2	173,2 (1)
C1-Sn-O2	87,2 (1)	O2-Sn-Cl3	172,6 (1)
C1-Sn-Cl2	92,2 (1)	Sn-O1-P2	152,1 (1)
C1-Sn-Cl3	97,4 (1)	Sn-O2-P3	162,3 (1)
Cl1-Sn-O1	85,0 (1)		

1.3.5. Derivatisierung von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**) und $\text{R}(\text{Cl})_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$
(**10**: $n = 2$, $\text{R} = \text{Cl}$; **11**: $n = 3$, $\text{R} = \text{Cl}$; **12**: $n = 3$; $\text{R} = \text{Me}$)

Erwartungsgemäß gehen die Liganden **9** - **12** die für tertiäre Phosphine typischen Reaktionen ein.



Gl. 16

So können diese in Aceton mittels des aus Natriumnitrit und 2 M Schwefelsäure in situ dargestellten Stickstoffmonoxids zu den P-Oxiden und in CH_2Cl_2 mit Schwefel zu den P-Sulfiden oxidiert werden (Gl. 16).

Tab. 18

^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen in CD_2Cl_2 **13** - **20** (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	13	14	15	16	17	18	19	20
^{31}P -NMR	44,6(s)	49,0(s)	53,7(s)	44,6(s)	44,3 (s)	43,3 (s)	54,0 (s)	48,5 (s)
$^n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$	- ^a	- ^a	260 ^b	10,9 ^c	12,3 ^c	302 ^d	93 ^e	64,7 ^e
^{119}Sn -NMR	-54,9 (s)	-82 (b)	-172 (d)	-208 (s)	-390 (s)	-214 (b)	-297 (b)	-126 (b)
$^n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$	- ^a	- ^a	256 ^b	- ^a	- ^a	-	-	-

^a ^{119}Sn -Satelliten liegen im Signalfuß

$$^b n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^3 J(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})| + |^2 J(^{119}\text{SnS}^{31}\text{P})|$$

$$^c n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^4 J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})| + |^2 J(^{119}\text{SnS}^{31}\text{P})|$$

$$^d n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^3 J(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})| + |^2 J(^{119}\text{SnO}^{31}\text{P})|$$

$$^e n J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = |^4 J(^{119}\text{SnCCC}^{31}\text{P})| + |^2 J(^{119}\text{SnO}^{31}\text{P})|$$

Eine für Verbindung **9** denkbare Oxidation nur einer Diphenylphosphinogruppe gelang nicht. Bei allen Verbindungen handelt es sich um farblose, kristalline Feststoffe, die durch Elementaranalysen sowie ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert sind. Tab. 18 zeigt dabei, daß die Größe der Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ durch die Stärke der $\text{P}=\text{X}-\text{Sn}$ -Wechselwirkung ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) und der Größe des durch diese Koordination entstandenen Ringsystems beeinflusst wird (vgl. Tab. 14).

1.3.5.1. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**15**)

Das Sulfid **15** kristallisiert aus CH_2Cl_2 / Hexan in Form von farblosen Quadrern im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P } 2_1/n$ mit zwei dimeren Einheiten pro Elementarzelle (Abb. 8). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Tab. 19 angegeben.

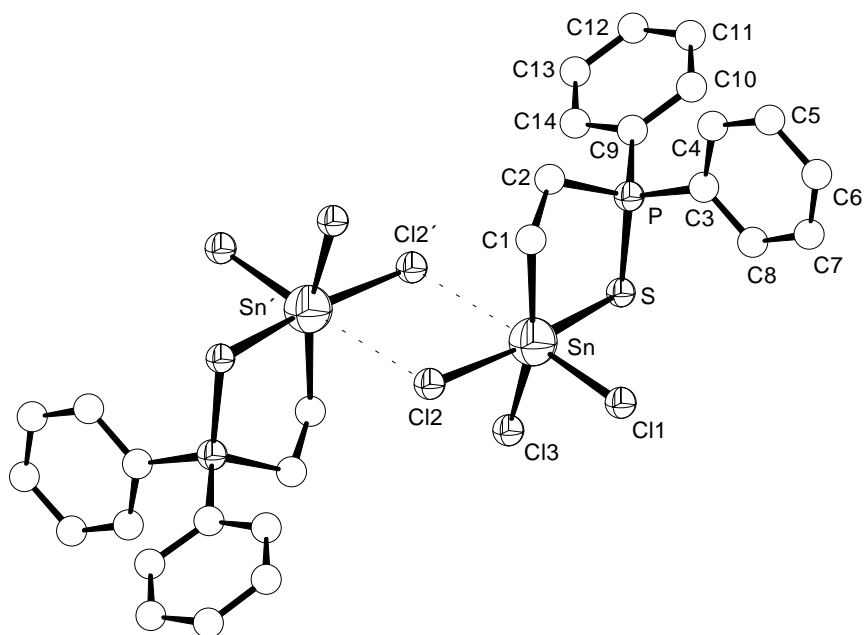


Abb. 8

Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**15**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Durch intermolekulare $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Brücken bildet **15** ein zentrosymmetrisches Dimer mit einem planaren $[\text{SnCl}]_2$ Ring und zwei aus intramolekularen $\text{P}=\text{S}-\text{Sn}$ -Wechselwirkungen resultierenden fünfgliedrigen Chelatringen als zentrale Strukturelemente. Im Gegensatz zur Verbindung **10** wird hier aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von Fünfringen eine intramolekulare Koordination des Zinnatoms mit dem Donoratom bevorzugt. Das Zinnatom realisiert somit eine Hexakoordination mit verzerrt oktaedrischer

Ligandenanordnung. Die Verzerrung spiegelt sich in der Größe der Winkel Cl3-Sn-C1, Cl2-Sn-S und Cl1-Sn-Cl2' mit 158,8(1)°, 168,3(1)° sowie 176,8(1)° wider. Der Abstand $d_{\text{Sn-S}}$ ist wegen der größeren Lewis-Acidität des Zinnatoms mit 2,621(1) Å signifikant kürzer als der für die Verbindung **8** mit $d_{\text{Sn-S}}$ von 2,852(3) Å gemessene. Im Vergleich zu den ebenfalls dreifach halogenierten Verbindungen **10** und **11** bewirkt die höhere Donorstärke der P=S-Gruppe eine größere Asymmetrie der Sn-Cl...Sn-Brücken und die Verlängerung des Abstands $d_{\text{Sn...Cl2'}}$ auf 3,128(2) Å.

Tab. 19

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Cl₃SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ (**15**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,161 (3)	Sn-Cl3	2,353 (1)
Sn-S	2,621 (1)	Sn-Cl2'	3,128 (2)
Sn-Cl1	2,379 (2)	P-S	2,005 (1)
Sn-Cl2	2,507 (1)		
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Sn-S	95,9 (1)	Cl3-Sn-Cl1	98,8 (1)
S-Sn-Cl2'	87,2 (1)	Cl3-Sn-S	85,3 (1)
Cl2'-Sn-Cl2	81,6 (1)	Cl3-Sn-Cl2'	80,5 (1)
Cl2-Sn-Cl1	95,3 (1)	Cl3-Sn-Cl2	89,4 (1)
C1-Sn-Cl1	102,2 (1)	Cl3-Sn-C1	158,8 (1)
C1-Sn-S	89,4 (1)	Cl2-Sn-S	168,3 (1)
C1-Sn-Cl2'	78,7 (1)	Cl1-Sn-Cl2'	176,8 (1)
C1-Sn-Cl2	91,8 (1)	Sn-Cl2-Sn'	98,4 (1)

Der von den Atomen C1, C2, P, S und Sn gebildete fünfgliedrige Chelatring liegt nach Größe und Sequenz der Torsionswinkel (Tab. 20) in verzerrter Briefumschlag-Konformation vor, bei der das Atom C2 oberhalb der durch die Atome C1, P, S und Sn beschriebenen Ebene liegt.

Tab. 20

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in Cl₃SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ (**15**)

Torsionswinkel [°]	
C2-C1-Sn-S	-23,8 (1)
C1-Sn-S-P	-3,2 (1)
Sn-S-P-C2	24,5 (1)
S-P-C2-C1	-48,6 (1)
P-C2-C1-Sn	47,2 (1)

1.3.5.2. Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**19**)

Zur Röntgenkristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle des Oxids **19** werden aus Aceton durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Die Verbindung kristallisiert im orthorombischen Kristallsystem der Raumgruppe $F 2dd$ mit sechzehn Molekülen pro Elementarzelle.

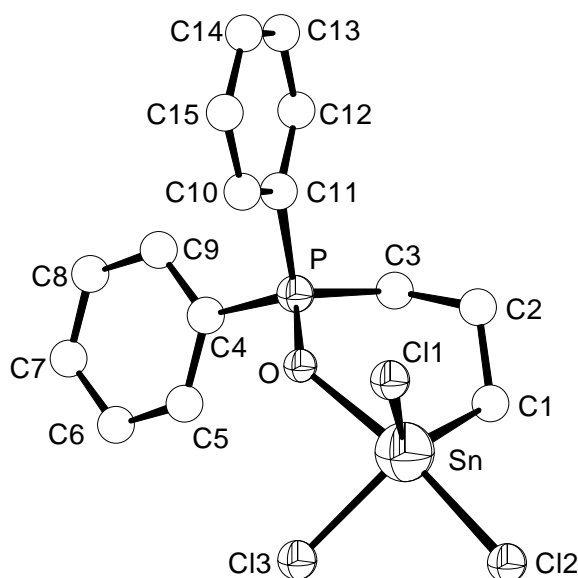


Abb. 9

Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**19**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Überraschend bildet **19** (Abb. 9) keine Dimere. Der kürzeste intermolekulare Cl1-Sn^a -Abstand beträgt $4,451(9) \text{ \AA}$, so daß Donor / Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen auszuschließen sind. Das zentrale Strukturelement ist demnach das pentakoordinierte Zinnatom. Die Winkelsumme $\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$ nach DRÄGER²⁸ beträgt $78,1^\circ$ und liegt somit im typischen Bereich eines trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders. Die axialen Positionen in der Koordinationssphäre des Zinnatoms werden von dem O- und dem Cl2-Atom eingenommen. Die erhöhte Akzeptorfähigkeit des Zinnatoms wird durch die geringe Bindungslänge der intramolekularen P=O-Sn -Koordination von $2,182(5) \text{ \AA}$ reflektiert, die nur unwesentlich größer ist als die Summe der Kovalenzradien von Zinn und Sauerstoff mit $2,06 \text{ \AA}$.⁷¹

^a Symmetrieoperation: $x, -0,5-y, 0,5-z$

Tab. 21

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**19**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,128 (6)	Sn-Cl2	2,453 (2)
Sn-O	2,182 (5)	Sn-Cl3	2,336 (2)
Sn-Cl1	2,328 (2)	P-O	1,516 (5)
Bindungswinkel [°]			
C1-Sn-Cl1	121,5 (2)	Cl2-Sn-C1	96,4 (2)
Cl1-Sn-Cl3	112,1 (1)	Cl2-Sn-Cl1	94,2 (1)
Cl3-Sn-C1	125,2 (2)	Cl2-Sn-Cl3	90,1 (1)
O-Sn-C1	90,0 (2)	O-Sn-Cl2	172,3 (1)
O-Sn-Cl1	86,1 (1)	$\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$	78,1
O-Sn-Cl3	82,7 (1)		

Der von den Atomen C1, C2, C3, P, Sn und O gebildete sechsgliedrige Chelatring liegt nach Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel (Tab. 22) in einer stark verzerrten Halb-Sessel-Konformation vor, in der das Atom C2 über der von den übrigen Atomen gebildeten Ebene liegt.

Tab. 22

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**19**)

Torsionswinkel [°]	
C2-C1-Sn-O	32,9 (1)
C1-Sn-O-P	-6,7 (1)
Sn-O-P-C3	10,0 (1)
O-P-C3-C2	-38,7 (1)
P-C3-C2-C1	74,8 (1)
C3-C2-C1-Sn	-73,1 (1)

1.3.5.3. Molekülstruktur von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**20**)

Das Oxid **20** kristallisiert aus Aceton monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit zwei dimeren Molekülen pro Elementarzelle.

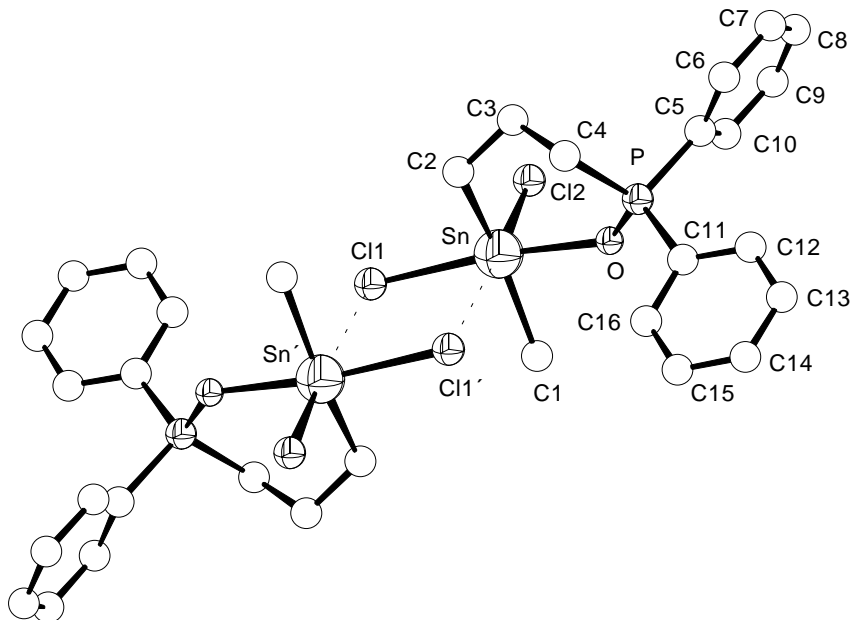


Abb. 10

Molekülstruktur von **20** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

20 liegt infolge intermolekularer Sn-Cl...Sn-Brücken als ein zentrosymmetrisches Dimer mit einem planaren $[\text{SnCl}]_2$ Vierring und zwei durch intramolekulare P=O-Sn-Koordinationen symmetrieäquivalenten heterocyclischen sechsgliedrigen Chelatringen vor.

Tab. 23

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**20**)

Bindungslängen [Å]			
Sn-C1	2,104 (8)	Sn-Cl1	2,588 (2)
Sn-C2	2,136 (7)	Sn-Cl2	2,408 (2)
Sn-O	2,227 (5)	Sn-Cl1'	3,408 (2)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Sn-Cl2	94,5 (1)	C2-Sn-Cl1	92,0 (2)
Cl2-Sn-O	91,4 (2)	C2-Sn-Cl2	99,2 (2)
O-Sn-Cl1'	90,0 (1)	C2-Sn-O	90,6 (2)
Cl1'-Sn-Cl1	84,3 (1)	C2-Sn-Cl1'	77,4 (2)
C1-Sn-Cl1	91,9 (2)	C1-Sn-C2	156,0 (4)
C1-Sn-Cl2	104,1 (3)	Cl1-Sn-O	173,2 (2)
C1-Sn-O	83,2 (3)	Cl2-Sn-Cl1'	176,7 (2)
C1-Sn-Cl1'	79,1 (1)	Sn-Cl-Sn'	95,7 (3)

Durch die intermolekularen Sn-Cl...Sn-Brücken wird die Hexakoordination des Metalls in Form eines gestörten Oktaeders realisiert. Erwartungsgemäß sind die am Zinn gebundenen C-Atome trans-ständig zueinander angeordnet. Die größere Donorstärke der P=O-Gruppe führt, wie schon bei Verbindung **17** für die P=S-Gruppe beobachtet, zu einer Aufweitung der Sn-Cl...Sn-Brücke von $d_{\text{Sn-Cl}}$ mit 3,385(3) Å in Verbindung **12** auf 3,408(2) Å in **20**. Die geringere Akzeptorstärke des Zinnatoms im Vergleich zu dem Oxid **19** und die Einbindung in den durch Sn-Cl...Sn-Brücken gebildeten Vierrings bewirken in **20** eine Vergrößerung des intramolekularen Abstands $d_{\text{Sn-O}}$ von 2,182(5) Å in **19** auf 2,227(5) Å.

Der von den Atomen C1, C2, C3, P, O und Sn gebildete sechsgliedrige Chelatring liegt nach Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel (Tab. 24) in einer stark verzerrten Halb-Sessel-Konformation vor, in der das Atom C3 über der von den übrigen Atomen gebildeten Ebene liegt.

Tab. 24

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ **20**

Torsionswinkel [°]	
O-Sn-C2-C3	-20,4 (1)
Sn-C2-C3-C4	67,7 (1)
C2-C3-C4-P	-82,7 (1)
C3-C4-P-O	44,6 (1)
C4-P-O-Sn	-2,3 (1)
P-O-Sn-C2	-9,0 (1)

2. Synthese und Struktur von intramolekular koordinierten Organostannyl-Übergangsmetallkomplexen

2.1. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe des zweiwertigen Palladiums und Platins

Entsprechend der Zielstellung wurden die im Abschnitt 1 beschriebenen Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**), $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**), $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**) und $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**) mit ausgewählten Palladium- und Platinchloridkomplexen zur Reaktion gebracht. Als Übergangsmetallkomponenten wurden $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$,⁷² $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$,⁷² $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$,⁷³ $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$,⁷⁴ $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ ⁷⁵ und $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ ⁷⁶ verwendet.

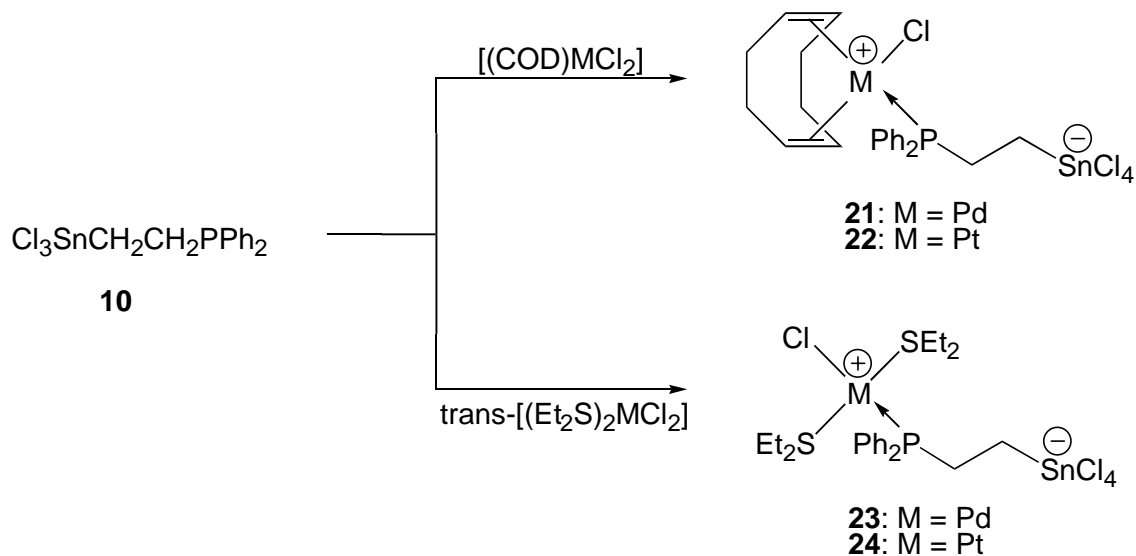
Es zeigt sich, daß die Liganden **9**, **11** und **12** mit einer Propandiylbrücke zwischen Zinn und Phosphor, wie schon von SCHULZ¹⁷ und KRUBER¹⁹ für ähnliche Liganden beobachtet, in Gegenwart von Pd(II)- oder Pt(II)-Komplexen eine ausgeprägte Tendenz zur Abspaltung der Stannylgruppe aufweisen. Der Organozinnrest wird dabei als MeSnCl_3 bzw. SnCl_4 unter gleichzeitiger Ausbildung einer Übergangsmetall-Kohlenstoffbindung abgespalten, was zur Bildung energetisch begünstigter fünfgliedriger Metallacyclen führt. Dieser Reaktionsverlauf eröffnet die Möglichkeit zur gezielten Synthese derartiger Metallacyclen.

Im weiteren sollen diese Liganden gesondert betrachtet werden, obwohl sie vor der Spaltungsreaktion oft Primärkomplexe mit ähnlichen Strukturen wie die der Komplexe des Liganden **10**, die diese Tendenz nicht aufweisen, bilden.

2.1.1. Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ und $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ (M = Pd, Pt) im Molverhältnis 1:1

Wird der Ligand **10** in Methylenchlorid mit einem Äquivalent $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ umgesetzt, so erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**21**) (Gl. 17) in Form eines gelben, feinkristallinen Feststoffes ausfällt. Durch Übersichten einer Lösung von **21** in CH_2Cl_2 mit Pentan erhält man gelbe Kristalle, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die vergleichbare Umsetzung mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ (Gl. 17) führt zu einem farblosen Pulver (**22**), das nur noch in starken Donorsolventien wie DMSO löslich ist, sich jedoch in Lösung nach längerem Stehen zersetzt. Anhand NMR-spektroskopischer Daten (siehe Kap.

2.1.3.) ist für **22** jedoch eine zu **21** isotype Struktur wahrscheinlich. Der Umsatz von **10** mit $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ bzw. $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ führt in glatter Reaktion zu Verbindungen des Typs $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{M}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**23**: $\text{M} = \text{Pd}$; **24**: $\text{M} = \text{Pt}$) (Gl. 17), die im Gegensatz zu **21** und **22** wesentlich besser in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Durch langsame Kristallisation aus Methylenchlorid / Pentan konnten auch von **23** zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



Gl. 17

Wie schon von SCHULZ¹⁷ für die aus $[\text{L}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L}_2 = \text{COD}, (\text{Et}_2\text{S})_2$) und $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ im Molverhältnis 1 : 3 synthetisierten Komplexe des Typs $\{[\text{Me}_2(\text{Cl})_2\text{Sn}^\ominus\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]\{[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\text{M}^\oplus\text{Cl}\}$ mit ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) beobachtet wurde, findet auch bei der Bildung von **21** - **24** eine Übertragung eines Chloridions von dem Übergangsmetall auf das Zinnatom statt.

2.1.1.1. Molekülstruktur von $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**21**)

Der Komplex **21** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 11, aussagekräftige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 25 dargestellt. Das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindung resultiert aus der Übertragung eines Chloridions von dem Palladium- auf das Zinnatom. Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse hervorgeht, bestehen im Festkörper zwischen dem Palladium-Kation und dem Zinn-Anion keine direkten Wechselwirkungen, so daß es sich bei **21** um ein intramolekulares Ionenpaar handelt. Es liegt ein quadratisch-planar koordiniertes Palladium- und ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Zinnatom vor.

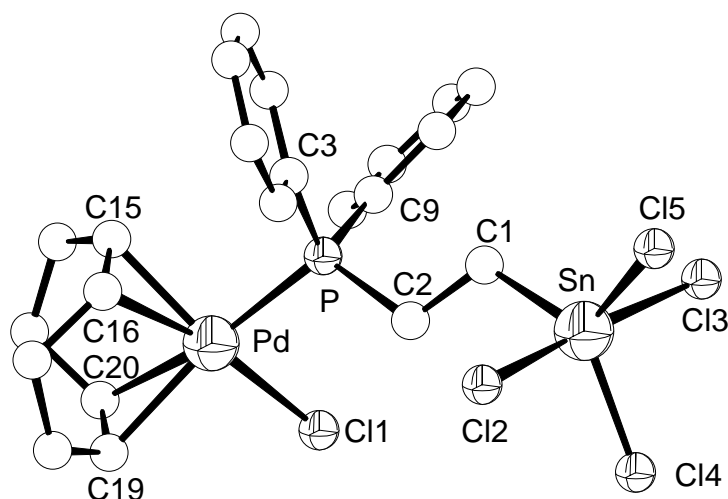


Abb. 11

Molekülstruktur von **21** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die Verzerrung des Ligandenpolyeders um das Palladium entsteht einerseits durch den kleinen Bißwinkel des 1,5-Cyclooctadiens und andererseits durch den unterschiedlich starken trans-Einfluß des Phosphor- und Chloratoms. Der Bißwinkel des 1,5-Cyclooctadiens, der für den Ausgangskomplex [(COD)PdCl₂] 86,3° beträgt,⁷⁷ ist hier auf 84,7(1)° gestaucht. Hingegen ist der Winkel C15/C16^b-Pd-P mit 95,9(1)° deutlich aufgeweitet.

Tab. 25

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(COD)Pd[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**21**)

Bindungslängen [Å]			
Pd-P	2,301 (2)	Pd-C19/C20 ^a	2,223 (9)
Pd-Cl1	2,297 (2)	Sn-C1	2,124 (7)
Pd-C15	2,202 (6)	Sn-Cl2	2,453 (2)
Pd-C16	2,220 (6)	Sn-Cl3	2,479 (2)
Pd-C15/C16 ^a	2,103 (9)	Sn-Cl4	2,314 (2)
Pd-C19	2,305 (6)	Sn-Cl5	2,342 (2)
Pd-C20	2,339 (6)		
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Pd-P	87,3 (1)	C1-Sn-Cl5	116,1 (1)
C15/C16 ^a -Pd-P	95,9 (1)	Cl4-Sn-Cl5	116,1 (1)
C15/C16 ^a -Pd-C19/C20 ^a	84,7 (1)	Cl2-Sn-C1	94,6 (3)
C19/C20 ^a -Pd-Cl1	91,9 (1)	Cl2-Sn-Cl4	89,1 (1)
C15/C16 ^a -Pd-Cl1	175,9 (1)	Cl2-Sn-Cl5	88,1 (1)
C19/C20 ^a -Pd-P	178,2 (1)	Cl2-Sn-Cl3	173,4 (1)
C1-Sn-Cl4	127,8 (2)		

^a Berechnet mit DIAMOND 2⁷⁸; der Abstand bzw. Winkel ist jeweils auf den Mittelpunkt der Bindung zwischen den angegebenen Atomen bezogen.

Die unterschiedliche Stärke des trans-Einflusses von Chlor- und Phosphorliganden spiegelt sich in den dem jeweiligen Atom gegenüberliegenden Palladium-Kohlenstoff Abständen wider. So ist der dem Cl1-Atom gegenüberliegende Abstand $d_{\text{Pd-C15/C16}}$ mit 2,103(9) Å kürzer als der dem P1-Atom gegenüberliegende Abstand $d_{\text{Pd-C19/C20}}$, der 2,223(9) Å beträgt.

In der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Zinnatoms nehmen die Atome Cl2 und Cl3 die axialen, die Atome C1, Cl4 sowie Cl5 die äquatorialen Positionen ein. Der Winkel zwischen den axialen Cl-Atomen Cl2-Sn-Cl3 weicht um 6,6° von der idealen linearen Anordnung ab. Die größte Abweichung der Winkel der äquatorial gebundenen Atome von dem Idealwert 120° beträgt 7,8°. Die axialen Sn-Cl-Bindungen sind um ca. 0,15 Å länger als die äquatorialen Sn-Cl-Bindungen. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit dem in der Literatur⁷⁹ beschriebenen freien $[\text{MeSnCl}_4]^-$ -Anion, das ebenfalls ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder mit der Methylgruppe in äquatorialer Position realisiert.

2.1.1.2. Molekülstruktur von $\text{trans}[\text{(Et}_2\text{S)}_2\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**23**)

Der Palladiumkomplex **23** kristallisiert in Form gelber Quader im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 26 aufgeführt.

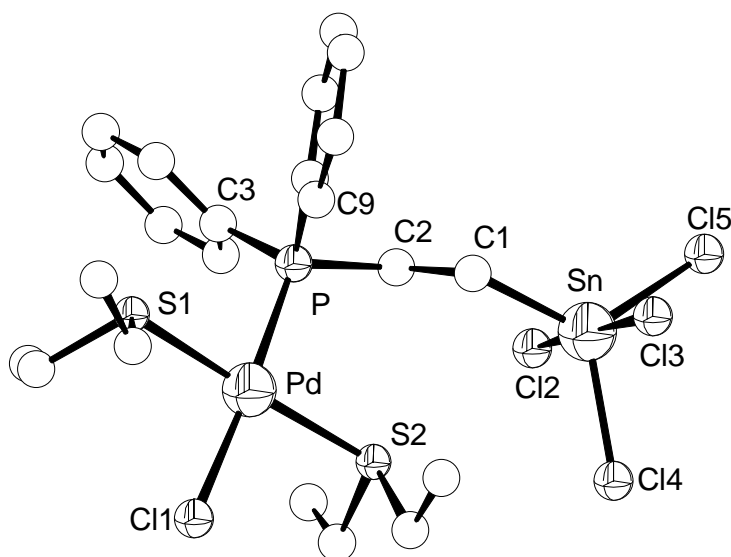


Abb. 12

Molekülstruktur von **23** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Wie für den Komplex **21** beschrieben, liegt auch hier durch die Übertragung eines Chloridions von dem Palladium- auf das Zinnatom ein intramolekulares Ionenpaar vor. Die zentralen Strukturelemente sind das quadratisch-planar koordinierte Palladium- und das trigonal-bipyramidal konfigurierte Zinnatom. Im Gegensatz zu **21** ermöglichen die an das Palladium koordinierten Diethylsulfidgruppen eine trans-ständige Anordnung des Cl1- und des P-Atoms. Der stärkere trans-Einfluß des P-Liganden bewirkt eine Verlängerung der Pd-Cl1 Bindung von 2,297(2) Å für **21** auf 2,337(1) Å in der Verbindung **23**. Das quadratisch-planare Koordinationspolyeder des Palladiums ist im Vergleich zu **21** durch den Austausch des zweizähligen Chelatliganden COD gegen zwei Diethylsulfidgruppen deutlich weniger verzerrt. Die Winkel S1-Pd-P, S1-Pd-Cl1, Cl1-Pd-S2 und S2-Pd-P liegen annähernd im Bereich des Idealwertes von 90°. Die größte Abweichung zeigt der Winkel S1-Pd-P mit 87,2(1)°.

Tab. 26

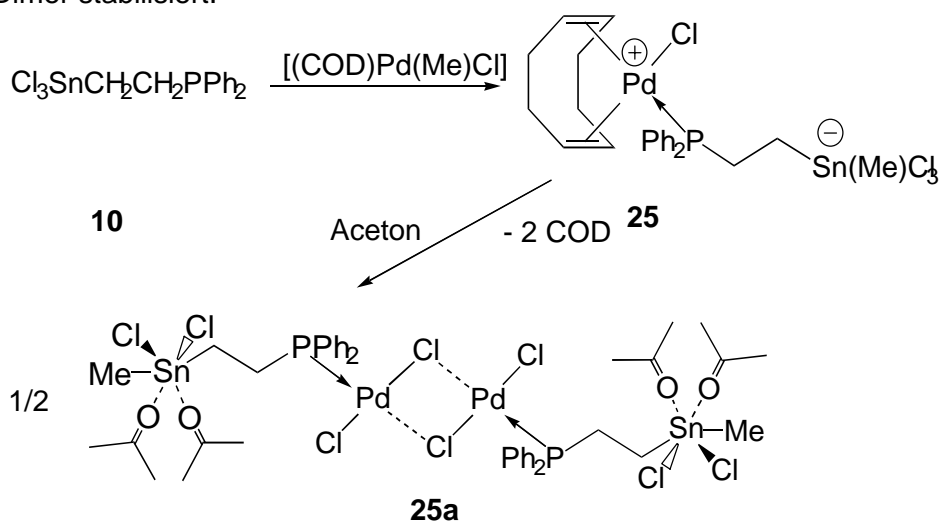
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **23**

Bindungslängen [Å]			
Pd-P	2,278 (1)	Sn-Cl3	2,463 (1)
Pd-Cl1	2,337 (1)	Sn-Cl4	2,351 (1)
Sn-C1	2,154 (4)	Sn-Cl5	2,367 (1)
Sn-Cl2	2,460 (1)		
Bindungswinkel [°]			
S1-Pd-P	87,2 (1)	C1-Sn-Cl5	123,7 (1)
S1-Pd-Cl1	90,3 (1)	Cl4-Sn-Cl5	113,3 (1)
Cl1-Pd-S2	90,6 (1)	Cl2-Sn-C1	95,3 (1)
S2-Pd-P	92,2 (1)	Cl2-Sn-Cl4	90,3 (1)
S1-Pd-S2	175,6 (1)	Cl2-Sn-Cl5	87,8 (1)
Cl1-Pd-P	175,5 (1)	Cl2-Sn-Cl3	176,1 (1)
C1-Sn-Cl4	122,8 (1)		

Das Zinnatom ist von einer leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung, in der das Kohlenstoffatom C1 eine äquatoriale Position einnimmt, umgeben. Dies wird durch die maximale Abweichung von 6,7° der Bindungswinkel am Zinnatom von den Idealwerten von 90°, 120° und 180° für eine trigonale Bipyramide belegt. Die Bindungsabstände der an das Zinn gebundenen Atome zeigen mit denen für den Komplex **21** beobachteten eine gute Übereinstimmung.

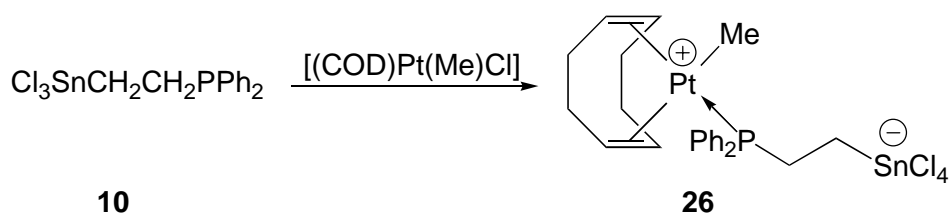
2.1.2. Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $[(\text{COD})\text{M}(\text{Me})\text{Cl}]$ (M = Pd, Pt)

Wird **10** mit $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ in Methylenchlorid umgesetzt, erhält man nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine grün-gelbe Lösung von $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus(\text{Cl})_3\text{Me}\}]$ (**25**) (Gl. 18). Es gelang nicht, zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **25** zu erhalten. Durch Überschichten einer acetonischen Lösung von **25** mit Pentan erhält man neben einem roten Öl jedoch tiefrote Kristalle des Umwandlungsproduktes **25a**. Anhand seiner Struktur (Abb. 13) ist es wahrscheinlich, daß bei der Bildung von **25** die am Palladium im $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ gebundene Methylgruppe auf das Zinn übertragen wird (Gl. 18). Da die Umwandlung zu **25a** nur in Aceton beobachtet wird, ist anzunehmen, daß das Aceton ein Chloridion aus der Koordinationssphäre des Zinnatoms in **25** verdrängt, welches sich wiederum an das Palladium anlagert und dort seinerseits das COD verdrängt, so daß sich das Endprodukt **25a** als Dimer stabilisiert.



Gl. 18

Bei dem Umsatz von **10** mit $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen fällt nach wenigen Minuten ein feinkristalliner farbloser Feststoff **26** aus, der nur noch in starken Donorsolventien löslich ist, sich aber in Lösung umwandelt. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird bei der Bildung von **26** jedoch nicht die an das Platin gebundene Methylgruppe, sondern ein Chloridion auf das Zinnatom übertragen (Gl. 19).



Gl. 19

2.1.2.1. Molekülstruktur von $\text{trans-[Cl}_2\text{PdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn(Cl)}_2\text{Me} \bullet 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_2$ (**25a**)

Die Verbindung **25a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem dimeren Molekül pro Elementarzelle (Abb. 13). Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 27 zusammengestellt. Durch intermolekulare Pd-Cl...Pd-Brücken bildet **25a** ein zentrosymmetrisches Dimer aus zwei $\text{trans-[Cl}_2\text{PdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn(Cl)}_2\text{Me} \bullet 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$ -Molekülen mit einem planaren $[\text{PdCl}]_2$ Ring.

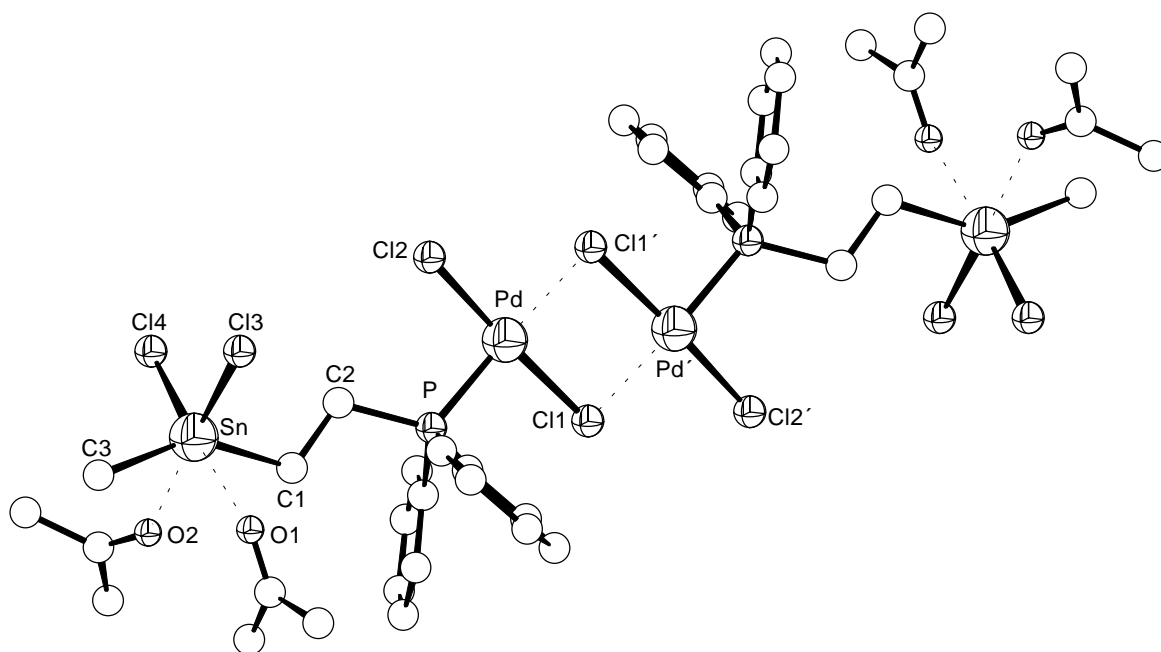


Abb. 13

Molekülstruktur von **25a** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Das Palladium befindet sich in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Ligandenanordnung. Die maximale Abweichung der Winkel Cl1-Pd-P , Cl1-Pd-Cl1' , P-Pd-Cl2 sowie Cl2-Pd-Cl1' von dem Idealwert von 90° tritt bei dem Winkel Cl1-Pd-Cl1' auf und beträgt $3,6^\circ$. Der Bindungsabstand $d_{\text{Pd-P}}$ ist mit $2,210(1)$ Å gegenüber denen für die Komplexe **21** ($d_{\text{Pd-P}} = 2,301(2)$ Å) und **23** ($d_{\text{Pd-P}} = 2,278(1)$ Å) beobachteten etwas verkürzt, entspricht aber den in der Literatur z.B. im $\text{cis-[Cl}_2\text{Pd}\{\text{PPh}_2(\text{CH}_3)\}_2\}$ ⁸⁰ ($d_{\text{Pd-P}} = 2,260(2)$ Å) sowie $\text{cis-[Cl}_2\text{PdPh}_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PPh}_2\}$ ⁸¹ ($d_{\text{Pd-P}} = 2,230(4)$ Å) beschriebenen Werten. Die terminalen Cl-Liganden zeigen mit $d_{\text{Pd-Cl2}}$ von $2,270(1)$ Å einen deutlich kürzeren Bindungsabstand zum Palladium als die verbrückenden Cl-Atome. Wie man der Tab. 27 entnehmen kann, findet man für letztere mit $d_{\text{Pd-Cl1}} = 2,342(1)$ Å und $d_{\text{Pd-Cl1'}} = 2,418(1)$ Å zwei unterschiedliche Bindungslängen, wobei der kürzere Abstand etwa dem in $\alpha\text{-PdCl}_2$ ($d_{\text{Pd-Cl}} = 2,31(2)$ Å)⁸² entspricht, in dem alle Pd-Cl-Abstände gleich sind. Dieses Verhalten ist auf den größeren trans-Einfluss des

P-Liganden im Vergleich zu dem Cl-Atom zurückzuführen. Ein vergleichbares Verhalten wird auch für andere Strukturen mit der Zusammensetzung $[\text{Cl}_4\text{Pd}_2\text{L}_2]$ beobachtet. So sind für $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ Pd-Cl-Abstände von 2,32(2) Å und 2,41(2) Å⁸³ oder für $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_8$ für diese Bindungen Werte von 2,27(2) Å und 2,32 - 2,35 Å⁸⁴ beschrieben worden.

Durch die Einbeziehung von zwei Acetonmolekülen in die Koordinationssphäre realisiert das Zinnatom eine Hexakoordination mit einer stark verzerrten oktaedrischen Ligandenanordnung. Wie bereits für die Verbindung **9** diskutiert, sind die 2-Diphenylphosphinoethyl- und die Methylgruppe im Koordinationspolyeder des Zinnatoms trans, die beiden Chlor- und Sauerstoffatome jeweils cis zueinander angeordnet. Die Abweichung von der idealen Geometrie wird durch die Winkel C1-Sn-C3, Cl3-Sn-O1 und Cl4-Sn-O2 mit den Werten 145,2(1)°, 177,3(1)° und 176,3(1)° demonstriert. Die Sn-C- (2,139(3) Å bzw. 2,146(3) Å) sowie die Sn-Cl-Abstände (2,400(1) Å) sind in der Größenordnung der im Liganden **12** ($d_{\text{Sn-C}} = 2,110(4)$ Å bzw. 2,146(3) Å; $d_{\text{Sn-Cl}_2} = 2,409(1)$ Å) beobachteten und stimmen ebenso mit denen in der Literatur für die Verbindung $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2(\text{HimiO})_2$ ⁸⁵ ($d_{\text{Sn-C}} = 2,05(1)$ Å bzw. 2,127(5) Å; $d_{\text{Sn-Cl}} = 2,460(3)$ Å bzw. 2,466(3) Å) überein. Die Abstände $d_{\text{Sn-O}_1}$ mit 2,712(12) Å und $d_{\text{Sn-O}_2}$ mit 2,690(17) Å der an das Zinn koordinierten Acetonmoleküle sind deutlich größer als die für die Sn-O-Koordinationen der Verbindung $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2(\text{HimiO})_2$ beschriebenen Abstände ($d_{\text{Sn-O}} = 2,527(7)$ Å bzw. 2,497(6) Å), jedoch sind sie signifikant kürzer als die Summe der zugehörigen van der Waals Radien, die 3,56 Å³⁶ beträgt und liegen damit nach DRÄGER⁸⁶ im Bereich einer koordinativen Bindung. Dies belegt die Einbeziehung der Sauerstoffatome der Acetonmoleküle in die Koordinationssphäre des Zinnatoms.

Tab. 27

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **25a**

Bindungslängen [Å]			
Pd-P	2,210 (1)	Sn-C3	2,146 (3)
Pd-Cl1	2,342 (1)	Sn-Cl3	2,400 (1)
Pd-Cl2	2,270 (1)	Sn-Cl4	2,400 (1)
Pd-Cl1'	2,418 (1)	Sn-O1	2,712 (12)
Sn-C1	2,139 (3)	Sn-O2	2,690 (17)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Pd-P	91,5 (1)	Cl4-Sn-O2	83,3 (1)
Cl1-Pd-Cl1'	86,4 (1)	C1-Sn-Cl3	100,3 (1)
P-Pd-Cl2	91,1 (1)	C1-Sn-Cl4	99,1 (1)
Cl2-Pd-Cl1'	90,9 (1)	C1-Sn-O1	77,3 (1)
Cl1-Pd-Cl2	176,4 (1)	C1-Sn-O2	78,9 (1)
P-Pd-Cl1'	176,3 (1)	C1-Sn-C3	145,2 (1)
Cl3-Sn-Cl4	96,2 (1)	Cl3-Sn-O2	177,3 (1)
Cl3-Sn-O1	81,3 (1)	Cl4-Sn-O1	176,3 (1)
O1-Sn-O2	99,2 (1)		

2.1.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **21** - **26**

Die NMR-Spektren der Komplexe **21** - **26** zeigen, ähnlich wie der freie Ligand **10**, eine starke Abhängigkeit von der Donorstärke des Lösungsmittels und ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. Um vergleichbare NMR-Spektren zu erhalten, sind daher alle Verbindungen im gleichen Lösungsmittel vermessen worden. Da die Verbindungen aber trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeit stark unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen, ist dies nur in dem starken Donorsolvens DMSO möglich. Daher ist bei der Diskussion der NMR-Spektren zu beachten, daß die angegebenen NMR-Daten sich auf Lösungsmitteladdukte der jeweiligen Verbindung beziehen und denkbare inter- oder intramolekulare M-Cl...M-Brücken (M = Pd, Pt, Sn) durch das Lösungsmittel aufgehoben sind. Aussagekräftige ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Komplexe **21** - **26** sind in Tab. 28 aufgeführt. Die ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe sind im Vergleich zu dem freien Liganden **10** (NMR-Daten in DMSO- D_6 ^{31}P : $\delta = -6,7$ (s) ppm; $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P}) = 762$ Hz, ^{119}Sn : $\delta = -454$ (b) ppm) deutlich tieffeldverschoben, wodurch die Koordination des P-Atoms an das Übergangsmetall belegt wird. Dieser Tieffeldshift ist für die Palladiumkomplexe **21**, **23** und **25** wesentlich stärker. Auffällig ist der deutlich niedrigere Wert der $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung der Verbindung **25**, was im Einklang mit der postulierten Übertragung der Methylgruppe vom Palladium- auf das Zinnatom steht. Die $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplungen der Platinkomplexe **22** (3638 Hz) und **24** (3641 Hz) sind trotz unterschiedlicher trans-ständiger Liganden am Platinatom nahezu identisch. Dies ist bemerkenswert, da für die Palladiumkomplexe **21** und **23** aufgrund des trans-Einflusses unterschiedliche P-Pd-Bindungslängen in den Kristallstrukturen gefunden wurden.

Tab. 28

^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **21-26** in DMSO (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	δ (^{31}P)	$^3\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$	$^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$	δ (^{119}Sn)
21	38,0 (s)	828	-	-467 (b)
22	19,7 (s)	867	3638	-465 (b)
23	35,7 (s)	863	-	-459 (b)
24	15,5 (s)	858	3641	-463 (b)
25	40,5 (s)	754	-	-261 (b)
26	23,1 (s)	883	4378	-460 (b)

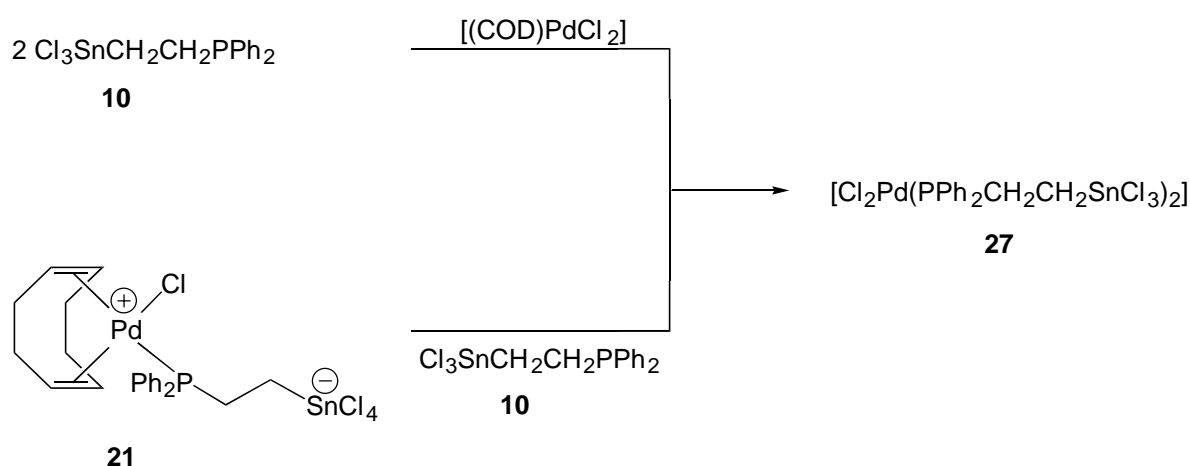
Die $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung von **26** ist mit 4378 Hz deutlich größer als jene in **22** und **24** und weist somit auf eine durch die Gegenwart der Methylgruppe veränderte chemische Umgebung des Platinatoms hin. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren sind aufgrund der Koordination durch das Lösungsmittel wenig aussagekräftig, belegen aber durch die Hochfeldverschiebung eine Hexakoordination des Zinnatoms in den Komplexen **21** - **24** und **26**. Für den Komplex **25** findet man einen geringeren Hochfeldshift, was für den postulierten niedrigeren Chlorierungsgrad des Zinnatoms spricht.

2.1.4. Reaktionen des Liganden $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ oder $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) im Molverhältnis 2 : 1

In Anlehnung an die Synthese der in Abschnitt 2.1.1. beschriebenen Komplexe wird im folgenden der Ligand **10** mit den Palladium- bzw. Platinchloridkomplexen in einem Molverhältnis von Ligand zu Übergangsmetallfragment wie 2:1 zur Reaktion gebracht. Nach Untersuchungen von SCHULZ¹⁷ und WEICHMANN⁸⁷ über das Komplexbildungsverhalten des monohalogenierten Liganden **5** bildet dieser unabhängig von der Art der Ausgangsmetallkomponente mit Palladium und Platin Komplexe des Typs $[\text{Cl}_2\text{M}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Mit **10** treten je nach eingesetztem Ausgangskomplex unterschiedliche Strukturtypen auf, die durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und teilweise durch Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden konnten.

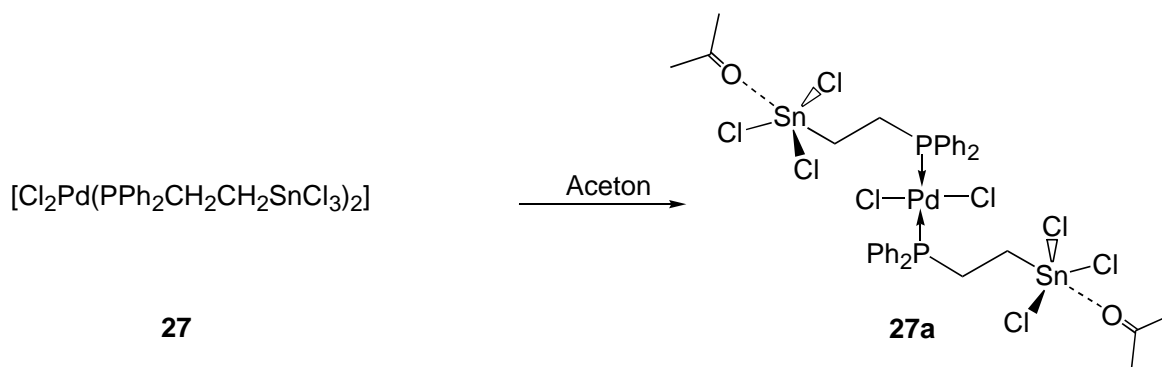
2.1.4.1. Reaktionen von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit Palladiumausgangskomplexen

Durch Umsatz von $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ im Molverhältnis 2:1 oder mit einem Äquivalent $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**21**) in Methylenchlorid erhält man eine tiefgelbe Lösung, aus der der Komplex $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$ (**27**) als amorpher gelber Feststoff ausfällt (Gl. 20).

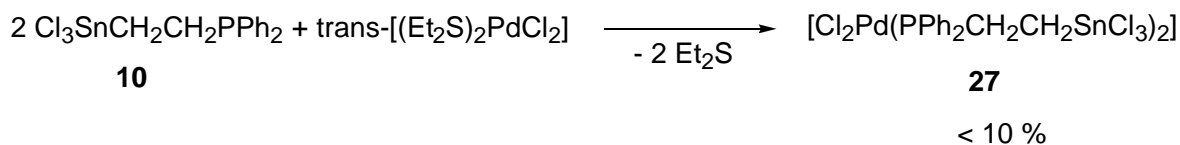


Gl. 20

Aus einer Lösung von **27** in Aceton/Pentan erhält man nach einigen Tagen gelbe Kristalle der Verbindung $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (**27a**), welche zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind (Gl. 21).

Gl. 21

Der analoge Umsatz von **10** mit $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PdCl}_2]$ führt nur in geringen Ausbeuten zu der Verbindung **27** (Gl. 22). Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen von **27** eine Vielzahl weiterer, nicht identifizierbarer Produkte. Eine plausible Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Auch der Umsatz von **23** mit einem Äquivalent des Liganden **10** führte nicht zu dem Komplex **27**.

Gl. 22

Wegen der schlechten Löslichkeit von **27** in unpolaren Lösungsmitteln, sind die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Aceton- D_6 durchgeführt worden. Somit sind denkbare inter- oder intramolekulare $\text{M}-\text{Cl}\cdots\text{M}$ -Brücken ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Sn}$) durch das Lösungsmittel aufgehoben, und es liegen Lösungsmitteladdukte vor. In der Regel ist bei $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexen die cis-Konfiguration energetisch bevorzugt und daher stabiler.⁸⁸ Für die Unterscheidung der Isomere ist die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie besonders geeignet, da sich die Signalstrukturen des cis- und des trans-Isomers deutlich unterscheiden (siehe Abb. 14). Der Komplex **27** liegt aufgrund der natürlichen Häufigkeit der NMR-aktiven Zinnisotope ^{119}Sn bzw. ^{117}Sn (^{119}Sn -Isotop: 8,58%, ^{117}Sn -Isotop: 7,67%) als Gemisch von drei Topomeren vor. Komplexe mit zwei ^{119}Sn - oder ^{117}Sn -Kernen besitzen jedoch nur eine Häufigkeit von 0,74% bzw. 0,58%. Der Satellitenteil des ^{31}P -NMR- sowie das ^{119}Sn -NMR-Spektrum entspricht also Topomeren, die nur ein ^{119}Sn -Isotop enthalten. Dadurch sind die ^{31}P -Kerne nicht mehr magnetisch äquivalent und koppeln miteinander. Es liegen NMR-Spektren höherer Ordnung vor, die einem $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystem ($\text{A}, \text{A}' = ^{31}\text{P}$; $\text{X} = ^{119}\text{Sn}$) entsprechen. Somit wird für das trans-Isomer im ^{119}Sn -NMR-Spektren ein Pseudotriplett mit Satelliten und für das cis-Isomer ein Pseudodublett gefunden. Wie man den Spektren für **27** (Abb. 14) entnehmen kann,

dominiert das trans-Isomer, dessen Resonanz (Tab. 29) im ^{31}P -NMR- bei höherem, im ^{119}Sn -NMR-Spektrum jedoch bei tieferem Feld als die des cis-Isomers liegt. Dieses Verhalten ist auch von SCHULZ¹⁷ und WEICHMANN⁸⁷ für vergleichbare Komplexe mit $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**5**) als Ligand beschrieben worden. Die $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{Pd}^{31}\text{P})$ - und die $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})$ -Kopplungen für das trans-Isomer können aus den oben diskutierten Gründen nicht direkt aus den NMR-Spektren entnommen werden, sondern sind mittels Computersimulation berechnet worden.⁸⁹ Für das cis-Isomer ist die $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{Pd}^{31}\text{P})$ -Kopplung sehr klein und kann daher vernachlässigt werden. Demzufolge kann hier die $^3\text{J}(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung direkt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum entnommen werden.

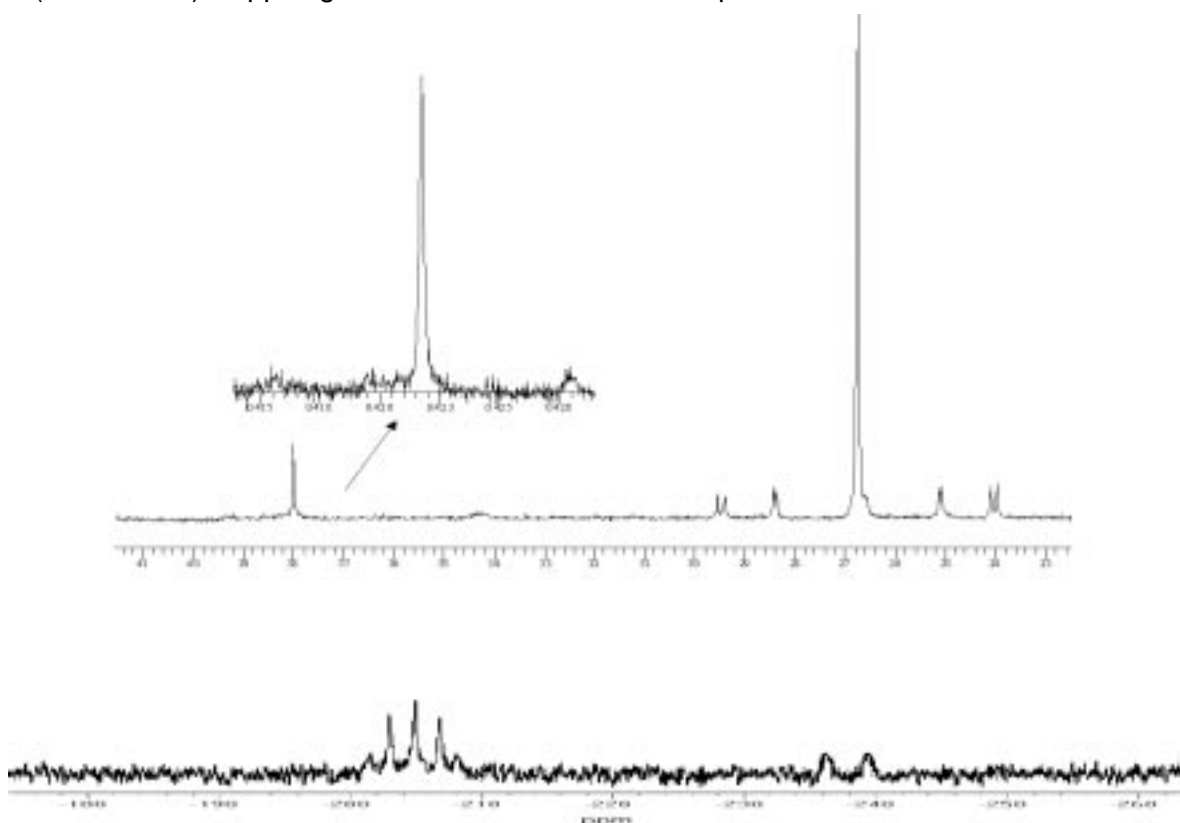


Abb. 14: ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Spektrum von $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$ (**27**) in Aceton- D_6

Tab. 29

^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindung **27** in Aceton- D_6 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	$\delta (^{31}\text{P})$	$^2\text{J}(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$	$^3\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$	$\delta (^{119}\text{Sn})$
trans- $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$	26,7 (s)	673 ⁸⁹	720 ⁸⁹	-205,0 („t“)
cis- $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$	38,0 (s)	≈ 0	613	-237,5 („d“)

2.1.4.1.1. Molekülstruktur von $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd(PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \bullet \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (**27a**)

Obwohl in Lösung ein Gemisch von cis- und trans-Isomeren vorliegt, kann nur das trans-Isomer kristallin erhalten werden. Der Komplex **27a** bildet Kristalle im monoklinen Kristallgitter der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in der Abb. 15, die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 30 dargestellt.

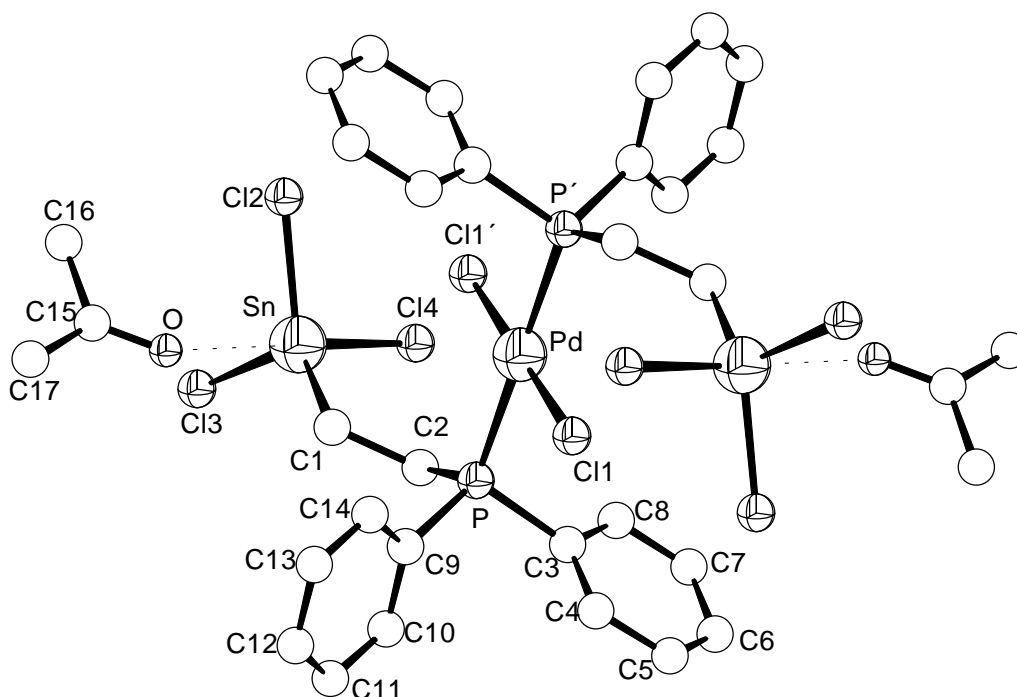


Abb. 15

Molekülstruktur von $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd(PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \bullet \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (**27a**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Das nahezu ideal quadratisch-planar koordinierte Palladiumatom besetzt ein Symmetriezentrum, wodurch zentrosymmetrische Moleküle vorliegen. Die quadratische Koordination erfolgt durch zwei jeweils zueinander trans-ständige Phosphor- und Chloratome. Die Winkel Cl1-Pd-P und $\text{Cl1-Pd-P}'$ betragen annähernd 90° , wobei die größte Abweichung $2,4^\circ$ beträgt. Dieses Koordinationsmuster ist typisch für Komplexe des Typs $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd(PR}_3)_2]$.⁹⁰ Die Abstände $d_{\text{Pd-P}}$ ($2,314(1) \text{ \AA}$) und $d_{\text{Pd-Cl1}}$ ($2,308(1) \text{ \AA}$) liegen in der Größenordnung der in der Verbindung **21** ($d_{\text{Pd-P}} = 2,301(2) \text{ \AA}$; $d_{\text{Pd-Cl1}} = 2,297(2) \text{ \AA}$) beobachteten und stimmen mit den in der Literatur für $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd}\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\}_2]$ ⁹¹ ($d_{\text{Pd-P}} = 2,317(1) \text{ \AA}$; $d_{\text{Pd-Cl1}} = 2,298(1) \text{ \AA}$) sowie $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd}\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{CN}\}_2]$ ⁹² ($d_{\text{Pd-P}} = 2,3367(9) \text{ \AA}$; $d_{\text{Pd-Cl1}} = 2,2965(7) \text{ \AA}$) beobachteten Werten weitgehend überein.

Als weiteres Strukturmerkmal liegt ein pentakoordiniertes Zinnatom vor. Im Gegensatz zu dem Komplex **25a** befindet sich in **27a** nur ein Acetonmolekül in der Ligandensphäre des Zinns. Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl1}}$ ist zwar mit 3,69(7) Å geringfügig kleiner als die Summe der zugehörigen van der Waals Radien, die 3,85 Å⁶² beträgt, hat aber keinen strukturbestimmenden Einfluß. Das Zinn ist somit von einem stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder umgeben, in dem das Chloratom Cl4 und der koordinierte Sauerstoff des Acetonmoleküls die axialen Positionen, das Kohlenstoffatom C1 sowie die Chloratome Cl2 und Cl3 die äquatorialen Positionen besetzen. Die Verzerrung des Koordinationspolyeder in Richtung eines Tetraeders wird durch die Winkelsummendifferenz $(\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}})^{28}$ von nur 52,5° verdeutlicht. Die Sn-Cl-Abstände liegen mit 2,365(1) Å für die axiale und 2,330(1) Å bzw. 2,331(1) Å für die äquatorialen Bindungen im Erwartungsbereich vergleichbarer Bindungen.⁵⁸ Der Abstand $d_{\text{Sn-O}}$ ist mit 2,540(2) Å kürzer als die im Komplex **25a** ($d_{\text{Sn-O}} = 2,712(12)$ Å bzw. 2,690(17) Å) gefundenen Abstände, jedoch liegt auch dieser noch nach DRÄGER⁸⁶ im Bereich einer koordinativen Bindung.

Tab. 30

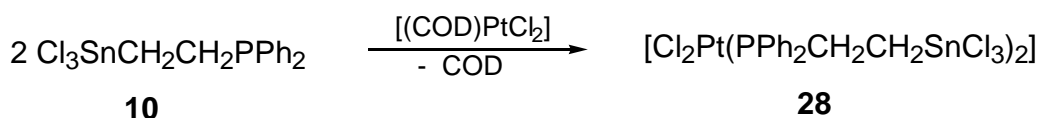
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
trans-[Cl₂Pd(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃ • C₃H₆O)₂] (**27a**)

Bindungslängen [Å]			
Pd-P	2,314 (1)	Sn-Cl2	2,330 (1)
Pd-Cl	2,308 (1)	Sn-Cl3	2,331 (1)
Sn-C1	2,137 (3)	Sn-Cl4	2,365 (1)
Sn-Cl1'	3,69 (7)	Sn-O	2,540 (2)
Bindungswinkel [°]			
Cl-Pd-P	92,4 (1)	C1-Sn-Cl3	119,1 (1)
Cl-Pd-P'	87,6 (1)	Cl2-Sn-Cl3	106,9 (1)
P-Pd-Cl'	87,6 (1)	Cl4-Sn-C1	106,3 (1)
Cl'-Pd-P'l	92,4 (1)	Cl4-Sn-Cl2	96,5 (1)
Cl-Pd-Cl'	180,0 (1)	Cl4-Sn-Cl3	95,8 (1)
P-Pd-P'	180,0 (1)	Cl4-Sn-O	176,0 (1)
C1-Sn-Cl2	125,1 (1)	$\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$	52,5

2.1.4.2. Reaktionen von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit Platinausgangskomplexen

2.1.4.2.1. Reaktion von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$

Setzt man unter den in Abschnitt 2.1.4.1. beschriebenen Reaktionsbedingungen den Liganden **10** in einem Ligand : Metallverhältnis von 2 : 1 mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ um, erhält man nach Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels den Komplex **28** als farblosen, mikrokristallinen Feststoff (Gl. 23). Sein ^{31}P -NMR-Spektrum in Methylenchlorid zeigt ein Singulett bei 13,4 ppm mit Zinn- und Platinsatelliten.



Gl. 23

Sowohl die Größe der zugehörigen $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 3715 Hz als auch die Dublettstruktur des ^{119}Sn -NMR-Signals belegen das Vorliegen von zwei äquivalenten cisständig an das Platinatom koordinierten Phosphoratomen. Die Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals von -132 ppm ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P}) = 338 \text{ Hz}$)^a gegenüber dem Ausgangsliganden **10** ($\delta = -68 \text{ ppm}$) weist auf eine Pentakoordination am Zinnatom hin (vgl. 1.3.4.1.). Dies und die Struktur des aus **28** resultierenden Folgeproduktes **28a** (Abb. 17) deuten darauf hin, daß in Lösung der Komplex **28** eine makrocyclische Struktur mit intermolekularen, aber auch intramolekularen Platin-Chlor-Zinnbrücken aufweist (Gl. 24), wie sie für den von WEICHMANN⁸⁷ aus $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**5**) und

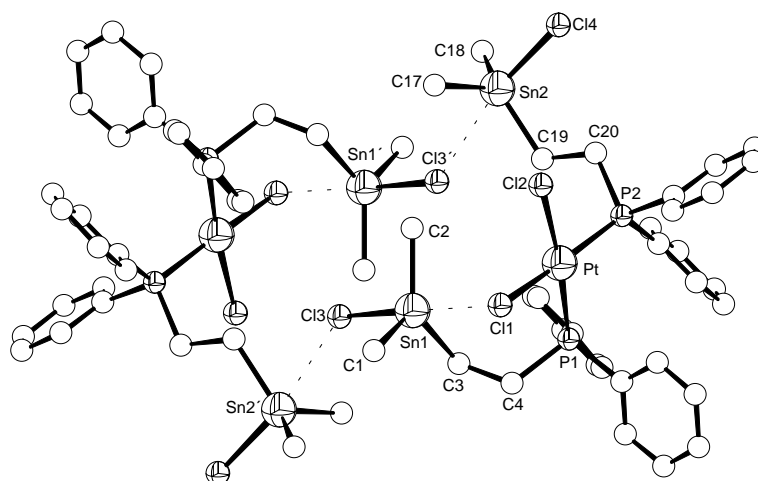
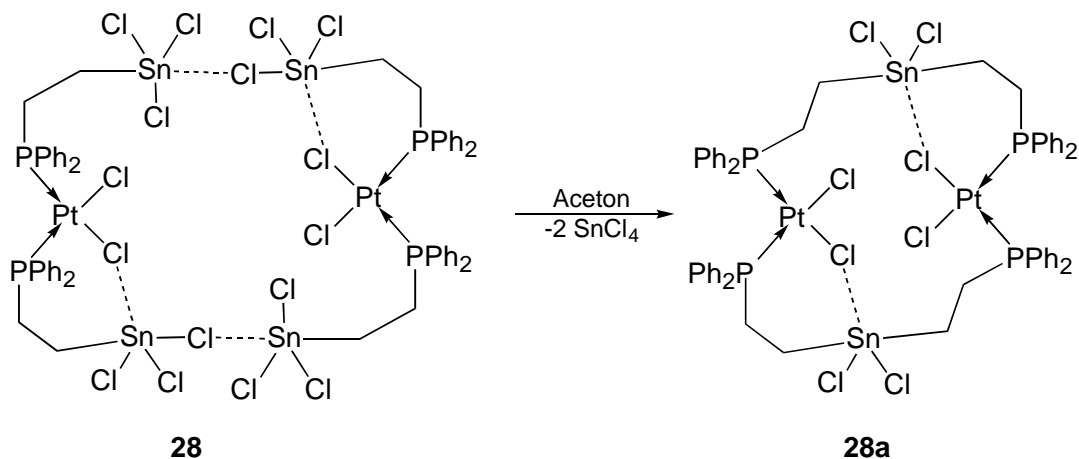


Abb. 16: Molekülstruktur von $[\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]_2$ ⁸⁷ (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

^a Die $^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P})$ -Kopplung kann direkt aus dem Spektrum entnommen werden, da die $\text{cis-}^2\text{J}(^{31}\text{Pt},^{31}\text{P})$ -Kopplung vernachlässigbar klein ist.

trans-[(Et₂S)₂PtCl₂] dargestellten Komplex [Cl₂Pt{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (Abb. 16) beobachtet worden ist. Für den weniger Lewis-aciden Liganden **5** wird aufgrund der deutlich schwächeren Sn-Cl...Sn-Brücken die macrocyclische Struktur erst im Festkörper realisiert.



Gl. 24

Wegen der benachbarten Anordnung der Zinnatome in **28** und der Möglichkeit zur Ausbildung starker intermolekularer Sn-Cl...Sn-Brücken ist eine Abspaltung von Zinntetrachlorid aus dem System leicht möglich, und es wird der stabile Komplex **28a** gebildet (Gl. 24), der sich auch in Lösungsmitteln mit einer hohen Donorzahl nur noch schlecht löst. Die Geschwindigkeit SnCl₄-Abspaltung wird durch Zugabe von Aceton deutlich erhöht, was wahrscheinlich auf die Bildung von Aceton-SnCl₄-Addukten zurückzuführen ist.

2.1.4.2.1.1. Molekülstruktur von cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (**28a**)

Der Komplex **28a** kristallisiert in Form von farblosen Quadern im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle. Aussagekräftige Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 31 zusammengestellt. Der Komplex **28a** (Abb. 17) stellt ein zentrosymmetrisches heterocyclisches System dar. Durch Koordination des P1- und P2'-Atoms an das Pt-Atom sowie von P1'- und P2- an das Pt'-Atom entsteht ein 16-gliedriger Ring. Innerhalb dieses Ringes werden durch intramolekulare Sn...Cl-Pt-Brücken von den Atomen Pt, P1, C1, C2, Sn und Cl1 sowie Pt', P1', C1', C2', Sn' und Cl1' jeweils ein Sechsring gebildet. Das Platin befindet sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Ligandenanordnung. Die größte Abweichung von dem Idealwert von 90° tritt bei dem Winkel Cl1-Pt-P1 auf und beträgt 6,7°. Dies ist mit seiner Einbeziehung in den Sechsring zu begründen. Der Bindungsabstand des verbrückenden Cl1-Atoms zum Pla-

tinatom $d_{\text{Pt-Cl1}}$ ist mit 2,372(2) Å wenig länger als der des nicht verbrückenden Cl2-Atoms, wo dieser Abstand $d_{\text{Pt-Cl2}}$ 2,336(2) Å beträgt. Sowohl die Pt-P- als auch die Pt-Cl-Abstände liegen in der Größenordnung von in der Literatur beschriebenen vergleichbaren cis-Dichloro-bis(alkyldiphenylphosphin)-Platinkomplexen.^{93,94}

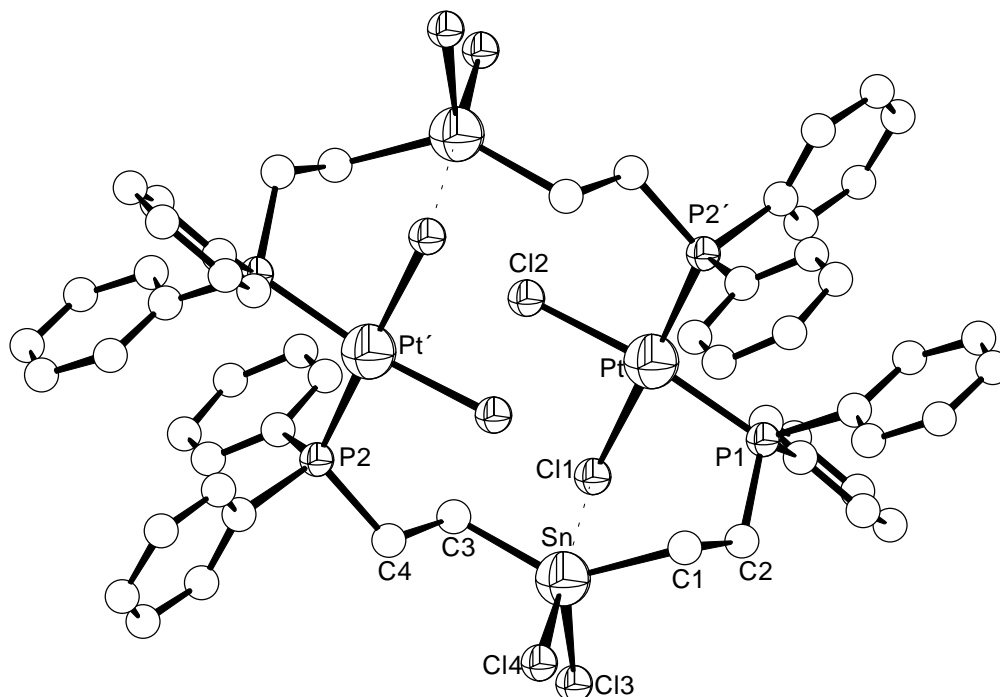


Abb. 17

Molekülstruktur von cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (**28a**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Tab. 31

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (**28a**)

Bindungslängen [Å]			
Pt-P1	2,247 (2)	Sn-C3	2,100 (7)
Pt-P2	2,252 (2)	Sn-Cl1	3,011 (4)
Pt-Cl1	2,372 (2)	Sn-Cl3	2,346 (2)
Pt-Cl2	2,336 (2)	Sn-Cl4	2,410 (3)
Sn-C1	2,123 (8)		
Bindungswinkel [°]			
Cl1-Pt-P1	83,3 (1)	C1-Sn-Cl3	104,4 (3)
Cl1-Pt-Cl2	87,4 (1)	C3-Sn-Cl3	111,4 (2)
P1-Pt-P2'	97,9 (1)	Cl4-Sn-C1	97,1 (2)
Cl2-Pt-P2'	91,6 (1)	Cl4-Sn-C3	102,7 (2)
Cl1-Pt-P2'	177,4 (1)	Cl4-Sn-Cl3	97,0 (1)
P1-Pt-Cl2	170,4 (1)	Cl4-Sn-Cl1	179,0 (1)
C1-Sn-C3	136,1 (3)	$\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$	55,1°

Die Zinnatome befinden sich in einem stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Ligandenpolyeder, in dem die axialen Positionen durch die Atome Cl1 und Cl4 eingenommen werden. Die Winkelsummendifferenz²⁸ der äquatorialen und axialen Atome ($\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}} = 55,1^\circ$) weist auf eine merkliche Verzerrung in Richtung eines überkappten Tetraeders hin. Die Sn-Cl-Abstände für die Atome Cl3 und Cl4 liegen in dem Bereich der für den Liganden **12** beobachteten. Der Abstand $d_{\text{Sn-Cl1}}$ ist mit 3,011(4) Å signifikant kürzer als die Summe der zugehörigen van der Waals Radien (3,85 Å⁶²), was seine Einbeziehung in die Koordinationssphäre des Zinnatoms belegt.

Dem Sechsring-Fragment der Verbindung, bestehend aus den Atomen Pt, P1, C1, C2, Sn und Cl1 kann nach Analyse der zugehörigen Torsionswinkel (Tab. 31) keine eindeutige Konformation zugeordnet werden.

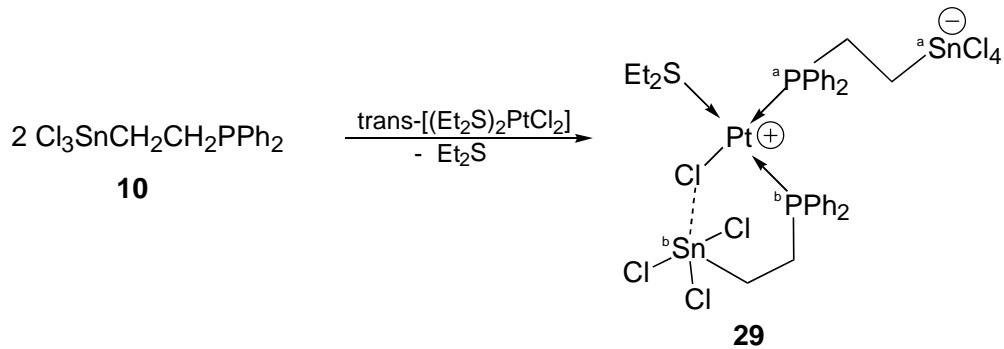
Tab. 32

Endocyclische Torsionswinkel des Chelatringes in cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (**28a**)

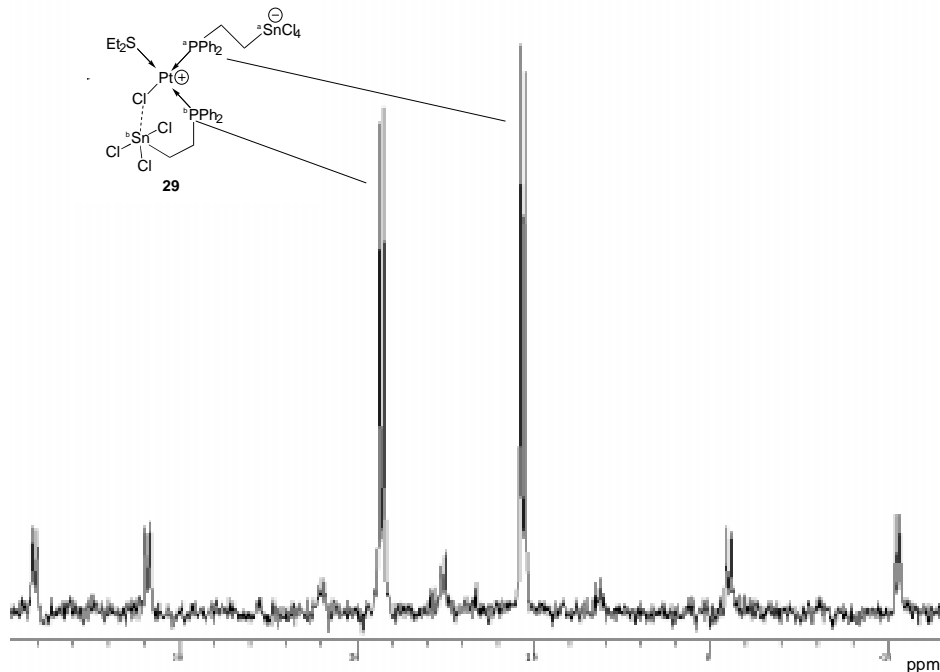
Torsionswinkel [°]	
C1-C2-P1-Pt	-40,5 (1)
C2-P1-Pt-Cl1	-48,0 (1)
P1-Pt-Cl1-Sn	79,2 (1)
Pt-Cl1-Sn-C1	-48,1 (1)
Cl1-Sn-C1-C2	-35,9 (1)
Sn-C1-C2-Cl1	99,0 (1)

2.1.4.2.2. Reaktion von 2 Äquivalenten $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**) mit $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$

Reagieren zwei Äquivalente **10** mit $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ in Methylenchlorid, bildet sich entsprechend den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie der cis-konfigurierte Platin-komplex **29** (Gl. 25).

Gl. 25

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **29** (Abb. 18) ist vom AB-Typ. Für beide Phosphoratome erscheint jeweils ein Dublett, das von Platin- und von Zinnsatelliten flankiert ist.

Abb. 18

Die Größe der Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}\text{Pt}^{31}\text{P})$ mit 19,5 Hz liegt im typischen Bereich für an Platin koordinierte cis-angeordnete Phosphoratome. Der Wert der Kopplungskonstanten $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ des bei tieferem Feld ($\delta = 18,6$ ppm) erscheinenden Dubletts (^bP) beträgt 3173 Hz und jener des bei höherem Feld ($\delta = 10,6$ ppm)

erscheinenden Signals (^aP) 3426 Hz. Aufgrund des schwächeren trans-Einflusses des Chloridliganden im Vergleich zu dem der Diethylsulfidgruppe⁹⁵ ist das ^aP-Atom mit der größeren ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P)-Kopplung trans-ständig zu dem Chlorid und das ^bP-Atom mit der kleineren ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P)-Kopplung trans-ständig zu dem Diethylsulfid angeordnet. Die Zuordnung der Zinnatome erfolgt anhand der Werte der ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P)-Kopplung und des ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrums. Wie erwartet liegt die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung für das ^aSn-Atom ($\delta = -262$ ppm (d); ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P) = 703 Hz) bei deutlich höherem Feld. Sowohl die chemische Verschiebung als auch Größe der ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P)-Kopplung sind den Werten für den monosubstituierten Komplex [(Et₂S)₂Pt[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**24**) (NMR-Daten in CD₂Cl₂: ³¹P: $\delta = 11,6$ (s) ppm; ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P) = 680 Hz, ¹J(¹⁹⁵Pt³¹P) = 3331, ¹¹⁹Sn: $\delta = -274$ (d) ppm) sehr nahe. Die zinnchemische Verschiebung des ^bSn beträgt -114 (b) ppm. Die signifikante Hochfeldverschiebung dieses Signals gegenüber dem des freien Liganden **10** ($\delta = -68$ ppm) weist 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 **29** noch aus.

Tab. 33

³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten der Verbindungen **29** in CD₂Cl₂ (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	δ (³¹ P)	¹ J(¹⁹⁵ Pt, ³¹ P)	² J(³¹ P, ³¹ P)	ⁿ J(¹¹⁹ Sn, ³¹ P)	δ (¹¹⁹ Sn)	ⁿ J(¹¹⁹ Sn, ³¹ P)
^a P; ^a Sn	10,6(d)	3426	19,5	703	-262 (d)	704
^b P; ^b Sn	18,6(d)	3173	19,5	520	-114 (b)	-

2.1.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß bei der Reaktion des Liganden **10** mit Pd(II)- oder Pt(II)-Komplexen im Molverhältnis 1 : 1 die Übertragung eines Chloridions aus der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls auf das Zinnatom und somit die Ausbildung eines intramolekularen Ionenpaares (Verbindungen **21** - **24**, **26**) der bevorzugte Reaktionsweg ist. Eine denkbare Verdrängung von COD oder Et₂S aus der Ligandensphäre des Palladiums oder Platins wird nur für den Umsatz von [(COD)PdMeCl] beobachtet. Hier wird nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zuerst die Methylgruppe aus der Koordinationssphäre des Palladiums auf das Zinnatom übertragen (siehe Verbindung **25**). Erst durch Aceton als Lösungsmittel, das an das Zinn koordiniert, wird eine Übertragung eines Chloridions vom Zinn auf Palladium induziert, wodurch das COD verdrängt wird und sich der Komplex **25a** als Dimer stabilisiert.

Das Auftreten von unterschiedlichen Strukturtypen bei den Reaktionen von zwei Äquivalenten **10** mit den Übergangsmetallkomponenten ist mit den unterschiedlichen Ligandenstärken der an die jeweiligen Metallzentren koordinierten Liganden zu begründen. Bei dem Umsatz mit [(COD)PdCl₂] wird das COD aus der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls verdrängt und es bildet sich der Komplex **27**. Da **27** auch durch Umsatz des 1 : 1 Komplexes **21** mit einem weiteren Äquivalent des Liganden **10** zugänglich ist, kann man ableiten, daß die Übertragung eines Chloridions, wie für die Komplexe **21** - **26** beobachtet, ein reversibler Vorgang ist. Es ist anzunehmen, daß durch die Koordination des zweiten P-Atoms an das Palladium zunächst das COD nur noch η^2 gebunden wird. Durch den Wegfall des Chelateffekts ist es nun jedoch ein schwächerer Ligand als das an das Zinnatom gebundene Chloridion und wird von diesem aus der Koordinationssphäre des Palladiums verdrängt. Ein vergleichbares Verhalten liegt auch bei der Reaktion mit [(COD)PtCl₂] zugrunde, nur reagiert der zunächst gebildete Komplex **28** unter Abspaltung von SnCl₄ zu der Verbindung **28a** weiter.

Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten **10** mit trans-[(Et₂S)₂PdCl₂] erhält man neben wenig **27** eine Vielzahl weiterer Produkte. Dies deutet darauf hin, daß in der Koordinationssphäre des Palladiums das Diethylsulfid und das Chloridion eine vergleichbare Ligandenstärke aufweisen und sich daher unterschiedliche Produkte bilden.

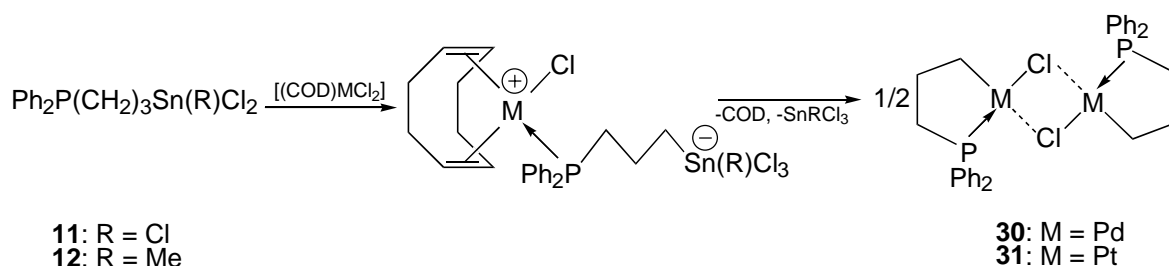
Der analog durchgeführte Umsatz mit trans-[(Et₂S)₂PtCl₂] hingegen führt in glatter Reaktion zu dem Komplex **29**. Man kann auch hier von einem wie für die Bildung von **27** beschriebenen Ablauf der Reaktion ausgehen. Nur ist das am Platin verbleibende Diethylsulfid hier ein stärkerer Ligand als das Chloridion und wird somit nicht durch dieses aus der Ligandensphäre des Platins verdrängt.

2.1.5. Umsetzung der Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2$ (**9**) und $\text{Cl}_2(\text{X})\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (**11**: X = Cl; **12**: X = Me) mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ und $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ (M = Pd, Pt)

Nach Beobachtungen von EABORN und PIDCOCK et al.⁹⁶ zur Reaktion von Aryl-trimethylstannanen mit Platin-(II)-halogenidkomplexen, können Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen durch Reaktionen von Übergangsmetallhalogenidkomplexen mit unsubstituierten Organostannanen unter Eliminierung von Halogenstannanen geknüpft werden. Bei diesen Reaktionen wurden verschiedene Arylplatin-(II)-Komplexe durch mehrstündiges Erhitzen der Reaktanden synthetisiert. Die Ausbildung einer Pt-C(Phenyl)-Bindung erfolgt dort unter Sn-C-Bindungsspaltung im Sinne einer elektrophilen Substitution am Aromaten. Wie bereits erwähnt, zeigen Untersuchungen an P-funktionalisierten Zinnmonohalogeniden, daß eine Übertragung des P-funktionalisierten Alkylrestes auf ein Übergangsmetall unter Eliminierung von Halogenstannan und Ausbildung von Metallacyclen möglich ist.^{17,19}

2.1.5.1. Darstellung der Komplexe $[\text{CIMPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (**30**: M = Pd; **31**: M = Pt)

Die Liganden **11** und **12** reagieren mit einem Moläquivalent $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ (M = Pd, Pt) unter Abspaltung von SnCl_4 bzw. MeSnCl_3 zu cyclischen Verbindungen des Typs $[\text{CIMPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (**30**: M = Pd; **31**: M = Pt) (Gl. 26). Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchlaufen sie dabei wahrscheinlich als Zwischenstufen ähnliche Strukturen, wie sie für die Komplexe **21** und **22** beobachtet wurden.



Gl. 26

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen erfolgt die Abspaltung des Stannylrestes schon bei Raumtemperatur. Während die Zwischenprodukte in Methylchlorid kurze Zeit stabil sind, fallen bei Zugabe von Aceton die Komplexe **30** und **31** spontan als farblose mikrokristalline Feststoffe aus. Wie schon für **28** beobachtet, wird die Abspaltung des Stannylrestes durch Aceton als Lösungsmittel begünstigt. Die Stabilität der Zwischenprodukte hängt von zwei Faktoren ab. Erstens sind die platinhaltigen Zwischenstufen stabiler als solche, die Palladium enthalten,

zweitens besitzen die Zwischenkomplexe des dihalogenierten Liganden **12** eine größere Stabilität als die des trihalogenierten **11**. Eine genaue Charakterisierung aller Zwischenstufen gelang jedoch nicht. Lediglich für die Zwischenstufen, die zum platinhaltigen Komplex **31** führen, ist es möglich, anhand der ^{31}P -NMR-Spektren eindeutige Aussagen zu treffen. So findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum, gemessen in Methylenchlorid, für den Umsatz mit dem Liganden **11** (die Werte für den analogen Ansatz mit dem Liganden **12** stehen jeweils in Klammern) zunächst neben der Resonanz für den Komplex **31** (s.u.) ein von Platin- und Zinnsatelliten flankiertes Singulett bei $\delta = 20,0$ ppm (**12**: $\delta = 20,5$ ppm) mit einer $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 3029 Hz (**12**: 3022 Hz) und einer $^nJ(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P})$ -Kopplung von 56 Hz (**12**: n.o.). Sowohl die Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale um ca. 50 ppm gegenüber den freien Liganden **11** und **12** als auch das Auftreten einer Pt-P-Kopplung belegen eine Koordination des Platins durch das Phosphoratom des Liganden. Die in etwa identische Größe der $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung beider Zwischenprodukte ist durch die gleiche chemische Umgebung des Platinatoms bedingt. Die Komplexe **30** und **31** weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum einen signifikanten Tieffeldshift auf (**30**: $\delta = 74,1$ ppm bzw. $\delta = 72,3$ ppm; **31**: $\delta = 58,8$ ppm, $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 4068$ Hz). Für den Komplex **30** werden zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden, wobei die Resonanz bei $\delta = 74,1$ ppm eine wesentlich geringere Intensität aufweist. Hier liegt wahrscheinlich ein Isomerengemisch vor. Eine genaue Untersuchung war wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes nicht möglich. Nach GARROU⁹⁷ 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 deutliche Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanzen zu tiefem Feld belegt somit das Vorliegen von fünfgliedrigen Ringen in den Komplexen **30** und **31** in Lösung.

Die analog durchgeführten Umsetzungen der Liganden **11** und **12** mit $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ (M = Pd, Pt) führen ebenfalls zu den Komplexen **30** und **31**. Die hier durchlaufenen Zwischenstufen sind nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen vergleichbar mit den Komplexen **23** und **24**. Es gelang bei der Reaktion von **11** mit $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ ein Zwischenprodukt zu isolieren, das im ^{31}P -NMR-Spektrum ein von Platinsatelliten flankiertes Singulett bei $\delta = 5,8$ ppm mit einer $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 3333 Hz und im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein breites Signal bei -253 ppm besitzt. Sowohl die zu **24** fast identische $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante als auch die Hochfeldlage des ^{119}Sn -NMR-Signals weisen auf eine zu **24** vergleichbare Struktur hin.

2.1.5.1.1. Molekülstrukturen von $[\overline{\text{CIMPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}]_2$ (**30**: M = Pd; **31**: M = Pt)

Für die Komplexe **30** und **31** ist es möglich, durch langsame Kristallisation aus CH_2Cl_2 zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Beide Strukturen sind nahezu identisch (isotyp) und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit zwei dimeren Einheiten pro Elementarzelle.

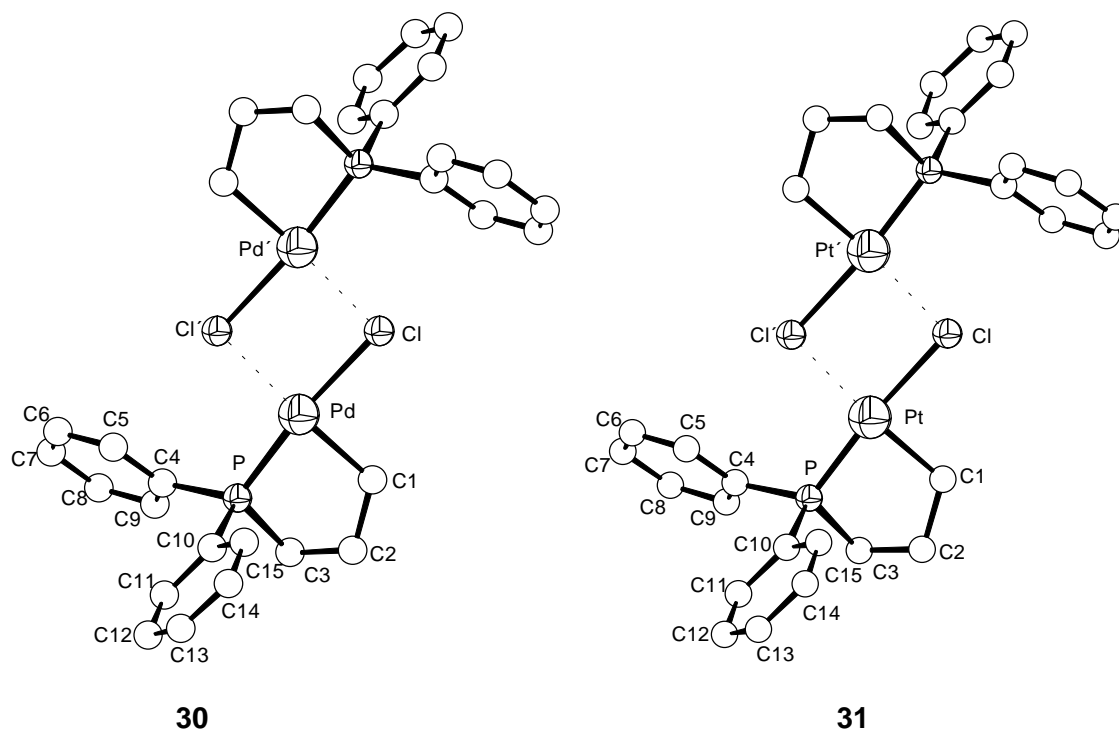


Abb. 19

Molekülstruktur von $[\overline{\text{ClPdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}]_2$ (**30**) und $[\overline{\text{ClPtPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}]_2$ (**31**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Wie die Kristallstrukturen von **30** und **31** (Abb. 19) zeigen, wird je ein zentrosymmetrisches Dimer von zwei $[\overline{\text{CIMPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}]$ -Molekülen durch intermolekulare M-Cl...M-Brücken gebildet. Die zentralen Strukturelemente sind jeweils ein planarer $[\text{MCl}]_2$ Ring und zwei symmetrische durch intramolekulare P-M-Wechselwirkung gebildete fünfgliedrige Chelatringe. Die Metallatome befinden sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung, wobei der in den Chelatring eingebundene Winkel C1-M-P mit $82,4(1)^\circ$ (M = Pd) bzw. mit $84,1(3)^\circ$ (M = Pt) gegenüber dem Idealwert von 90° deutlich verkleinert ist, während der Winkel P-M-Cl' mit $101,5(1)^\circ$ für beide Komplexe entsprechend aufgeweitet ist. Dies stimmt gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten für den Komplex $[\overline{\text{ClPtP}^t\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2}]_2$ (C1-Pt-P = $82,8^\circ$; P-Pt-Cl' = $103,4^\circ$) überein.⁹⁸ Die Pd-Cl'-Bindung im Komplex **30** ($d_{\text{Pd-Cl}'} = 2,462(1) \text{ \AA}$) ist, wie erwartet, länger als die Pd-Cl-Bindung ($d_{\text{Pd-Cl}} = 2,403(1) \text{ \AA}$) und liegt in dem typischen

Bereich für verbrückende Cl-Atome, die trans-ständig zu einer Pd-C- σ -Bindung angeordnet sind.⁹⁹ Für den sehr kurzen Pd-P-Bindungsabstand ($d_{\text{Pd-P}} = 2,191(1) \text{ \AA}$) im Vergleich zu dem in dem Komplex **23** ($d_{\text{Pd-P}} = 2,278(1) \text{ \AA}$), wo das Palladium ebenfalls trans-ständig zu einem Cl-Atom angeordnet ist, sind zwei Faktoren verantwortlich. Einerseits besitzt das verbrückende Cl-Atom nur einen geringen trans-Einfluß, andererseits trägt die Ringspannung in dem fünfgliedrigen Chelatring nach BENNETT et al.¹⁰⁰ zur Verkürzung der Bindung bei. Diese Betrachtungen für **30** lassen sich auch auf den Komplex **31** übertragen, wobei anzumerken ist, daß auch hier die Bindungsabstände in guter Übereinstimmung mit der Literatur⁹⁸ sind.

Tab. 34

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{ClPdPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (**30**) und $[\text{ClPtPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (**31**)

Bindungslängen [Å]			
30		31	
Pd-P	2,191 (1)	Pt-P	2,180 (2)
Pd-Cl	2,403 (1)	Pt-Cl	2,417 (1)
Pd-Cl'	2,462 (1)	Pt-Cl'	2,477 (2)
Pd-C1	2,048 (5)	Pt-C1	2,047 (9)
Bindungswinkel [°]			
C1-Pd-P	82,4 (1)	C1-Pt-P	84,1 (3)
C1-Pd-Cl	90,1 (1)	C1-Pt-Cl	89,8 (3)
P-Pd-Cl'	101,5 (1)	P-Pt-Cl'	101,5 (1)
Cl'-Pd-Cl	86,1 (1)	Cl'-Pt-Cl	84,6 (1)
C1-Pd-Cl'	176,0 (2)	C1-Pt-Cl'	174,4 (3)
P-Pd-Cl	171,4 (1)	P-Pt-Cl	173,1 (1)
Pd-Cl-Pd'	93,9 (1)	Pt-Cl-Pt'	95,5 (1)

Die Größe und Sequenz der endocyclischen Torsionswinkel ergeben für die in den Komplexen **30** und **31** enthaltenen Fünfringe jeweils eine verzerrte Briefumschlag-Konformation (Tab. 35), wobei das Atom C3 außerhalb der Ebene liegt.

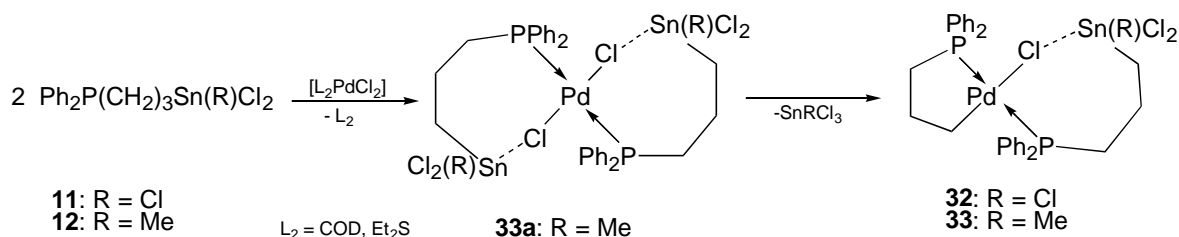
Tab. 35

Endocyclische Torsionswinkel der Heterocyclen in den Verbindungen **30** und **31**

Torsionswinkel [°]			
30		31	
C1-C2-C3-P	-49,8 (1)	C1-C2-C3-P	-51,4 (1)
C2-C3-P-Pd	42,9 (1)	C2-C3-P-Pt	43,6 (1)
C3-P-Pd-C1	-20,2 (1)	C3-P-Pt-C1	-19,9 (1)
P-Pd-C1-C2	-6,2 (1)	P-Pt-C1-C2	-6,93 (1)
Pd-C1-C2-C3	37,5 (1)	Pt-C1-C2-C3	38,5 (1)

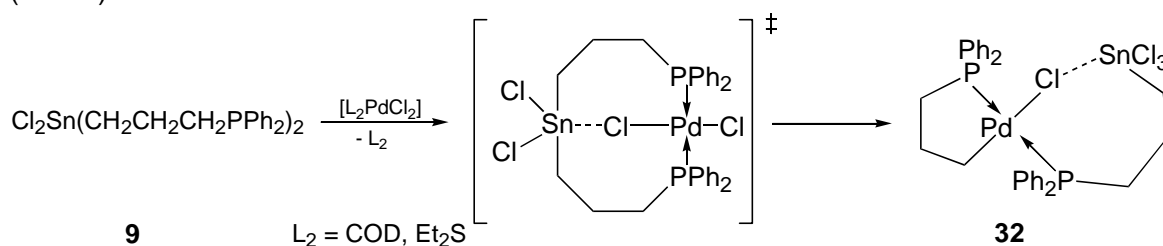
2.1.5.2. Darstellung von $[\text{ClPdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{X})\text{Cl}_2\}]$
 (**32**: X = Cl; **33**: X = Me)

Die Liganden **11** und **12** reagieren in Methylchlorid mit Palladiumausgangskomplexen im Molverhältnis 2 : 1 nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen gemäß der Gl. 27 zu den Komplexen **32** und **33**. Jeweils einer der beiden über die Phosphoratome am Palladium koordinierten Liganden reagiert dabei unter Eliminierung von Zinntetra- bzw. Methylzinntrichlorid und Bildung einer Pd-C-Bindung.



Gl. 27

Die Komplexe **32** und **33** fallen als gelbe, amorphe Pulver an. Bei dem Umsatz mit dem Liganden **12** erhält man zunächst das Zwischenprodukt **33a**, das aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aus der Reaktionslösung ausfällt. Durch Lösen in einem Donorsolvens (DMSO) reagiert **33a** dann langsam zu dem Komplex **33**, der wiederum gut löslich ist. Für die Reaktion des höher halogenierten Liganden **11** ist eine vergleichbare Zwischenstufe nicht isolierbar, was mit der schon im Abschnitt 2.1.5.1 beschriebenen höheren Reaktivität von **11** zu begründen ist. Bemerkenswert ist, daß nach den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie auch der bidentate Ligand **9** mit einem Moläquivalent der Palladiumausgangskomponenten zu dem Komplex **32** reagiert (Gl. 28).



Gl. 28

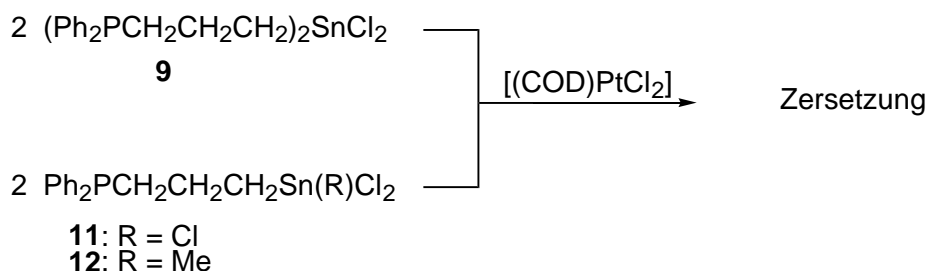
Entsprechend der postulierten Struktur der Komplexe **32** und **33**, die zwei chemisch nicht äquivalente trans-ständige P-Atome aufweisen, sind die ³¹P-NMR-Spektren vom AB-Typ und zeigen Vierliniensignale mit einer großen ²J(³¹PPd³¹P)-Kopplungskonstanten. Das im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils bei tiefem Feld auftretende Signal (**32**: δ = 60,9 (d) ppm, ²J(³¹PPd³¹P) = 373 Hz; **33**: δ = 57,7 (d) ppm, ²J(³¹PPd³¹P) = 392 Hz) zeigt keine

Zinnsatelliten und ist dem in den fünfgliedrigen Chelatring integrierten P-Atom zuzuordnen. Diese Tieffeldlage des ^{31}P -NMR-Signals ist nach GARROU⁹⁷ typisch für phosphorhaltige komplexcyclische Fünfringe und liegt in der Größenordnung für vergleichbare Komplexe.¹⁷ Das bei höherem Feld liegende Dublett ist von Zinnsatelliten flankiert (**32**: $\delta = 23,5$ (d) ppm, ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P}) = 68$ Hz; **33**: $\delta = 24,6$ (d) ppm, ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P}) = 56$ Hz) und entspricht somit dem nicht in den Palladacyclus eingebundenen P-Atom. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, gemessen in DMSO, findet man für beide Komplexe jeweils nur ein breites Signal, das für den höher halogenierten Komplex **32** bei -458 ppm und für den Komplex **33** mit dem niedrigeren Halogenierungsgrad bei -246 ppm auftritt. Beide Verschiebungen liegen somit jeweils im Bereich, der für die monosubstituierten Komplexe **21** und **24** beobachtet worden ist. Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, ist die Umwandlung des Zwischenprodukts **33a** in DMSO NMR-spektroskopisch verfolgt worden. So zeigt eine frische Lösung von **33a** im ^{31}P -NMR-Spektrum zunächst zwei Signale, ein von Zinnsatelliten flankiertes Singulett bei $\delta = 34,8$ ppm mit einer ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P})$ -Kopplung von 96 Hz und ein breites Signal mit geringerer Intensität bei $\delta = 23,0$ ppm. Dies weist auf das Vorliegen von cis- / trans-Isomeren von **33a** hin, eine genaue Zuordnung war anhand des vorliegenden Spektrenmaterials aber nicht möglich. Nach 24 h in Lösung sind diese Signale fast vollständig zu Gunsten der Signale des Komplexes **33** verschwunden. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum tritt dann neben der Resonanz für **33** ein weiteres Signal gleicher Intensität bei $\delta = -452$ ppm auf, das $\text{MeSnCl}_3 \cdot 2 \text{DMSO}$ entspricht.¹⁰¹

Trotz intensiver Bemühungen konnten von den Komplexen **32** und **33** keine zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Aus einem Kristallisationsansatz von **33** konnten lediglich Kristalle, die dem Komplex **30** entsprechen, isoliert werden. Daraus folgt, daß nach wenigen Tagen in Lösung eine Zersetzung der Komplexe eintritt.

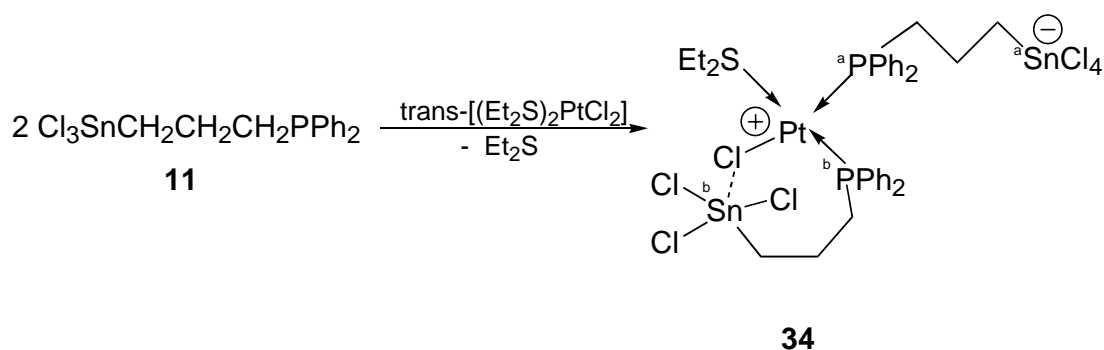
2.1.5.3. Reaktionen der Liganden $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**) und $\text{Cl}_2(\text{X})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**: X = Cl; **12**: X = Me) mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ bzw. $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ im Molverhältnis 2 : 1

Die unter analogen Bedingungen wie im Abschnitt 2.1.5.2. durchgeführten Reaktionen der Liganden **9**, **11** und **12** mit $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ verlaufen unter vollständiger Zersetzung der Liganden (Gl. 29). Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen ergaben eine Vielzahl nicht identifizierbarer Produkte.



Gl. 29

Die Umsetzungen von $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$ mit zwei Moläquivalenten der Liganden **9** und **12** führten ebenfalls zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt. Für den Liganden **11** gelingt es jedoch nach den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie einen dem Strukturtyp des Komplexes **29** entsprechenden Platinkomplex **34** zu isolieren (Gl. 30).



Gl. 30

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **34** entspricht einem AB-System (A, B = ^{31}P), in welchem für beide Phosphoratome jeweils ein Dublett erscheint, das von Platin- und von Zinnsatelliten flankiert ist. Die Größe der Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}\text{Pt}^{31}\text{P})$ mit 18,3 Hz belegt die cis-Ständigkeit der an das Platin koordinierten Phosphoratome. Wie für den Komplex **29** ist der Betrag der $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung des bei tieferem Feld ($\delta = 14,2$ ppm) erscheinenden Dubletts (^bP) mit 3103 Hz kleiner als jener des bei höherem Feld ($\delta = 8,1$ ppm) erscheinenden Signals (^aP) mit 3429 Hz. Beide Kopplungskonstanten zeigen, wie aufgrund der chemisch ähnlichen Umgebung der Platinatome erwartet, eine gute Übereinstimmung mit denen der Verbindung **29** und

lassen sich, wie bereits im Kapitel 2.1.4.2.2 beschrieben, zuordnen. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt neben Signalen, die auf eine Zersetzung des Produkts hinweisen, zwei breite Resonanzen bei (^bSn) $\delta = -141$ ppm sowie bei (^aSn) $\delta = -263$ ppm, was wiederum im Einklang mit den Werten des Komplexes **29** steht.

Da sich die Substanz in Lösung innerhalb weniger Stunden zersetzt, konnten trotz intensiver Bemühungen keine zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **34** erhalten werden.

2.1.5.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den beschriebenen Umsetzungen der Liganden **11** und **12** geht hervor, daß bei Reaktionen im äquimolaren Verhältnis mit Pd(II)- oder Pt(II)-Komponenten die Abspaltung von SnCl_4 bzw. MeSnCl_3 unter gleichzeitiger Ausbildung einer Kohlenstoff-Metallbindung und der damit verbundenen Bildung eines fünfgliedrigen Metallacyclus der bevorzugte Reaktionsweg ist. Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen weiterhin zeigen, werden zunächst den Komplexen **21** - **24** vergleichbare Strukturen realisiert. Wahrscheinlich ist durch die Abspaltung des Stannylrestes und die Ausbildung der Kohlenstoff-Metallbindung das COD zunächst noch η^2 gebunden, wird jedoch anschließend zugunsten einer Dimerbildung mit Metall-Chlorbrücken aus der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls verdrängt. Diese Dimerisierung scheint energetisch bevorzugt zu sein, da sie auch bei Umsetzungen mit $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) auftritt, bei denen zur Dimerbildung ein Diethylsulfid aus der Ligandensphäre des Metalls verdrängt werden muß.

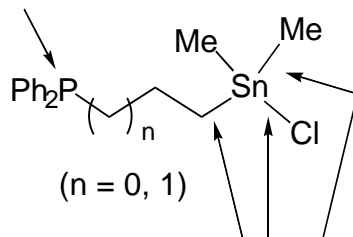
Bei Reaktionen der Liganden **11** und **12** mit $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ ($\text{L}_2 = \text{COD}, (\text{Et}_2\text{S})_2$) im Molverhältnis 2 : 1 tritt, wie von SCHULZ¹⁷ für analoge Umsetzungen mit dem Liganden **5** bereits beschrieben, nur eine intramolekulare Pd-C-Bindungsknüpfung auf. Eine Reaktion des zweiten an das Metallzentrum koordinierten Liganden wird nicht beobachtet. Offenbar reicht dafür die Elektrophilie des Palladiums in **32** und **33** nicht aus, da hier nur noch ein Chloratom an das Palladium gebunden ist. Bemerkenswerterweise reagiert auch der bidentate Ligand **9** zu dem Komplex **32**. Daraus folgt, daß diese Reaktion auch intramolekular ablaufen kann.

Die unter analogen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen mit Pt(II)-Komponenten führen, bis auf die Reaktion von **11** mit $\text{trans}[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$, zu keinen einheitlichen Reaktionsprodukten. Der bei dieser Reaktion gebildete Komplex **34** entspricht dem Strukturtyp von **29**. Hier wird durch die Koordination des zweiten P-Atoms ein Diethylsulfid aus der Ligandensphäre des Platins verdrängt. Eine Cyclisierung unter Abspaltung eines Stannylrestes ist nicht beobachtet worden.

2.2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe des Iridiums

In Anlehnung an Arbeiten von KRUBER¹⁸ zum Koordinationsverhalten des Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (**5**) gegenüber elektronenreichen Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen soll im folgenden sowohl der Einfluß des Chlorierungsgrades und somit der Lewis-Acidität des Zinnatoms als auch der der Länge der Alkandiyli-Kette zwischen der P-Donor- und Sn-Akzeptorfunktion der Liganden auf ihre Reaktivität gegenüber diesen Übergangsmetallen untersucht werden. Neben den bereits beschriebenen Möglichkeiten zur Komplexbildung durch Ausbildung von $\text{Sn}\cdots\text{Cl}-\text{M}$ -Brückenbindungen bzw. durch Eliminierung der Stannylgruppe unter Ausbildung von Metallacyclen mit kovalenten C-Metall-Bindungen, sollte die Fähigkeit dieser Ligandensysteme zur Ausbildung von Metall-Sn-Bindungen, entweder im Sinne von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, wobei derartige Komplexe als Zwischenstufen der oxidativen Addition von Sn-Hal an niederwertige Metalle angesehen werden können,¹⁰² oder der Bildung von σ -Metall-Sn-Bindungen im Ergebnis einer oxidativen Addition geprüft werden. Der Einschub des Metalls kann entweder in Sn-C- oder in Sn-Cl-Bindungen der Organozinnverbindung erfolgen. Nach Arbeiten von EABORN et al.¹⁰³ über die oxidative Addition von Zinn(IV)-Verbindungen an Platin(0)-Komplexe erfolgt die Insertion des Platins für Organozinnverbindungen mit mehr als zwei Halogenen am Zinnatom ausschließlich in die Sn-Cl-Bindung. Ferner ist bekannt, daß ω -Diphenylphosphinoalkyl-triorganostannane $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; n = 2, 3$)^{6,7,14} und Distannane des Typs $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Me}_2\text{Sn}]_2$ ($n = 2, 3$)¹⁴ mit Pd(0)-, Pt(0)- und Fe(0)-Komplexfragmenten im Sinne einer cyclisierenden oxidativen Addition reagieren. Dabei erfolgt der Einschub des Metalls in die Sn-R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) bzw. Sn-Sn-Bindungen, und es werden Komplexe mit dem Strukturelement $[\text{M}] \leftarrow \overline{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnR}_2}$ gebildet.^{8,14,15} Bei den im folgenden eingesetzten Liganden $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3; n = 2, 3$) besteht demnach im Falle einer oxidativen Addition die Möglichkeit, daß die Insertion des Metalls in eine der drei in Gl. 31 gekennzeichneten Bindungen erfolgt. Nach dem bisherigen Kenntnisstand sollte der Einschub in eine Sn-Cl-Bindung die bevorzugte Reaktion darstellen.

Koordination des Metalls

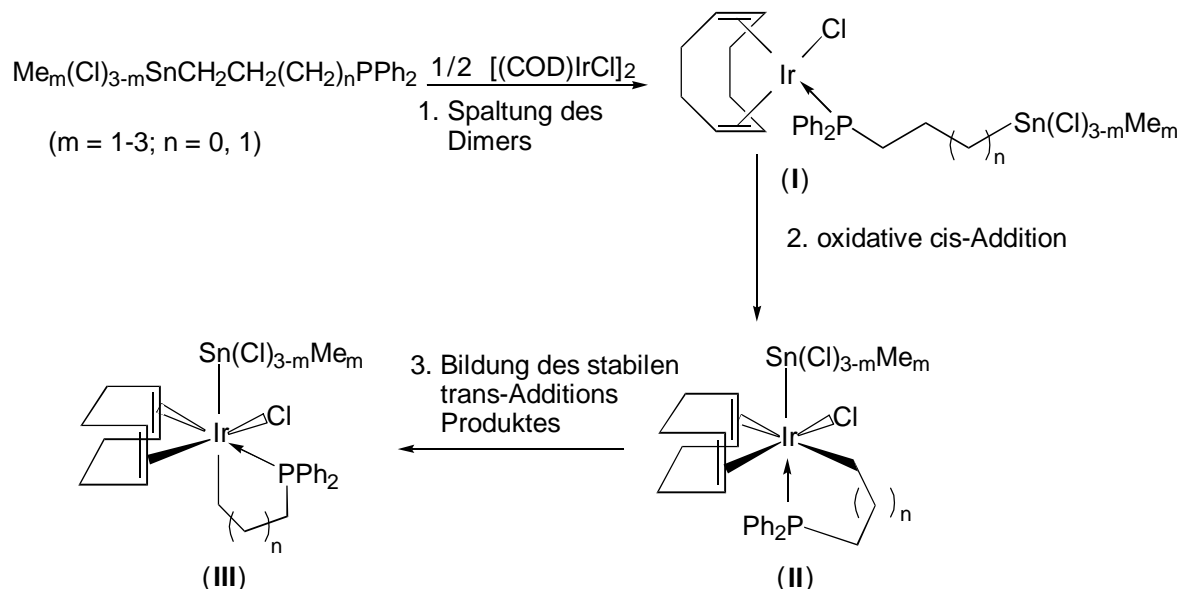


Mögliche Reaktionsstellen
eine oxidative Addition

Gl. 31

2.2.1. Reaktion von $\text{Me}_m(\text{Cl})_{3-m}\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3$; $n = 2,3$) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$

NMR-spektroskopische Untersuchungen, die teilweise durch Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigt werden, weisen für die Reaktionen der hier eingesetzten Liganden mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ auf einen in Gl. 32 dargestellten Reaktionsverlauf hin. Die eingehenden Diskussionen der NMR-Spektren und Molekülstrukturen befinden sich in den Abschnitten, in denen der Umsatz mit den jeweiligen Liganden beschrieben wird.

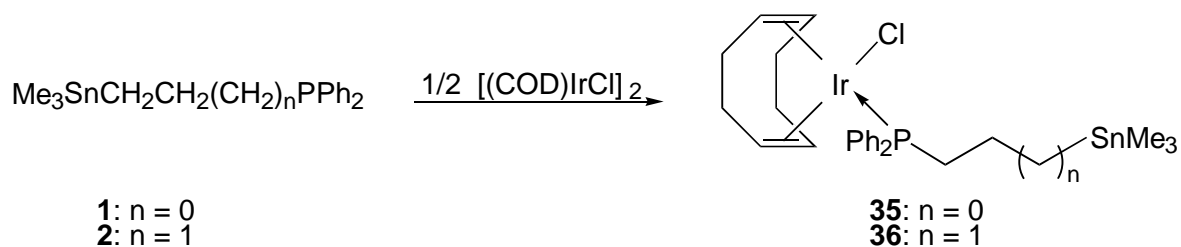
Gl. 32

Bei den Reaktionen gemäß Gl. 32 handelt es sich wahrscheinlich um einen dreistufigen Prozeß, wobei je nach Chlorierungsgrad des Zinnatoms die einzelnen Reaktionsstufen unterschiedlich schnell durchlaufen werden bzw. das Endprodukt darstellen. Als erster Schritt erfolgt für alle Liganden die Spaltung des $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ -Dimers und die Absättigung der freien Koordinationsstelle des Iridiums durch das Phosphoratom unter Bildung von Komplexen des Strukturtyps I. Der zweite Reaktionsschritt ist eine intramolekulare oxidative Addition der $\text{Sn}-\text{CH}_2$ -Bindung an das Iridium(I)-Zentrum. Diese Addition erfolgt als cis-Addition, was zur Folge hat, daß das Zinn- und das Phosphoratom in der Koordinationssphäre des Iridiums trans-ständig zueinander angeordnet sind. Eine alternative Insertion in eine $\text{Sn}-\text{Cl}$ - oder $\text{Sn}-\text{CH}_3$ -Bindung, wie nach dem bisherigen Kenntnisstand (s. Abschn. 2.2) erwartet, ist anhand der vorliegenden Kristallstrukturen und des Spektrenmaterials auszuschließen. Als abschließender Reaktionsschritt erfolgt eine Isomerisierung zu den teilweise schwerlöslichen Verbindungen des Strukturtyps III, in denen die durch die oxidative Addition geknüpften $\text{Sn}-\text{Ir}$ - und $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen nunmehr trans-ständig zueinander sind, wodurch das P- und das Sn-Atom cis-ständig an das Iridium koordiniert sind. Der dritte Reaktionsschritt ist irreversibel, da sich die Finalprodukte vom Strukturtyp III nicht mehr in Verbindungen des Typs II überführen

lassen. Somit sind die Verbindungen des Strukturtyps **II** kinetisch stabile Produkte, die sich jedoch in Lösung in die thermodynamisch stabileren Endprodukte des Strukturtyps **III** umlagern. Ein vergleichbares Verhalten ist für die oxidative Addition an VASKA-Komplexe beschrieben worden.¹⁰⁴

2.2.1.1. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_3]$ (**35**: $n = 2$; **36**: $n = 3$)

Bringt man den Liganden **1** bzw. **2** mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ im Molverhältnis 2 : 1 in Methylchlorid bei Raumtemperatur zur Reaktion, bilden sich unter Spaltung des dimeren Iridiumkomplexes die Verbindungen **35** und **36** (Gl. 33), die dem Strukturtyp **I** (Gl. 32) entsprechen. Während des Umsatzes ändert sich die Farbe der Reaktionslösungen von tiefrot nach gelb.



Gl. 33

Nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische, Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus CH_2Cl_2 / Pentan erhält man **35** und **36** als orangefarbene, mikrokristalline Feststoffe. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **35** in Aceton konnten zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen (s. u.) und der Molekülstruktur (Abb. 20) von **35** hervorgeht, erfolgt die Koordination des Iridiumatoms lediglich durch die Diphenylphosphinogruppe. Eine oxidative Addition einer Sn-C-Bindung an das Ir(0)-Zentrum, wie von SCHUBERT⁸ für analoge Reaktion von $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnPh}_3$ ($n = 2, 3$) mit Pd(0)- und Pt(0)-Komplexen beschrieben, konnte auch durch mehrstündiges Erhitzen der Komplexe **35** bzw. **36** in Methylchlorid nicht erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich durch die im Vergleich zu einer Sn-C(Ph)- geringere Neigung einer Sn-C(Me)-Bindung eine oxidative Addition einzugehen bedingt.¹⁰³

Durch die deutliche Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe **35** und **36** (Tab. 36) zu tiefem Feld im Vergleich zu den freien Liganden **1** bzw. **2** wird die Koordination des Phosphoratoms an das Iridium belegt. Eine Koordinationszahlerhöhung der Zinnatome ist anhand der Größe der $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen sowie der kaum veränderten Lage der ^{119}Sn -NMR-Resonanzen gegenüber den freien Liganden

auszuschließen. Somit ist in Lösung keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Zinn- und dem Iridiumatom vorhanden.

Tab. 36

Charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **35** und **36** gemessen in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^1H -NMR-Daten	^{31}P -NMR-Daten	^{119}Sn -NMR-Daten
	δ (SnCH_3) ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$)	δ (P) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)	δ (Sn) ($^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$)
35	-0,18 (s) (54,1)	25,7 (s) (229,5) ^a	11,8 (d) (221,3) ^a
36	0,08 (s) (53,1)	18,0 (s) -	1,3 (d) (13,1) ^b

2.2.1.1.1. Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (**35**)

Der Komplex **35** kristallisiert in Form gelber Quader im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 37 aufgelistet. Das Iridium befindet sich durch die Koordination des Chelatliganden 1,5-Cyclooctadien in einem leicht verzerrten quadratisch-planaren Ligandenpolyeder.

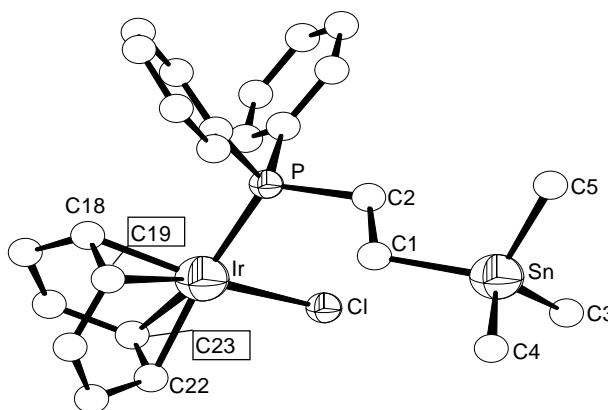


Abb. 20

Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (**35**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

^a $n = 3$

^b $n = 4$

Die größte Abweichung vom Idealwert von 90° tritt bei dem Winkel C18/C19-Ir-P auf und beträgt 4,5°. Auch in **35** spiegelt sich die unterschiedliche Stärke des trans-Einflusses von Chlor- und Phosphorliganden in den zu dem jeweiligen Atom trans-ständigen Iridium-Kohlenstoff-Bindungslängen wider. Die beobachteten Bindungslängen und -winkel der an das Iridium koordinierten Liganden zeigen mit denen in der Literatur für die Verbindung [(COD)(Cl)Ir(PPh₂C₆F₄Br)]¹⁰⁵ beschriebenen eine gute Übereinstimmung.

Das Zinnatom ist tetrakoordiniert und realisiert eine tetraedrische Ligandenanordnung. Die Bindungswinkel weichen nur wenig von dem Idealwert der Innenwinkel eines Tetraeders von 109,4° ab. Eine Wechselwirkung zwischen dem an das Iridium gebundenen Chloratom und dem Zinn ist aufgrund des großen Abstandes zwischen beiden Atomen ($d_{\text{Cl-Sn}} = 5,07(15) \text{ \AA}$) auszuschließen.

Tab. 37

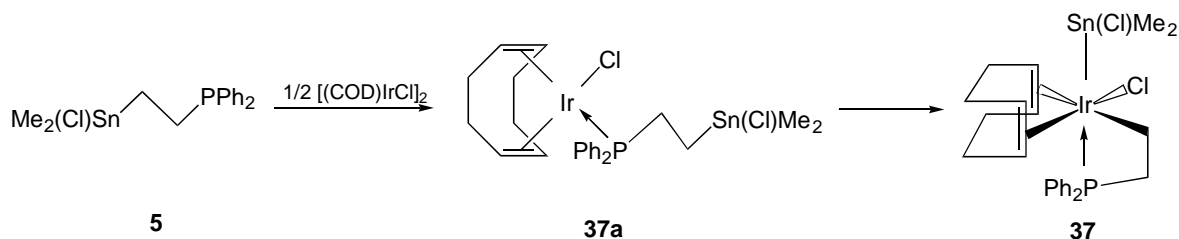
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **35**

Bindungslängen [Å]			
Ir-Cl	2,359 (3)	Sn-C1	2,154 (5)
Ir-P	2,303 (1)	Sn-C3	2,139 (6)
Ir-C18/C19 ^a	1,987 (9)	Sn-C4	2,133 (6)
Ir-C22/C23 ^a	2,080 (9)	Sn-C5	2,151 (6)
Bindungswinkel [°]			
Cl-Ir-P	87,4 (1)	Cl-Ir-C18/C19 ^a	177,9 (1)
C18/C19 ^a -Ir-P	94,5 (1)	C1-Sn-C3	109,7 (2)
C18/C19 ^a -Ir-C22/C23 ^a	87,0 (1)	C1-Sn-C4	108,2 (2)
C22/C23 -Ir-Cl	90,9 (1)	C1-Sn-C5	108,1 (2)
P-Ir-C22/C23 ^a	171,2 (1)		

^a Berechnet mit DIAMOND 2⁷⁸; der Abstand bzw. Winkel ist jeweils auf den Mittelpunkt der Bindung zwischen den angegebenen Atomen bezogen.

2.2.1.2. Reaktionen von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (**5**: $n = 2$; **6**: $n = 3$) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$

Setzt man den Liganden **5** mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$, wie in Abschnitt 2.2.1.1 beschrieben, um, erhält man nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zunächst den Komplex **37a**, der sich innerhalb von 20 d bei Raumtemperatur in den Komplex **37** umwandelt (Gl. 34).

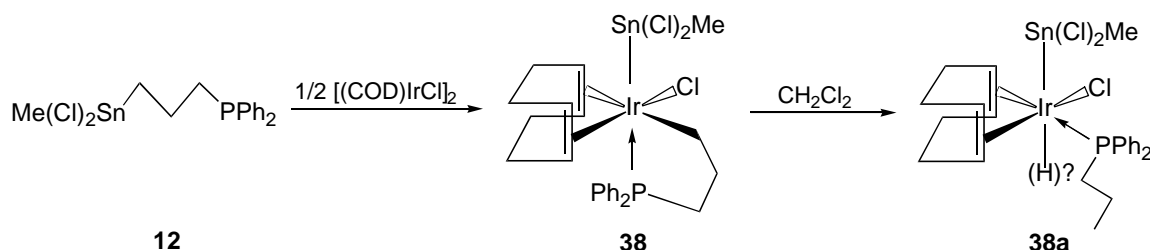
Gl. 34

Für die Verbindung **37a** findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 18,0$ ppm mit einer $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 113 Hz und eine ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von 143 (d) ppm mit einer $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von ebenfalls 113 Hz. Der deutliche Tieffeldshift der ^{31}P -NMR-Resonanz und die fast identische Lage des ^{119}Sn -NMR-Signals gegenüber der des Ausgangsliganden **5** bestätigen das Vorliegen des Strukturtyps I (siehe Gl. 32). Nach 24 h in Lösung tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem Signal für **37a** eine weitere Resonanz bei $-80,4$ (s) ppm mit einer $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 2466 Hz auf, deren Intensität bei gleichzeitiger Verkleinerung des Signals von **37a** innerhalb von 20 Tagen langsam zunimmt. Der Hochfeldshift des ^{31}P -NMR-Signals weist nach GARROU⁹⁷ auf das Vorliegen eines komplexcyclischen Vierrings hin. Die Größe dieser Kopplung liegt im typischen Bereich einer $\text{trans-}^2J(^{119}\text{SnIr}^{31}\text{P})$ -Kopplung.¹⁰⁶ Es ist daher anzunehmen, daß eine intramolekulare oxidative Addition der $\text{Sn}-\text{CH}_2$ -Bindung an das Ir-Zentrum eingetreten ist und nun der Komplex **37**, der dem Strukturtyp II entspricht, vorliegt. Die Isomerisierung zu einer Verbindung des Typs III konnte nicht beobachtet werden. Es gelang trotz intensiver Bemühungen nicht, zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Versuche, die Reaktionszeit der oxidativen Addition durch Erhitzen der Reaktionslösung zu verkürzen, führten zur vollständigen Zersetzung der Verbindung.

Der analog durchgeführte Umsatz mit dem Liganden **6** ergab kein einheitliches Reaktionsprodukt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält neben Signalen bei $\delta = 18,2$ (s) ppm und bei $\delta = 22,3$ (s) ppm mit einer $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 2160 Hz, die auf das Vorliegen von Verbindungen des Strukturtyps I bzw. II hinweisen, eine Vielzahl weiterer Signale. Die Auftrennung des Gemisches gelang nicht. Eine plausible Erklärung für diese Zersetzung kann nicht gegeben werden.

2.2.1.3. Umsatz von $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$

Wird der Ligand **12** bei Raumtemperatur in Aceton mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ umgesetzt, erhält man eine hellgelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit der Komplex **38**, der dem Strukturtyp II (Gl. 32) entspricht, als hellgelbes, mikrokristallines Pulver ausfällt. Durch Lösen von **38** in Methylenchlorid bildet sich innerhalb von 24 h die Verbindung **38a** in Form tiefgelber, zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter, quaderförmiger Kristalle.

Gl. 35

Kühlt man eine gesättigte Lösung von **38** in Aceton auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$, sind ebenfalls zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **38a** erhältlich. Diese fallen in Form farbloser Stäbchen an.

Gemäß der in Gl. 35 dargestellten Struktur zeigt eine frische Lösung von **38** in CD_2Cl_2 im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 23,3$ ppm mit einer $^2J(^{119}\text{SnIr}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 2330 Hz, die die trans-Stellung des Phosphors zum Zinnatom belegt. Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz erfährt im Vergleich zu dem freien Liganden eine deutliche Hochfeldverschiebung auf $-200,5$ (d) ppm ($^2J(^{119}\text{SnIr}^{31}\text{P}) = 2330$ Hz). Im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum findet man neben den Signalen für die CH-Gruppen des COD und der Phenylringe nur ein weiteres Signal mit ungerader Protonenzahl bei $\delta = 4,29$ ppm, welches aufgrund der Verschiebung der Methylgruppe am Zinn zugeordnet werden kann. Nach ca. 8 h färbt sich die zuvor farblose Lösung langsam tiefgelb, und man beobachtet im ^{31}P -NMR-Spektrum nun ein Signal bei $\delta = -9,4$ (s) ppm und eine ^{119}Sn -NMR-Verschiebung bei $-63,4$ (s) ppm. Eine $^nJ(^{119}\text{Sn},^{31}\text{P})$ -Kopplung wird in beiden NMR-Spektren nicht gefunden. Dies weist auf die cis-Stellung des Phosphoratoms zum Zinn hin. Überraschend wird aus **38** jedoch nicht eine dem Strukturtyp III analoge Verbindung gebildet, sondern im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum werden nun zusätzliche Signale mit ungerader Protonenzahl beobachtet, die auf eine Umwandlung von **38** zum Komplex **38a** hindeuten. Es gelang jedoch nicht, im ^1H -NMR-Spektrum ein an das Iridium koordiniertes H-Atom nachzuweisen. Im IR-Spektrum hingegen findet man bei 2333 cm^{-1} eine Bande, die im Bereich einer Ir-H-Schwingung liegt.¹⁰⁷ Da, wie eindeutig durch NMR-Spektren und die Kristallstruktur belegt, eine oxidative Addition an das Iridium(I)-Zentrum stattgefunden (s. Abb. 21) hat, eine Reduktion zu Iridium(II) oder das Vorliegen eines

17 Elektronenkomplexes jedoch fragwürdig erscheint und ferner in der Festkörperstruktur von **38a** (s. Abb. 22) kein Gegenion nachgewiesen werden kann, ist es somit wahrscheinlich, daß ein H-Atom an das Iridium gebunden ist.

Tab. 38

Charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **38** und **38a** in CD_2Cl_2 (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^{31}P -NMR-Daten		^{119}Sn -NMR-Daten	
	δ (^{31}P)	$^2J(^{119}\text{SnIr}^{31}\text{P})$	δ (^{119}Sn)	$^2J(^{119}\text{SnIr}^{31}\text{P})$
38	23,3 (s)	2330	-200,5 (d)	2330
38a	-9,4 (s)	n.o.	-63,4 (s)	n.o.

2.2.1.3.1. Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38**)

Der Komplex **38** kristallisiert im orthorombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P\text{bn}2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung fällt als Enantiomerenpaar an, wobei in der Abb. 21 nur ein Enantiomer dargestellt ist.

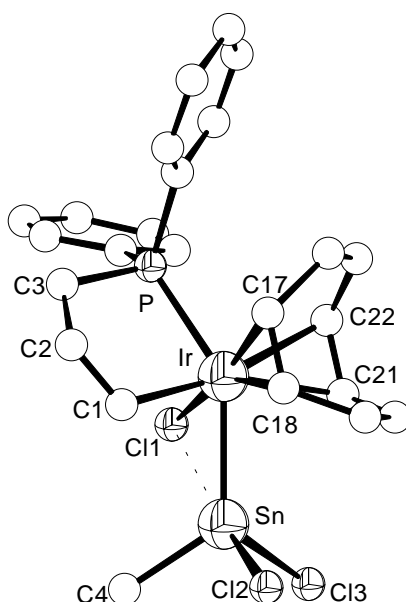


Abb. 21

Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38**) (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die Verbindung **38** ist durch einen heterocyclischen Fünfring, in dem das Iridium als Heteroatom von einem stark verzerrten oktaedrischen Koordinationspolyeder umgeben ist, charakterisiert. Das Phosphor- und das Zinnatom in der Ligandensphäre des Iridiums befinden sich, wie anhand der NMR-Spektren vorausgesagt, in annähernder trans-Stellung. Die große Abweichung des Winkels P-Ir-Sn mit $145,2(1)^\circ$ von dem Idealwert einer oktaedrischen Anordnung belegt die hohe Spannung im System. Eine zusätzliche Verzerrung der Ligandenanordnung ist auf den kleinen Bißwinkel des 1,5-Cyclooctadiens zurückzuführen, der im quadratisch-planar koordinierten Ausgangskomplex $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ ¹⁰⁸ $87,7(1)^\circ$ beträgt, in **38** aber auf $84,7(9)^\circ$ gestaucht ist. Der gefundene Iridium-Zinnabstand ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,614(1) \text{ \AA}$) ist nur wenig kleiner als der in der Literatur für $[(\text{COD})_2\text{Ir}(\text{SnCl}_3)]$ ¹⁰⁹ ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,642(2) \text{ \AA}$) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnCl}_3)]$ ¹⁰⁵ ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,623(2) \text{ \AA}$) beschriebene. Sowohl der Ir-Cl1- als auch der Ir-P-Abstand sind deutlich länger als die entsprechenden Abstände in dem Komplex **35** ($d_{\text{Ir-Cl}} = 2,359(3) \text{ \AA}$; $d_{\text{Ir-P}} = 2,303(1) \text{ \AA}$), liegen aber innerhalb der normalen Größenordnung für Ir-Cl- ($2,35 - 2,47 \text{ \AA}$) bzw. für Ir-P-Bindungen ($2,30 - 2,42 \text{ \AA}$).^{110,111,112,113}

Tab. 39

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung
 $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38**)

Bindungslängen [Å]			
Ir-Sn	2,614 (1)	Ir-C21/C22 ^a	2,183 (8)
Ir-P	2,415 (3)	Sn-C4	2,133 (14)
Ir-Cl1	2,427 (3)	Sn-Cl1	2,908 (5)
Ir-C1	2,164 (13)	Sn-Cl2	2,425 (3)
Ir-C17/C18 ^a	2,082 (9)	Sn-Cl3	2,395 (4)
Bindungswinkel [°]			
C1-Ir-P	80,4 (4)	P-Ir-Sn	145,2 (1)
C1-Ir-C17/C18 ^a	89,4 (9)	Cl1-Ir-C17/C18 ^a	172,0 (5)
Cl1-Ir-C21/C22 ^a	93,5 (8)	C1-Ir-C21/C22 ^a	172,0 (5)
C17/C18-Ir-C21/C22 ^a	84,7 (9)	Ir-Sn-C4	122,9 (4)
P-Ir-C1	80,4 (4)	Ir-Sn-Cl2	118,4 (1)
P-Ir-Cl1	84,7 (1)	Ir-Sn-Cl3	115,8 (1)
P-Ir-C17/C18 ^a	103,2 (4)	C4-Sn-Cl2	97,4 (5)
P-Ir-C21/C22 ^a	106,2 (4)	C4-Sn-Cl3	100,3 (5)
Sn-Ir-C1	76,6 (4)	Cl2-Sn-Cl3	97,5 (1)
Sn-Ir-Cl1	70,4 (1)	Cl3-Sn-Cl1	169,7 (6)
Sn-Ir-C17/C18 ^a	103,2 (7)	$\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$	25,7
Sn-Ir-C21/C22 ^a	99,4 (6)		

^a Berechnet mit DIAMOND 2; der Abstand bzw. Winkel ist jeweils auf den Mittelpunkt der Bindung zwischen den angegebenen Atomen bezogen.⁷⁸

Das Koordinationspolyeder des Zinnatoms ist nicht eindeutig zu beschreiben. Einerseits ist eine Wechselwirkung zwischen dem Zinn und dem am Iridium gebundenen Cl1-Atom aufgrund des Abstandes $d_{\text{Sn-Cl1}} = 2,908(4) \text{ \AA}$, der wesentlich kleiner als die Summe der zugehörigen van der Waals Radien ($3,85 \text{ \AA}$)⁶² ist, anzunehmen. Dementsprechend ist die Sn-Cl2-Bindung, die trans-ständig zu dem Cl1-Atom ist, mit $d_{\text{Sn-Cl2}} = 2,425(3) \text{ \AA}$ deutlich länger als die Sn-Cl3-Bindung mit $d_{\text{Sn-Cl3}} = 2,395(4) \text{ \AA}$, die zu diesem Atom cis-ständig ist. Somit sollte in **38** also eine Pentakoordination des Zinnatoms mit trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung, in der sich die Atome Cl1 und Cl2 in den axialen und die Atome Ir, Cl3 und C4 in den äquatorialen Positionen befinden, vorliegen. Betrachtet man andererseits die Winkelsummendifferenz für das Zinnatom ($\sum \nu \text{Sn}_{\text{eq}} - \sum \nu \text{Sn}_{\text{ax}}$) nach DRÄGER²⁸, bezogen auf Cl2 als kovalent gebundenem axialen Liganden, beträgt diese $25,7^\circ$ und liegt im Bereich eines tetraedrischen Koordinationspolyeders. Dieses Koordinationsmuster ist typisch für Halogenostannylgruppen, die an Übergangsmetalle gebunden sind, die ihrerseits einen Halogenidliganden tragen. So weist das Zinnatom in den in der Literatur beschriebenen Komplexen $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_3(\text{Cl})\text{MoSn}(\text{Cl})_2\text{Me}]$ ¹¹⁴ und $[(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2)(\text{CO})_3(\text{Cl})\text{WSn}(\text{Cl})_2\text{Me}]$ ¹¹⁵ ein vergleichbares Koordinationspolyeder auf. Nach Arbeiten von CHURCHILL et al.¹¹⁶ ist es für das Strukturelement M-SnX_3 (M = Übergangsmetall; X = Halogen) typisch, daß die M-Sn-X-Winkel um ca. 10° größer, die X-Sn-X-Winkel hingegen ca. 10° kleiner als der ideale Innenwinkel eines Tetraeders sind. Eine geringere Verzerrung in dieselbe Richtung wird auch für Komplexe mit dem Strukturelement M-SnR_3 (R = Alkyl- oder Arylgruppe) beobachtet. Die für den Komplex **38** gefundenen Winkel entsprechen weitgehend dieser Aussage. Somit hat die Ir-Cl...Sn-Wechselwirkung keinen wesentlichen strukturbestimmenden Einfluß, sondern beruht lediglich auf der Anordnung der Liganden im Koordinationspolyeder des Iridiums (vgl. **38a**).

Der aus den Atomen C1, C2, C3, P und Ir gebildete heterocyclische Fünfring liegt nach Auswertung der Größe und der Sequenz der Torsionswinkel in einer verzerrten Briefumschlag- Konformation vor. Hier liegt das Atom C2 oberhalb der von den Atomen C1, C3, P und Ir gebildeten Ebene.

Tab. 40

Endocyclische Torsionswinkel des Heterocyclus in **38**

Torsionswinkel [°]	
C1-C2-C3-P	-32 (3)
C2-C3-P-Ir	15 (2)
C3-P-Ir-C1	0,4 (8)
P-Ir-C1-C2	-16 (2)
Ir-C1-C2-C3	34 (3)

2.2.1.3.2. Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38a**)

Der Komplex **38a** kristallisiert aus Methylenchlorid in Form von gelben Quadern monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 41 aufgelistet. Wie man aus Abb. 22 entnehmen kann, konnte kein direkt an das Iridium gebundenes H-Atom gefunden werden. Dennoch spricht die Geometrie des Koordinationspolyeders des Iridiums für das Vorliegen eines solchen H-Atoms.

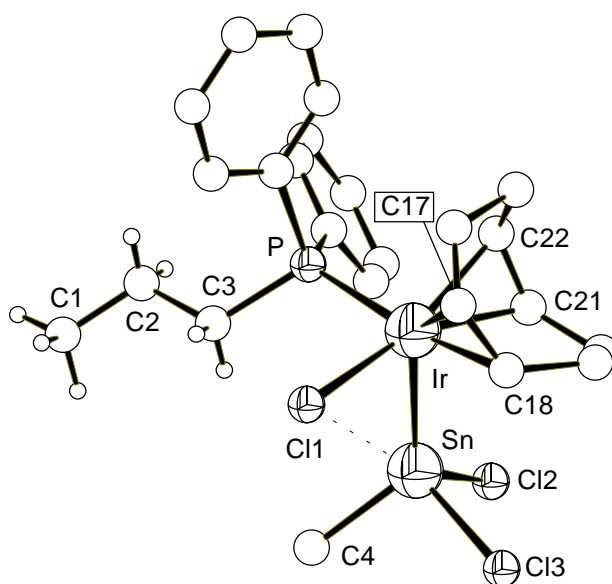


Abb. 22

Molekülstruktur von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38a**) (zur besseren Übersicht sind nur ausgewählte H-Atome dargestellt worden)

Die Koordinationsgeometrie des Iridiums lässt sich am besten als eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung beschreiben, bei der das Sn-Atom die axiale Position besetzt. Das röntgenographisch nicht detektierte H-Atom sollte eine zu dem Sn-Atom trans-ständige Position besetzen. Die Abweichung von der idealen Geometrie wird durch die Winkel Sn-Ir-P, Sn-Ir-Cl1, Sn-Ir-C17/C18 und Sn-Ir-C21/C22 mit den Werten von $99,8(1)^\circ$, $79,5(1)^\circ$, $110,1(2)^\circ$ und $101,8(4)^\circ$ demonstriert. Im Gegensatz zu **38** ist in **38a** der Bißwinkel des COD mit $89,3(4)^\circ$ gegenüber dem quadratisch-planar koordinierten Komplex $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ ¹⁰⁸ deutlich aufgeweitet. Sowohl der Ir-Sn-Abstand ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,582(1) \text{ \AA}$) als auch der Ir-P-Abstand ($d_{\text{Ir-P}} = 2,346(2) \text{ \AA}$) sind kürzer als die für den Komplex **38** ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,614(1) \text{ \AA}$; $d_{\text{Ir-P}} = 2,415(3) \text{ \AA}$) beobachteten Abstände.

Anders als für den Komplex **38** ($d_{\text{Sn-Cl1}} = 2,908(5) \text{ \AA}$) ist hier der Abstand des Cl1-Atoms zum Zinn in **38a** mit $3,189(2) \text{ \AA}$ deutlich länger, was auf die Öffnung des in **38** vorhandenen heterocyclischen Fünfringes zurückzuführen ist. Somit bestätigt sich die Vermutung, daß der geringe Abstand $d_{\text{Sn-Cl1}}$ in der Verbindung **38** primär sterisch bedingt ist. Das Zinnatom ist in **38a** tetrakoordiniert und realisiert eine verzerrt tetraedrische Ligandenanordnung. Die Ir-Sn-Cl-Winkel sind, wie schon für **38** beschrieben, größer, die Cl-Sn-Cl-Winkel hingegen kleiner als der Idealwinkel eines Tetraeders. Der Unterschied der Bindungslängen zwischen Sn-Cl2 ($d_{\text{Sn-Cl2}} = 2,423(2) \text{ \AA}$) und Sn-Cl3 ($d_{\text{Sn-Cl3}} = 2,410(2) \text{ \AA}$) ist klein, was aus der geringen Wechselwirkung des Cl1-Atoms mit dem Zinnatom resultiert.

Tab. 41

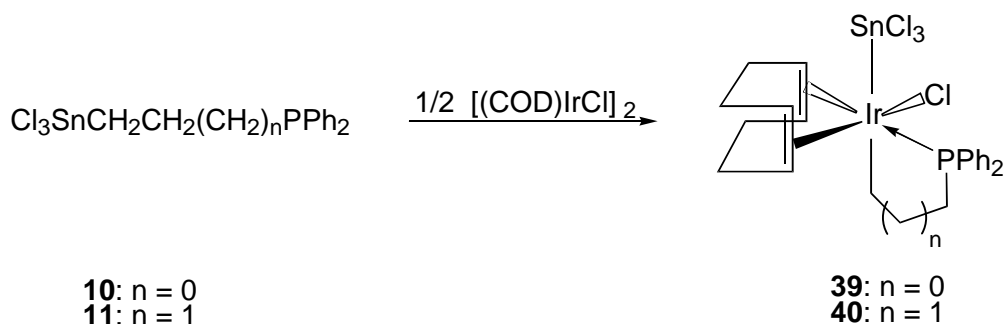
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von
 $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38a**)

Bindungslängen [Å]			
Ir-Sn	2,582 (1)	Sn-C4	2,132 (3)
Ir-P	2,346 (2)	Sn-Cl1	3,189 (2)
Ir-Cl1	2,418 (2)	Sn-Cl2	2,423 (2)
Ir-C17/C18 ^a	2,079 (3)	Sn-Cl3	2,410 (2)
Ir-C21/C22 ^a	2,091 (1)		
Bindungswinkel [°]			
Sn-Ir-P	99,8 (1)	Cl1-Ir-C21/C22 ^a	175,0 (2)
Sn-Ir-Cl1	79,5 (1)	Ir-Sn-C4	127,0 (2)
Sn-Ir-C17/C18 ^a	110,1 (2)	Ir-Sn-Cl2	118,9 (1)
Sn-Ir-C21/C22 ^a	101,8 (4)	Ir-Sn-Cl3	110,9 (1)
Cl1-Ir-P	88,7 (1)	C4-Sn-Cl2	99,8 (2)
Cl1-Ir-C17/C18 ^a	85,9 (2)	C4-Sn-Cl3	99,7 (2)
P-Ir-C21/C22 ^a	96,1 (4)	Cl2-Sn-Cl3	94,7 (1)
C17/C18-Ir-C21/C22	89,3 (4)	Cl2-Sn-Cl1	163,6 (2)
C17/C18 ^a -Ir-P	148,0 (2)		

^a Berechnet mit DIAMOND 2⁷⁸; der Abstand bzw. Winkel ist jeweils auf den Mittelpunkt der Bindung zwischen den angegebenen Atomen bezogen.

2.2.1.4. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (**39**: $n = 0$; **40**: $n = 1$)

Werden die Liganden **10** und **11** mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ im Molverhältnis 2 : 1 in Methylenchlorid umgesetzt, bilden sich unter oxidativer Addition der Sn-CH₂-Bindung an das Iridiumatom die Komplexe **39** bzw. **40** (Gl. 36). Diese Komplexe entsprechen dem Strukturtyp III in Gl. 32.



Gl. 36

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung, Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus CH₂Cl₂ / Pentan erhält man **39** und **40** als gelbe, kristalline Feststoffe, die nur noch mäßig in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung des jeweiligen Rohproduktes in CH₂Cl₂ sind zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle beider Komplexe erhältlich.

Für den Komplex **40** kann anhand von NMR-Daten ein dem Strukturtyp II entsprechendes Zwischenprodukt nachgewiesen werden. Neben dem Signal des Endproduktes (siehe Tab. 42) zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum des Rohproduktes in CD₂Cl₂ eine weitere Resonanz bei 23,8 ppm mit einer ²J(¹¹⁹SnIr³¹P)-Kopplung von 3233 Hz und das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ein zusätzliches Dublett bei -356 ppm mit der gleichen ²J(¹¹⁹SnIr³¹P)-Kopplung. Somit sollten auch im Primärkomplex zunächst das Zinn- und das Phosphoratom trans-ständig zueinander angeordnet sein. Für den Umsatz mit dem Liganden **10** zu **39** kann kein Zwischenprodukt nachgewiesen werden. Überraschend ist der deutliche Tieffeldshift des ³¹P-NMR-Signals des Komplexes **39**, wo das Phosphoratom in einem Vierring eingebunden ist, im Vergleich zu der Verbindung **40**, in der ein Fünfring vorliegt. Wie bereits an anderer Stelle erläutert, sollte nach GARROU⁹⁷ das ³¹P-NMR-Signal eines in einen Vierring eingebundenen Phosphoratoms einen Hochfeldshift erfahren. Ebenso ist die Lage des ³¹P-NMR-Signals von **39** im Vergleich zu dem Komplex **37** (³¹P: δ = -80, 4 (s) ppm), in dem ebenfalls ein komplexcyclischer Vierring vorliegen sollte, bemerkenswert. Auch ist ein Grund für den großen Unterschied in den Verschiebungen der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale und der ²J(¹¹⁹SnIr³¹P)-Kopplungen der Verbindungen **39** und **40** aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Umgebung der

SnCl₃-Gruppe nicht ersichtlich. Als Begründung kann lediglich eine durch die unterschiedliche Ringspannung in den Systemen veränderte elektronische Umgebung des Iridiumzentrums, das an das Zinnatom gebunden ist, angenommen werden.

Tab. 42

Charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **39** und **40** in CD₂Cl₂ (chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	³¹ P-NMR-Daten		¹¹⁹ Sn-NMR-Daten	
	δ (PPh ₂)	² J(¹¹⁹ SnIr ³¹ P)	δ (Sn)	² J(¹¹⁹ SnIr ³¹ P)
39	27,3 (s)	75,6	-83,4 (d)	77
40	-9,6 (s)	n.o.	-245 (d)	210

2.2.1.4.1. Molekülstruktur von [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (**39**) und [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (**40**)

Die Komplexe **39** und **40** sind strukturell sehr ähnlich, daher werden sie im folgenden gemeinsam betrachtet. Sie kristallisieren in Form gelber Kristalle triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Beide Komplexe liegen als Enantiomerenpaar vor, wobei in der Abb. 23 nur jeweils ein Enantiomer dargestellt ist. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Tab. 43 zusammengefaßt.

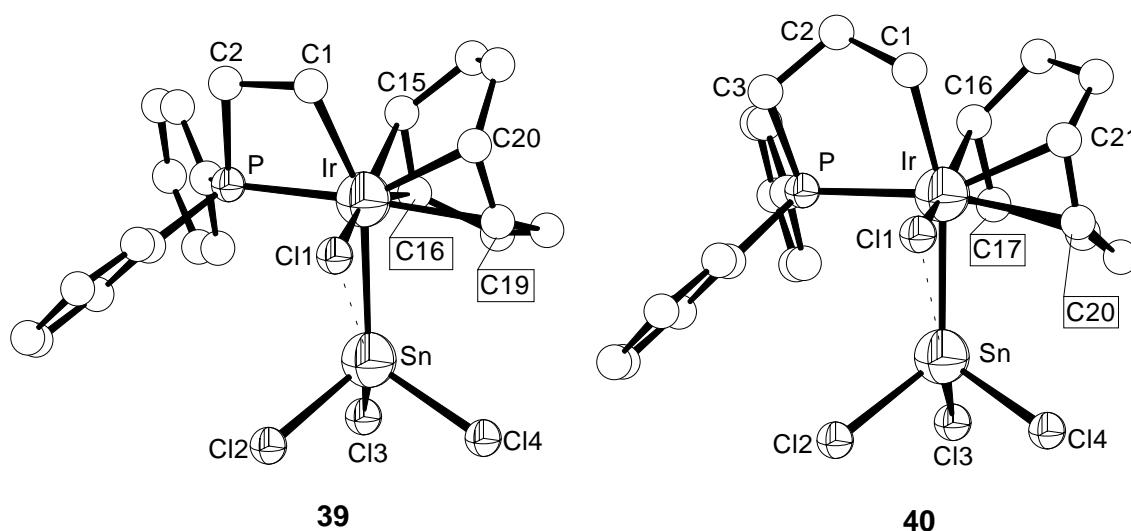


Abb. 23

Molekülstruktur von **39** und **40** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt worden)

Die zentralen Strukturelemente sind jeweils das verzerrt oktaedrisch koordinierte Iridiumatom, das in Verbindung **39** in einen komplexcyclischen Vier- und in **40** in einen Fünfring einbezogen ist, sowie das Zinnatom, welches sich für beide Komplexe in einem verzerrten tetraedrischen Ligandenpolyeder befindet. In beiden Molekülen ist das zu dem Ring gehörige C1-Atom annähernd trans-ständig zu dem Zinn angeordnet.

Tab. 43

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **39** und **40**

Bindungslängen [Å]			
39		40	
Ir-Sn	2,665 (1)	Ir-Sn	2,674 (1)
Ir-P	2,329 (2)	Ir-P	2,359 (2)
Ir-Cl1	2,395 (2)	Ir-Cl1	2,421 (3)
Ir-C1	2,183 (6)	Ir-C1	2,213 (9)
Ir-C15/C16 ^a	2,088 (55)	Ir-C16/C17 ^a	2,081(25)
Ir-C19/C20 ^a	2,140(39)	Ir-C20/C21 ^a	2,176(20)
Sn-Cl1	3,192 (4)	Sn-Cl1	3,199 (9)
Sn-Cl2	2,361 (2)	Sn-Cl2	2,365 (3)
Sn-Cl3	2,396 (2)	Sn-Cl3	2,402 (3)
Sn-Cl4	2,396 (2)	Sn-Cl4	2,378 (3)
Bindungswinkel [°]			
P-Ir-Cl1	94,9 (1)	P-Ir-Cl1	95,1 (1)
P-Ir-C15/C16 ^a	93,9 (1)	P-Ir-C16/C17 ^a	94,6 (1)
Cl1-Ir-C19/C20 ^a	86,9 (1)	Cl1-Ir-C20/C21 ^a	87,4 (1)
C15/C16-Ir-C19/C20 ^a	84,5 (1)	C16/C17-Ir-C20/C21 ^a	83,2 (1)
C1-Ir-P	67,9 (2)	C1-Ir-P	79,8 (2)
C1-Ir-Cl1	85,4 (2)	C1-Ir-Cl1	85,0 (3)
C1-Ir-C15/C16 ^a	98,7 (1)	C1-Ir-C16/C17 ^a	98,3 (1)
C1-Ir-C19/C20 ^a	99,3 (1)	C1-Ir-C20/C21 ^a	93,7 (1)
Sn-Ir-P	94,9 (1)	Sn-Ir-P	90,5 (1)
Sn-Ir-Cl1	78,0 (1)	Sn-Ir-Cl1	77,6 (1)
Sn-Ir-C15/C16 ^a	100,6 (1)	Sn-Ir-C16/C17 ^a	100,7 (1)
Sn-Ir-C19/C20 ^a	98,3 (1)	Sn-Ir-C20/C21 ^a	96,6 (1)
Sn-Ir-C1	155,0 (2)	Sn-Ir-C1	159,3 (3)
P-Ir-C19/C20 ^a	166,8 (1)	P-Ir-C20/C21 ^a	172,8 (1)
Cl1-Ir-C15/C16 ^a	171,0 (1)	Cl1-Ir-C16/C17 ^a	170,1 (1)
Ir-Sn-Cl2	119,1 (1)	Ir-Sn-Cl2	123,9 (1)
Ir-Sn-Cl4	119,1 (1)	Ir-Sn-Cl4	118,6 (1)
Ir-Sn-Cl3	123,1 (1)	Ir-Sn-Cl3	120,2 (1)
Cl2-Sn-Cl4	96,5 (1)	Cl2-Sn-Cl4	94,3 (1)
Cl3-Sn-Cl2	96,4 (1)	Cl3-Sn-Cl2	96,0 (1)
Cl3-Sn-Cl4	96,9 (1)	Cl3-Sn-Cl4	97,6 (1)
Cl3-Sn-Cl1	164,4 (1)	Cl3-Sn-Cl1	167,4 (1)

^a Berechnet mit DIAMOND 2⁷⁸; der Abstand bzw. Winkel ist jeweils auf den Mittelpunkt der Bindung zwischen den angegebenen Atomen bezogen.

Die deutliche Störung der oktaedrischen Ligandenanordnung des Iridiums ist auf die Einbeziehung des Chelatrings in das Koordinationspolyeder zurückzuführen, wobei erwartungsgemäß die Verzerrung für Verbindung **39** durch die höhere Ringspannung des Vierrings größer ist als die für **40**, wo ein Fünfring vorliegt. Dies wird durch die Abweichung des Winkels C1-Ir-Sn (**39**: 155,0(2)°; **40**: 159,3(3)°) von dem Idealwert von 180° demonstriert. Jedoch weichen beide Winkel deutlich weniger von diesem Wert ab als der Winkel P-Ir-Sn mit 145,2(1)° in der Verbindung **38** und dies, obwohl das Koordinationspolyeder des Iridiums für **39** einen Vierring enthält. Die größeren Ir-Sn-Abstände (**39**: $d_{\text{Ir-Sn}} = 2,665(1) \text{ \AA}$; **40**: $d_{\text{Ir-Sn}} = 2,674(1) \text{ \AA}$) und kleineren Ir-P-Abstände (**39**: $d_{\text{Ir-P}} = 2,329(2) \text{ \AA}$; **40**: $d_{\text{Ir-P}} = 2,359(2) \text{ \AA}$) im Vergleich zu **38** ($d_{\text{Ir-Sn}} = 2,614(1) \text{ \AA}$; $d_{\text{Ir-P}} = 2,415(3) \text{ \AA}$) sind auf die unterschiedlichen trans-ständigen Liganden zurückzuführen.

Das Zinnatom befindet sich in beiden Komplexen in einem verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder. Wieder tritt die von CHURCHILL et al.¹¹⁶ beschriebene Abweichung der Winkel auf. Auch in **39** und **40** besteht eine Wechselwirkung zwischen dem Zinn und dem an das Iridium koordinierten Cl1-Atom aufgrund des Abstandes (**39**: $d_{\text{Sn-Cl1}} = 3,192(4) \text{ \AA}$; **40**: $d_{\text{Sn-Cl1}} = 3,199(9) \text{ \AA}$), der wesentlich kleiner als die Summe der zugehörigen van der Waals Radien ($3,85 \text{ \AA}^{62}$) ist. Diese Wechselwirkung hat, wie schon für **38** und **38a** diskutiert, bis auf eine Verlängerung des Sn-Cl3-Abstandes um ca. 0,3 Å im Vergleich zu den anderen Sn-Cl-Bindungen in der Verbindung **40** keinen strukturbestimmenden Einfluß.

Der durch die Atome C1, C2, P und Ir gebildete Vierring in der Verbindung **39** ist, wie man aus den Torsionswinkeln (Tab. 44) ersehen kann, nahezu planar. Dem in dem Komplex **40** enthaltenen Fünfring hingegen ist nach Größe und Sequenz der Torsionswinkel eine leicht verzerrte Briefumschlag-Konformation zuzuordnen, wobei das Atom C2 oberhalb der von den Atomen C1, C3, P und Ir gebildeten Ebene liegt.

Tab. 44

Endocyclische Torsionswinkel der Heterocyclen in den Komplexen **39** und **40**

Torsionswinkel [°]			
39		40	
C1-C2-P-Ir	-5.7 (1)	C1-C2-C3-P	49,1 (9)
C2-P-Ir-C1	4.3 (1)	C2-C3-P-Ir	-28,1 (8)
P-Ir-C1-C2	-5.3 (1)	C3-P-Ir-C1	2,6 (5)
Ir-C1-C2-P	6,3 (1)	P-Ir-C1-C2	24,1 (7)
		Ir-C1-C2-C3	-49,6 (9)

2.2.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Anhand der vorliegenden Ergebnisse läßt sich der in Abschnitt 2.2.1. vorgestellte Reaktionsweg nachvollziehen. Es zeigt sich, daß der Chlorierungsgrad des Zinnatoms einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf besitzt, die Länge der Alkandiyll-Kette hingegen nur eine untergeordnete Rolle spielt. So wird eine oxidative Addition erst beobachtet, wenn das Zinnatom mindestens monochloriert ist. Erhöht man den Chlorierungsgrad sinkt die Reaktionszeit der oxidativen Addition erheblich. Die oxidative Addition der Sn-C(CH₂)-Bindung erfolgt immer als cis-Addition, sogar wenn sie, wie für die Komplexe **37** und **39** nachgewiesen, mit einer Vierringbildung einhergeht. Die anschließend beobachtete Isomerisierung zu den Endprodukten, in denen die durch die oxidative Addition geknüpften Bindungen trans-ständig sind, führt zu den thermodynamisch stabileren Endprodukten. Vergleicht man die Abweichungen der Bindungswinkel im Koordinationspolyeder des Iridiums in den Komplexen **38** und **40** in denen jeweils ein Fünfring enthalten ist, erkennt man, daß für **38** in dem das Sn- und das P-Atom annähernd trans-ständig sind, das System wesentlich mehr gespannt ist. Speziell der Umsatz des Liganden **12** zu den Komplexen **38** und **38a** wirft jedoch einige Fragen auf. Zum einen die, warum der Komplex **38** unter Ringöffnung zu dem Komplex **38a** reagiert und nicht wie die Verbindungen **39** und **40** lediglich isomerisiert. Zum anderen, ob sich in der Ligandensphäre der Verbindung **38a** tatsächlich ein H-Atom befindet. Auch die Struktur des Komplexes **39** in Lösung ist noch nicht verständlich und bietet ausreichend Raum für weitere Untersuchungen. Trotz dieser noch offenen Fragen steht der postulierte Reaktionsverlauf mit den experimentellen Ergebnisse weitestgehend im Einklang.

Experimenteller Teil

1. Arbeitstechniken und Lösungsmittel

Der überwiegende Teil der eingesetzten Substanzen und Endprodukte ist hydrolyse- und luftempfindlich. Deshalb wurden, wenn nicht anders vermerkt, alle Arbeiten nach der „Schlenktechnik“ unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.¹¹⁷ Als Schutzgas wurde Argon der Firma Linde in der Qualität 4.6 ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. 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, Aceton, Methylenchlorid und Acetonitril 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 mit dem Analysen-automaten CHNS 932 der Firma Leco ermittelt. Analysen auf Chlorid erfolgten nach Hydrolyse mittels Titration nach MOHR. Alle angegebenen Werte verstehen sich als Mittelwerte aus mindestens zwei Analysen.

1.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit den Geräten: GEMINI 200, GEMINI 2000 und UNITY 500 der Firma VARIAN. Die Meßfrequenzen der jeweiligen Kerne sind in Tab. 45 wiedergegeben. Referenzen der chemischen Verschiebungen sind: TMS (1H , ^{13}C), 85%ige H_3PO_4 (^{31}P) und 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 wurden bei 80,950 MHz bzw. 186,336 MHz gemessen. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen wurden bei 100,582 MHz aufgenommen. Die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen

wurden bei 199,975 MHz aufgenommen. Zur Bestimmung einiger Kopplungskonstanten wurde bei 399,65 bzw. 499,883 MHz gemessen.

Tab. 45

Meßfrequenzen der NMR-Spektroskopie in MHz

Gerät	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	¹¹⁹ Sn-NMR
GEMINI 200	199,975	50,289	199,975	80,950	-
GEMINI 2000	399,965	100,582	399,965	-	149,170
UNITY 500	499,883	125,708	499,883	-	186,336

1.3. Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Röntgenkristallstrukturanalysen der ausgewiesenen Verbindungen sind 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 angefertigt worden. Zur Aufnahme der Reflexe wurde Mo K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) verwendet. Die Protokolle zu den Röntgenkristallstrukturanalysen sind im Kapitel 3.6 aufgeführt.

2. Ausgangsstoffe:

Folgende Verbindungen standen handelsüblich zur Verfügung: *AIBN*, *1-Brom-3-chlorpropan*, *Cyclohexylchlorid*, *Diphenyl-chlorphosphin*, *Triphenylphosphin*, *Trimethylzinnchlorid* (ALDRICH), *Dimethylzindichlorid* (FLUKA), *Methylzinntrichlorid* (ALFA), *Zinntetrachlorid*, *Vinylchlorid* (FLUKA).

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

Tricyclohexylzinnchlorid wurde aus Cyclohexylchlorid und Zinntetrachlorid mittels einer Grignardreaktion dargestellt. Me₃SnH und Cy₃SnH wurden durch Reduktion der entsprechenden Chlorverbindungen mit LiAlH₄ in Di-n-butylether (Me₃SnH) bzw. Diethylether (Cy₃SnH) bei -40°C dargestellt.^{118,119}

Ebenso wurden nach Literaturangaben die für die Synthese der P-funktionalisierten Organozinnverbindungen benötigten Ausgangsstoffe Diphenyl-vinylphosphin,¹²⁰ Diphenyl-allylphosphin und 3-Chloropropyl-diphenylphosphin dargestellt.¹²¹

3. Versuchsvorschriften

3.1. Darstellung der P-funktionalisierten Tetraorganostannane

3.1.1. Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Hydrostannierungsreaktionen zur Darstellung der Verbindungen **1**, **2** und **3**

Ohne Lösungsmittel werden äquimolare Mengen der Diphenyl-alkenylphosphine und des entsprechenden Triorganozinnhydrids langsam auf 90 °C erwärmt. Nach Zugabe einer Spatelspitze AIBN beginnt unter Stickstoffentwicklung eine schwach exotherme Reaktion. Nach Abklingen der Reaktion rührt man noch weitere 10 h und gibt die Restmenge AIBN (insgesamt 3 mol%) portionsweise zu. Leichtflüchtige Bestandteile werden bei 80 °C im Vakuum abgetrennt. Nach Erkalten des Reaktionsgemischs werden **1** und **2** zweimal im Hochvakuum destilliert. Die Verbindung **3** kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (1): Ausbeute 66% d.Th., Sdp.: 106-109°C/ 0,03 Torr⁶

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (2): Ausbeute 64% d.Th., Sdp.: 115-118°C/ 0,03 Torr⁶

$\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (3): Ausbeute 83% d.Th., Fp. : 65-68°C¹⁷

3.1.2. Darstellung von 3-Diphenylphosphinopropyl-tricyclohexylstannan (**4**)

20 g (76,2 mmol) 3-Chloropropyl-diphenylphosphin und 1,95 g (80 mmol) Magnesium werden in 200 ml THF auf 60 °C erhitzt. Die Reaktion wird mit wenig 1,2-Dibromethan gestartet und das Reaktionsgemisch 3 h refluxiert, wobei sich die Lösung langsam rot färbt. Nach Beendigung der Reaktion wird das restliche Magnesium über Glaswolle abfiltriert. Das entstandene Grignardreagenz wird bei RT zu einer Lösung von 29,21 g (72,4 mmol) Cy_3SnCl in 200 ml THF getropft. Nach der Zugabe erhitzt man das Reaktionsgemisch 4 h am Rückfluß und rührt weitere 8-10 h bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der farblose Rückstand in 200 ml n-Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile erhält man bei -30°C **4** als farblose kristalline Substanz.

$\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (4): Ausbeute 74% d.Th., Fp: 35-40 °C

Tab. 46

Charakteristische Daten der Verbindungen 1 - 4

	Farbe	Ausbeute [%]	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Cl
1	farblos	66	C ₁₇ H ₂₃ PSn [376,9]	54,17 [53,24]	6,15 [6,03]	-
2	farblos	64	C ₁₈ H ₂₅ PSn [391,0]	55,30 [55,28]	6,44 [6,13]	-
3	farblos	83	C ₃₂ H ₄₇ PSn [581,8]	66,12 [65,87]	8,15 [8,07]	-
4	farblos	74	C ₃₃ H ₄₉ PSn [595,3]	66,58 [65,95]	8,30 [8,03]	-

3.2. Synthese der P-funktionalisierten Organozinnhalogenide

3.2.1. Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Redistributionsreaktion zur Darstellung der Verbindungen 5 und 6

Die Verbindungen **1** und **2** werden jeweils ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1 : 1 mit Me₂SnCl₂ versetzt und die Gemische 10 h bei 90-100°C gerührt. Anschließend werden leichtflüchtige Bestandteile (Me₃SnCl) bei 70°C im Vakuum entfernt. Man erhält farblose Öle, die nach Kristallisation aus EtOH/H₂O farblose, kristalline Feststoffe darstellen.

Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂ (**5**): Ausbeute 63% d.Th., Fp.: 102-104°C⁶

Me₂(Cl)SnCH₂CH₂CH₂PPh₂ (**6**): Ausbeute 80% d.Th., Fp.: 85-87°C⁶

3.2.2. Allgemeine Reaktionsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7 und 8

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 2 g (4,89 mmol) Me₃SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ in 30 ml CH₂Cl₂ werden zwei Äquivalente Brom bzw. Iod in 10 ml CH₂Cl₂ bei -78 °C getropft. Nach 1 h läßt man langsam auf RT erwärmen und rührt weitere 2 h. Das Lösungsmittel sowie leichtflüchtige Bestandteile werden im Vakuum abgezogen. Man erhält ein hellbraunes bzw. farbloses Pulver, das durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt werden kann.

Me(Br)₂SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ (**7**): Ausbeute 34% d.Th., Fp.: 64-67 °C

Me(I)₂SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ (**8**): Ausbeute 47% d.Th., Fp.: 94-97 °C

3.2.3. Darstellung von bis(3-Diphenylphosphinopropyl)zinndichlorid (**9**)

Eine nach 3.1.2 hergestellte Grignardlösung wird langsam zu einer gerührten Lösung von 4,6 ml (37 mmol) SnCl_4 in 300 ml Toluol getropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, und die überstehende Lösung färbt sich langsam gelb. Man rührt erst 12 h bei RT und dann noch 4 h bei 100 °C. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. 30 % des Ausgangsvolumens eingeeengt und **9** kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**): Ausbeute 8,7 g (37% d.Th.), Fp.: 174-177°C

3.2.4. Darstellung von 2-Diphenylphosphinoethylzintrichlorid (**10**)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 20 g (34,4 mmol) $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**3**) in 50 ml n-Pentan werden bei RT langsam 4 ml (34,4 mmol) SnCl_4 getropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Zu dem Reaktionsgemisch werden nach 3 h weitere 100 ml n-Pentan und 100 ml Acetonitril gegeben, wobei ein Teil des Niederschlags wieder gelöst wird. Man läßt 8-10 h rühren und filtriert dann den farblosen Niederschlag ab. Dieser wird dreimal mit 20 ml n-Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus 50 ml CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhält **10** als farblosen, kristallinen Stoff.

$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**): Ausbeute 5,1 g (34% d.Th.), Fp.: 122-127°C

3.2.5. Darstellung von 3-Diphenylphosphinopropylzintrichlorid (**11**)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 20 g (33,5 mmol) $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**4**) in 50 ml n-Pentan werden bei RT langsam 3,9 ml (33,5 mmol) SnCl_4 getropft. Es fällt sofort ein blaßgrüner Niederschlag aus. Zu dem Reaktionsgemisch werden nach 3 h weitere 100 ml n-Pentan und 100 ml Acetonitril gegeben, wobei der Niederschlag wieder gelöst wird. Man läßt 8-10 h rühren und trennt die Acetonitril-Phase ab. Diese wird zum Abtrennen des entstandenen Cy_3SnCl dreimal mit 50 ml n-Pentan extrahiert und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Das entstandene Öl wird in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und kristallisiert als grünlicher Stoff aus.

$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**): Ausbeute 9,3 g (61% d.Th.), Fp.: 144-150°C

3.2.6. Darstellung von 3-Diphenylphosphinopropyl-methylzinndichlorid (**12**)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 20 g (33,5 mmol) $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**4**) in 50 ml n-Pentan werden bei RT langsam 7,98 g (33,5 mmol) MeSnCl_3 , gelöst in 30 ml n-Pentan, getropft. Es fällt wenig farbloser Niederschlag aus. Zu dem Reaktionsgemisch werden nach 3 h weitere 100 ml n-Pentan und 100 ml Acetonitril gegeben, wobei sich der Niederschlag wieder löst. Man läßt 8-10 h bei RT rühren und erhitzt dann für 3 h auf 50°C. Die Aufarbeitung erfolgt analog 3.2.5. Man erhält **12** als farblosen, kristallinen Feststoff.

$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**): Ausbeute 9,3 g (63% d.Th.), Fp.: 122-127°C

Tab. 47

Charakteristische Daten der Verbindungen **5** - **12**

	Farbe	Ausbeute [%]	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
				C	H	Hal
5	farblos	63	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClPSn}$ [397,5]	48,35 [48,10]	5,07 [4,96]	8,92 [9,14]
6	farblos	80	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClPSn}$ [411,5]	49,62 [49,13]	5,38 [5,91]	8,62 [9,15]
7	hellbraun	34	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{PSSn}$ [538,8]	33,44 [32,97]	3,18 [3,14]	29,66 [29,03]
8	farblos	47	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{I}_2\text{PSSn}$ [632,8]	28,47 [28,32]	2,71 [2,69]	40,11 [39,89]
9	farblos	34	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{PSn}$ [438,3]	36,22 [34,42]	3,16 [3,14]	30,77 [29,50]
10	leicht grün	61	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{PSn}$ [452,3]	39,83 [39,36] ^a	3,57 [3,70]	23,51 [23,06]
11	farblos	63	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{PSn}$ [431,9]	44,51 [44,34]	4,43 [4,42]	16,42 [15,99]
12	farblos	37	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{PSn}$ [644,1]	55,94 [54,85]	5,01 [5,26]	11,01 [11,39]

^a Elementaranalyse bezogen auf **10** * ½ CH_2Cl_2

3.3. Derivatisierung der P-funktionalisierten Organozinnhalogenide

3.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Addukten der Verbindungen
10 und **11**

Man löst 0,2 g des Organozinnhalogenides mit der äquimolaren Menge (1:1 Addukte) oder der doppelten molaren Menge (1:2 Addukte) des jeweiligen Donors in 20 ml CH₂Cl₂ und rührt ca. 2h bei RT. Sollte keine homogene Lösung entstehen, erwärmt man das Reaktionsgemisch langsam, bis kein Feststoff mehr in der Lösung vorhanden ist. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab. Man erhält in quantitativen Ausbeuten Pulver oder Öle, die aus CH₂Cl₂ kristallisiert werden können.

Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ • Ph ₃ PO	(10a)	Fp.: 93-95 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ • 2 Ph ₃ PO	(10b)	Fp.: 178-181 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ • HMPT	(10c)	Fp.: 47-50 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ PPh ₂ • 2 HMPT	(10d)	Fp.: 103-107 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂ • Ph ₃ PO	(11a)	Fp.: 86-91 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂ • 2 Ph ₃ PO	(11b)	Fp.: 165-171 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂ • HMPT	(11c)	Fp.: 94-97 °C
Cl ₃ SnCH ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂ • 2 HMPT	(11d)	Fp.: 153-155 °C

Tab. 48

Charakteristische Daten der Addukte **10a-10d** und **11a-11d**

	Farbe	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
			C	H	Cl
10a	farblos	C ₃₂ H ₂₉ OCl ₃ P ₂ Sn [700,6]	54,86 [54,90]	4,17 [4,33]	15,18 [14,95]
10b	farblos	C ₅₀ H ₄₄ O ₂ Cl ₃ P ₃ Sn [994,8]	60,36 [60,53]	4,58 [4,62]	10,69 [10,83]
10c	farblos	C ₂₀ H ₃₂ N ₃ OCl ₃ P ₂ Sn [617,5]	38,90 [39,32]	5,22 [5,36]	17,22 [16,98]
10d	farblos	C ₂₆ H ₅₀ N ₆ O ₂ Cl ₃ P ₃ Sn [796,7]	39,20 [39,36]	6,33 [6,64]	13,35 [13,02]
11a	farblos	C ₃₃ H ₃₁ OCl ₃ P ₂ Sn [714,6]	54,25 [53,88]	4,28 [5,05]	14,56 [14,15]
11b	farblos	C ₅₁ H ₄₆ O ₂ Cl ₃ P ₃ Sn [1008,9]	60,71 [58,83]	4,60 [4,79]	10,54 [11,46]
11c	farblos	C ₂₁ H ₃₄ N ₃ OCl ₃ P ₂ Sn [631,5]	39,94 [38,99]	5,43 [5,39]	16,84 [16,57]
11d	farblos	C ₂₇ H ₅₂ N ₆ O ₂ Cl ₃ P ₃ Sn [810,7]	40,00 [39,63]	6,46 [6,03]	13,35 [12,93]

3.3.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Sulfide der Verbindungen **9 - 12**

Man löst 0,5 g des jeweiligen P-funktionalisierten Organozinnhalogenides mit der äquimolaren Menge (im Falle von **9** der doppelten molaren Menge) Schwefel in ca. 50 ml CH_2Cl_2 und läßt 2 - 3 h rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das jeweilige Sulfid in quantitativer Ausbeute.

$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	(13)	Fp.: 120-127°C
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(15)	Fp.: 179-181°C
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(16)	Fp.: 124-126°C
$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(17)	Fp.: 125-126°C

3.3.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Oxidation der Verbindungen **9 - 12**

Man löst ca. 0,5 g des jeweiligen P-funktionalisierten Organozinnhalogenides in ca. 50 ml Aceton und leitet bei RT 1 h aus NaNO_2 und 2 M H_2SO_4 in situ dargestelltes NO in die Lösung ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man jeweils farblose ölige Feststoffe, die sich aus CH_2Cl_2 umkristallisieren lassen.

$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$	(14)	Fp.: 179-183 °C
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(18)	Fp.: 234-238 °C
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(19)	Fp.: 224-226°C
$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(20)	Fp.: 195-195°C

Tab. 49

Charakteristische Daten der Verbindungen **13** - **20**

	Farbe	Ausbeute [%]	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))			
				C	H	Cl	S
13	farblos	quant.	C ₃₀ H ₃₂ S ₂ Cl ₂ P ₂ Sn [708,2]	50,88 [50,13]	4,55 [4,72]	10,01 [11,00]	9,05 [8,73]
15	farblos	quant.	C ₁₄ H ₁₄ SnCl ₃ PSn [470,4]	35,75 [33,53]	3,00 [3,05]	22,61 [21,46]	6,80 [8,88]
16	farblos	quant.	C ₁₅ H ₁₆ SnCl ₃ PSn [484,4]	37,20 [36,06]	3,33 [3,45]	21,96 [23,05]	6,61 [7,31]
17	farblos	quant.	C ₁₆ H ₁₉ SnCl ₂ PSn [464,0]	41,42 [41,33]	4,13 [4,18]	15,28 [15,15]	6,91 [6,82]
14	farblos	40	C ₃₀ H ₃₂ O ₂ Cl ₂ P ₂ Sn [676,1]	53,29 [52,97]	4,77 [5,01]	10,49 [10,07]	-
18	farblos	58	C ₁₄ H ₁₄ OCl ₃ PSn [454,3]	37,02 [36,91]	3,11 [3,02]	23,42 [22,97]	-
19	farblos	97	C ₁₅ H ₁₆ OCl ₃ PSn [468,3]	38,47 [38,43]	3,44 [3,72]	22,71 [21,72]	-
20	farblos	97	C ₁₆ H ₁₉ OCl ₂ PSn [447,9]	42,90 [42,83]	4,28 [4,91]	15,83 [15,96]	-

3.4. Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe

3.4.1. Umsetzungen von **10** mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

3.4.1.1. Darstellung von [(COD)Pd[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**21**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,7 mmol) [(COD)PdCl₂] in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb von 30 min 0,307 g (0,7 mmol) **10**, gelöst in 30 ml CH₂Cl₂. Sofort bildet sich ein gelber Niederschlag. Man rührt noch 12 h bei RT, entfernt etwa die Hälfte des Lösungsmittels und filtriert den Niederschlag ab. Dieser wird noch dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus 50 ml CH₂Cl₂ umkristallisiert, und man erhält **21** als gelben, kristallinen Feststoff.

Ausbeute 0,46 g (81% d.Th.), Fp.: 135-139°C

3.4.1.2. Darstellung von [(COD)Pt[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**22**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,53 mmol) [(COD)PtCl₂] in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb von 30 min 0,234 g (0,53 mmol) **10**, gelöst in 30 ml CH₂Cl₂. Nach Zugabe weniger Tropfen beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Man rührt noch 12 h bei RT,

entfernt etwa die Hälfte des Lösungsmittels und filtriert den Niederschlag ab. Dieser wird noch dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **22** als farblosen, mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute 0,34 g (78% d.Th.), Fp.: 159-161°C

3.4.1.3. Darstellung von trans-[(Et₂S)₂Pd[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**23**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,56 mmol) trans-[(Et₂S)₂PdCl₂] in 10 ml CH₂Cl₂ werden innerhalb von 30 min 0,245 g (0,56 mmol) **10**, gelöst in CH₂Cl₂, getropft. Man rührt weitere 2 - 3 h bei RT und engt anschließend die Reaktionslösung vollständig ein. Das resultierende gelbe Pulver wird dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man **23** als gelbe bis orangefarbene Kristalle.

Ausbeute 0,31 g (69% d.Th.), Fp.: 156-157°C

3.4.1.4. Darstellung von trans-[(Et₂S)₂Pt[⊕](Cl)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (**24**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,45 mmol) trans-[(Et₂S)₂PtCl₂] in 10 ml CH₂Cl₂ werden innerhalb von 30 min 0,196 g (0,45 mmol) **10**, gelöst in CH₂Cl₂, getropft. Man rührt weitere 3 - 4 h bei RT und engt anschließend die Reaktionslösung vollständig ein. Das resultierende farblose Pulver wird dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0,32 g (81% d.Th.), Fp.: 156-159°C

3.4.1.5. Darstellung von [(COD)Pd[⊕](Cl){PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖](Cl)₃Me}] (**25**) und trans-[Cl₂PdPPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)₂Me • 2 C₃H₆O]₂ (**25a**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,755 mmol) [(COD)Pd(Me)Cl] in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man innerhalb von 30 min 0,331 g (0,755 mmol) **10**, gelöst in 30 ml CH₂Cl₂. Die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach grün. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit 10 n-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **25** als grün-gelbes Pulver.

Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Aceton / n-Pentan erhält **25a** als roten, kristallinen Feststoff.

25: Ausbeute 0,31 g (58% d.Th.), Fp.: 84 - 87 °C

25a: Ausbeute 0,09 g (29% d.Th.), Fp.: 159 -160 °C

3.4.1.6. Darstellung von $[(\text{COD})\text{Pt}^{\oplus}(\text{Me})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^{\ominus}\text{Cl}_4)]$ (**26**)

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,565 mmol) $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})\text{Cl}]$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 30 min 0,248 g (0,565 mmol) **10**, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 . Nach Zugabe weniger Tropfen beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Man rührt noch 4 h bei RT, entfernt etwa die Hälfte des Lösungsmittels und filtriert den Niederschlag ab. Dieser wird noch dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **26** als farblosen, mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute 0,27 g (60% d.Th.), Fp.: 150 - 154 °C

3.4.1.7. Darstellung von cis- / trans- $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$ (**27**) und trans- $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (**27a**)

Zu einer Lösung von 0,614 g (1,4 mmol) **10** in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,2 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wobei ein Farbumschlag von farblos über leicht grün nach gelb zu beobachten ist. Nach ca. 2 h beginnt ein voluminöser gelber Niederschlag auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 6 - 8 h, filtriert den Niederschlag ab und wäscht diesen dreimal mit 10 ml n-Pentan. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **27** als amorphes, hellgelbes Pulver.

Durch Kristallisation von 0,2 g (0,19 mmol) **27** aus Aceton / n-Pentan erhält man **27a** als gelben, kristallinen Feststoff.

27: Ausbeute 0,43 g (58% d.Th.), Fp.: 160 - 162 °C

3.4.1.8. Darstellung von cis- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3)_2]$ (**28**) und cis- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2]_2$ (**28a**)

Zu einer Lösung von 0,614 g (1,4 mmol) **10** in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,262 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach Beendigung der Zugabe beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Man rührt noch 4 h bei RT, entfernt ca. die Hälfte des Lösungsmittels, filtriert den Niederschlag ab und wäscht diesen dreimal mit 10 ml n-Pentan. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **28** als farbloses Pulver.

Durch langsame Kristallisation von 0,2 g (0,174 mmol) **28** aus Aceton / n-Pentan erhält man **28a** als farblosen, kristallinen Feststoff.

28: Ausbeute 0,39 g (49% d.Th.), Fp.: 148 - 152 °C

28a: Ausbeute 0,05 g (15% d.Th.), Fp.: 159 - 161 °C

3.4.1.9. Darstellung von $[(Cl_3SnCH_2CH_2PPh_2)(Cl_4Sn^{\ominus}CH_2CH_2Ph_2P)Pt^{\oplus}(Cl)(SEt_2)]$ (**29**)

Zu einer Lösung von 0,614 g (1,4 mmol) **10** in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,312 g (0,7 mmol) $trans-[(Et_2S)_2PtCl_2]$, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach 4 h bei RT engt man ohne Erwärmen bis zur Trockene ein und wäscht den verbleibenden Feststoff dreimal mit 10 ml n-Pentan. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **29** als farbloses Pulver.

29: Ausbeute 0,42 g (49% d.Th), Fp.: 164 - 167 °C

Tab. 50

Charakteristische Daten der Verbindungen **21** - **29**

	Farbe	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))			
			C	H	Cl	S
21^a	gelb	$C_{22}H_{26}Cl_5PSnPd$ [723,7]	34,16 [34,08]	3,49 [3,53]	30,67 [29,98]	-
22^a	farblos	$C_{22}H_{26}Cl_5PSnPt$ [887,7]	30,78 [30,79]	3,15 [3,24]	27,66 [27,40]	-
23	gelb	$C_{22}H_{34}S_2Cl_5PSnPd$ [795,9]	33,20 [33,18]	4,31 [4,51]	22,27 [22,54]	8,06 [8,15]
24	farblos	$C_{22}H_{34}S_2Cl_5PSnPt$ [884,5]	29,88 [29,30]	3,87 [3,75]	20,04 [19,38]	7,25 [7,23]
25	grün-gelb	$C_{23}H_{29}Cl_4PSnPd$ [703,3]	39,28 [39,31]	4,16 [4,00]	20,16 [21,87]	-
25a	rot	$C_{42}H_{58}O_4Cl_8P_2Sn_2Pd_2$ [1422,7]	35,50 [36,08]	4,12 [4,42]	19,70 [19,39]	-
26	farblos	$C_{23}H_{29}Cl_4PSnPt$ [791,9]	34,89 [33,91]	3,69 [3,32]	17,91 [19,84]	-
27	gelb	$C_{28}H_{28}Cl_8P_2Sn_2Pd$ [1053,7]	31,92 [32,31]	2,68 [2,70]	26,92 [26,88]	-
28	farblos	$C_{28}H_{28}Cl_8P_2Sn_2Pt$ [1142,3]	29,44 [30,97]	2,47 [2,61]	24,83 [25,14]	-
28a^b	farblos	$C_{56}H_{56}Cl_8P_4Sn_2Pt_2$ [1763,7]	39,37 [39,15]	3,63 [3,47]	16,00 [15,77]	-
29	gelb	$C_{32}H_{38}SCl_8P_2Sn_2Pt$ [1232,5]	31,19 [31,26]	3,11 [3,51]	23,01 [23,29]	2,60 [2,36]

^a Ein CH_2Cl_2 in die Elementaranalyse einbezogen.

^b Ein Aceton in die Elementaranalyse einbezogen.

3.4.2. Umsetzungen von **11** und **12** mit ausgewählten Palladium- und Platinkomplexen

3.4.2.1. Darstellung von $[\text{ClPd}(\overline{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2]$ (**30**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,2 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 30 min 0,317 g (0,7 mmol) **11** oder 0,302 g (0,7 mmol) **12**, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei RT, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den zurückbleibenden öligen Schaum dreimal mit 10 ml n-Pentan. Das Rohprodukt wird in 50 ml Aceton aufgenommen, aus dem **30** als farbloser, mikrokristalliner Feststoff ausfällt.

30: Ausbeute 0,22 g (43% d.Th.), Fp.: 163 - 165 °C

3.4.2.2. Darstellung von $[\text{ClPt}(\overline{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2]$ (**31**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,262 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 30 min 0,317 g (0,7 mmol) **11** oder 0,302 g (0,7 mmol) **12**, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei RT, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den zurückbleibenden öligen Schaum dreimal mit 10 ml n-Pentan. Das Rohprodukt wird in 50 ml Aceton aufgenommen, aus dem **31** als farbloser, mikrokristalliner Feststoff ausfällt.

31: Ausbeute 0,25 g (39% d.Th.), Fp.: 157 - 159 °C

3.4.2.3. Darstellung von $[\text{ClPd}(\overline{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3))]_2$ (**32**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,2 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,634 g (0,14 mmol) **11**, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 . Man rührt noch 4 h bei RT, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht den zurückbleibenden öligen Schaum dreimal mit 10 ml n-Pentan. **32** fällt als blaßgelber, amorpher Feststoff an.

32: Ausbeute 0,33 g (57% d.Th.), Fp.: 174 - 177 °C

3.4.2.4. Darstellung von $[\text{ClPd}(\overline{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}))]$ (**33**) und $\text{trans-}[\text{Cl}_2\text{Pd}\{\overline{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me})_2\}]$ (**33a**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,2 g (0,7 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,602 g (0,14 mmol) **12**, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 . Nach Beendigung der Zugabe fällt aus der gelben Lösung ein hellgelber amorpher Feststoff aus. Man rührt noch 4 h bei RT, entfernt ca. die Hälfte des Lösungsmittels, filtriert den Niederschlag ab

und wäscht diesen dreimal mit 10 ml n-Pentan. Man erhält **33a** in Form eines gelben Feststoffs.

Wird **33a** in DMSO gelöst, entfärbt sich die Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **33** als farblosen Feststoff.

33a: Ausbeute 0,59 g (84% d.Th.), Fp.: 180 -182 °C

33: Ausbeute 0,16 g (49% d.Th.), Fp.: 177 - 180 °C

3.4.2.5. Darstellung von $[(Cl_3Sn(CH_2)_3PPh_2)\{Cl_4Sn^{\ominus}(CH_2)_3Ph_2P\}Pt^{\oplus}(Cl)(SEt_2)]$ (**34**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,2 g (0,448 mmol) $trans-[(Et_2S)_2PtCl_2]$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man innerhalb von 1 h 0,405 g (0,896 mmol) **11**, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 . Man rührt noch 3 h bei RT, zieht das Lösungsmittel ab und wäscht das zurückbleibende blaßgelbe Pulver dreimal mit 10 ml n-Pentan.

34: Ausbeute 0,31 g (55% d.Th.), Fp.: 159 - 161 °C

Tab. 51

Charakteristische Daten der Verbindungen **30** - **34**

	Farbe	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))			
			C	H	Cl	S
30	farblos	$C_{30}H_{32}Cl_2P_2Pd_2$ [738,3]	48,81 [48,20]	4,37 [4,53]	9,60 [9,38]	-
31	farblos	$C_{30}H_{32}Cl_2P_2Pt_2$ [915,4]	39,36 [39,59]	3,52 [3,75]	7,75 [7,23]	-
32	farblos	$C_{30}H_{32}Cl_4P_2SnPd$ [821,3]	43,87 [43,67]	3,93 [3,88]	17,27 [17,61]	-
33	farblos	$C_{31}H_{35}Cl_3P_2SnPd$ [800,9]	46,49 [46,34]	4,40 [4,28]	13,28 [13,15]	-
33a	gelb	$C_{32}H_{38}Cl_5P_2Sn_2Pd$ [1005,5]	38,23 [37,98]	3,81 [3,99]	17,63 [17,29]	-
34	blaßgelb	$C_{34}H_{42}SCl_8P_2Sn_2Pt$ [1260,8]	32,39 [32,68]	3,36 [3,57]	22,50 [22,97]	2,54 [2,19]

3.5. Darstellung der Iridiumkomplexe

3.5.1. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (**35**)

Zu einer gerührten Lösung von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man bei RT innerhalb von 30 min 0,226 g (0,6 mmol) **1**, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 . Man rührt 4 h, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb zu beobachten ist. Danach wird zur Trockene eingengt und der verbleibende orangefarbene Schaum mit n-Pentan gewaschen. Nach Kristallisation aus wenig CH_2Cl_2 erhält man **35** als gelben Feststoff.

35: Ausbeute 0,29 g (68% d.Th.) Fp.: 128 - 130 °C

3.5.2. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (**36**)

Bei dem analog zu 3.5.1 durchgeführten Umsatz von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ mit 0,235 g (0,6 mmol) **2** beobachtet man ebenso einen Farbumschlag von rot nach gelb. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus wenig CH_2Cl_2 erhält man **36** als gelben Feststoff.

36: Ausbeute 0,25 g (57% d.Th.), Fp.: 134 - 136 °C

3.5.3. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2]$ (**37a**) und $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**37**)

Bei dem analog zu 3.5.1 durchgeführten Umsatz von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ mit 0,239 g (0,6 mmol) **5** beobachtet man einen Farbumschlag von rot nach orange. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man **37a** als orangefarbenen, amorphen Feststoff.

Durch Belassen in CH_2Cl_2 wandelt sich nach Wochen **37a** in **37** um.

37a: Ausbeute 0,31 g (71% d.Th.), Fp.: 153 - 156 °C

3.5.4. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**38**) und $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**38a**)

Zu einer gerührten Suspension von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ in 30 ml Aceton tropft man bei RT innerhalb von 1 h 0,253 g (0,6 mmol) **12** in 30 ml Aceton. Dabei entsteht zunächst eine gelbe Lösung, aus der ein hellgelber Feststoff ausfällt. Man rührt noch 4 h bei RT, entfernt ca. die Hälfte des Lösungsmittels und filtriert den Niederschlag ab. Dieser

wird noch dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Kristallisation aus Aceton erhält man **38** in Form von farblosen Kristallen.

Durch Lösen von 0,2 g (0,3 mmol) **38** in CH_2Cl_2 entsteht nach 2 d **38a**, wobei sich die Lösung zunächst tiefgelb färbt und **38a** anschließend in Form gelber Kristalle ausfällt.

38: Ausbeute 0,26 g (65% d.Th.), Fp.: 192 - 194 °C

38a: Ausbeute 0,16 g (68% d.Th.), Fp.: 197 - 200 °C

3.5.5. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (**39**)

Bei dem analog zu 3.5.1 durchgeführten Umsatz von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}_2]$ mit 0,263 g (0,6 mmol) **10** beobachtet man einen Farbumschlag von rot nach gelb. Nach der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation aus wenig CH_2Cl_2 erhält man **39** als gelben, kristallinen Feststoff.

39: Ausbeute 0,28 g (71% d.Th.), Fp.: 192 - 193 °C

3.5.6. Darstellung von $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (**40**)

Bei dem analog zu 3.5.1 durchgeführten Umsatz von 0,2 g (0,3 mmol) $[(\text{COD})\text{IrCl}_2]$ mit 0,271 g (0,6 mmol) **11** beobachtet man einen Farbumschlag von rot nach gelb. Nach der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation aus wenig CH_2Cl_2 erhält man **40** als gelben, kristallinen Feststoff.

40: Ausbeute 0,32 g (79% d.Th.), Fp.: 228 - 230 °C

Tab. 52

Charakteristische Daten der Verbindungen **35 - 40**

	Farbe	Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹]	Elementaranalyse (ber./[gef.](%))		
			C	H	Cl
35	gelb	C ₂₅ H ₃₅ ClPSnI [712,8]	42,13 [42,45]	4,95 [5,09]	4,97 [5,23]
36	gelb	C ₂₆ H ₃₇ ClPSnI [728,1]	42,85 [43,01]	5,12 [5,25]	4,80 [4,97]
37a	orange	C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ PSnI [733,2]	39,32 [39,49]	4,40 [4,48]	9,67 [9,83]
38	bläßgelb	C ₂₄ H ₃₁ Cl ₃ PSnI [767,6]	37,55 [37,34]	4,07 [3,85]	13,86 [13,62]
38a	gelb	C ₂₄ H ₃₃ Cl ₃ PSnI [768,8]	37,50 [37,74]	4,20 [4,37]	13,84 [14,07]
39	gelb	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₄ PSnI [774,0]	34,14 [34,36]	3,39 [3,54]	18,32 [18,65]
40	gelb	C ₂₃ H ₂₈ Cl ₄ PSnI [788,1]	35,05 [35,27]	3,58 [3,77]	18,00 [18,21]

3.6. Protokolle zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

3.6.1. Me₂(Cl)SnCH₂CH₂PPh₂ (**5**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₁₆H₂₀ClPSn; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: orthorhombisch / P 2₁2₁2₁; a = 11,0556(15) Å, b = 11,6430(12) Å, c = 13,1993(14) Å, α = β = γ = 90°; V = 1699,0(3) Å³; D_{ber} = 1,554 mg/m³; Z = 4; Θ-Meßbereich: 2,40° < Θ < 25,95°; Anzahl der Reflexe: gesamt:13013, symmetrieunabhängig: 3317 (R_{int} = 0,0505), beobachtet (I > 2σ(I)): 3317; Anzahl der verfeinerten Parameter: 228; R-Werte: (I > 2σ(I)) R₁ = 0,0261, wR₂ = 0,0554 / (alle Daten) R₁ = 0,0317, wR₂ = 0,0575; GooF = 1,064; Restelektronendichte max / min: 0,667 / -0,280 e Å⁻³.

3.6.2. Me(I)₂SnCH₂CH₂P(S)Ph₂ (**8**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₁₅H₁₇I₂PSn; Meßtemperatur 240(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P 2₁/c; a = 11,2649(59) Å, b = 10,4357(67) Å, c = 17,7902(93) Å, α = γ = 90°, β = 106,23(5)°, V = 2008(2) Å³; D_{ber} = 2,093 mg/m³; Z = 4; Θ-Meßbereich: 2,20° < Θ < 25,85°; Anzahl der Reflexe: gesamt:4026, symmetrieunabhängig: 2985 (R_{int} = 0,046), beobachtet (I > 2σ(I)): 2984; Anzahl der verfeinerten

Parameter: 181; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0529$, $wR_2 = 0,1741$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0729$, $wR_2 = 0,1749$; GooF = 1,905; Restelektronendichte max / min: 1,090 / -0,970 e \AA^3 .

3.6.3. $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (9)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / C 2/c; $a = 15,272(11)$ \AA , $b = 12,447(5)$ \AA , $c = 15,404(8)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,68(7)^\circ$; $V = 2908(3)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,471$ mg/m^3 ; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,12^\circ < \vartheta < 24,98^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 6024, symmetrieunabhängig: 2452 ($R_{\text{int}} = 0,881$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 1895; Anzahl der verfeinerten Parameter: 159; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0529$, $wR_2 = 0,1420$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0700$, $wR_2 = 0,1542$; GooF = 1,005; Restelektronendichte max / min: 1,162 / -1,138 e \AA^3 .

3.6.4. $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (10)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{PSn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; $a = 8,642(3)$ \AA , $b = 9,713(7)$ \AA , $c = 11,767(6)$ \AA , $\alpha = 83,51(7)^\circ$, $\beta = 79,99(5)^\circ$, $\gamma = 82,82(7)^\circ$; $V = 960,9(9)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,808$ mg/m^3 ; $Z = 2$; ϑ -Meßbereich: $2,75^\circ < \vartheta < 25,99^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 9023, symmetrieunabhängig: 3456 ($R_{\text{int}} = 0,0481$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 2229; Anzahl der verfeinerten Parameter: 204; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0395$, $wR_2 = 0,0966$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0451$, $wR_2 = 0,1150$; GooF = 1,073; Restelektronendichte max / min: 1,565 / -2,000 e \AA^3 .

3.6.5. $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (11)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{PSn}$; Meßtemperatur 200(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P 2₁/n; $a = 9,108(2)$ \AA , $b = 16,168(5)$ \AA , $c = 11,633(3)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98,51(2)^\circ$; $V = 1694,3(8)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,773$ mg/m^3 ; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,17^\circ < \vartheta < 26,11^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 6956, symmetrieunabhängig: 3343 ($R_{\text{int}} = 0,0158$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3194; Anzahl der verfeinerten Parameter: 245; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0235$, $wR_2 = 0,0619$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0248$, $wR_2 = 0,0627$; GooF = 1,176; Restelektronendichte max / min: 0,585 / -0,713 e \AA^3 .

3.6.6. $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{PSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P $2_1/c$; $a = 9,209(6)$ Å, $b = 18,057(8)$ Å, $c = 11,368(10)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109,88(8)^\circ$; $V = 1778(2)$ Å³; $D_{\text{ber}} = 1,614$ mg/m³; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,21^\circ < \vartheta < 26,06^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 5620, symmetrieunabhängig: 3484 ($R_{\text{int}} = 0,0672$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3182; Anzahl der verfeinerten Parameter: 258; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0254$, $wR_2 = 0,0656$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0293$, $wR_2 = 0,0681$; GooF = 1,121; Restelektronendichte max / min: 0,469 / -0,368 e Å³.

3.6.7. $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \cdot 2 \text{Ph}_3\text{PO}$ (**10b**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{Sn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P Cc; $a = 10,266(2)$ Å, $b = 23,007(5)$ Å, $c = 19,663(9)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,32(4)^\circ$; $V = 4643(2)$ Å³; $D_{\text{ber}} = 1,423$ mg/m³; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,05^\circ < \vartheta < 25,90^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 13756, symmetrieunabhängig: 6631 ($R_{\text{int}} = 0,0338$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 6163; Anzahl der verfeinerten Parameter: 700; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0251$, $wR_2 = 0,0594$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0290$, $wR_2 = 0,0620$; GooF = 1,028; Restelektronendichte max / min: 0,682 / -0,547 e Å³.

3.6.8. $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P(S)Ph}_2$ (**15**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{PSSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P $2_1/n$; $a = 9,805(2)$ Å, $b = 14,964(15)$ Å, $c = 12,153(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,78(3)^\circ$; $V = 1771(2)$ Å³; $D_{\text{ber}} = 1,764$ mg/m³; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,17^\circ < \vartheta < 25,93^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 4817, symmetrieunabhängig: 2700 ($R_{\text{int}} = 0,0127$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 2509; Anzahl der verfeinerten Parameter: 237; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0203$, $wR_2 = 0,0510$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0228$, $wR_2 = 0,0524$; GooF = 1,109; Restelektronendichte max / min: 0,202 / -0,374 e Å³.

3.6.9. $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ (**19**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{POSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: orthorhombisch / F 2dd; $a = 9,775(7)$ Å, $b = 18,236(13)$ Å, $c = 39,48(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 7037(8)$ Å³; $D_{\text{ber}} = 1,768$ mg/m³; $Z = 16$; ϑ -Meßbereich: $2,06^\circ < \vartheta < 26,01^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 2800,

symmetrieunabhängig: 1842 ($R_{\text{int}} = 0,0150$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 1742; Anzahl der verfeinerten Parameter: 251; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0235$, $wR_2 = 0,0694$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0263$, $wR_2 = 0,0764$; GooF = 0,669; Restelektronendichte max / min: 0,323 / -0,533 e \AA^3 .

3.6.10. $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**20**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OPSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P $2_1/c$; $a = 9,7495(9)$ \AA , $b = 18,1051(19)$ \AA , $c = 10,9872(14)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109,398(3)^\circ$; $V = 1829,3(3)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,626$ mg/m^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,21^\circ < \theta < 25,00^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 6129, symmetrieunabhängig: 3219 ($R_{\text{int}} = 0,0364$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 2420; Anzahl der verfeinerten Parameter: 231; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0503$, $wR_2 = 0,1219$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0797$, $wR_2 = 0,1744$; GooF = 1,277; Restelektronendichte max / min: 1,104 / -1,240 e \AA^3 .

3.6.11. $[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**21**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_7\text{PPdSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P $2_1/n$; $a = 13,776(6)$ \AA , $b = 14,144(6)$ \AA , $c = 16,045(7)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107,56(3)^\circ$; $V = 2981(2)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,802$ mg/m^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $1,71^\circ < \theta < 26,02^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 7387, symmetrieunabhängig: 5821 ($R_{\text{int}} = 0,0467$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4426; Anzahl der verfeinerten Parameter: 411; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0447$, $wR_2 = 0,0947$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0716$, $wR_2 = 0,1112$; GooF = 1,108; Restelektronendichte max / min: 1,699 / -0,850 e \AA^3 .

3.6.12. $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**23**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_5\text{S}_2\text{PPdSn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P $2_1/n$; $a = 14,7344(19)$ \AA , $b = 15,4247(12)$ \AA , $c = 14,9156(17)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112,345(12)^\circ$; $V = 3135,5(6)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,686$ mg/m^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $1,98^\circ < \theta < 25,96^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 17840, symmetrieunabhängig: 6044 ($R_{\text{int}} = 0,0488$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4344; Anzahl der verfeinerten Parameter: 425; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0333$, $wR_2 = 0,0729$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0567$, $wR_2 = 0,0779$; GooF = 0,949; Restelektronendichte max / min: 1,069 / -0,483 e \AA^3 .

3.6.13. $\text{trans-[Cl}_2\text{PdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn(Cl)}_2\text{Me} \bullet 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_2$ (**25a**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{PPdSn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / $P \bar{1}$; $a = 8,608(2) \text{ \AA}$, $b = 11,723(3) \text{ \AA}$, $c = 15,316(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 96,96(3)^\circ$, $\beta = 97,70(3)^\circ$, $\gamma = 108,62(3)^\circ$; $V = 1429,1(6) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1,653 \text{ mg/m}^3$; $Z = 2$; ϑ -Meßbereich: $1,86^\circ < \vartheta < 26,05^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 11127, symmetrieunabhängig: 5148 ($R_{\text{int}} = 0,0355$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4710; Anzahl der verfeinerten Parameter: 363; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0272$, $wR_2 = 0,0728$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0307$, $wR_2 = 0,0775$; GooF = 1,074; Restelektronendichte max / min: 0,730 / -0,930 e \AA^3 .

3.6.14. $\text{trans-[Cl}_2\text{Pd(PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3 \bullet \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2]$ (**27a**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{OPPd}_{0,5}\text{Sn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $P 2_1/c$; $a = 10,493(3) \text{ \AA}$, $b = 12,7783(16) \text{ \AA}$, $c = 16,642(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105,30(3)^\circ$; $V = 2152,2(8) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1,805 \text{ mg/m}^3$; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,54^\circ < \vartheta < 25,89^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 16033 symmetrieunabhängig: 4093 ($R_{\text{int}} = 0,0603$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3600; Anzahl der verfeinerten Parameter: 291; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0292$, $wR_2 = 0,0735$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0344$, $wR_2 = 0,0762$; GooF = 1,058; Restelektronendichte max / min: 1,005 / -0,903 e \AA^3 .

3.6.15. $\text{cis-[Cl}_2\text{Pt(PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2]_2$ (**28a**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{OP}_2\text{PtSn}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / $P \bar{1}$; $a = 10,735(3) \text{ \AA}$, $b = 12,677(4) \text{ \AA}$, $c = 12,861(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,10(3)^\circ$, $\beta = 90,50(4)^\circ$, $\gamma = 101,75(3)^\circ$; $V = 1713,1(8) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1,823 \text{ mg/m}^3$; $Z = 2$; ϑ -Meßbereich: $2,52^\circ < \vartheta < 25,95^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 13972, symmetrieunabhängig: 6182 ($R_{\text{int}} = 0,0487$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4918; Anzahl der verfeinerten Parameter: 448; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0339$, $wR_2 = 0,0805$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0471$, $wR_2 = 0,0848$; GooF = 0,960; Restelektronendichte max / min: 1,236 / -1,330 e \AA^3 .

3.6.16. $[\text{ClPdPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (**30**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClPPd}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $P 2_1/n$; $a = 8,811(2) \text{ \AA}$, $b = 16,098(4) \text{ \AA}$, $c = 10,236(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95,84(3)^\circ$; $V = 1444,5(5) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1,697 \text{ mg/m}^3$; $Z = 4$; ϑ -Meßbereich: $2,37^\circ < \vartheta < 25,96^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 8154

symmetrieunabhängig: 2783 ($R_{\text{int}} = 0,0792$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 2144; Anzahl der verfeinerten Parameter: 228; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0349$, $wR_2 = 0,0782$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0516$, $wR_2 = 0,0835$; GooF = 0,964; Restelektronendichte max / min: 0,626 / -0,415 e \AA^3 .

3.6.17. $[\text{CIPtPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ (31)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{CIPPt}$; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $P 2_1/n$; $a = 8,893(3)$ \AA , $b = 16,171(7)$ \AA , $c = 10,191(3)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95,90(4)^\circ$; $V = 1457,8(5)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 2,086$ mg/m^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,52^\circ < \theta < 25,91^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 20319 symmetrieunabhängig: 2702 ($R_{\text{int}} = 0,0743$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 2319; Anzahl der verfeinerten Parameter: 194; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0389$, $wR_2 = 0,1023$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0449$, $wR_2 = 0,1036$; GooF = 1,026; Restelektronendichte max / min: 2,024 / -1,194 e \AA^3 .

3.6.18. $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3]$ (35)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClIrPSn}$; Meßtemperatur 200(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / $P \bar{1}$; $a = 9,740(5)$ \AA , $b = 11,722(13)$ \AA , $c = 12,140(10)$ \AA , $\alpha = 106,98(10)^\circ$, $\beta = 106,62(8)^\circ$, $\gamma = 93,31(7)^\circ$; $V = 1255,0(19)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 1,881$ mg/m^3 ; $Z = 2$; θ -Meßbereich: $1,84^\circ < \theta < 26,01^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 9720, symmetrieunabhängig: 4909 ($R_{\text{int}} = 0,0355$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4762; Anzahl der verfeinerten Parameter: 394; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0260$, $wR_2 = 0,0673$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0272$, $wR_2 = 0,0673$; GooF = 1,085; Restelektronendichte max / min: 1,376 / -1,292 e \AA^3 .

3.6.19. $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (38)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{IrPSn}$; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: orthorhombisch / $P bn 2_1$; $a = 14,600(2)$ \AA , $b = 19,120(2)$ \AA , $c = 8,9660(12)$ \AA , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 2502,9(8)$ \AA^3 ; $D_{\text{ber}} = 2,037$ mg/m^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,55^\circ < \theta < 24,99^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 12238, symmetrieunabhängig: 4408 ($R_{\text{int}} = 0,0899$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3374; Anzahl der verfeinerten Parameter: 271; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0374$, $wR_2 = 0,0692$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0626$, $wR_2 = 0,0790$; GooF = 0,929; Restelektronendichte max / min: 1,020 / -1,271 e \AA^3 .

3.6.20. [(COD)(Cl)Ir(H)(PPh₂CH₂CH₂CH₃){Sn(Cl)Me₂}] (**38a**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₂₄H₃₂Cl₃IrPSn; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P 2₁/c; $a = 9,1702(11) \text{ \AA}$, $b = 14,4911(14) \text{ \AA}$, $c = 19,658(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,284(13)^\circ$; $V = 2612,3(5) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 1,955 \text{ mg/m}^3$; $Z = 4$; Θ -Meßbereich: $2,22^\circ < \Theta < 25,85^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 16002 symmetrieunabhängig: 5000 ($R_{\text{int}} = 0,0800$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3312; Anzahl der verfeinerten Parameter: 367; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0343$, $wR_2 = 0,0570$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0730$, $wR_2 = 0,0630$; GooF = 0,877; Restelektronendichte max / min: 1,470 / -0,707 e \AA^3 .

3.6.21. [(COD)(Cl)IrPPPh₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (**39**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₂₃H₂₈Cl₆IrPSn; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; $a = 9,396(3) \text{ \AA}$, $b = 9,929(3) \text{ \AA}$, $c = 15,965(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,15(3)^\circ$, $\beta = 86,49(3)^\circ$, $\gamma = 70,73(3)^\circ$; $V = 1376,0(7) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 2,073 \text{ mg/m}^3$; $Z = 2$; Θ -Meßbereich: $2,22^\circ < \Theta < 25,94^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 10676, symmetrieunabhängig: 4922 ($R_{\text{int}} = 0,0287$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4357; Anzahl der verfeinerten Parameter: 393; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0287$, $wR_2 = 0,0693$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0357$, $wR_2 = 0,0746$; GooF = 1,025; Restelektronendichte max / min: 2,824 / -1,250 e \AA^3 .

3.6.22. [(COD)(Cl)IrPPPh₂CH₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (**40**)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: C₂₄H₃₀Cl₆IrPSn; Meßtemperatur 200(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; $a = 9,8725(11) \text{ \AA}$, $b = 9,8108(18) \text{ \AA}$, $c = 15,622(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 79,963(19)^\circ$, $\beta = 76,430(15)^\circ$, $\gamma = 71,138(13)^\circ$; $V = 1383,9(4) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber}} = 2,095 \text{ mg/m}^3$; $Z = 2$; Θ -Meßbereich: $2,21^\circ < \Theta < 26,05^\circ$; Anzahl der Reflexe: gesamt: 6358, symmetrieunabhängig: 3707 ($R_{\text{int}} = 0,0176$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 3466; Anzahl der verfeinerten Parameter: 318; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0429$, $wR_2 = 0,1026$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0429$, $wR_2 = 0,1362$; GooF = 1,304; Restelektronendichte max / min: 1,167 / -2,919 e \AA^3 .

Zusammenfassung

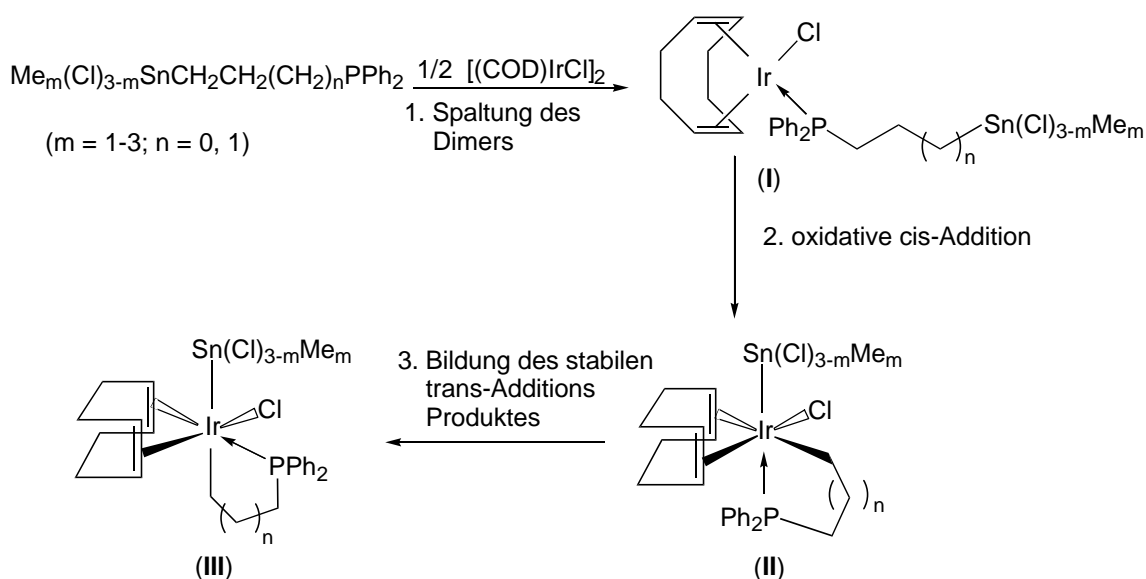
P-funktionalisierte Organozinnverbindungen des Typs $\text{Me}_2(\text{X})\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Hal}$; $n = 2, 3$) sind seit längerer Zeit bekannt. Analoge Verbindungen mit einem höheren Halogenierungsgrad des Zinnatoms sind bis jetzt nicht zugänglich. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung höher halogener Verbindungen des obigen Typs, sowie die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens gegenüber ausgewählten Übergangsmetallverbindungen. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Als Vorstufe zur Darstellung der Zielverbindungen werden die Tetraorganostannane $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**), $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**2**), $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**3**) und $\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**4**) durch Hydrostannierung von Vinyl-diphenylphosphin bzw. Allyl-diphenylphosphin mit Me_3SnH bzw. Cy_3SnH (Verbindungen **1** - **3**) oder durch eine Grignardreaktion von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ mit Cy_3SnCl (Verbindung **4**) dargestellt. Die Identität von **1** - **4** ist durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie belegt.
2. Die Synthese von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**9**) gelingt durch Umsatz von zwei Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ mit SnCl_4 . Die Darstellung der einfach funktionalisierten Verbindung $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ist auf diesem Wege nicht möglich. Für **9** liegt eine Röntgenkristallstrukturanalyse vor, die eine intramolekulare Koordination beider Phosphoratome an das Zinnatom ausweist.
3. Durch Umsetzung von **3** und **4** mit SnCl_4 bzw. MeSnCl_3 wurden die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**10**), $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**11**) und $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**12**) synthetisiert. Neben der Charakterisierung durch ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie sind von allen Verbindungen Röntgenkristallstrukturanalysen angefertigt worden. Im Festkörper bildet **10** tricyclische Dimere durch wechselseitige intermolekulare Koordination der Phosphor- an die Zinnatome sowie durch Ausbildung von $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Brücken. In den gleichfalls dimeren Verbindungen **11** und **12** hingegen liegt im Festzustand eine intramolekulare $\text{Sn}-\text{P}$ -Koordination vor, und die Dimerbildung erfolgt durch intermolekulare $\text{Sn}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Brücken. In allen Verbindungen realisiert das Zinnatom eine Hexakoordination. In Lösung weisen **9** - **12** ein dynamisches Verhalten auf, wobei nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen in unpolaren Lösungsmitteln für **9**, **11** und **12** eine intramolekulare $\text{P}-\text{Sn}$ -Koordination belegt werden kann. Für **10** hingegen liegen in nicht

- koordinierenden Lösungsmitteln aufgrund der kürzeren Alkandiyl-Kette zwischen dem P- und dem Sn-Atom Gleichgewichte zwischen polymeren und dimeren Strukturen vor.
4. Zum besseren Verständnis des Strukturverhaltens der Verbindungen **10** und **11** in Lösung wurden Addukte mit Ph_3PO und HMPT dargestellt. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich, daß schon mit einem Äquivalent der Donorreagenzien die intermolekularen Sn...P-Koordinationen in **10** aufgehoben werden und eine Pentakoordination des Zinnatoms vorliegt. Mit zwei Äquivalenten wird durch die Koordination der Donormoleküle an das Zinnatom eine Hexakoordination realisiert, welche für Ph_3PO als Donor auch im Festkörper durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Für **11** bleibt mit einem Äquivalent der Donatoren die intramolekulare Sn-P-Koordination vorhanden. Mit zwei Äquivalenten stellen sich für den schwächeren Donor Ph_3PO Gleichgewichte zwischen intramolekular koordinierten und offenkettigen Spezies ein. Mit HMPT als Donor liegt das Addukt ausschließlich offenkettig vor.
 5. Die Verbindungen **9** - **12** gehen erwartungsgemäß die für tertiäre Phosphine typischen Reaktionen ein, und es lassen sich die entsprechenden P-Oxide und P-Sulfide darstellen. Diese sind durch Elementaranalysen sowie ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen eindeutig charakterisiert. Für das P-Sulfid $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**15**) und die P-Oxide $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**19**) sowie $\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**20**) gelang zusätzlich die Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse. Bei diesen Verbindungen kommt es erwartungsgemäß durch intramolekulare P=S...Sn- bzw. P=O...Sn-Koordinationen zur Bildung heterocyclischer Systeme. Während **15** und **20** im Festkörper zusätzlich noch intermolekulare Sn-Cl...Sn-Brücken bilden und somit als Dimere vorliegen, ist die Verbindung **19** monomer.
 6. Bei der Reaktion von **10** mit $[(\text{COD})\text{MCl}_2]$ bzw. $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) im Molverhältnis 1 : 1 erfolgt die Übertragung eines Chloridions von der Übergangsmetallkomponente auf das Zinnatom des Liganden, und es werden die Komplexe $[(\text{COD})\text{M}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**21**: $\text{M} = \text{Pd}$; **22**: $\text{M} = \text{Pt}$) sowie $\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{M}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$ (**23**: $\text{M} = \text{Pd}$; **24**: $\text{M} = \text{Pt}$) gebildet. Wie die Röntgenkristallstrukturanalysen von **21** und **23** zeigen, existiert im Festzustand keine Sn-Cl...Pd- oder Sn...Pd-Wechselwirkung, sondern es liegen intramolekulare Ionenpaare vor.

7. Die Umsetzung von **10** mit zwei Äquivalenten der Pd(II)- bzw. Pt(II)-Komponente führt zu strukturell unterschiedlichen Komplexen. Mit [(COD)PdCl₂] erhält man nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein Gemisch aus cis- und trans-[Cl₂Pd(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃)₂] (**27**), wobei wesentlich mehr des trans-Produktes gebildet wird. Aufgrund der geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist die NMR-spektroskopische Untersuchung von **27** in Aceton durchgeführt worden. Daher sind denkbare Pd-Cl...Sn-Wechselwirkungen durch Lösungsmittelkoordination aufgehoben. Im Festkörper bestätigt die Molekülstruktur von trans-[Cl₂Pd(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃ • C₃H₆O)₂] (**27a**) die Einbeziehung von Acetonmolekülen in die Koordinationssphäre der Zinnatome. Der unter analogen Bedingungen durchgeführte Umsatz mit [(COD)PtCl₂] führt zunächst zu dem Komplex cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃)₂] (**28**), der sich aber, wie auch anhand einer Kristallstruktur nachgewiesen wird, in Lösung unter Abspaltung von SnCl₄ in den Zweikernkomplex cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (**28a**) umwandelt. Die Reaktion von [(Et₂S)₂PtCl₂] mit zwei Äquivalenten **10** führt nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu der Verbindung [(Cl₃SnCH₂CH₂PPh₂)(Cl₄Sn[⊖]CH₂CH₂Ph₂P)Pt[⊕](Cl)(SEt₂)] (**29**). Eine analoge Palladiumverbindung konnte nicht erhalten werden.
8. Die Liganden **11** und **12** reagieren mit einem Moläquivalent [(COD)MCl₂] (M = Pd, Pt) unter Abspaltung von SnCl₄ bzw. MeSnCl₃ und Bildung einer kovalenten M-C-Bindung zu metallacyclischen Verbindungen des Typs [C^MPPPh₂CH₂CH₂CH₂]₂ (**30**: M = Pd; **31**: M = Pt). Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen verlaufen diese Reaktionen über Zwischenstufen mit ähnlichen Strukturen, wie sie für die Komplexe **21** und **22** beobachtet werden. Die Reaktion mit trans-[(Et₂S)₂MCl₂] führt ebenfalls zu den Komplexen **30** und **31**. Von beiden Verbindungen gelang die Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse.
9. Mit Palladium(II)-Verbindungen reagieren die Liganden **11** und **12** im Molverhältnis 1 : 2 nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen unter Eliminierung von einem Molekül Zinntetra- bzw. Methylzinntrichlorid und Bildung einer Pd-C-Bindung zu den palladacyclischen Komplexen [C^{Pd}PPPh₂CH₂CH₂CH₂{PPh₂CH₂CH₂CH₂Sn(X)Cl₂}] (**32**: X = Cl; **33**: X = Me).
10. Bei der Umsetzung von **11** und **12** mit zwei Äquivalenten Pt(II)-Komplexen konnte lediglich für die Reaktion von **11** mit trans-[(Et₂S)₂PtCl₂] ein einheitliches Produkt isoliert werden. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird die dem Strukturtyp von **29** entsprechende Verbindung [(Cl₃Sn(CH₂)₃PPh₂){Cl₄Sn[⊖](CH₂)₃PPh₂}Pt[⊕](Cl)(SEt₂)] (**34**) gebildet.

11. Zur Untersuchung des Einflusses der Lewis-Acidität des Zinnatoms und der Länge der Kohlenstoffbrücke zwischen dem P- und dem Sn-Atom auf das Reaktionsverhalten gegenüber elektronenreichen Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen sind die Liganden des Typs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Sn}(\text{Cl})_{3-m}\text{Me}_m$ ($m = 1 - 3$; $n = 2, 3$) (**1**, **2**, **5**, **10** - **12**) mit $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ umgesetzt worden. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die teilweise durch Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigt werden, liegt diesen Reaktionen der in Gl. 37 dargestellte Verlauf zugrunde, wobei je nach Chlorierungsgrad des Sn-Atoms die einzelnen Reaktionsstufen unterschiedlich schnell durchlaufen werden bzw. das Endprodukt darstellen.



Gl. 37

Mit den Liganden **1** und **2** werden die Komplexe $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_3]$ (**35**: $n = 2$; **36**: $n = 3$) vom Typ **I** gebildet. Eine oxidative Addition tritt auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht auf. Von **35** liegt eine Röntgenkristallstrukturanalyse vor, aus der hervorgeht, daß im Festzustand keine Wechselwirkungen zwischen dem Sn- und dem Ir-Atom vorhanden sind. Der monochlorierte Ligand **5** bildet zunächst ebenfalls einen dem Strukturtyp **I** entsprechenden Komplex, der sich aber in Lösung innerhalb von 20 Tagen langsam zu der dem Typ **II** entsprechenden Verbindung $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**37**) umsetzt. Eine weitere Isomerisierung zum Komplex des Typs **III** wird nicht beobachtet. Bei der analogen Reaktion von **12** kann man zunächst die Verbindung $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38**) isolieren, die sich anschließend in Lösung zu $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\{\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Me}\}]$ (**38a**) umwandelt. Sowohl die Röntgenkristallstrukturanalyse als auch die NMR-spektroskopischen Daten von **38** bestätigen das Vorliegen eines Komplexes vom Strukturtyp **II**. Eine Erklärung dafür, warum sich aus **38** das Umwandlungsprodukt **38a**, von dem ebenfalls eine Molekülstruktur vorliegt, und nicht ein dem

Strukturtyp **III** entsprechender Komplex bildet, kann nicht gegeben werden. Die dreifach halogenierten Liganden **10** und **11** reagieren zu den Komplexen $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (**39**) und $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{IrPPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SnCl}_3)]$ (**40**), die dem Strukturtyp **III** entsprechen. Auch hier liegt von beiden Verbindungen eine Röntgenkristallstrukturanalyse vor. Anhand von ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR Untersuchungen läßt sich für die Reaktion des Liganden **11** ein dem Strukturtyp **II** entsprechendes Zwischenprodukt nachweisen.

Literaturverzeichnis

- 1 M.I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 75.
- 2 H.P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem.* **1977**, 17, 1.
- 3 E. Lindner, *Adv. Heterocyclic Chem.* **1986**, 39, 237, dort weitere Literaturzitate.
- 4 J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 241.
- 5 H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1982**, C49, 23.
- 6 H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 279.
- 7 H. Weichmann, G. Quell, A. Tzschach, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1980**, 7, 462.
- 8 C. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2181.
- 9 U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics* **1992**, 11, 3165.
- 10 U. Schubert, S. Grubert, *Organometallics* **1996**, 15, 4707.
- 11 H. Gilges, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 897.
- 12 J. Grobe, U. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 36, 335.
- 13 J. Grobe, W. Hildebrand, R. Martin, A. Walter, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 127.
- 14 J. Grobe, R. Martin, G. Huttner, L. Zoslai, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 146.
- 15 J. Grobe, E.M. Reifer, B. Krebs, M. Länge, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 264.
- 16 J. Grobe, E. M. Reifer, B. Krebs, M. Länge, M. Prill, *Z. anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 478.
- 17 T. Schulz, *Dissertation* Universität Halle-Wittenberg **1996**, Publikation in Vorbereitung.
- 18 D. Kruber, K. Merzweiler, C. Wagner, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 117.
- 19 D. Kruber, *Dissertation* Universität Halle-Wittenberg **1998**.
- 20 G.J.M. van der Kerk, J.G. Alutjen, J.G. Noltes, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 298.
- 21 W.P. Neumann, H. Niermann, R. Sommer, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 768.
- 22 W.P. Neumann, R. Sommer, *Ann. Chem.* **1964**, 675, 10.
- 23 E. Arpac, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 146.
- 24 J.C. Pommier, M. Pereyre, J.C.R Valade, *Acad. Sci.* **1965**, 260, 6397.
- 25 K.A. Kocheshkov, *Ber.* **1929**, 62, 996.
- 26 K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Weichmann, P. Rajczy, M.A. Mostafa, L. Korecz, K. Burger, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 83.
- 27 R.F. Zahrobsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3313.
- 28 M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 209.

- 29 M. Dargatz, H. Hartung, E. Kleinpeter, B. Rensch, D. Schollmeyer, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, 43.
- 30 H. Weichmann, J.M. Piret, *Organometallics* **1993**, 12, 4097.
- 31 E.L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 613.
- 32 R.J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, 47, 18.
- 33 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 691.
- 34 H.A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 225.
- 35 H. Weichmann, J.M. Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 267.
- 36 P.J. Smith, *Chemistry of Tin*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional, London **1998**, S.11.
- 37 U. Kolb, M. Dräger, *Spectrochim. Acta* **1997**, Part A 53, 517.
- 38 A. Davis, P.J. Smith, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; ed. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press; Oxford, U.K. **1982**, Vol.2, S. 545.
- 39 H. Schumann, I. Schumann, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; H. Bitter; Ed: Springer Verlag Berlin **1979**; Zinnorganische Verbindungen, Vol.6, S. 210.
- 40 N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Letters* **1997**, 277.
- 41 H. Hartung, A. Krug, F. Richter, H. Weichmann, D. Zeigan, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 603.
- 42 H. Weichmann, *Habilitationschrift (Dissertation B)* Universität Halle-Wittenberg **1980**.
- 43 H. Weichmann, C. Mügge, A. Grand, J.B. Robert, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 343.
- 44 E.V van den Berge, G.P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 207.
- 45 V.S. Petrosyan, *Prog. in NMR-Spektroskopie* **1977**, 11, 115.
- 46 U. Kolb, M. Beuter, M. Dräger, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4522.
- 47 N.W. Alcock, J.F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1090.
- 48 R. Balasubramanian, Z.H. Chohan, S.M.S.V. Doidge-Harrison, R.A. Howie, J.L. Wardell, *Polyhedron* **1997**, 16, 4283.
- 49 A.I. Tursina, L.A. Aslanov, V.V. Chernyshev, S.V. Medvedev, A.V. Yatsenko, *Koord. Khim.* **1985**, 11, 696.
- 50 H. Preut, B. Gordy, T.N. Mitchell, *Acta. Cryst.* **1992**, C48, 1491.
- 51 W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **1960**, 16, 521.
- 52 B. Testa, *Grundlagen der org. Stereochemie*, VCH, Weinheim **1983**.
- 53 A. Zschunke, *Molekülstruktur*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1993**.
- 54 A. Krug, *Dissertation Universität Halle-Wittenberg* **1994**.
- 55 H. Weichmann, persönliche Mitteilung.

- 56 S.W. Ng, C. Wie, V.G. Kumar Das, T.C.W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 295 (weitere Literaturstellen siehe dort).
- 57 D.L.J. Kepert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 49.
- 58 P.G. Harrison, T.J. King, M.A. Healy, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 17
- 59 B. Jousseau, M. Lahcini, M.C. Rasclé, *Organometallics* **1995**, 14, 685.
- 60 S.W. Ng, C.L. Barnes, M.B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman, V.G. Kumar Das, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5359.
- 61 A.G. Davis, H.J. Milledge, D.C. Puxley, P.J. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, III, 2862.
- 62 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- 63 V. Gutmann, *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York **1978**, S.20.
- 64 T.N. Mitchell, B. Godry, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 133.
- 65 A.P. Tupciauskas, N.M. Sergeev, Y.A. Ustynyuk, *Mol. Phys.* **1971**, 21, 179.
- 66 C. Mügge, H. Weichmann, A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 41.
- 67 H.P. Abicht, C. Mügge, H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 203.
- 68 J. Otera, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 57.
- 69 T.N. Mitchell, B. Godry, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 45.
- 70 A.I. Tursina, L.A. Aslanov, V.V. Chernyshev, S.V. Medvedev, A.V. Yatsenko, *Koord. Khim.* **1985**, 11, 1420.
- 71 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 2. Nachdr. der 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1976**, S. 237.
- 72 B. Kaufman, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 211.
- 73 J. Chatt, L.M. Vallarino, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.
- 74 H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 411.
- 75 R.E. Rülke, J.M. Ernsting, A.L. Spek, C.J. Elsevier, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5769.
- 76 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* **1992**, 11, 1939.
- 77 L. Benckroun, P. Herpin, M. Julia, L.Saussine, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 275.
- 78 K. Brandenburg, *Dimanod-Visual Crystal Structure Information System*, Version 2.0, © 1996-98 Crystal Impact GbR, Bonn.
- 79 M. Webster, K.R. Mudd, D.J. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 20, 231.
- 80 L.L. Martin, R.A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1795.
- 81 J.A.A. Mokuolu, D.S. Payne, J.C. Speakmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1443.
- 82 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Auflage, Clarendon Press, Oxford **1962**.

- 83 J.R. Holden, N.C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4987.
- 84 J. Bordner, D.W. Wertz, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1639.
- 85 P. Tavoridou, U. Russo, D. Marton, G. Valle, D. Kovala-Demertzi, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 139.
- 86 M. Dräger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, 423, 53.
- 87 H. Weichmann, Publikation in Vorbereitung.
- 88 A.T. Hutten, C. Morley, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press **1988**, 1157.
- 89 PERCH, NMR-Software Version 1/99, © 1993-99 Universität Kuopio, Finland.
- 90 P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, F. Balegroune, S.-E. Bouaoud, D. Grandjean, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 353.
- 91 E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2255.
- 92 S. Pitter, E. Dinijus, B. Jung, H. Görls, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 934.
- 93 H.P. Klein, U. Thewalt, H. Zettlmeissl, H.A. Brune, *Z. Naturforsch.* **1981**, 63b, 1125.
- 94 H. Kin-Chee, G.M. McLaughlin, M. McPartlin, G.B. Robertson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 421.
- 95 T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335.
- 96 C. Eaborn, K.J. Odell, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 357.
- 97 P.E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.
- 98 R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 292.
- 99 J.D. Oliver, D.F. Mullica, W.O. Milligan, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3284.
- 100 M.A. Bennett, R.N. Johnson, G.B. Robertson, I.B. Tomkins, P.O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3514.
- 101 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, 16, 73.
- 102 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.* **1988**, 110, 5354.
- 103 G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, 47.
- 104 E. Langer, in Houben – Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band. 13 / 9b, Thieme Verlag Stuttgart **1984**, S. 513.
- 105 P. Lahuerta, I. Solana, X. Solans, M. Font-Altaba, *J. Chem. Res.* **1987**, 33, 440.
- 106 M. Kretschmer, P.S. Pregosin, A. Albinati, A. Togni, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 365.
- 107 L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 371.
- 108 F.A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 120, 153.
- 109 P. Porta, H.M. Powell, R.J. Mawby, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 455.
- 110 F.W.B. Einstein, D. Sutton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 434.

- 111 J.A. Kaduk, A.T. Poulos, J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 245.
- 112 M. Cowie, M.D. Gauthier, S.J. Loeb, I.R. McKeer, *Organometallics* **1983**, 2, 1057.
- 113 B.K. Teo, P.A. Snyder-Robinson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 32.
- 114 M. Elder, D. Hall, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1268.
- 115 M. Elder, D. Hall, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1273.
- 116 M.R. Churchill, K-K. G. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 96, 76.
- 117 S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- 118 R.M. Fish, H.G. Kuivila, L.J. Tyminski, *Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5861.
- 119 H.C. Clark, S.G. Furnivall, J.T. Kwon, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 2689.
- 120 K.D. Berlin, G.B. Butlo, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2537.
- 121 S.O. Grimm, P.C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 327.

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 3. Mai 2000

Dank

An dieser Stelle möchte ich 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 Unterstützung herzlich danken.

Besonderen Dank schulde ich der engagierten Mitarbeiterin unserer Arbeitsgruppe Frau B. Lindner für die gewissenhafte Durchführung präparativer Arbeiten sowie die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin gebührt mein Dank Herrn Prof. K. Merzweiler und Herrn Dr. C. Wagner für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Fachbereichs, insbesondere Frau L. Flächsenhaar, Frau R. Mühlpfordt 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.

Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe sowie allen denjenigen 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.

LEBENS LAUF

Geburtsdatum und -ort:	27. November 1969, Dortmund
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	
1976 - 1980	Fine-Frau-Grundschule, Dortmund
1980 - 1990	Reinoldus-Schiller-Gymnasium, Dortmund
Mai 1990	Allgemeine Hochschulreife
Wehrdienst:	
1990 - 1991	Wehrdienst bei dem 2. Flugabwehrbataillon 620
Studium:	
01.10.91-28.10.96	Student an der Universität Dortmund, Fachbereich: Chemie
01.02.96 - 31.09.96	Diplomarbeit bei der Firma Henkel KgaA Düsseldorf zu dem Thema „Einfluß verschiedener Polyester-, Polyether- und Haftvermittlerkomponenten in Kaschierklebstoffen auf die Beständigkeit von Aluminium / Kunststoffverklebungen“ Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. K. Jurkschat, Universität Dortmund Abschluß : Diplom-Chemiker
01.03.97 - 28.04.00	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Saale) als Stipendiat der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) im Graduiertenkolleg „Synthese und Reaktions- verhalten von Organometallverbindungen und Metallkomplexen“ in der AG von Prof. Dr. H. Weichmann am Institut für Anorganische Chemie

$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(1)
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(2)
$\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(3)
$\text{Cy}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(4)
$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(5)
$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(6)
$\text{Me}(\text{Br})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(7)
$\text{Me}(\text{I})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(8)
$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	(9)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(10)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet \text{Ph}_3\text{PO}$	(10a)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{Ph}_3\text{PO}$	(10b)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet \text{HMPT}$	(10c)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{HMPT}$	(10d)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(11)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet \text{Ph}_3\text{PO}$	(11a)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{Ph}_3\text{PO}$	(11b)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet \text{HMPT}$	(11c)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 \bullet 2 \text{HMPT}$	(11d)
$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	(12)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	(13)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$	(14)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(15)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(16)
$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$	(17)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(18)
$\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(19)
$\text{Me}(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	(20)
$[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$	(21)
$[(\text{COD})\text{Pt}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$	(22)
$\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$	(23)
$\text{trans}-[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Pt}^\oplus(\text{Cl})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_4)]$	(24)
$[(\text{COD})\text{Pd}^\oplus(\text{Cl})\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus(\text{Cl})_3\text{Me}\}]$	(25)

- trans-[Cl₂PdPPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)₂Me • 2 C₃H₆O]₂ (25a)
- [(COD)Pt[⊕](Me)(PPh₂CH₂CH₂Sn[⊖]Cl₄)] (26)
- [Cl₂Pd(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃)₂] (27)
- trans-[Cl₂Pd(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃ • C₃H₆O)₂] (27a)
- cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂SnCl₃)₂] (28)
- cis-[Cl₂Pt(PPh₂CH₂CH₂)₂SnCl₂]₂ (28a)
- [(Cl₃SnCH₂CH₂PPh₂)(Cl₄Sn[⊖]CH₂CH₂Ph₂P)Pt[⊕](Cl)(SEt₂)] (29)
- [ClPdPPh₂CH₂CH₂CH₂]₂ (30)
- [ClPtPPh₂CH₂CH₂CH₂]₂ (31)
- [ClPdPPh₂CH₂CH₂CH₂{PPh₂(CH₂)₃SnCl₃}] (32)
- [ClPdPPh₂CH₂CH₂CH₂{PPh₂(CH₂)₃Sn(Cl)₂Me}] (33)
- trans-[Cl₂Pd{PPh₂CH₂CH₂CH₂Sn(Cl)₂Me}₂] (33a)
- [(Cl₃SnCH₂CH₂CH₂PPh₂)(Cl₄Sn[⊖](CH₂)₃Ph₂P)Pt[⊕](Cl)(SEt₂)] (34)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂SnMe₃] (35)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂CH₂SnMe₃] (36)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂{Sn(Cl)Me₂}] (37)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂] (37a)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂CH₂{Sn(Cl)₂Me}] (38)
- [(COD)(Cl)Ir(H)(PPh₂CH₂CH₂CH₃){Sn(Cl)₂Me}] (38a)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (39)
- [(COD)(Cl)IrPPh₂CH₂CH₂CH₂(SnCl₃)] (40)