

Synthese, Struktur und Koordinationsverhalten 2,2-P-difunktionalisierter
Organo-halogenstannane, Distannane und Stannylene

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 Frau Dipl.-Chem. Anke Hoppe
geb. am 05.02.1972 in Halle(Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Weichmann, Halle
2. Prof. Dr. H.-P. Abicht, Halle
3. Prof. Dr. T. N. Mitchell, Dortmund

Halle(Saale), den 20.10.2000

Abkürzungsverzeichnis

bipe	1,1-Bis(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)ethan
bipm	Bis(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)methan
br.	breit
^{tert} Bu	tert-Butyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,1-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppeO ₂	1,1-Bis(diphenylphosphinyloxy)ethan
dppeS ₂	1,1-Bis(diphenylthiophosphinyloxy)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppmO ₂	Bis(diphenylphosphinyloxy)methan
dppmS ₂	Bis(diphenylthiophosphinyloxy)methan
E	Element
Ether	Diethylether
Fp.	Schmelzpunkt
Hal	Halogen
ⁱ Pr	iso-Propyl
koord.	koordiniert
Kp.	Siedepunkt
L	Ligand
LiBu	n-Butyllithium
LM	Lösungsmittel
M	Metall
Me	Methyl
n.b.	nicht beobachtet
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
tol	Tolyl
unkoord.	nicht koordiniert
X	Halogen

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung und Problemstellung	1
Allgemeiner Teil	4
Chelatliganden vom Typ P(X)-CHR-P(X)	4
1. Darstellung der Liganden dppmO ₂ , dppeO ₂ und CH ₂ [P(O)(O ⁱ Pr) ₂] ₂	5
1.1. Metallierung der Chelatliganden an der aciden C-H-Funktion	6
2. Stannylmethylierungsreaktion	8
2.1. Alkylierung von dppmO ₂ und CH ₂ [P(O)(O ⁱ Pr) ₂] ₂ mit Iodomethyl-triorganostannanen	8
2.2. Darstellung der 1-Triorganostannylmethyl-1,1-bis(diphenylphosphinyl)ethane 3 und 4	11
2.2.1. Alkylierung von dppeO ₂ mit Iodomethyl-triorganostannanen	11
2.2.2. Methylierung der Tetraorganostannane 1 und 2	12
2.3. Charakterisierung der Tetraorganostannane 1 – 4 und A	12
2.3.1. Molekülstruktur von ^{tert} BuMe ₂ SnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (4)	13
2.3.2. Verhalten der Verbindungen 1 – 4 und A in Lösung	15
3. Halogenierungsreaktionen am Zinnatom	16
3.1. Halogen-triorganostannane	17
3.1.1. Darstellung der Monobromide des Typs BrRMeSnCH ₂ C(R')[P(O)Ph ₂] ₂ (R = Me, ^{tert} Bu; R' = H, Me) (5 – 8)	17
3.1.2. Darstellung der Monochloride ClMe ₂ SnCH ₂ C(R')[P(O)Ph ₂] ₂ (R' = H, Me) (5-Cl , 7-Cl)	18
3.1.3. Charakterisierung der Verbindungen 5 – 8 , 5-Cl und 7-Cl	19
3.1.3.1. Molekülstruktur der Verbindungen 7 und 7-Cl	20
3.1.3.2. Verhalten der Monohalogenide in Lösung	22
3.1.3.3. Thermodynamische Untersuchungen in Lösung – Moleküldynamik	23
3.2. Dibrom-diorganostannane Br ₂ RSnCH ₂ C(R')[P(O)Ph ₂] ₂ (R = Me, ^{tert} Bu; R' = H, Me) (9 – 12)	32
3.2.1. Darstellung der Dibromide	32
3.2.2. Molekülstruktur der Verbindungen 9 – 12	33
3.2.3. Untersuchungen der Verbindungen 9 – 12 in Lösung	37
4. Umsetzungen der Halogenstannane 5 – 12 mit Reduktionsmitteln	38
4.1. Reduktion der Brom-triorganostannane des Typs BrRMeSnCH ₂ C(R')[P(O)Ph ₂] ₂ (R = Me, ^{tert} Bu; R' = H, Me) (5 – 8)	39
4.1.1. Synthese von [Ph ₂ P(O)] ₂ CHCH ₂ (Me) ₂ Sn-Sn(Me) ₂ CH ₂ CH[P(O)Ph ₂] ₂ (13)	40

4.1.2.	Synthese von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-OH-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{-CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^\ominus\text{Br}^\ominus$ (14)	43
4.2.	Reduktion der Dibrom-diorganostannane des Typs $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{tert-Bu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) (9 – 12)	46
4.2.1.	Reduktion der Dibrom-diorganostannane 9 – 12 mit Alkalimetall im Molverhältnis 1 : 2	47
4.2.1.1.	Reduktion des Dibromids $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (11)	47
4.2.1.2.	Reduktion des Dibromids $\text{Br}_2^{\text{tert-Bu}}\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (12)	49
4.2.1.3.	Reduktionen von $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (9) und $\text{Br}_2^{\text{tert-Bu}}\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (10) mit Graphit-Kalium im Molverhältnis 1 : 2	54
4.2.2.	Reduktion der Dibrom-diorganostannane 9 – 12 mit Graphit-Kalium im Molverhältnis 1 : 1	55
4.2.3.	Zusammenfassung	59
5.	Umsetzungen der Halomethyl-trimethylstannane $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Hal}$ mit Stickstoff- und Schwefelderivaten des Methylene-bis-(diphenylphosphins)	59
5.1.	Synthese der Liganden	59
5.2.	Anionenbildung	61
6.	Stannylmethylierungsreaktionen	62
6.1.	Umsetzungen von $\text{Na}[\text{C}(\text{R})\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ und PhCH_2Br	63
6.2.	Reaktion von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit Halomethyl-trimethylstannanen	65
6.2.1.	Reaktion von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$	65
6.2.2.	Reaktion von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$	67
6.3.	Reaktion von $\text{Na}[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit Halomethyl-trimethylstannanen	68
7.	Halogenierungsreaktionen des Tetraorganostannans 24	70
7.1.	Umsetzungen von 24 mit Brom in inertem Lösungsmittel	71
7.2.	Umsetzung des Tetraorganostannans 24 mit Me_2SnCl_2	72
7.3.	Zusammenfassung	74
8.	Koordinationsverhalten der Liganden $\text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{X} = \text{O}, \text{N-tol}, \text{S}$) gegenüber Methylzinnhalogeniden $\text{Me}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 0, 2, 3$)	75
8.1.	Adduktbildung von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ und $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4	75
8.2.	Adduktbildung von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4	78
8.3.	Adduktbildung von $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4	82
8.4.	Versuche zur Adduktbildung mit $\text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)	84
9.	Darstellung symmetrisch substituierter Stannylene durch Reaktion der Liganden mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bzw. mit SnCl_2	85

9.1.	Reaktionen des Liganden dppmO ₂ mit Zinn(II)-verbindungen	86
9.1.1.	Darstellung des Stannylens Sn[CH{P(O)(O ⁱ Pr) ₂ }] ₂ (47)	88
9.2.	Reaktionen der Liganden bipm und bipe mit Zinn(II)-verbindungen	89
9.3.	Zur Reaktion der Liganden dppmS ₂ und dppeS ₂ mit Zinn(II)-verbindungen	92
9.4.	Zusammenfassung	93
	Experimenteller Teil	94
10.	Arbeitstechniken und Lösungsmittel	94
11.	Analytik der Verbindungen	94
11.1.	Elementaranalytik	94
11.2.	Spektroskopische Untersuchungen	94
11.2.1.	Kernresonanzspektren	94
11.2.2.	Massenspektren	95
11.2.3.	Infrarotspektren	95
11.3.	Molmassenbestimmung	95
11.4.	Röntgenkristallstrukturanalysen	95
12.	Ausgangsstoffe	96
13.	Synthese der Verbindungen	96
13.1.	Darstellung der Triorganostannyl-bis-(diphenylphosphinyl)methane 1 und 2	96
13.2.	Synthese der 1-Triorganostannylmethyl-1,1-bis-(diphenylphosphinyl)ethane 3 und 4	97
13.3.	Darstellung der Monohalogenverbindungen	98
13.3.1.	Darstellung der Monobromide 5 bis 8	98
13.3.2.	Darstellung der Monochloride 5-Cl und 7-Cl	99
13.4.	Darstellung der Dibromide 9 bis 12	99
13.5.	Reduktionen der Halogen-triorgano- und Dihalogen-diorganostannane	100
13.5.1.	Darstellung des Tetramethyl-bis-[2,2-bis-(diphenylphosphinyl)ethyl]-distannans (13)	100
13.5.2.	Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn}-\text{OH}-\text{Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^\oplus\text{Br}^\ominus$ (14)	101
13.5.3.	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert}\text{Bu})(\text{Br})\text{Sn}-\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tert}\text{Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (15); $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert}\text{Bu})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tert}\text{Bu})-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (16)	101
13.5.4.	Synthese der Tetraorgano-dibrom-distannane 17 – 20	102
13.6.	Umsetzungen von dppmS ₂ und dppeS ₂ mit Benzylbromid	102
13.6.1.	Benzyl-bis-(diphenylthiophosphinyl)methan (21)	102
13.6.2.	(1-Diphenylthiophosphinylethyl)-benzyl-diphenylphosphoniumbromid (22)	103

13.7.	Umsetzung von bipm mit Iodomethyl- und Bromomethyl-trimethylstannan	103
13.7.1.	Synthese von Trimethylstannylmethyl-bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)methan (24)	103
13.7.2.	Synthese von (Trimethylstannylmethyl-p-tolylamino)-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl-methyliden)-diphenylphosphoran (25)	104
13.8.	Umsetzungen von Na[C(Me){P(N-tol)Ph ₂] ₂] mit Bromomethyl-trimethylstannan (26), Benzylbromid (27) und Methyljodid (28)	104
13.9.	Darstellung der Ammoniumbromide [Me ₃ SnCH ₂ CH{P(N-tol)Ph ₂ }-{P(NHtol)Ph ₂ }] [⊕] Br [⊖] (29) und [Me ₃ SnCH ₂ CH{P(NHtol)Ph ₂] ₂] ^{2⊕} 2Br [⊖] (30)	105
13.10.	Darstellung des Chlorstannans ClMe ₂ SnCH ₂ CH[P(N-tol)Ph ₂] ₂ (31)	105
13.11.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Addukte 32 – 45	106
13.12.	Synthese des Bis-[bis-(diphenylphosphinyl)methyl]stannylens 46	106
13.13.	Synthese des Bis-[bis-(di-isopropoxyphosphoryl)methyl]stannylens 47	107
13.14.	Synthese von [SnC{P(N-tol)Ph ₂] ₂] ₂ (48)	107
14.	Protokolle zu den Kristallstrukturanalysen	107
14.1.	^{tert} BuMe ₂ SnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (4)	107
14.2.	BrMe ₂ SnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (7)	107
14.3.	ClMe ₂ SnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (7-Cl)	108
14.4.	Br ₂ MeSnCH ₂ CH[P(O)Ph ₂] ₂ (9)	108
14.5.	Br ₂ ^{tert} BuSnCH ₂ CH[P(O)Ph ₂] ₂ (10)	108
14.6.	Br ₂ MeSnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (11)	109
14.7.	Br ₂ ^{tert} BuSnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (12)	109
14.8.	[{Ph ₂ P(O)} ₂ CHCH ₂ (Me) ₂ Sn-OH-Sn(Me) ₂ CH ₂ CH{P(O)Ph ₂] ₂] [⊕] Br [⊖] (14)	109
14.9.	[Ph ₂ P(O)] ₂ C(Me)CH ₂ (^{tert} Bu)(Br)Sn-Sn[OP(O)Ph ₂](^{tert} Bu)CH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (15)	109
14.10.	[Ph ₂ P(O)] ₂ C(Me)CH ₂ (^{tert} Bu)[Ph ₂ P(O)O]Sn(OH) ₂ Sn[OP(O)Ph ₂](^{tert} Bu)CH ₂ -C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (16)	110
14.11.	Me ₃ SnCH ₂ CH[P(N-tol)Ph ₂] ₂ (24)	110
14.12.	SnCl ₄ ·CH(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (37)	110
14.13.	SnCl ₄ ·CH ₂ [P(N-tol)Ph ₂] ₂ (40)	111
14.14.	SnCl ₄ ·CH(Me)[P(N-tol)Ph ₂] ₂ (43)	111
14.15.	Sn[CH{P(O)Ph ₂] ₂] ₂ (46)	111
14.16.	[SnC{P(N-tol)Ph ₂] ₂] ₂ (48)	111
	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	118

Einleitung und Problemstellung

Das Prinzip der intramolekularen Koordination ist in der Komplexchemie der Übergangsmetall- aber auch der Hauptgruppenorganometallverbindungen für die Synthese, Stabilität und die Reaktivität zahlreicher Substanzklassen von Bedeutung. Genutzt wird dieses Prinzip auch in der Organozinnchemie unter Verwendung von C \cap Y-Chelatliganden (Y = Donorfunktion) für die Synthese niedervalenter Organozinnverbindungen, zur Erhöhung der Konfigurationsstabilität chiraler Triorganozinnhalogenide sowie zur Untersuchung der Molekülbeweglichkeit hypervalenter Organozinnverbindungen.

Das Studium dieses Prinzips und seiner Auswirkungen auf das strukturelle Verhalten von Organozinnverbindungen erfolgt in unserer Arbeitsgruppe bereits seit einigen Jahren anhand phosphorfunktionalisierter Organozinnhalogenide^{1,2}. So wurde eine große Anzahl von Organozinnderivaten von Phosphon- und Phosphinsäuren dargestellt, z.B. Verbindungen des Typs $R_3Sn(CH_2)_nP(O)(OR')R''$ (R, R' = Alkyl; R'' = Ph, Alkyl, OR). Diese Verbindungen zeigen ein strukturell und stereochemisch interessantes Verhalten, wenn die Lewis-Acidität des Zinnatoms durch Halogenierung erhöht wird, wodurch starke intramolekulare P=O \cdots Sn-Wechselwirkungen auftreten^{3,4,5}. In jüngster Zeit erfolgten Untersuchungen an Verbindungen des Typs $R_{3-n}Hal_nSnCH_2C(R')[P(O)(O^iPr)_2]_2$ (n = 1, 2)^{6,7,8}. Neben strukturellen und stereochemischen Aspekten sind diese Organozinnverbindungen auch von biologischem und medizinischem Interesse⁹. Ferner bietet diese Substanzklasse gute Voraussetzungen zur Stabilisierung von Zinn(II)-Verbindungen, die ein aktuelles Forschungsgebiet in der Organozinnchemie darstellen¹⁰.

Monomere Stannylene mit einfachen Alkyl- oder Arylresten sind aufgrund ihres koordinativ ungesättigten Charakters nicht stabil und assoziieren leicht unter Ausbildung von Sn-Sn-Bindungen. Sie wurden nur durch Abfangreaktionen als kurzlebige Zwischenprodukte nachgewiesen. Die Assoziation von Stannylenen kann auf verschiedenen Wegen unterbunden werden:

- Stabilisierung der Sn(II)-Verbindungen durch voluminöse organische Gruppen, die eine Dimerisierung bzw. Oligomerisierung unter Ausbildung von Zinn-Zinn-Bindungen verhindern, z. B. $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$ ¹¹
- Koordination des freien Elektronenpaars am Zinn(II) an ein geeignetes Übergangsmetall als Akzeptor, z. B. $[(CO)_5CrSn(tertBu)_2*py]^{12}$ und $(2-Me_2NCH_2C_6H_4)_2SnW(CO)_5$ ^{10a)}

- Stabilisierung der Koordinationssphäre durch Verwendung organischer C \cap Y-Chelatliganden, die aufgrund von Donorgruppen im Molekül zu intramolekularer Koordination befähigt sind, z. B. Sn[2-Me₂NCH(R)C₆H₄]₂¹³.

Eine geeignete Methode zur Darstellung divalenter Organozinnverbindungen ist die reduktive Dehalogenierung von Dihalogen-diorganostannanen. In unserer Arbeitsgruppe erfolgten bereits orientierende Untersuchungen zum Verhalten der intramolekular koordinierten phosphor-funktionellen Dibrom-diorganostannane des Typs Br₂RSnCH₂C(R')[P(O)(OⁱPr)₂]₂ gegenüber milden Reduktionsmitteln. Erste Resultate bestätigten die Ausbildung von Zinn-Zinn-Bindungen bzw. die Bildung zweiwertiger Zinnverbindungen¹⁴.

In Weiterführung dieser Arbeiten erschien es sinnvoll, in den Verbindungen des Typs Br₂RSnCH₂C(R')[P(O)(OⁱPr)₂]₂ den Phosphonorest –P(O)(OⁱPr)₂ durch die stärker koordinierenden Phosphoranylgruppen –P(X)Ph₂ zu substituieren, wobei als Ergebnis von Reduktionsreaktionen dieser Verbindungsklasse kristalline Produkte erwartet werden. Als C \cap Y-Chelatliganden sollten 1,1-Bis-(phosphoranyl)alkane des allgemeinen Typs CH(R')[P(X)Ph₂]₂ (X = O, S, N-tol; R' = H, Me) verwendet werden.

Im Rahmen dieser Dissertation standen folgende Aufgabenstellungen im Mittelpunkt:

- Darstellung stannylmethylierter Verbindungen nachfolgender Struktur (s. Abbildung 1) durch Deprotonierung der 1,1-Bis-(phosphoranyl)alkane CH(R)[P(X)Ph₂]₂ und Umsetzung der so gebildeten Anionen mit Halomethyl-trialkylstannanen.

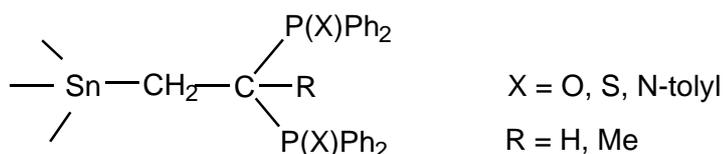


Abbildung 1: Strukturbild der dargestellten Titelverbindungen

- Erhöhung der Lewis-Acidität des Zinnatoms in den Titelverbindungen durch ihre Halo-dealkylierung. Untersuchungen zum strukturellen Verhalten der resultierenden Verbindungen sowohl in Lösung als auch im Festzustand.
- Untersuchung des Einflusses des P-C(R)-P-Winkels auf das Koordinationsverhalten der Verbindungen gemäß Abbildung 1.

- Versuche zur Darstellung stabilisierter Distannane und Stannylene durch reduktive Dehalogenierung der entsprechenden Halogen-triorgano- und Dihalogen-diorganostannane bzw. durch Reaktion geeigneter Zinn(II)-verbindungen mit den 1,1-Bis-(phosphoranyl)alkanen.
- Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der $C\cap Y$ -Chelatliganden gegenüber Methylzinnchloriden des Typs $Me_{4-n}SnCl_n$ ($n = 1 - 4$) und Charakterisierung der resultierenden Addukte.

Allgemeiner Teil

Chelatliganden vom Typ P(X)-CHR-P(X)

In zahlreichen Publikationen wurde bereits über das Komplexbildungsverhalten verschiedener P(X)-C-P(X)-Chelatliganden ($X = O, S, NR'$) berichtet¹⁵. Dabei steht zumeist das Komplexbildungsverhalten der Liganden gegenüber Übergangsmetallen im Vordergrund. Es konnte gezeigt werden, daß Komplexe, die bidentate Liganden enthalten, vielfach reaktiver und selektiver in katalytischen Reaktionen mit Substraten reagieren als vergleichbare Komplexe mit monodentaten Liganden¹⁶.

Nachdem in der Koordinationschemie bereits intensiv die Bisphosphine $R_2P(CH_2)_nPR_2$ und ihre tripodalen Vertreter $CH(PR_2)_3$ erforscht wurden^{17,18}, finden in letzter Zeit Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Vertretern der oxidierten Phosphorverbindungen wachsendes Interesse. Eine interessante Fragestellung ist dabei, wie die Donorstärken verschiedener Reste X ($X = O, S, NR'$) das Koordinationsverhalten dieser Chelatliganden beeinflussen.

Die für die Untersuchungen ausgewählten bis-funktionellen Methanderivate sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Sie wurden bisher fast ausschließlich als Chelatliganden in der Übergangsmetallkomplexchemie genutzt. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Koordinationsverhalten dieser Liganden über ihre funktionellen Gruppen in Organozinnverbindungen.

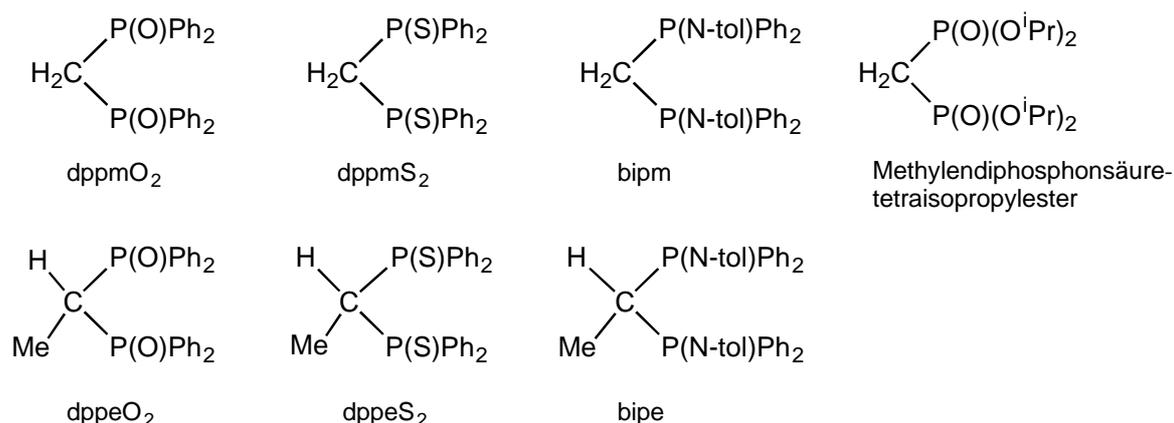


Abbildung 2: Verwendete C_nY-Chelatliganden

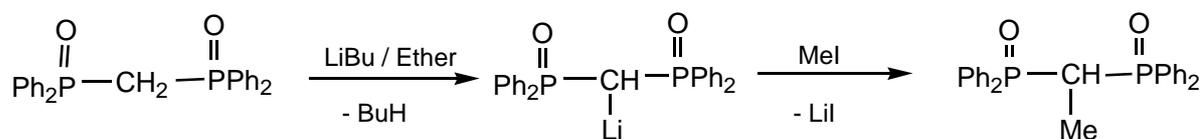
Die vorliegende Arbeit zum Verhalten dieser Bis-(phosphoranyl)methanderivate gliedert sich in drei Teile. Zu Beginn werden Verbindungen ausgehend von dppmO₂, dppeO₂ und

$\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ vorgestellt. Im Anschluß daran werden analoge Reaktionen mit den Stickstoffvertretern *bipm* und *bipe* sowie mit den Schwefelanaloga *dppmS*₂ und *dppeS*₂ untersucht. Abschließend werden Reaktionen der Liganden mit Methylzinn(IV)-halogeniden und Zinn(II)-verbindungen vorgestellt.

1. Darstellung der Liganden *dppmO*₂, *dppeO*₂ und $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$

Während die Darstellung des Methylendiphosphonsäuretetraisopropylesters über eine Arbuzov-Reaktion erfolgt¹⁹, wird *dppmO*₂ aus Bis-(diphenylphosphino)methan (*dppm*) synthetisiert, welches aus Triphenylphosphin, Natrium und CH_2Cl_2 über eine Reaktion in flüssigem Ammoniak leicht zugänglich ist²⁰. Die Umsetzung zu *dppmO*₂ erfolgt durch Oxidation einer Aceton-Lösung des *dppm* mittels NO bei Raumtemperatur.

Versuche, in Anlehnung an ISSLEIB et al.²¹ und BERRY et al.^{15m}, den am Brücken-C-Atom methylsubstituierten Vertreter *dppeO*₂ ausgehend von *dppmO*₂ entsprechend Gleichung 1 darzustellen, verliefen erfolglos.



Gleichung 1

Durch Metall-Wasserstoffaustausch an der aciden Methylenbrücke und nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid resultiert lediglich ein Produktgemisch aus nichtmethyliertem sowie mono- und bismethyliertem *dppmO*₂.

Erfolgreich verläuft hingegen die Umsetzung von Natrium-diphenylphosphid in flüssigem Ammoniak mit 1,1-Dibrom-ethan zu 1,1-Bis-(diphenylphosphino)ethan (*dppe*). Nach anschließender Oxidation mittels NO erhält man die Phosphinylverbindung *dppeO*₂.

Einige ausgewählte spektroskopische und physikalische Daten der synthetisierten Chelatliganden sind in Tabelle 1 aufgeführt.

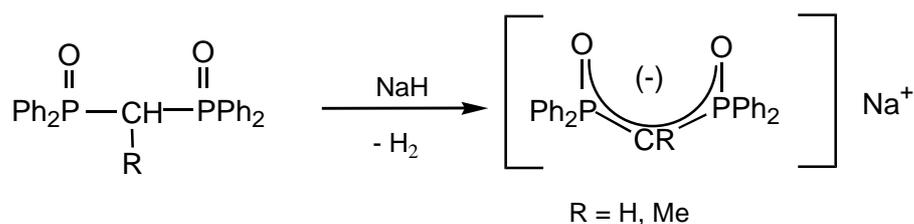
Verbindung	Fp. [°C]	$\nu(\text{P=O})$ [cm ⁻¹]	³¹ P-NMR δ [ppm]	¹ H-NMR	
				$\delta(\text{CH})$ [ppm] ² J(³¹ P, ¹ H) [Hz]	$\delta(\text{CH-CH}_3)$ ³ J(¹ H, ³¹ P) ³ J(¹ H, ¹ H) [Hz]
dppm ²²	119 – 120	-	-22,5 (C ₆ D ₆)	2,8 (t) (² J = 1,9)	-
dppe ^{22,23}	111 – 113	-	-26,0	3,2 (q) (² J _{P,H} = 0,0)	1,0 (t/d) (³ J _{HCCP} = 10,4) (³ J _{HCCCH} = 7,0)
CH ₂ [P(O)(O ⁱ Pr) ₂] ₂ ²⁴	Kp _{-0,01} : 90 – 92	1242	17,6 (C ₆ D ₆)	2,3 (t) (² J = 20,9)	-
dppmO ₂ ²⁰	186 – 187	1201	25,3	3,5 (t) (² J = 14,7)	-
dppeO ₂ ²⁵	259 – 261	1181	32,4	3,5 (t/q) (² J = 15,7)	1,3 (t/d) (³ J _{HCCP} = 15,6) (³ J _{HCCCH} = 7,4)

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische Daten der Liganden dppm, dppe, dppmO₂, dppeO₂ und CH₂[P(O)(OⁱPr)₂]₂ (LM: CDCl₃, wenn nicht anders vermerkt)

1.1. Metallierung der Chelatliganden an der aciden C-H-Funktion

Durch Metall-Wasserstoffaustausch an der aciden C-H-Funktion des verbrückenden Kohlenstoffatoms wird die Umsetzung der Verbindungen mit elektrophilen organischen Substraten ermöglicht.

Der Metall-Wasserstoffaustausch erfolgt in jedem Fall sehr leicht und bei entsprechenden Reaktionsbedingungen auch vollständig (Gleichung 2). Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms erfolgt durch Basen wie *n*-Butyl-Lithium (LiBu), Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Natriumhydrid (NaH) in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder Ether.



Gleichung 2

Während bei der Verwendung von LiBu bereits die äquivalente Menge des Agens ausreicht, um bei Raumtemperatur die Anionen vollständig zu bilden, muß mit der schwächeren Base NaH meist mit 10% Überschuß und bei Reaktionstemperaturen um 40°C gearbeitet werden. Trotz der geringeren Bildungstendenz der Natriumsalze wird deren Synthese bevorzugt, da in den folgenden Umsetzungen eine höhere Selektivität des Anions gegenüber den angreifenden Substraten verzeichnet werden konnte. Die Anionen unterscheiden sich von ihren neutralen Ausgangssubstanzen durch eine verringerte Elektrodichte an den Phosphorkernen, da die Ladung durch Komplexbildung des Natrium-Kations über die Heteroatome, wie in Abbildung 3 dargestellt, delokalisiert wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der geladenen Spezies tritt daher eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale auf.

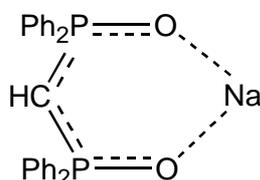


Abbildung 3: Komplexbildung des Natrium-Kations in den Ligandanionen am Beispiel von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$

In Tabelle 2 sind die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Natriumsalze der Liganden zusammengefaßt.

Anion	^{31}P -NMR (C_6D_6) δ [ppm]
$\text{Na}^+[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]^-$	40,6 (Benzol)
$\text{Na}^+[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^-$	35,1 (Toluol)
$\text{Na}^+[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^-$	43,7 (THF)

Tabelle 2: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Carbanionen in der Reaktionslösung (zur Synthese verwendetes LM in Klammern)

Die Reaktionslösungen der Ligandanionen werden ohne weitere Aufarbeitung für nachfolgende Umsetzungen verwendet.

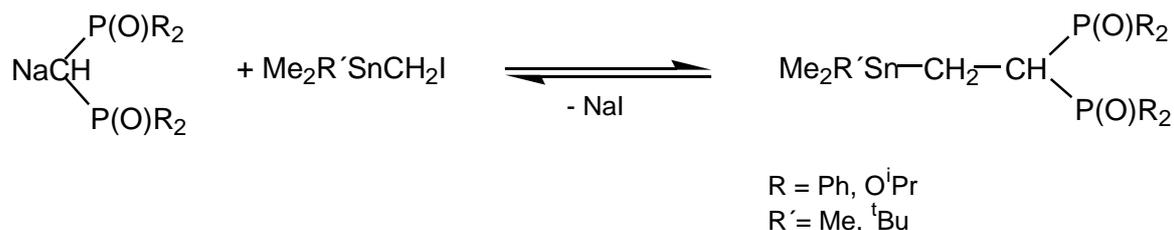
2. Stannylmethylierungsreaktion

Die Alkylierung CH-acider Substrate ist eine universelle Synthesemethode in der organischen²⁶ und phosphororganischen^{27,28,29,30,31,32} Chemie.

Im folgenden werden Probleme der Stannylmethylierung der im Abschnitt 1.1. beschriebenen Carbanionen diskutiert.

2.1. Alkylierung von dppmO_2 und $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ mit Iodomethyl-triorganostannanen

Die in Abbildung 1 aufgeführten Tetraorganostannane werden durch Stannylmethylierung der Carbanionen der Methan-bis-(phosphoranyl)verbindungen entsprechend folgender Gleichung synthetisiert:



Gleichung 3

Der Verlauf der Stannylmethylierungsreaktion wird sowohl von den Substituenten am Phosphor als auch von den Organylresten am Zinnatom beeinflusst³³.

Die Umsetzung des Methylendiphosphonsäuretetraisopropylesters dient als Vergleichsreaktion, um die Unterschiede zwischen den *iso*-Propylester-Gruppen und den Phenylsubstituenten am Phosphor zu betrachten. Sowohl die Metallierung des $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ als auch die nachfolgende Umsetzung mit Iodomethyl-trimethylstannan zu Verbindung **A** wurden bereits von RICHTER et al.³⁴ beschrieben.

Die Alkylierungen der Carbanionen des dppmO_2 und des Methylendiphosphonsäuretetraisopropylesters mit Iodomethyl-trimethylstannan verlaufen in guten Ausbeuten von 75 – 85% unter Bildung der kristallinen, farblosen β,β -disubstituierten Tetraorganostannane **1** und **A** (vgl. Abbildung 4).

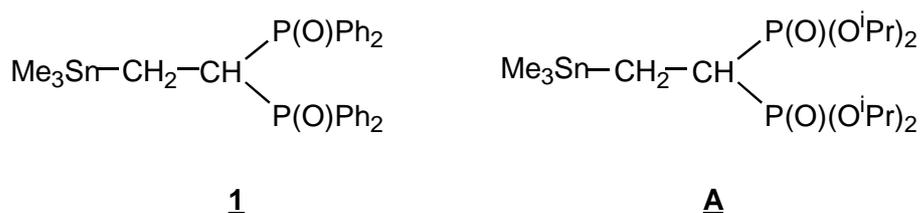
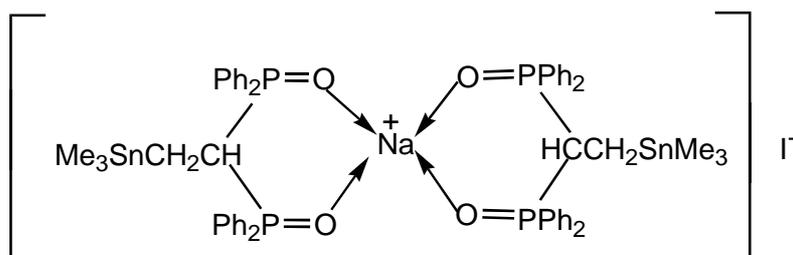


Abbildung 4

Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes von **1** erfolgt nach Kontrolle des pH-Wertes der Reaktionslösung. Die Reaktion ist nach etwa acht Stunden Rühren bei einer Temperatur von 85°C vollständig.

Während des Umsatzes fällt aus der Reaktionslösung ein Niederschlag aus, der durch elementaranalytische und spektroskopische Untersuchungen als die folgende Komplexverbindung charakterisiert wird:

Abbildung 5: Komplex des Tetraorganostannans **1** mit Natriumiodid [**1**·½**NaI**]

Das während der Reaktion entstehende Natriumiodid wird offensichtlich so stark von den P=O-Gruppen des Stannans **1** komplexiert, daß die Isolierung der freien Tetraorganozinnverbindung nur durch Hydrolyse mit mindestens der äquivalenten Menge entgastem Wassers gelingt. Dabei wird $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**1**) in die organische Phase überführt.

Der ohne hydrolytische Aufarbeitung isolierte Komplex [**1**·½**NaI**] weist dynamisches Verhalten auf, was aus den verbreiterten Signalen in den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren folgt. Die ^{31}P -NMR-Tiefeldverschiebung von [**1**·½**NaI**] ($\delta = 37,5$ ppm) gegenüber dem Tetraorganostannan **1** ($\delta = 33,3$ ppm; vgl. Abschnitt 2.3.) ist ein Indiz für die Komplexbildung. Weiterhin ist das Resonanzsignal der zinngebundenen Methylgruppen um 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben, während die Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$ mit 51,5 Hz nahezu unverändert bleibt und damit im Bereich von Tetraorganostannanen⁴ liegt.

Ausgewählte spektroskopische Daten des Komplexes **[1·½NaI]**:

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 37,5$ ppm, $^3\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0,28$ ppm ($\text{CH}_3\text{-Sn}$; s; 9H), $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 51,5$ Hz

$\delta = 1,55 - 1,90$ ppm ($-\text{CH}_2\text{-Sn}$; m; 2H),

$\delta = 3,60 - 3,80$ ppm ($\text{CH}_2\text{-CHP}_2$; m; 1H)

Die Elementaranalyse der Verbindung bestätigt den in Abbildung 5 wiedergegebenen Strukturvorschlag, wobei jedes Natriumkation von zwei Molekülen **1** koordiniert wird.

Elementaranalyse für verschiedene mögliche Zusammensetzungen des gebildeten Komplexes:

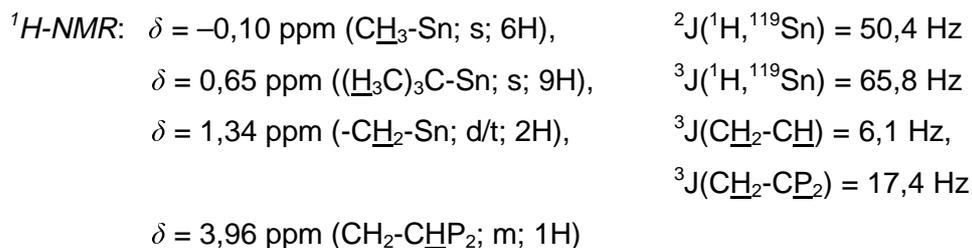
[1·NaI]	ber.:	C 46,8%	H 4,3%	I 17,0%
[1·½NaI]	ber.:	C 52,1%	H 4,8%	I 9,5%
	gef.:	C 52,6%	H 4,7%	I 9,1%

Während die Reaktivität des Iodomethyl-trimethylstannans gegenüber dem Anion von dppmO_2 recht hoch ist, wirkt sich die Substitution einer der Methylgruppen am Zinn durch eine $^{\text{tert}}$ Butylgruppe (Umsetzung mit Iodomethyl- $^{\text{tert}}$ butyl-dimethylstannan) auf die Geschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichts der Stannylmethylierung nach Gleichung 3 aus. Die Bildung der Tetraorganozinnverbindung $^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**2**) erfolgt im Vergleich zur Synthese von **1** nur noch mit etwa 65%iger Ausbeute und erfordert weitaus längere Reaktionszeiten (85°C, 4 Tage). Der Angriff des Anions wird offensichtlich durch den Platzbedarf der $^{\text{tert}}$ Butyl-Gruppe am Zinnatom stark erschwert. Das Anion reagiert nicht vollständig ab und wird in der anschließenden wässrigen Aufarbeitung zum Ausgangsstoff dppmO_2 hydrolysiert. Ohne Hydrolyse isoliert man wiederum eine Komplexverbindung des Tetraorganostannans $^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**2**) mit Natriumiodid **[2·½NaI]**, welche im Gegensatz zu **[1·½NaI]** kein dynamisches Verhalten aufweist, was aus scharfen Signalen in den NMR-Spektren folgt.

Auffällig ist die kleine Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante $^3\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ von 52,5 Hz, die etwa 30 Hz kleiner ist als im freien Tetraorganostannan **2** (vgl. Kapitel 2.3.).

Spektroskopische Daten des Komplexes **[2·½NaI]**:

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 36,4$ ppm, $^3\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 52,5$ Hz



2.2. Darstellung der 1-Triorganostannylmethyl-1,1-bis(diphenylphosphinyl)-ethane **3** und **4**

2.2.1. Alkylierung von dppeO₂ mit Iodomethyl-triorganostannanen

Die Umsetzung des Carbanions von dppeO₂ mit den Iodomethyl-triorganostannanen sollte in einer zu Gleichung 3 analogen Reaktion unter Knüpfung einer C-C-Einfachbindung zu den Tetraorganozinnverbindungen **3** und **4** führen, wobei Natriumiodid aus der Reaktionslösung abgeschieden wird und die Basizität der Lösung abnimmt.

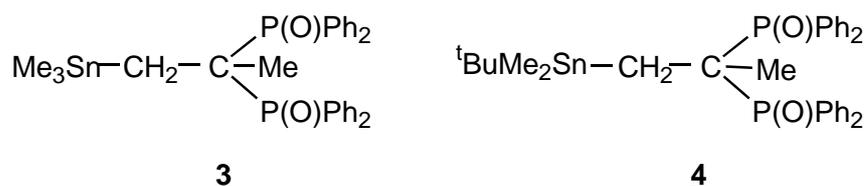


Abbildung 6

Tropft man zur Lösung des Anions $[\text{CH}(\text{Me})\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^\ominus$ in Toluol eine Lösung von $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ im gleichen Lösungsmittel, so scheidet sich nach mehrstündigem Rühren bei 85°C ein Feststoff ab, während eine THF-Lösung des Ansatzes klar bleibt und lediglich einen Farbumschlag von gelb nach grün erfährt. Die pH-Kontrolle der Reaktion ergab selbst nach mehrtägigem Rühren bei 85°C keine Neutralität der Lösungen. Nach Aufarbeitung der Ansätze unter hydrolytischen Bedingungen wurden stets 85 – 90% des Ausgangsstoffes dppeO₂ rückgewonnen. Man kann davon ausgehen, daß das reaktive Zentrum im Molekül aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppe am Brücken-C-Atom keiner Stannylmethylierungsreaktion zugänglich ist.

Es wurde darauf verzichtet, die Reaktivität des Anions von dppeO₂ gegenüber ${}^{\text{tert}}\text{Bu Me}_2\text{SnCH}_2\text{I}$ zu untersuchen.

Da auf diesem Wege die gewünschten Tetraorganozinnverbindungen **3** und **4** nicht darstellbar sind, mußte nach neuen Synthesemöglichkeiten gesucht werden.

2.2.2. Methylierung der Tetraorganostannane **1** und **2**

Die aus der Stannylmethylierung von dppmO_2 resultierenden Verbindungen $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**1**) und $\text{tert-BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**2**) besitzen am verbrückenden Kohlenstoffatom eine weitere acide C-H-Bindung, welche durch Basen deprotonierbar sein sollte.

Versetzt man eine Lösung des Tetraorganostannans **1** bzw. **2** in THF bei -78°C mit LiBu im Molverhältnis 1 : 1, so färbt sich die Lösung an der Eintropfstelle sofort tiefrot. Nach vollständigem Zutropfen ist die Lösung der metallierten Verbindung **1** bzw. **2** je nach Konzentration orange bis tiefrot gefärbt. Kondensiert man in diese Reaktionslösungen MeBr ein oder tropft eine äquivalente Menge MeI bei -78°C zu, so entfärbt sich die Lösung sofort nach hellgelb, und man erhält nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes in 60 – 65%iger Ausbeute die gewünschten Verbindungen **3** bzw. **4**.

Versuche, durch einen Überschuß an Lithiumorganyl und Methylhalogenid die Ausbeuten zu erhöhen, führten nicht zum Erfolg, es wurden geringere Mengen an Produkt isoliert, da offensichtlich die Sn-C-Bindungsspaltung als Konkurrenzreaktion einsetzt.

Auf die Charakterisierung von Nebenprodukten wurde verzichtet.

2.3. Charakterisierung der Tetraorganostannane **1** – **4** und **A**

Die synthetisierten Tetraorganostannane **1** – **4** sind farblose, kristalline Feststoffe, die anhand ihrer Schmelzpunkte und Elementarzusammensetzungen sowie durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden. **A** ist eine hochsiedende Flüssigkeit.

Es gelang, von Einkristallen der Verbindung **4** eine Röntgenkristallstrukturanalyse anzufertigen, welche beispielhaft für alle Verbindungen dieses Strukturtyps diskutiert wird.

Verbindung	Fp. [$^\circ\text{C}$]	$\nu(\text{P}=\text{O})$ [cm^{-1}] (KBr)
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (A)	Kp. _{0,01} : 90 – 100	1240
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (1)	182 – 184	1182
$\text{tert-BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (2)	162 – 164	1185
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (3)	187 – 189	1180
$\text{tert-BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (4)	169 – 172	1181

Tabelle 3: Ausgewählte Daten der Verbindungen **1** – **4** und **A** in Substanz

Die Festkörper-IR-Spektren der Titelverbindungen weisen im Erwartungsbereich der P=O-Valenzschwingung^{35,36} starke Absorptionen auf. Gegenüber den zinnfreien Edukten treten keine signifikanten Abweichungen in den Schwingungsfrequenzen auf, so daß eine koordinative Beanspruchung der P=O-Donorgruppen durch das elektrophile Metallzentrum in den Tetraorganozinnverbindungen ausgeschlossen werden kann.

2.3.1. Molekülstruktur von $\text{tertBuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**4**)

Durch Umkristallisation aus Aceton konnten von **4** farblose Nadeln als geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **4** ist in Abbildung 7 dargestellt. Tabelle 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle sind zwei monomere Einheiten des Moleküls enthalten.

Erwartungsgemäß ist das Zinnatom tetraedrisch von den vier Kohlenstoffatomen der Liganden umgeben. Die Anordnung der Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C7 um das Zinnatom ist aufgrund des Raumbedarfs der sterisch anspruchsvollen tert Butylgruppe verzerrt. Sie bewirkt eine Aufweitung der vom Kohlenstoffatom C3 ausgehenden Bindungswinkel C3-Sn-C(1,2,7), wodurch die verbleibenden Tetraederwinkel verkleinert werden.

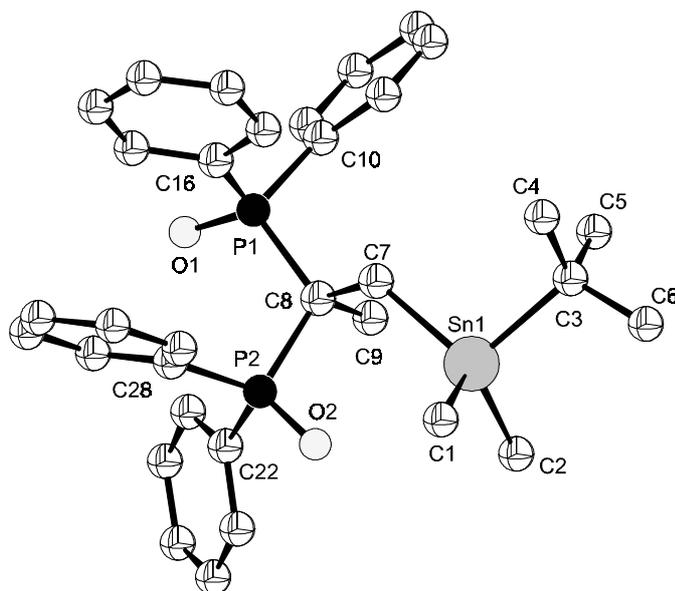
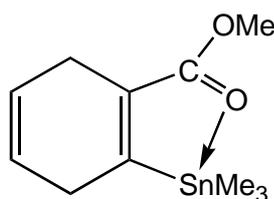


Abbildung 7: Molekülstruktur von $\text{tertBuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**4**) (die H-Atome sind nicht dargestellt)

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
C1 – Sn1 – C2	109,9(3)	Sn1 – C1	2,114(9)
C1 – Sn1 – C3	106,6(3)	Sn1 – C2	2,146(6)
C1 – Sn1 – C7	111,7(3)	Sn1 – C3	2,186(7)
C2 – Sn1 – C3	108,8(3)	Sn1 – C7	2,179(6)
C2 – Sn1 – C7	118,6(3)	P1 – O1	1,478(4)
C3 – Sn1 – C7	100,2(3)	P2 – O2	1,491(4)
P1 – C8 – P2	114,3(3)	Sn1 – O2	2,926
P1 – C8 – C9	107,2(5)		
P1 – C8 – C7	111,8(4)		
P2 – C8 – C9	108,5(4)		
P2 – C8 – C7	105,6(5)		
C7 – C8 – C9	109,4(5)		
O2 – Sn1 – C3	166,3		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in der Molekülstruktur von **4**

Die Bindungsabstände P1-O1 und P2-O2 liegen im Bereich von P=O-Doppelbindungen, wobei die Bindung P2-O2 mit 1,491 Å um 0,013 Å gegenüber P1-O1 gestreckt ist. Die Orientierung des Sauerstoffatoms O2 in die Richtung des Zinnatoms sowie die Bindungsverlängerung P2-O2 lassen auf eine bevorzugte Orientierung zugunsten einer möglichen trigonal-bipyramidalen Anordnung der Substituenten um das Zinnatom schließen. Die dabei auftretende axiale Anordnung zweier Substituenten des Ligandenpolyeders wird von den Atomen O2, Sn und C3 angestrebt, der eingeschlossene Winkel beträgt 166,3°. Der Bindungsabstand Sn-O2 mit 2,926 Å bestätigt allerdings nur schwache bindende Wechselwirkungen (Summe der van der Waals-Radien = 3,65 Å³⁷). DRÄGER et al.³⁸ beobachteten in (2-Carbomethoxy-1,4-cyclohexadien-1-yl)-trimethylstannan (Me₃Sn-CHD-COOMe, **X**, Abbildung 8) ähnliche Wechselwirkungen der C=O-Gruppe zum Zinnatom.



Me₃Sn-CHD-COOMe, **X**

Abbildung 8

Während in **X** durch die *ortho*-Position der Liganden ein sterischer Zwang für die C=O...Sn-Koordination vorliegt, ist in **4** eine freie Drehbarkeit der Ph₂P(O)-Gruppe möglich. Der Bindungsabstand Sn-O in **X** beträgt 2,781 Å. Die Differenz der Winkelsummen zwischen den äquatorialen und den axialen C-Sn-C-Winkeln am Zinn $\Sigma\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma\angle\text{Sn}_{\text{ax.}}$, die ein Maß für den Übergang zwischen trigonaler Bipyramide und Tetraeder ist³⁹, beträgt in **X** 23,8° (trigonale Bipyramide: $\Sigma\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma\angle\text{Sn}_{\text{ax.}} = 90^\circ$; Tetraeder: $\Sigma\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma\angle\text{Sn}_{\text{ax.}} = 0^\circ$). Im Tetraorganostannan **4** beträgt diese Differenz der Winkelsummen 24,6° ($\angle\text{Sn}_{\text{ax.}}$: C3-Sn-C1,2,7), was für eine stärkere koordinative Wechselwirkung P=O...Sn im Vergleich zu C=O...Sn in **X** spricht, obwohl kein sterischer Zwang vorliegt.

Die Anordnung der Phenylsubstituenten an beiden Phosphoratomen bewirkt eine Aufweitung des Winkels P1-C8-P2 (114,3°), so daß am Kohlenstoffatom C8 eine verzerrte Tetraederkonfiguration auftritt.

2.3.2. Verhalten der Verbindungen **1** – **4** und **A** in Lösung

Die Verbindungen **1** – **4** sind in Alkanen nicht, in Aromaten schlecht, in Ethern, Alkoholen und Halogenalkanen sehr gut löslich. **A** ist selbst in Alkanen löslich.

Die Substanzen sind in Lösung stabil und unterliegen keinen durch Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff hervorgerufenen Zersetzungsreaktionen.

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, deren Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefaßt sind. Die Werte der ¹¹⁹Sn-NMR-chemischen Verschiebungen sowie die Größe der Kopplungskonstanten ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) liegen im Erwartungsbereich für Tetraorganozinnverbindungen mit dem Strukturelement Sn-C-C-P=O.

Die Substitution einer Methylgruppe gegen eine ^{tert}Butylgruppe am Zinn bewirkt eine deutliche Tieffeldverschiebung des ¹¹⁹Sn-NMR-Signals sowie eine Verringerung der ³J(¹¹⁹SnCC³¹P)-Kopplungskonstanten. Neben der höheren sterischen Beanspruchung wird somit auch ein elektronischer Einfluß des Substituentenwechsels erkennbar. Die Resonanzsignale der P=O-Gruppen in den ³¹P-NMR-Spektren bleiben davon unbeeinflusst, variieren jedoch mit dem Substituentenwechsel am verbrückenden C-Atom. Die Verringerung des P-C-P-Bindungswinkels in Gegenwart der Methylgruppe am Brücken-C-Atom (**3** bzw. **4**) bewirkt eine Tieffeldverschiebung um ca. 3 ppm gegenüber den unsubstituierten Vertretern **1** und **2**. Die Werte der phosphorchemischen Verschiebung liegen alle im Erwartungsbereich für Phosphanoxide mit vergleichbaren Strukturen.

	δ ^{31}P -NMR	δ ^{119}Sn -NMR	^1H -NMR		
	[ppm]	[ppm]	Gruppe	δ [ppm]	J [Hz]
	$^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ [Hz]				
A	24,0 (s)	3,7 (t)	CH_3Sn	0,3 (s,9H)	$^2J_{\text{HCSn}} = 54,2$
	112				
1	33,3 (s)	9,1 (t)	CH_3Sn	0,0 (s,9H)	$^2J_{\text{HCSn}} = 54,5$
			SnCH_2	1,1 (t/d,2H)	$^3J_{\text{HCCP}} = 16,1$ / $^3J_{\text{HCCH}} = 7,2$
	90		$\text{PC}(\text{H})\text{P}$	3,5 (t/t,1H)	$^2J_{\text{HCP}} = 16,4$ / $^3J_{\text{HCCH}} = 7,2$
2	33,3 (s)	24,8 (t)	CH_3Sn	0,1 (s,6H)	$^2J_{\text{HCSn}} = 51,6$
			$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CSn}$	0,8 (s,9H)	$^3J_{\text{HCCSn}} = 64,1$
	79		SnCH_2	1,1 (t/d,2H)	$^3J_{\text{HCCP}} = 16,0$ / $^3J_{\text{HCCH}} = 7,2$
			$\text{PC}(\text{H})\text{P}$	3,5 (t/t,1H)	$^2J_{\text{HCP}} = 16,5$ / $^3J_{\text{HCCH}} = 7,2$
3	36,8 (s)	-20,9 (t)	CH_3Sn	0,1 (s,9H)	$^2J_{\text{HCSn}} = 53,9$
			SnCH_2	1,5 (m,2H)	$^3J_{\text{HCCP}}$: n.best. / $^2J_{\text{HCH}}$: n.best.
	114		$\text{PC}(\text{CH}_3)\text{P}$	1,2 (t,3H)	$^3J_{\text{HCCP}} = 15,8$
4	36,4 (s)	-1,2 (t)	CH_3Sn	0,2 (s,6H)	$^2J_{\text{HCSn}} = 52,5$
			$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CSn}$	0,9 (s,9H)	$^3J_{\text{HCCSn}} = 59,8$
	96		SnCH_2	1,1 (m,2H)	$^3J_{\text{HCCP}}$: n.best. / $^2J_{\text{HCH}}$: n.best.
			$\text{PC}(\text{CH}_3)\text{P}$	1,2 (t,3H)	$^3J_{\text{HCCP}} = 15,7$

Tabelle 5: Charakteristische NMR-Daten der Titelverbindungen **1** – **4** und **A**(LM: **1** – **4** in CDCl_3 ; **A** in C_6D_6) (n.best. = nicht bestimmt)

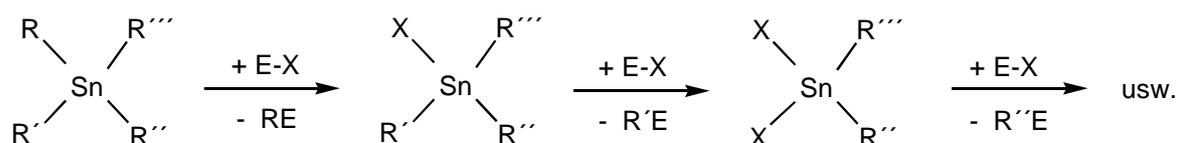
3. Halogenierungsreaktionen am Zinnatom

Die vorgestellten Tetraorganostannane weisen drei reaktive Zentren für Folgereaktionen auf:

- das Zinnatom
- die acide C-H-Bindung in Brückenstellung (Substitution von C-H (**1**, **2**) durch C-Me (**3**, **4**); vgl. Kapitel 2.2.2.)
- die funktionellen Gruppen.

Im folgenden Kapitel werden Umsetzungen der Tetraorganostannane **1** – **4** mit Halogenierungsmitteln beschrieben.

Im Gegensatz zur relativ hohen Stabilität von Tetraorganozinnverbindungen gegenüber Nucleophilen erfolgt der Angriff von Elektrophilen unter Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung⁴⁰ bereits bei milden Bedingungen. Halogene, Halogenwasserstoffe sowie Halogenide von Elementen der IV. bis VI. Hauptgruppe sind in der Lage, Tetraorganozinnverbindungen in die entsprechenden Organozinnhalogenide zu überführen. In Abhängigkeit von den Substituenten am Zinn sowie dem Halogenierungsmittel E-X (vgl. Gleichung 4) werden Reaktivitätsunterschiede beobachtet^{41, 42}.



Gleichung 4

Die Reaktivitätsunterschiede der Sn-C-Bindungen zu den Alkylsubstituenten gegenüber Halogenierungsmitteln spiegelt die folgende Reihe abnehmender Sn-C-Reaktivität wider: Benzyl > Methyl > n-Alkyl > sec-Alkyl > tert-Alkyl⁴³.

Die gebildeten Organozinnhalogenide weisen aufgrund der Polarisierbarkeit der Zinn-Halogen-Bindung eine erhöhte Lewis-Acidität am Zentralatom auf, wobei in Gegenwart von n-Elektronenpaar-Donatoren penta- und hexakoordinierte Strukturen ausgebildet werden⁴⁴. Neben den Halogensubstituenten bewirken auch andere ausreichend elektro-negative Substituenten⁴⁵ (z.B. NR₂, OR) höherkoordinierte Strukturen in Organozinnverbindungen.

In den folgenden Abschnitten werden Mono- und Dihalogenstannane ausgehend von den Verbindungen **1** – **4** vorgestellt und ihre Strukturen in Lösung und im Festkörper sowie interessante Aspekte ihres Ligandenaustausches diskutiert.

3.1. Halogen-triorganostannane

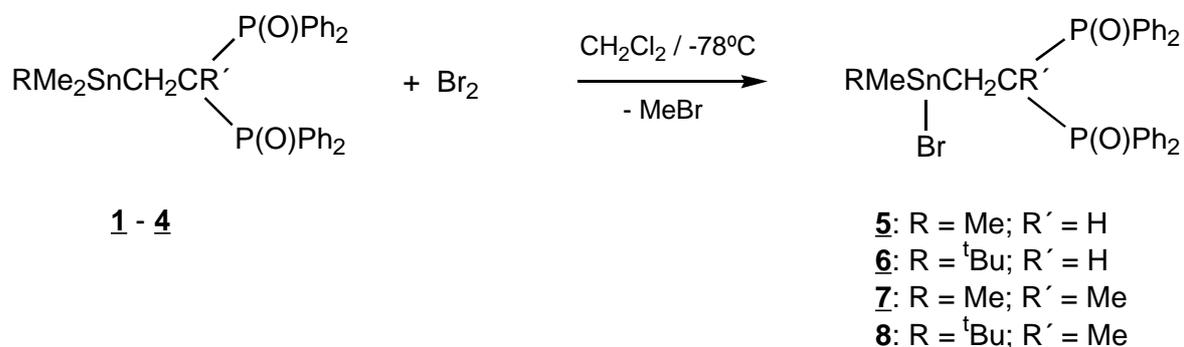
3.1.1. Darstellung der Monobromide des Typs BrRMeSnCH₂C(R')[P(O)Ph₂]₂

(R = Me, ^{tert}Bu; R' = H, Me) (**5** – **8**)

Die Synthese der Brom-triorganostannane erfolgt durch Umsetzung der Tetraorganozinnverbindungen **1** – **4** mit elementarem Brom im Molverhältnis 1 : 1.

Die Reaktion entsprechend Gleichung 5 wird in Methylenchlorid bei –78°C durchgeführt, wobei eine sofortige Entfärbung des Broms stattfindet. Im Falle der Bromierung von **2** und

4 wird in Übereinstimmung mit der Abspaltungssequenz von Organoresten am Zinn bei der Reaktion mit Elektrophilen⁴³ selektiv eine Methylgruppe durch Brom substituiert.

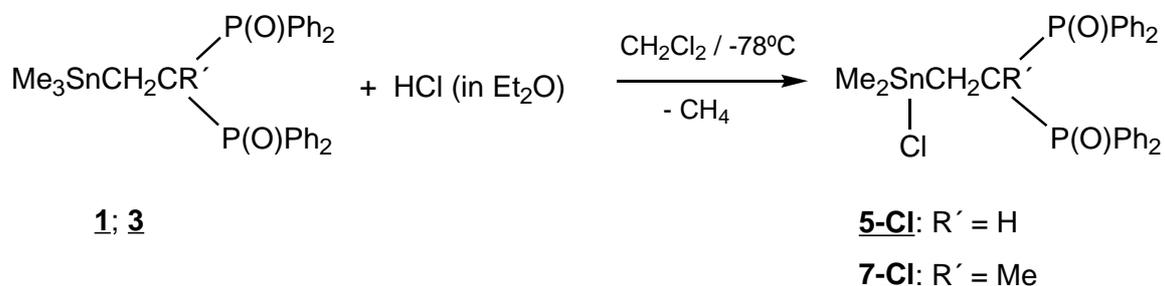


Gleichung 5

Die Monobromide **5** – **8** werden als farblose, kristalline Substanzen erhalten, die nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen und starken Donorsolventien (DMSO, Pyridin) löslich sind. In Aromaten, Ethern, Alkoholen und auch Aceton sind sie nahezu unlöslich bei Raumtemperatur. Methanol und Aceton sind jedoch geeignete Lösungsmittel zum Umkristallisieren in der Siedehitze. Die Tendenz zur Kristallisation der Verbindungen **5** – **8** ist ausgeprägter im Vergleich zu den Tetraorganostannanen **1** – **4**.

3.1.2. Darstellung der Monochloride $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{C(R')}[P(O)Ph_2]_2$ ($R' = \text{H, Me}$) (**5-Cl**, **7-Cl**)

An zwei ausgewählten Beispielen werden die Unterschiede im Strukturverhalten der Triorganozinnbromide und -chloride untersucht.



Gleichung 6

Zur Synthese der Monochloride **5-Cl** und **7-Cl** wird eine Lösung der Tetraorganostannane **1** bzw. **3** in Methylenechlorid bei -78°C mit einer etherischen Lösung von Chlorwasser-

stoff versetzt. Die nach Gleichung 6 gebildeten Chlor-triorganostannane sind gegen überschüssigen Chlorwasserstoff inert und werden daher in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose, kristalline Substanzen erhalten.

Die Chlorstannane **5-Cl** und **7-Cl** weisen im Vergleich mit den Monobromiden **5** und **7** analoge ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren auf, so daß man von struktureller Übereinstimmung der verschiedenen Halogen-triorganostannane ausgehen kann.

3.1.3. Charakterisierung der Verbindungen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl**

Die vorgestellten Halogen-triorganostannane werden durch elementaranalytische Untersuchungen, IR-Spektroskopie im Feststoff und in Lösung sowie durch Multikern-NMR-Spektroskopie und in ausgewählten Fällen röntgenkristallographisch charakterisiert.

Verbindung	Fp. [°C]	$\nu(\text{P=O}) [\text{cm}^{-1}]^{\text{a)}$			
		im Feststoff		in Lösung (CH_2Cl_2)	
		koord.	unkoord.	koord.	unkoord.
$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (5)	242 – 244	1121	1201	1119	1188
$\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (5-Cl)	253 – 254	1127	1200	1119	1184
$\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (6)	224 – 226	1142	1207	1119	1188
$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (7)	230 – 231	1121	1182	1114	1176
$\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (7-Cl)	243 – 245	1113	1185	1114	1176
$\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (8)	215 – 217	1112	1181	1114	1176

Tabelle 6: Ausgewählte physikalische Daten der Monohalogenide **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl**

Ein interessanter Aspekt ist das dynamische Verhalten der Verbindungen. Aufgrund der durch die Halogensubstituenten erhöhten Lewis-Acidität des Zinnatoms wird eine P=O-Gruppe des Chelatliganden über die freien n-Elektronenpaare des Sauerstoffs koordinativ an das Zentralatom gebunden, was sich in einer bathochromen Verschiebung der Wellenzahlen der koordinierten P=O-Bande um ca. 60 – 80 cm^{-1} gegenüber der nicht koordinierten P=O-Gruppe widerspiegelt (vgl. Tabelle 6).

^{a)} Messung im Feststoff als CsBr-Preßling. Es treten zwei charakteristische Schwingungen auf:

1. Für die an Zinn koordinierte P=O-Gruppe (= koord.)
2. Für die freie bzw. nicht koordinierte P=O-Gruppe (= unkoord.)

Eine genauere Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** in Lösung erfolgt mit Hilfe der Multikern-NMR-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 3.1.3.2.).

3.1.3.1. Molekülstruktur der Verbindungen **7** und **7-Cl**

Stellvertretend für das Strukturverhalten der Triorganozinnhalogenide **5** – **8** wurden Röntgenkristallstrukturanalysen von den Verbindungen **7** und **7-Cl** durchgeführt. Geeignete Kristalle von **7** wurden durch Umkristallisation aus Aceton und von **7-Cl** aus Methylenchlorid erhalten, wobei jeweils ein Lösungsmittelmolekül in der monomeren Struktureinheit mitkristallisiert.

7 bzw. **7-Cl** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ bzw. $C2/c$.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **7** und **7-Cl** sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt, Tabelle 7 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

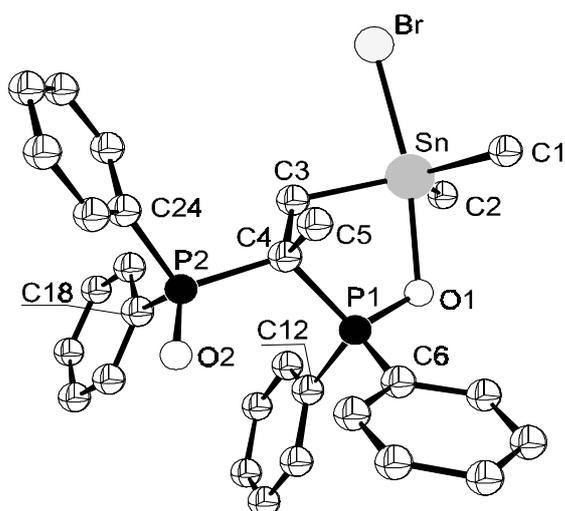


Abbildung 9: Molekülstruktur der Verbindung **7**

(H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt)

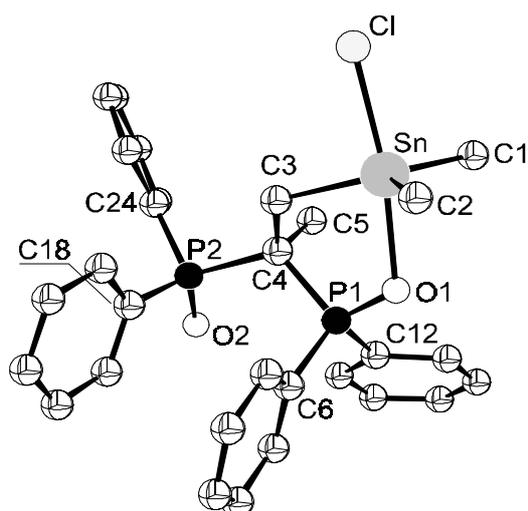


Abbildung 10: Molekülstruktur der Verbindung **7-Cl**

7 und **7-Cl** weisen annähernd identische Molekülstrukturen auf. Erwartungsgemäß ist die Ligandenanordnung um das Zinnatom trigonal-bipyramidal, wobei die axialen Positionen von den Halogensubstituenten Brom bzw. Chlor sowie dem Sauerstoffatom der koordinierten Phosphinylgruppe eingenommen werden.

Die Anordnung der axialen Substituenten weicht in beiden Strukturen vom Idealwinkel 180° um etwa 10° ab. Die Ursache hierfür liegt offensichtlich in der Ausbildung des gespannten Fünfringsystems, wodurch die axiale Anordnung des Sauerstoffs O1 behin-

dert wird. Von der Ringspannung wird auch der Bindungswinkel C3-Sn-O1 beeinflusst, der in beiden Strukturen deutlich kleiner als 90° ist (**7**: 78,4°; **7-Cl**: 77,8°).

Die Sn-O1-Bindungsabstände der koordinierten Phosphinylgruppen liegen in beiden Strukturen innerhalb der Summe der van der Waals-Radien³⁷. Der kürzere P=O...Sn-Abstand in **7** ($d(\text{Sn}\cdots\text{O1}) = 2,285 \text{ \AA}$) und die größere Differenz zwischen den Winkelsummen der äquatorialen C-Sn-C-Winkel und der axialen Winkel zum Halogenatom Hal-Sn-C(1,2,3) ($\Sigma\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma\angle\text{Sn}_{\text{ax}} = 78,5^\circ$) im Vergleich zu **7-Cl** ($d(\text{Sn}\cdots\text{O1}) = 2,317 \text{ \AA}$; $\Sigma\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma\angle\text{Sn}_{\text{ax}} = 72,2^\circ$) zeigen, daß in **7** eine festere P=O...Sn-Koordination vorliegt. Die Elektronegativitätswerte der Halogensubstituenten lassen jedoch eine inverse Sequenz erwarten.

Bindungswinkel [°]			Bindungslängen [Å]		
	7	7-Cl		7	7-Cl
Hal – Sn – O1	169,8(1)	171,2(1)	Sn – Hal	2,703(1)	2,496(2)
Hal – Sn – C1	93,9(1)	95,2(2)	Sn – C1	2,136(3)	2,136(5)
Hal – Sn – C2	95,2(1)	96,0(1)	Sn – C2	2,116(3)	2,113(4)
Hal – Sn – C3	91,4(1)	93,5(1)	Sn – C3	2,178(2)	2,170(3)
C3 – Sn – O1	78,4(1)	77,8(1)	Sn – O1	2,285(2)	2,317(3)
C1 – Sn – O1	91,3(1)	88,7(2)	P1 – O1	1,519(2)	1,507(3)
C3 – C4 – P1	106,0(2)	106,2(2)	P2 – O2	1,490(2)	1,483(3)
P1 – C4 – P2	113,6(1)	114,6(2)			

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in den Molekülstrukturen der Verbindungen **7** und **7-Cl** (**7**: Hal = Br; **7-Cl**: Hal = Cl)

Das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung steht in Übereinstimmung mit der Aussage von DRÄGER et al.⁴⁶, daß bei gleichem Substituentenmuster in Triorganozinnhalogeniden mit intramolekular pentakoordinierter Struktur die Triorganozinnbromide die stärkste Donor-Zinn-Wechselwirkung zeigen. Nach DRÄGER⁴⁶ wird der Übergang von tetraedrischer zu trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung von vier elektronischen Faktoren kontrolliert. Neben der Natur der äquatorialen Liganden wird die Stärke der koordinativen Wechselwirkungen bestimmt von der Stärke des Donors [Ph₂P(O)], welcher Elektronendichte in die leeren d-Orbitale des Zinns überträgt. Weiterhin spielt die Natur des axialen Halogensubstituenten eine wesentliche Rolle. Der Elektronenzug des Halogens bewirkt einerseits eine energetische Absenkung des bindenden $\sigma(p_z)$ -Orbitals der Y...Sn-Hal-Drei-Zentren-Wechselwirkung (Elektronegativität; F>Cl>Br>I), was andererseits in Konkurrenz mit der Wechselwirkung der n-Elektronenpaare des Halogens

(F>Cl>Br>I) mit dem antibindenden $\sigma^*(p_z)$ -Orbital steht, wodurch die intramolekulare Koordination geschwächt wird („lone pair interaction“). Die Gegenläufigkeit der beiden letztgenannten Effekte bewirkt, daß Brom als effektivster Halogensubstituent wirkt und eine festere intramolekulare Koordination des Donors hervorruft.

3.1.3.2. Verhalten der Monohalogenide in Lösung

Alle dargestellten Halogen-triorganostannane wurden ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht. Die charakteristischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ der genannten Verbindungen bei Raumtemperatur sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß weisen die Verbindungen **5** und **5-Cl** bzw. **7** und **7-Cl** analoge ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren auf. In den ^{119}Sn -Kernresonanzspektren hingegen beobachtet man eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der Monobromverbindungen gegenüber denen der Chlorstannane. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchungen und den Aussagen DRÄGERS⁴⁶, wonach die festere Penta-Koordination in Gegenwart der Bromsubstituenten erfolgt.

	LM	^{31}P -NMR [ppm]: $\text{P}=\text{O}_{\text{gem.}}$ bzw. $\text{P}=\text{O}_{\text{koord}} / \text{P}=\text{O}_{\text{unkoord.}}$	^{119}Sn -NMR [ppm]	$^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})_{\text{gem.}}$ [Hz] bzw. $^n\text{J}_{(\text{koord})} / ^3\text{J}_{(\text{unkoord})}$ [Hz]
5	2	37,7(s)	-30,6(t)	121,0
5-Cl	1	38,2(s)	-15,1(t)	133,5
6	1	41,0(s) / 35,7(s)	-20,0(d/d)	74,0 / 152,0
7	1	43,2(br)	-35,7(„t“)	n.b. / 310,0
7-Cl	2	44,4(br,s)	-29,0(„t“)	n.b. / 318,9
8	1	53,4(br) / 33,4(br)	-28,7(br)	n.b.

Tabelle 8: Charakteristische ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** (LM: 1 = CDCl_3 , 2 = CD_2Cl_2 ; gem. = gemittelttes Signal bzw. Kopplung; br = breites Signal; „t“ = Pseudotriplett – nahe am Koaleszenzpunkt)

Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der Monohalogenide **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** mit unsubstituierten Halogen-trialkylstannanen R_3SnHal zeigt, daß in allen Verbindungen eine Koordinationszahlerhöhung des Zinns unter Ausbildung elektronisch und sterisch begünstigter fünfgliedriger Ringstrukturen⁴⁷ vorliegt, was aus einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Signale der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie im Vergleich zu

Me_3SnCl bzw. Me_3SnBr sowie einer Erhöhung der geminalen Kopplungskonstanten ${}^2J(^1\text{H}, {}^{119}\text{Sn})$ der zinngebundenen Methylgruppen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ableitbar ist (**Me₃SnCl**: $\delta^{119}\text{Sn} = 164 \text{ ppm}^{48}$, ${}^2J(^1\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn}) = 57,2 \text{ Hz}^{49}$; **5-Cl**: $\delta^{119}\text{Sn} = -15,1 \text{ ppm}$, ${}^2J(^1\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn}) = 71,0 \text{ Hz}$; **7-Cl**: $\delta^{119}\text{Sn} = -29,0 \text{ ppm}$; ${}^2J(^1\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn}) = 69,9 \text{ Hz}$). Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{119}\text{Sn})$ der Verbindungen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** liegen im Erwartungsbereich für pentakoordinierte Zinnmonohalogenide⁵⁰.

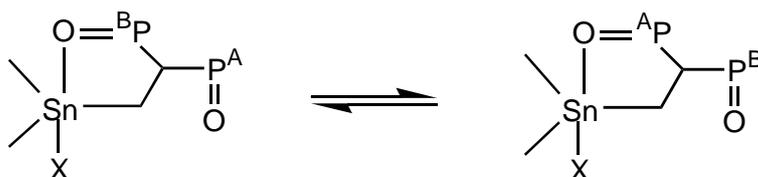
Die Korrelation zwischen der NMR-Verschiebung $\delta(^{119}\text{Sn})$ und der Größe der Kopplungskonstanten ${}^2J(^1\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn})$ einerseits und der Koordinationszahl am Zinn andererseits ist hinreichend bekannt^{44,48,49,51}.

	${}^1\text{H-NMR } \delta \text{ [ppm], J [Hz]}$						
	$\delta(\text{Sn-CH}_3)$	${}^2J(^1\text{H}, {}^{119}\text{Sn})$	$\delta(\text{Sn-CCH}_3)$	${}^3J(^1\text{H}, {}^{119}\text{Sn})$	$\delta(\text{CH}_2\text{-CH})$	$\delta(\text{CH}_2\text{-CCH}_3)$	${}^2J(^1\text{H}, {}^{31}\text{P})/$ ${}^3J(^1\text{H}, {}^{31}\text{P})$
5	0,88	70,3	-	-	3,78 (m)	-	2J : 16,7
5-Cl	0,72	71,0	-	-	3,71 (m)	-	2J : 16,8
6	0,80	61,2	1,35	100,0	3,84 (m)	-	2J : 16,3
7	0,95	68,0	-	-	-	1,18 (t)	3J : 16,0
7-Cl	0,84	69,9	-	-	-	1,17 (t)	3J : 16,0
8	0,83	58,0	1,38	99,0	-	1,21 (t)	3J : 16,0

Tabelle 9: Charakteristische ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl**
(LM: CDCl_3)

3.1.3.3. Thermodynamische Untersuchungen in Lösung – Moleküldynamik

In den Halogen-triorganostannanen **5** – **8** sind die beiden im Molekül vorhandenen P=O-Gruppen gleichermaßen an der Ausbildung hypervalenter Strukturen beteiligt. In donor-freien Lösungsmitteln liegt das folgende intramolekulare Austauschgleichgewicht vor^{5,7}:



Gleichung 7

Ligandenaustauschvorgänge an pentakoordinierten Zinnverbindungen sind ein interessanter Gesichtspunkt strukturchemischer Untersuchungen. In der zinnorganischen Chemie tritt dabei eine Vielzahl möglicher Mechanismen des Ligandenaustausches auf, wie beispielsweise:

- reguläre Prozesse (z.B. Berry-Pseudorotation, Turnstile-Mechanismus)^{52,53}
- dissoziative, ionische Mechanismen⁵⁴
- Dissoziations-Inversions-Isomerisierung mit ungeladenem Übergangszustand⁵⁵
- additive Prozesse unter Ausbildung hexakoordinierter aktivierter Komplexe mit anschließender Stereoisomerisierung und Zerfall des Addukts⁵⁶

Die koordinativen Wechselwirkungen der P=O-Gruppen mit dem Zinnatom nach Gleichung 7 sind temperaturabhängig, da sie nur schwache Bindungsenergien aufweisen ($\Delta G_{\text{TC}}^{\ddagger} = 40 - 80 \text{ kJ/mol}$). Untersuchungen zu Ligandenaustauschvorgängen wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits an β -mono- und β,β -disubstituierten Verbindungen⁵ durchgeführt und sollen an den Zinnmonohalogeniden **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** fortgesetzt werden.

Die Geschwindigkeiten des Ligandenaustauschs, gemessen an der NMR-Zeitskala, sind abhängig von der Substitution am Zinn- und am verbrückenden C-Atom, wobei folgende Substituenteneinflüsse in die Untersuchungen einzubeziehen sind:

1. Der Austausch einer Methylgruppe am Zinnatom gegen die sterisch anspruchsvollere ^{tert}Butyl-Gruppe.
2. Die Substitution des Wasserstoffatoms am verbrückenden C-Atom durch eine Methylgruppe bei gleichbleibendem Substituentenmuster am Zinnatom.
3. Der Einfluß verschiedener Halogensubstituenten am Zinnatom bei sonst unveränderter Ligandanordnung.

3.1.3.3.1. Substitution der Organylgruppen

Einen Vergleich der Molekülbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Substitution am Zinnatom ermöglichen Untersuchungen gleich konzentrierter Lösungen der Verbindungen **5** und **6** bzw. **7** und **8**. In Gegenwart der ^{tert}Butyl-Gruppe in den Verbindungen **6** und **8** sind die Austauschprozesse am Zentralatom erschwert.

Während für **5** bei Raumtemperatur im ³¹P-NMR-Spektrum ein scharfes, gemittelttes Signal beider P=O-Gruppen im Molekül auftritt ($\delta = 37,7 \text{ ppm}$), ist **6** aufgrund der ^{tert}Butyl-Gruppe am Zinnatom bereits so konfigurationsstabil, daß zwei getrennte Signale für die

koordinierte ($\delta = 41,0$ ppm) und die nicht koordinierte P=O-Gruppe ($\delta = 35,7$ ppm) beobachtet werden. Desgleichen tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** lediglich ein Signal auf ($\delta = 43,2$ ppm), wohingegen das Spektrum von **8** bereits getrennte Signale zeigt [$\delta(\text{P}=\text{O}_{\text{koord.}}) = 53,4$ ppm; $\delta(\text{P}=\text{O}_{\text{unkoord.}}) = 33,4$ ppm].

Der Ligandenaustauschprozeß in den Verbindungen **7** und **8** befindet sich bei Raumtemperatur nahe am Koaleszenzpunkt, wobei in **7** wie auch in **5** durch Ausbildung intramolekular hexakoordinierter Übergangszustände ein schneller Wechsel der beiden P=O-Gruppen (Gleichung 7) erfolgt. Die bei Raumtemperatur aufgezeichneten Singulets in den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **7** spalten nach Abkühlung der Lösungen in zwei Signale auf, die unterschiedliche Kopplungen zum ^{119}Sn -Kern [$^3\text{J}(\text{Sn},\text{P})_{\text{unkoord.}}$; $^n\text{J}(\text{Sn},\text{P})_{\text{koord.}}$] aufweisen. Der Ligandenwechsel kann soweit verlangsamt oder auch vollkommen eingefroren werden, daß man sich dem Verhalten der Verbindungen im Festkörper nähert.

Die Untersuchung dieser Temperaturabhängigkeit des Ligandenwechsels erfolgte durch Tieftemperaturmessungen der genannten Verbindungen, wobei die im ^{31}P -NMR-Spektrum bei fester Koordination auftretenden getrennten Phosphorsignale im Hochfeldsignal des Spektrums den Phosphor der freien, im Tieffeldsignal den der koordinierten Phosphinylgruppe charakterisieren.

$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5**) zeigt bei Raumtemperatur einen sehr schnellen Ligandwechsel (Lösungsmittel: CD_2Cl_2). Bereits bei -10°C erfolgt eine Verbreiterung des Signalfußes des ^{31}P -NMR-Signals (Signalbreite ca. 200 Hz), und es ist keine Zinn-Phosphor-Kopplung mehr sichtbar. Eine Strukturierung des Resonanzsignals beginnt erst bei -73°C ; bei -75°C ist der Koaleszenzpunkt bereits überschritten. Für die beiden chemisch nicht mehr äquivalenten Phosphorkerne treten nun getrennte Signale auf ($\text{P}=\text{O}_{\text{koord.}}$: 43,3 ppm; $\text{P}=\text{O}_{\text{unkoord.}}$: 33,8 ppm), wobei die Molekülbeweglichkeit selbst bis -80°C noch so hoch ist, daß eine Bestimmung der Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{P}_{\text{unkoord.}},\text{Sn})$, $^n\text{J}(\text{P}_{\text{koord.}},\text{Sn})$ bzw. $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ nicht möglich ist.

Dieses Aufspaltungsmuster der beiden nicht äquivalenten Phosphinylgruppen liegt für $\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**6**) bereits bei Raumtemperatur vor. Somit sollte bei **6** eine Temperaturerhöhung dazu führen, daß die Molekülbeweglichkeit zunimmt und ein schnellerer Wechsel der beiden Donorgruppen am Zinn erfolgt (Gleichung 7).

	CDCl ₃		C ₆ D ₆	
Meßtemperatur	27°C	50°C	27°C	65°C
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	41,0 / 35,7	40,7 / 35,6	38,7 / 34,8	38,4 / 34,6
P=O _{koord.} /P=O _{unkoord.}				
$^n\text{J}_{\text{koord.}}/{}^3\text{J}_{\text{unkoord.}}$ [Hz]	66,0 / 153,8	73,2 / 150,2	81,8 / 140,4	89,1 / 135,5

Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Hochtemperaturmessung der Verbindung **6**

Aufgrund der relativ geringen Löslichkeit der Monohalogenide in hochsiedenden donorfreien Solventien sind dieser Untersuchung Grenzen gesetzt. Es erfolgte eine temperaturabhängige Messung einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des Monobromids **6** in Benzol-d₆ bei Temperaturen von 27°C bis 65°C sowie in CDCl₃ bis 50°C. Die Resonanzsignale beider Phosphinylgruppen sowie die Kopplungskonstanten $^n\text{J}(^{31}\text{P}_{\text{koord.}}, ^{119}\text{Sn})$ und ${}^3\text{J}(^{31}\text{P}_{\text{unkoord.}}, ^{119}\text{Sn})$ nähern sich einander, der Koaleszenzpunkt wird jedoch bis 65°C nicht erreicht (Tabelle 10).

Den Hochtemperaturuntersuchungen der Verbindung **6** schlossen sich Tieftemperaturmessungen an.

Die bei Abkühlung bis –80°C im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** erwartete Dublettaufspaltung der beiden Resonanzsignale infolge einer ${}^2\text{J}(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung konnte nicht beobachtet werden, so daß diese Kopplung offensichtlich annähernd Null ist (Abbildung 11).

Bei –80°C treten neben den bisher betrachteten Signalen zwei weitere Peaks auf. Sie sind zu den ursprünglichen Signalen jeweils um ca. 2 ppm hochfeldverschoben und haben eine relative Intensität von 30% (vgl. Abbildung 11). Diese Signale charakterisieren das bei tiefen Temperaturen auftretende zweite Diastereomer, welches aufgrund des Molekülgerüsts auch zu erwarten ist: Chiralität des verbrückenden Kohlenstoffatoms durch feste Koordination einer der Donorgruppen am Zinnatom sowie Chiralität des Zinnatoms selbst. Stereoisomerisierungen am Zinnatom benötigen nur sehr geringe Aktivierungsenergien, infolgedessen treten Diastereomere erst bei sehr tiefen Temperaturen auf, da vorher keine definierte Konfiguration am Molekülzentrum vorliegt.

Während durch voluminöse Substituenten am Zinnatom (**6**, **8**) bei Raumtemperatur stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit den P=O-Gruppen erreicht werden, ist die Stabilisierung der Konfiguration am Zinn erst bei sehr tiefen Temperaturen möglich.

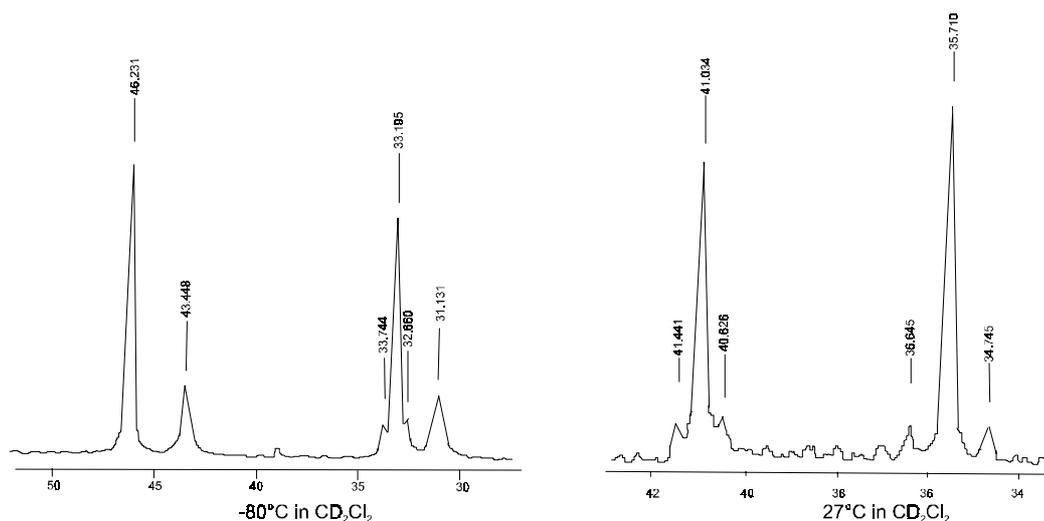


Abbildung 11: ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **6** bei -80°C und 27°C (LM: CD_2Cl_2)

$\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**6**); ^{31}P -NMR, Messung bei -80°C in CD_2Cl_2

1. Diastereomer:

$$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 0 \text{ Hz}$$

nicht koordinierte P=O-Gruppe: $\delta(^{31}\text{P}) = 33,2 \text{ ppm}$ $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 236,5 \text{ Hz}$

koordinierte P=O-Gruppe: $\delta(^{31}\text{P}) = 46,2 \text{ ppm}$ $^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

2. Diastereomer (breitere Signale):

nicht koordinierte P=O-Gruppe: $\delta(^{31}\text{P}) = 31,1 \text{ ppm}$ $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

koordinierte P=O-Gruppe: $\delta(^{31}\text{P}) = 43,4 \text{ ppm}$ $^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

Die Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen der Verbindungen **5** und **6** wurden mit den spektroskopischen Daten der Monohalogenide **7** und **8** verglichen, wobei die gleiche Tendenz nachvollzogen wurde.

$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**7**) zeigt bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum ein sehr breites, nahezu im Grundrauschen liegendes Signal ($\delta = 43,2 \text{ ppm}$) nahe am Koaleszenzpunkt des Ligandenaustauschs. Bei einer Temperaturerhöhung auf 50°C hebt sich das Signal aus der Grundlinie, man kann jedoch keine gemittelte Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ bestimmen. Verglichen mit **5** bewirkt demnach die Methylgruppe am verbrückenden Kohlenstoffatom eine Erhöhung der Bindungsenergien der koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Donorgruppen und dem elektrophilen Zentrum. Diese Tatsache bestätigt sich bei Tieftemperatur-NMR-Messungen. Eine stabile Konfiguration des Moleküls, charakterisiert durch getrennte Signale der beiden P=O-Gruppen (koordiniert, nicht koordiniert), erhält man für **7** in CDCl_3 bereits bei -50°C (zum Vergleich: Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** zeigt selbst bei -70°C noch ein Singulett).

BrMe ₂ SnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (7):	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18,8 \text{ Hz}$	
nicht koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 32,8 \text{ ppm}$	$^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 308,2 \text{ Hz}$
koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 54,4 \text{ ppm}$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

Die Kopplungskonstante $^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ für die koordinierte Phosphinylgruppe ist sehr klein und liegt im Signalfuß, da sich die Kopplung im fünfgliedrigen Chelatring aus zwei Beträgen entgegengesetzten Vorzeichens (2J , $^3J'$) zusammensetzt. Dadurch resultieren sehr kleine Werte für die beobachtete Kopplungskonstante^{5,57}:

$$^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = |^2J(^{31}\text{P}=\text{O} \rightarrow ^{119}\text{Sn})| - |^3J'(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})| \sim 0 \text{ Hz}$$

Unter Einbeziehung der Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Untersuchungen der Verbindungen **5**, **6** und **7** sollten für die Verbindung **8** folgende spektroskopische Vorhersagen gelten:

- stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Vergleich zu **6**, bedingt durch die Methylgruppe am verbrückenden C-Atom
- eingeschränkte Molekülbeweglichkeit im Vergleich zu **7** aufgrund der Substitution der Methyl- durch die ^{tert}Butyl-Gruppe; somit festere Pentakoordination einer der P=O-Gruppen bei höherer Temperatur
- Auftreten von Diastereomeren bei Stabilisierung der Konfiguration am Zinnatom durch Temperaturerniedrigung
- Auftreten einer Phosphor-Phosphor-Kopplung $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung Br^{tert}BuMeSnCH₂C(Me)[P(O)Ph₂]₂ (**8**) liegen bei -50°C beide Diastereomere im Verhältnis 4 : 1 vor. Analog zu Verbindung **6** (bei -80°C) unterliegt das intensitätsschwächere Diastereomer einer Hochfeldverschiebung um ca. 2 ppm. Eine Phosphor-Phosphor-Kopplung $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ läßt sich für beide Diastereomere bestimmen, sie beträgt 19,1 bzw. 18,6 Hz. Die größere Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals der koordinierten Phosphinylgruppe um ca. 10 ppm gegenüber **6** beweist eine stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung bei Verkleinerung des P-C-P-Winkels am verbrückenden Kohlenstoffatom durch die Methylgruppe.

Br^{tert}BuMeSnCH₂C(Me)[P(O)Ph₂]₂ (**8**) (^{31}P -NMR, -50°C in CDCl₃)

1. Diastereomer:	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 19,1 \text{ Hz}$	
nicht koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 33,4 \text{ ppm}$	$^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 273,1 \text{ Hz}$
koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 54,6 \text{ ppm}$	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

2. Diastereomer:	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18,6 \text{ Hz}$
nicht koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 31,8 \text{ ppm}$ $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 262,5 \text{ Hz}$
koordinierte P=O-Gruppe:	$\delta(^{31}\text{P}) = 51,8 \text{ ppm}$ $^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet

		$\delta(^{31}\text{P});$ $\text{P}=\text{O}_{\text{koord.}}$	$\delta(^{31}\text{P});$ $\text{P}=\text{O}_{\text{unkoord.}}$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}_{\text{koord.}})$	$^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}_{\text{unkoord.}})$
<u>5</u>	-90°C (CD ₂ Cl ₂)	45,2 ppm	32,5 ppm nicht sichtbar	-	nicht sichtbar (Signalbreite)	nicht sichtbar (Signalbreite)
<u>6</u>	-80°C (CD ₂ Cl ₂)	1. Diastereomer:				
		46,2 ppm	33,2 ppm 0 Hz	-16,5 ppm	nicht sichtbar	236,5 Hz
<u>6</u>	-80°C (CD ₂ Cl ₂)	2. Diastereomer:				
		43,4 ppm	31,1 ppm nicht sichtbar	-19,2 ppm	nicht sichtbar	~110 Hz ^{a)}
<u>7</u>	-50°C (CDCl ₃)	54,4 ppm	32,8 ppm 18,8 Hz	-29,1 ppm	0 Hz	308,2 Hz
<u>8</u>	-50°C (CDCl ₃)	1. Diastereomer:				
		54,6 ppm	33,4 ppm 19,1 Hz	-15,5 ppm	0 Hz	273,1 Hz
<u>8</u>	-50°C (CDCl ₃)	2. Diastereomer:				
		51,8 ppm	31,8 ppm 18,6 Hz	-25,2 ppm	0 Hz	262,5 Hz

Tabelle 11: ¹¹⁹Sn- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Tieftemperaturmessungen der Verbindungen 5, 6, 7 und 8

Analoge Ergebnisse liefert die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie. So werden für die Verbindungen 6 und 8 bei tiefen Temperaturen die Signale von zwei Diastereomeren gefunden. In allen Brom-triorganostannanen 5 – 8 tritt jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstante um 250 Hz auf, welche die Kopplung des Zinnkerns mit dem Phosphorkern der nicht koordinierten Phosphinylgruppe ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P) beschreibt. Lediglich bei den Verbindungen 7

^{a)} Diese Kopplung konnte nur dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum entnommen werden. Die Signalbreite erlaubt keine genaue Bestimmung des Wertes der Kopplungskonstante ³J(¹¹⁹Sn, ³¹P_{unkoord.}).

und **8** kann durch die geringen Signalbreiten die Größe der Kopplung des Zinnkerns zum Phosphorkern der koordinierten P=O-Gruppe bestimmt werden [$^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 0 \text{ Hz}$]. Die Ergebnisse der Tieftemperaturuntersuchungen der Monobromide **5** – **8** sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

3.1.3.3.2. Einfluß der Halogensubstituenten auf die Molekülbeweglichkeit von **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl**

Neben den Organylsubstituenten beeinflussen die verschiedenen Halogensubstituenten maßgeblich die Stärke der P=O \cdots Sn-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, da sie durch Elektronegativität und –I-Effekt die Ausbildung hypervalenter Strukturen erst ermöglichen. In die Untersuchungen über das Verhalten der Halogenstannane **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** werden die bereits früher in unserem Arbeitskreis synthetisierten (Halogen-dimethylstannylmethyl)methan-diphosphonsäuretetraisopropylester $\text{HalMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ einbezogen, wobei der Einfluß der Donorgruppen -P(O)Ph₂ und -P(O)(OⁱPr)₂ auf die Stärke der koordinativen Wechselwirkungen im Mittelpunkt des Interesses steht.

Der Einfluß des Halogenatoms wird an den bei Raumtemperatur strukturell übereinstimmenden Verbindungen **5** und **5-Cl** sowie **7** und **7-Cl** bei Temperaturniedrigung beobachtet. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen der Verbindungen **5** und **7** sind in Tabelle 11 aufgeführt. Für $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5**) wird der Koaleszenzpunkt bei –75°C erreicht. Bei dieser Temperatur ist die Geschwindigkeit des Ligandwechsels der Donorgruppen soweit herabgesetzt, daß getrennte Signale der P=O-Gruppen auftreten. Bei gleicher Temperatur liefert $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5-Cl**) im ³¹P-NMR-Spektrum ein nicht aufgespaltenes breites Signal, auch bei weiterer Abkühlung bis –78°C wird keine Aufspaltung des Signals erreicht. Die Substitution des Bromliganden durch Chlor, welches aufgrund des größeren Elektronegativitätswertes eine Erhöhung des –I-Effekts bewirkt, senkt entgegen den Erwartungen die Aktivierungsenergie des intramolekularen Ligandenwechsels. Dieses Resultat steht wiederum in Übereinstimmung mit den Aussagen DRÄGERS⁴⁶, daß Brom in intramolekular pentakoordinierten Zinnverbindungen der effektivere Halogensubstituent ist.

Aus allen bisher gewonnenen Erkenntnissen läßt sich ein analoges Verhalten auch für die Verbindungen **7** und **7-Cl** ableiten. Die Bestimmung des Koaleszenzpunktes von **7-Cl** ergab einen Bereich von 10 – 15°C, er liegt somit bei weitaus geringerer Temperatur als im Bromstannan **7** ($T_C \sim 25^\circ\text{C}$; vgl. Tabelle 8, S. 22).

Arbeiten von GUTMANN⁵⁸ führten zur Aufstellung der folgenden Reihe steigender Donizität in Verbindungen mit E=O-Doppelbindungen (E = C,P):



Die höhere Festigkeit der koordinativen Bindung der Diphenylphosphinylgruppe im Vergleich zur Phosphonsäurediisopropylestergruppe sollte sich auch in den spektroskopischen Untersuchungen der hier vorgestellten Verbindungen widerspiegeln. Ein Maß für die Donizität sind wiederum die unterschiedlichen Koaleszenstemperaturen des Ligandenaustausches.

Eingehende Untersuchungen der Ligandenaustauschprozesse in den Verbindungen $\text{HalMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)(O}^i\text{Pr)}_2]_2$ und die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpien wurden bereits von RICHTER et al.⁶ durchgeführt. Die temperaturabhängige Untersuchung des Ligandenaustausches von $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)(O}^i\text{Pr)}_2]_2$ (**A-Cl**) und $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)(O}^i\text{Pr)}_2]_2$ (**A-Br**) sowie $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)Ph}_2]_2$ (**5**) und $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)Ph}_2]_2$ (**5-Cl**) liefern folgende Ergebnisse zum Strukturverhalten der Verbindungsklassen $\text{HalR}_2\text{SnCH}_2\text{C(R}^{\prime})[\text{P(O)R}_2]_2$ und $\text{HalR}_2\text{SnCH}_2\text{C(R}^{\prime})[\text{P(O)(OR)}_2]_2$.

Die Koaleszenstemperaturen gleichkonzentrierter Lösungen der Halogenstannane **A-Cl** und **A-Br**, die den temperaturabhängig aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektren entnommen wurden, liegen jeweils bei um 20 K höheren Temperaturen als die der $\text{Ph}_2\text{P(O)}$ -substituierten Halogenstannane **5** und **5-Cl**. Der Vergleich der Koaleszenstemperaturen bzw. der für **A-Cl** und **5-Cl** ermittelten $\Delta G^\ddagger_{\text{C}}$ -Werte⁶ führt somit zu dem unerwarteten Ergebnis, daß die Energiebarriere des Ligandenaustauschprozesses (s. Gleichung 7) für **A-Br** und **A-Cl** mit den schwächer koordinierenden (ⁱPrO)₂P(O)-Gruppen (**A-Cl**: $\Delta G^\ddagger_{\text{C}} = 40,2$ kJ/mol) höher ist als für **5** und **5-Cl** (**5-Cl**: $\Delta G^\ddagger_{\text{C}} = 34,8$ kJ/mol). Dies bedeutet nach unseren bisherigen Kenntnissen, daß der Austauschprozeß gemäß Gleichung 7 im Falle von Verbindungen des Typs $\text{HalMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)(O}^i\text{Pr)}_2]_2$ offensichtlich den dimeren Übergangszustand I (Abbildung 12) durchläuft und somit konzentrationsabhängig ist, während bei Verbindungen des Typs $\text{HalMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P(O)Ph}_2]_2$ der monomere Übergangszustand II durchlaufen wird. Die intramolekulare Fixierung beider Donorgruppen im Übergangszustand von **5** und **5-Cl** ist konzentrationsunabhängig und verläuft daher mit geringeren Energiebarrieren $\Delta G^\ddagger_{\text{C}}$ als bei intermolekularen Wechselwirkungen (**A-Br**, **A-Cl**).

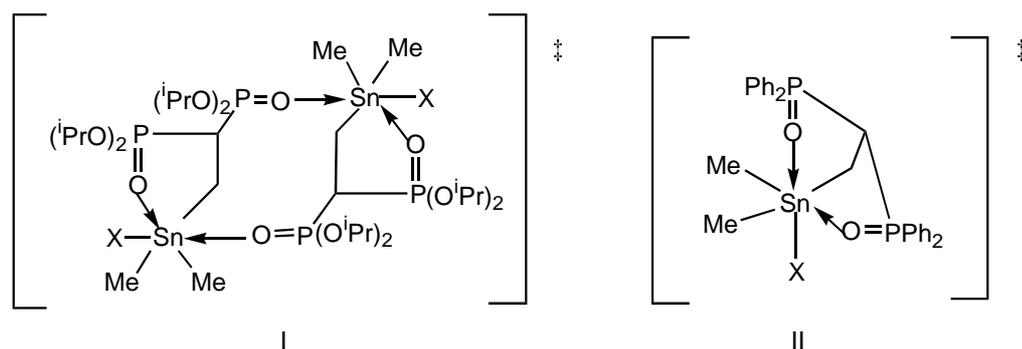


Abbildung 12: Übergangszustände des Isomerisierungsmechanismus der Zinnmonohalogenide **A-Br** und **A-Cl** (I) sowie **5 – 8**, **5-Cl** und **7-Cl** (II)

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse zum Strukturverhalten dieser Verbindungsklassen erscheint der hexakoordinierte Übergangszustand über intramolekulare Koordination der aktivierten Zwischenstufen in Verbindungen des Typs $\text{HalR}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ als gesichert.

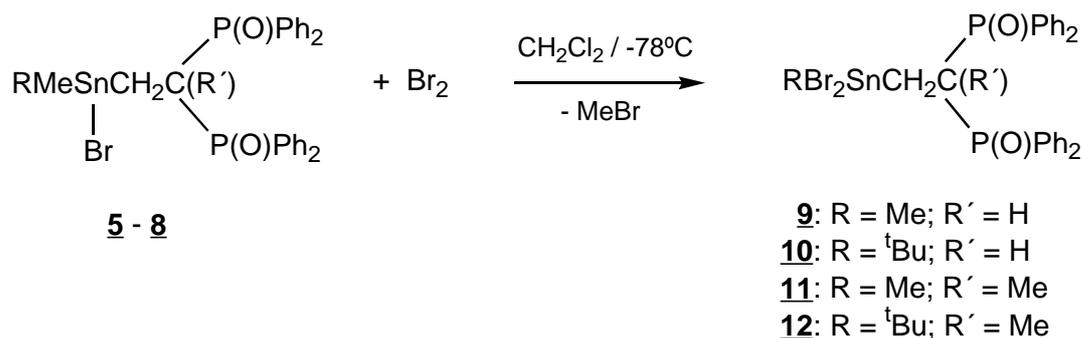
3.2. Dibrom-diorganostannane $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{tertBu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) (**9 – 12**)

3.2.1. Darstellung der Dibromide

Die Synthese der Dibrom-diorganostannane ist sowohl ausgehend von den Tetraorganostannanen als auch von den Brom-triorganostannanen möglich.

Die Umsetzung der Tetraorganostannane **1 – 4** mit Brom im Molverhältnis 1 : 2 erfolgt bei -78°C in Methylchlorid entsprechend Gleichung 8. Während sich das erste Äquivalent Brom sofort umsetzt, ist für die Substitution der zweiten Methylgruppe am Zinnatom eine mehrstündige Reaktion bei Raumtemperatur erforderlich. Die Umsetzung der Monobromide **5 – 8** mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 bei -78°C in Methylchlorid erfordert ebenfalls anschließendes mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur zur Bildung der Dibromstannane.

In Übereinstimmung mit der Abspaltungssequenz von Organoresten bei der Reaktion mit Elektrophilen⁴³ werden im Falle der Tetraorganostannane **2** und **4** wiederum selektiv die Methylgruppen am Zinn durch Brom substituiert.



Gleichung 8

Die Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ, wobei die gebildeten Dibromdiorganostannane als farblose, feinkristalline Niederschläge ausfallen. Sie werden von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und mit Methylenchlorid gewaschen.

Die Identität der Verbindungen **9** – **12** wurde neben massenspektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchungen auch durch Multikern-NMR-Spektroskopie (vgl. Tabelle 15) und Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt.

3.2.2. Molekülstruktur der Verbindungen **9** – **12**

Infrarotspektren zur Bestimmung der Schwingungsbanden der P=O-Valenzschwingung wurden von den Dibromdiorganostannanen **9** – **12** als CsBr-Preßling aufgenommen. In allen Dibromiden tritt eine charakteristische Valenzschwingung im Wellenzahlbereich koordinierter Phosphinylgruppen auf, so daß im Festkörper unter Einbeziehung beider P=O-Gruppen hexakoordinierte Strukturen vorliegen (Tabelle 12).

Verbindung	Fp. [°C]	$\nu(\text{P=O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Sn-Br})$ [cm ⁻¹]
Br ₂ MeSnCH ₂ CH[P(O)Ph ₂] ₂ (9)	255 – 256	1149	205
Br ₂ ^{tert} BuSnCH ₂ CH[P(O)Ph ₂] ₂ (10)	271 – 272	1143	214
Br ₂ MeSnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (11)	286 – 287	1148	209
Br ₂ ^{tert} BuSnCH ₂ C(Me)[P(O)Ph ₂] ₂ (12)	274 – 275	1147	203

Tabelle 12: Schmelzpunkte und charakteristische Schwingungsbanden der Verbindungen **9** – **12**

Trotz ihrer Schwerlöslichkeit gelang es, von allen Verbindungen **9** – **12** geeignete Kristalle für Röntgenkristallstrukturuntersuchungen zu erhalten. Dazu wurde nach Isolierung des

ausgefallenen Produkts die verbleibende CH_2Cl_2 -Mutterlauge konzentriert und für mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Alle Dibrom-diorganostannane kristallisieren in farblosen Würfeln. Die Strukturen der Verbindungen **9** und **11** enthalten jeweils ein Molekül Methylenchlorid in der monomeren Einheit.

Im Gegensatz zu den von RICHTER et al.^{8,59} gefundenen Strukturen der Dibromide des Typs $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{tertBu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) wird bei allen Dibromiden **9** – **12** die Hexakoordination des Zinnatoms durch intramolekulare Koordination beider im Molekül vorhandenen Phosphinylgruppen erreicht (Abbildung 13 – 16). In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am verbrückenden Kohlenstoffatom wurden von RICHTER et al.^{8,59} zwei Strukturvarianten gefunden. So verhindert im Falle von $\text{R}' = \text{H}$ der weiter geöffnete P-C-P-Winkel am Brückenkohlenstoff eine intramolekulare Bindung beider Phosphonogruppen. Unter Ausbildung intermolekularer $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Brücken werden Dimere gebildet. Im Falle von Methylgruppensubstitution hingegen liegt die intramolekulare Koordination beider $(^i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})$ -Gruppen unter Ausbildung monomerer hexakoordinierter Strukturen vor.

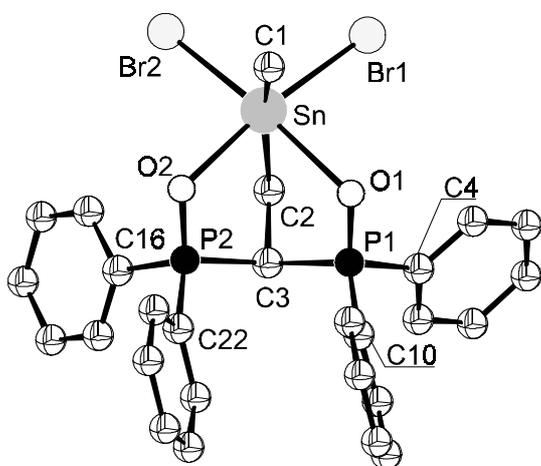


Abbildung 13: Molekülstruktur von $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**9**)

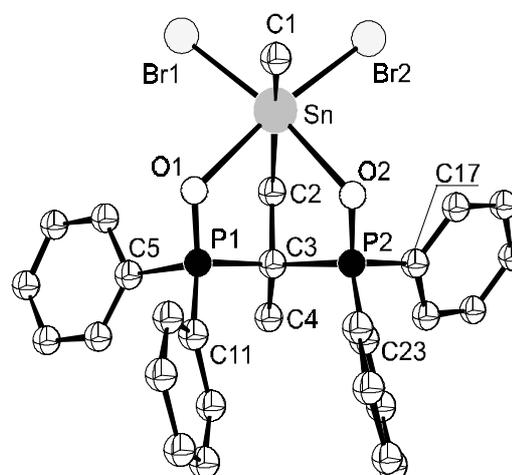


Abbildung 14: Molekülstruktur von $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**11**)

(die H-Atome wurden nicht dargestellt)

Offensichtlich bewirkt die erhöhte Donorstärke der Diphenylphosphinylgruppe $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ gegenüber der der Phosphonsäurediisopropylestergruppe $-\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ sowie die sterisch günstigere Anordnung der Phenylsubstituenten in **9** – **12**, daß Ringspannungen unterdrückt und die Ausbildung intramolekular hexakoordinierter Strukturen ermöglicht werden. Der strukturelle Unterschied zwischen den Dibrom-diorganostannanen

9 – **12** und $\text{RBr}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, {}^{\text{tert}}\text{Bu}$) ist ein weiteres Argument für den unter 3.1.3.3.2. postulierten Mechanismus des Ligandenaustauschs der Monohalogenstannane **5** – **8** über intramolekular hexakoordinierte Intermediate.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Dibromide **9** – **12** werden nachfolgend die Molekülstrukturen aller vier Verbindungen gemeinsam diskutiert. Die speziellen Bindungslängen und -winkel der einzelnen Strukturen sind in den Tabellen am Ende des Kapitels aufgeführt.

Das Zinnatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Der funktionelle Rest $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ist als tridentater Ligand in facialer Anordnung koordiniert. Dadurch befinden sich erwartungsgemäß die Kohlenstoffatome der beiden Alkylgruppen in trans-Position, während die beiden Bromatome und die Sauerstoffatome der koordinierten Phosphinylgruppen jeweils cis-Positionen einnehmen^{60,61,62}.

Die durch die Molekülachsen C1-Sn-C(2,5); Br1-Sn-O2 bzw. Br2-Sn-O1 eingeschlossenen Winkel sind gegenüber dem Idealwinkel von 180° stets leicht verkleinert, was der gespannten Struktur des Ringsystems geschuldet ist. Die Auslenkung des Zinnatoms aus der Ebene Br1, Br2, O1, O2 in Richtung des Kohlenstoffatoms C1 ist bei den ^{tert}Butylsubstituierten Zinndibromiden erwartungsgemäß stärker ausgeprägt.

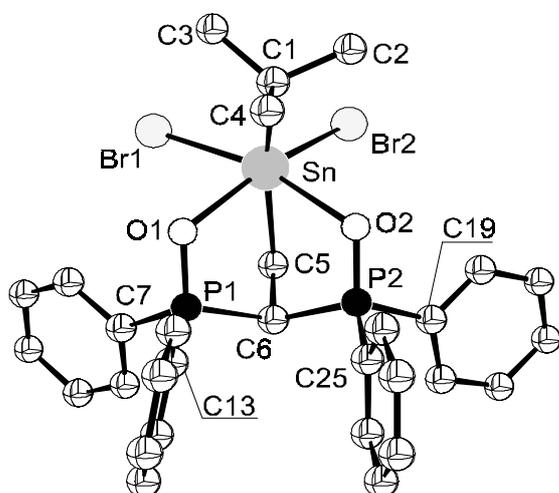


Abbildung 15: Molekülstruktur von $\text{Br}_2{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**10**)

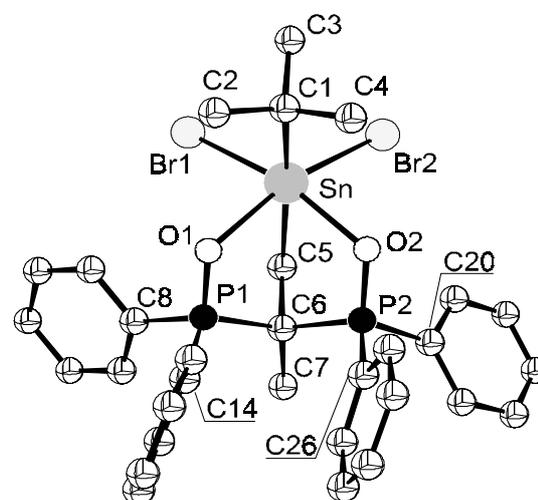


Abbildung 16: Molekülstruktur von $\text{Br}_2{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**12**)

(die H-Atome wurden nicht dargestellt)

Ein Vergleich der Verbindungen **9** mit **11** bzw. **10** mit **12** zeigt, daß die Methylgruppe am verbrückenden Kohlenstoffatom auf die Molekülgeometrie nahezu keinen Einfluß ausübt. Der Bindungswinkel P1-C3-P2 in **9** verringert sich bei Methylgruppensubstitution (**11**)

lediglich um 4° und nähert sich damit dem Bindungswinkel eines idealen Tetraeders. In gleichem Maße trifft dies auch für die Verbindungen **10** und **12** zu.

In den Molekülstrukturen sind die Bindungsabstände P1-O1 und P2-O2 (mit Ausnahme der Verbindung **12**) stets nahezu identisch und liegen im Bereich gestreckter Doppelbindungen. Der von den Atomen Sn, O1, P1, C(3,6), P2, O2 gebildete Sechsring weist eine regelmäßige Wannenkonformation auf. Durch das verbrückende C-Atom C2 bzw. C5 ist die Konformation des Rings am Zinn- und am Kohlenstoffatom leicht gestaucht. Die von den Atomen Sn, O(1,2), P(1,2), C(3,6), C(2,5) gebildeten Fünfringe weisen Twistkonformation auf.

	Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]		
	9	11		9	11
C1 – Sn – C2	157,8(3)	158,0(2)	Sn – Br1	2,649(1)	2,609(1)
C1 – Sn – Br1	96,4(3)	96,1(2)	Sn – Br2	2,594(1)	2,581(1)
C1 – Sn – Br2	99,4(3)	96,9(2)	Sn – O1	2,452(4)	2,381(3)
C1 – Sn – O1	83,6(3)	85,3(2)	Sn – O2	2,300(4)	2,371(3)
C1 – Sn – O2	88,5(3)	86,1(1)	Sn – C1	2,112(7)	2,109(6)
C2 – Sn – Br1	93,8(2)	97,7(2)	Sn – C2	2,181(5)	2,158(5)
C2 – Sn – Br2	99,5(2)	98,8(2)	P1 – O1	1,507(4)	1,514(3)
C2 – Sn – O1	76,8(2)	77,5(2)	P2 – O2	1,513(4)	1,507(3)
Br1 – Sn – Br2	93,9(0)	95,5(1)	P1 – C3	1,839(5)	1,866(5)
Br1 – Sn – O1	89,5(1)	90,3(1)	P2 – C3	1,837(5)	1,854(5)
Br1 – Sn – O2	172,3(1)	171,4(1)			
Br2 – Sn – O1	175,2(1)	173,5(1)			
P1 – C3 – P2	116,2(2)	112,2(2)			

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Molekülstrukturen von **9** und **11**

Bindungswinkel [°]			Bindungslängen [Å]		
	10	12		10	12
C1 – Sn – C5	159,5(2)	164,2(3)	Sn – Br1	2,629(1)	2,691(1)
C1 – Sn – Br1	100,8(1)	96,2(2)	Sn – Br2	2,618(1)	2,636(1)
C1 – Sn – Br2	100,3(2)	98,4(2)	Sn – O1	2,340(3)	2,430(5)
C1 – Sn – O1	91,9(2)	88,4(2)	Sn – O2	2,438(3)	2,320(5)
C1 – Sn – O2	83,7(2)	93,0(2)	Sn – C1	2,195(5)	2,194(8)
C5 – Sn – Br1	96,7(1)	91,8(2)	Sn – C5	2,173(5)	2,160(8)
C5 – Sn – Br2	89,3(1)	94,3(2)	P1 – O1	1,495(3)	1,496(6)
C5 – Sn – O1	78,7(2)	77,5(3)	P2 – O2	1,492(3)	1,514(5)
Br1 – Sn – Br2	93,2(1)	96,0(1)	P1 – C6	1,815(5)	1,856(8)
Br1 – Sn – O1	85,9(1)	93,3(1)	P2 – C6	1,816(4)	1,864(8)
Br1 – Sn – O2	165,6(1)	168,0(1)			
Br2 – Sn – O1	167,7(1)	167,7(1)			
P1 – C6 – P2	114,9(2)	110,7(4)			

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände der Molekülstrukturen von **10** und **12**

3.2.3. Untersuchungen der Verbindungen **9** – **12** in Lösung

Charakteristisch für die Diorganozinndibromide **9** – **12** ist ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Lediglich in Solventien mit hohem Donorvermögen sind sie relativ gut löslich, so daß NMR-spektroskopische Untersuchungen in Pyridin oder DMSO durchgeführt werden können.

Neben der Aufnahme von ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren wurden auch ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die charakteristischen NMR-Daten der Verbindungen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Die Verschiebungswerte der ^{119}Sn -Resonanzsignale liegen erwartungsgemäß im Bereich für hexakoordinierte Zinnverbindungen^{63,64,65}.

Sowohl in den ^{31}P - als auch in den ^{119}Sn -NMR-Spektren wurde keine Feinstruktur der Resonanzsignale beobachtet. Daher konnten keine Zinn-Phosphor-Kopplungskonstanten $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ ermittelt werden. In den Phosphor-Kernresonanzspektren tritt bei allen Dibromiden jeweils ein Singulett als Resonanzsignal auf, somit sind die beiden im Molekül

vorhandenen Phosphoratome in Übereinstimmung mit den Molekülstrukturen im Kristall chemisch äquivalent, da sie intramolekular an das Zinn koordinieren.

	^1H – NMR δ [ppm], J [Hz]					$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
	Sn-CH ₃	Sn-C(CH ₃)	$^n\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$	CH ₂ -CH	CH ₂ -C(CH ₃) / $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$	[ppm]	[ppm]
9	2,07	-	^2J : 113,9	5,45(m)	-	37,7	-279,0
10	-	1,54	^3J : 180,1	4,97(m)	-	42,7 ^{a)}	-244,8
11	2,29	-	^2J : 116,8	-	2,01(t) / 16,2	40,9	-279,5
12	-	2,09	^3J : 183,4	-	2,01(t) / 16,0	41,2	-265,4

Tabelle 15: Charakteristische ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **9** – **12**

^{a)} Messung in DMSO- d_6 ; alle anderen Messungen in Pyridin- d_5

4. Umsetzungen der Halogenstannane **5** – **12** mit Reduktionsmitteln

Mono- und Dibrom-organostannane sind interessante Ausgangsstoffe für Reduktionsreaktionen unter selektiver Spaltung der Zinn-Halogen-Bindung und Bildung niedervalenter Spezies. Untersuchungen zur Reduktion von Dibromstannanen des Typs $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, ^{\text{tert}}\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits durchgeführt⁷⁰. Ein vorteilhaftes Strukturmerkmal dieser Substanzklasse sind die im Molekül vorhandenen Donorgruppen, die durch intramolekulare Koordination die erforderliche Stabilisierung niedervalenter Zinnverbindungen ermöglichen sollten.

Durch stufenweise Reduktion der Dibrom-diorganostannane gelangt man nach Spaltung einer Sn-Br-Bindung und Dimerisierung der verbleibenden Fragmente unter Sn-Sn-Bindungsknüpfung vorerst zu Distannanen, die im folgenden Reduktionsschritt unter Verlust der zweiten Halogenfunktion und genügender Stabilisierung der freien Valenzen am Zinnatom zu Diorganostannylene führen.

Eine Dimerisierung der Stannylene kann 1. durch Variation der Organylgruppen am Zinn^{11,66}, 2. durch Koordination des freien Elektronenpaars des zweiwertigen Zinns an geeignete Übergangsmetallfragmente^{10a),67,68} sowie 3. durch intramolekulare Stabilisierung über geeignete Donorgruppen^{69,13} unterbunden werden, wodurch es möglich sein sollte, Organozinn(II)-Verbindungen mit kovalenten Sn-C-Bindungen zu isolieren.

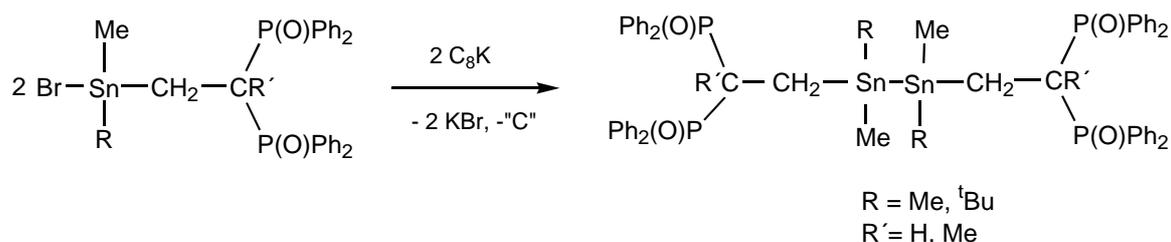
In unserer Arbeitsgruppe wird unter Kombination der Varianten 1. und 3. an der Synthese und Charakterisierung stabiler Dialkylzinn(II)-Verbindungen gearbeitet.

Nach bisherigen Kenntnissen hängt das Ergebnis der Reduktionen von Verbindungen des Typs $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ offensichtlich vom Substituenten R' am Brückenkohlenstoffatom ab. Die Reduktion von $\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ mit zwei Äquivalenten Graphit-Kalium führt demnach zu dem in Lösung stabilen Diorganostannylen $^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (NMR- und Mößbaueruntersuchungen, Abfangreaktionen mit Br_2 und MeI)⁷⁰. Durch Variation der Substituenten R am Zinn und R' am verbrückenden C-Atom, vor allem aber durch Substitution der Phosphonestergruppen $-\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ durch den stärkeren Donor $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ sollten kristalline Diorganostannylene resultieren. Diese Erwartung stützt sich unter anderem auf die Löslichkeitsunterschiede der Dibromide beider Substanzklassen, die stark erhöhten Schmelzpunkte der Dibromide **9** – **12** gegenüber ihren Phosphonesteranaloga sowie deren Auftreten als monomere Spezies, unabhängig vom Substitutionsmuster am Brücken-C-Atom.

4.1. Reduktion der Brom-triorganostannane des Typs

$\text{BrRMeSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, ^{\text{tert}}\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) (**5** – **8**)

Um die Selektivität und Reaktivität verschiedener Reduktionsmittel gegenüber Zinn-Halogenfunktionen zu vergleichen, wurden die Untersuchungen mit den Halogen-triorganostannanen **5** – **8**, **5-Cl** und **7-Cl** begonnen. Bei der Reaktion unter reduktiven Bedingungen entsprechend Gleichung 9 werden Tetraorgano-distannane erwartet.



Gleichung 9

Für die Reduktionsreaktionen wurden neben Graphit-Kalium (C_8K) auch metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak und Bis(trimethylsilyl)quecksilber genutzt.

Alle Umsetzungen erfolgen bei -78°C in inerten Lösungsmitteln, anschließend wird bei Raumtemperatur (im Fall von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 65°C) nachgerührt, bis sichtbar keine Reaktion mehr erfolgt.

Arbeiten von HERBERHOLD et al.⁷¹ zeigen unter Verwendung des Bis(trimethylsilyl)-quecksilbers als Reduktionsmittel einen schonenden Weg zur selektiven Reduktion von

Zinn-Chlor-Bindungen in bis-stannylsubstituierten Ferrocenderivaten unter Ausbildung cyclischer Tetraorganodistannane.

In Anlehnung daran wurden die Zinnbromide **5** – **8** sowie die Zinnchloride **5-Cl** und **7-Cl** als toluenische Suspensionen mit einer Lösung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol versetzt und nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur und weiterer Erwärmung bis 65°C aufgearbeitet. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen wurden keine Zinn-Zinn-Bindungsknüpfungen zu Distannanen erreicht. Offensichtlich ist die Reaktivität des $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht ausreichend, um die im Molekül vorhandene Zinn-Halogen-Bindung zu spalten.

Nach Arbeiten von WEICHMANN⁷² sollte metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak genügend reaktiv sein, um aus den Monobromiden unter Verlust des Halogensubstituenten die gewünschten Distannane zu synthetisieren. Erste Versuche wurden mit 2,2-Bis-(diphenylphosphinyl)ethyl-dimethylzinnbromid (**5**) durchgeführt. Das Natrium wurde in flüssigem Ammoniak gelöst und anschließend das Bromstannan zugegeben, als Lösungsvermittler diente Tetrahydrofuran. Nach Aufarbeitung des Ansatzes resultierte in 50%iger Menge das eingesetzte Monobromid, weitere Verbindungen konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Da möglicherweise eine vollständige Zersetzung des Moleküls stattgefunden hat (Überschuß an Reduktionsmittel, da es vorgelegt wurde), erfolgte die Mischung der Reaktionspartner in einer zweiten Umsetzung in umgekehrter Reihenfolge. Hierzu wurde in kondensierten Ammoniak langsam eine Suspension von **5** in THF gegeben und nach vollständiger Abkühlung auf -78°C portionsweise Natrium so zugegeben, daß vor jeder weiteren Zugabe eine vollständige Entfärbung der Reaktionsmischung stattfand. Nach Aufarbeitung resultiert wiederum als Hauptprodukt nicht umgesetzter Ausgangsstoff **5**. Auf eine Charakterisierung der in geringen Mengen anfallenden Nebenprodukte wurde verzichtet, da die Ergebnisse nachfolgender Umsetzungen zeigten, daß das gewünschte Distannan nicht in den weiteren Produkten enthalten war.

Nachdem mit traditionellen Reduktionsmitteln keine erfolgreichen Umsetzungen realisiert werden konnten, verblieb nach Erfahrungen unserer Arbeitsgruppe lediglich Graphit-Kalium als geeignetes Reduktionsmittel, obwohl die Unlöslichkeit beider Reaktionspartner in den für derartige Synthesen eingesetzten Lösungsmitteln (Ether, Aromaten) eine kontrollierte Reaktionsführung erschwert.

4.1.1. Synthese von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**13**)

Die Reduktion von $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5**) mit C_8K entsprechend Gleichung 9 erfolgt als heterogene Reaktion in Tetrahydrofuran. Man versetzt in ausgeflammt Reak-

tionsgefäßen frisch vorbereitetes Graphit-Kalium mit absolutem THF, kühlt unter Rühren auf -78°C und gibt zu dieser Suspension portionsweise das Monobromid **5**, welches zuvor mehrere Stunden im Hochvakuum bei 80°C getrocknet wurde. Während der Reaktion ist eine Farbveränderung von farblos nach orange-braun bis zu einer grünen Lösung über dem abgesetzten Feststoff beobachtbar. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Nach Abtrennung des gebildeten Graphits und Kaliumbromids durch Filtration verbleibt eine gelbgrüne Reaktionslösung, aus der nach Aufarbeitung ein farbloser, pulveriger Rückstand resultiert. Das isolierte Produkt konnte aufgrund spektroskopischer Untersuchungen (IR, RAMAN, NMR) sowie durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie als Tetramethyl-bis-[2,2-bis-(diphenylphosphinyl)ethyl]distannan $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**13**) mit dem in Gleichung 9 gezeigten Strukturvorschlag charakterisiert werden. In Analogie zu den Tetraorganostannanen **1** – **4** zeigt das Distannan **13** geringe Kristallisationsneigung. Es gelang daher nicht, eine Röntgenkristallstrukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung vorzunehmen.

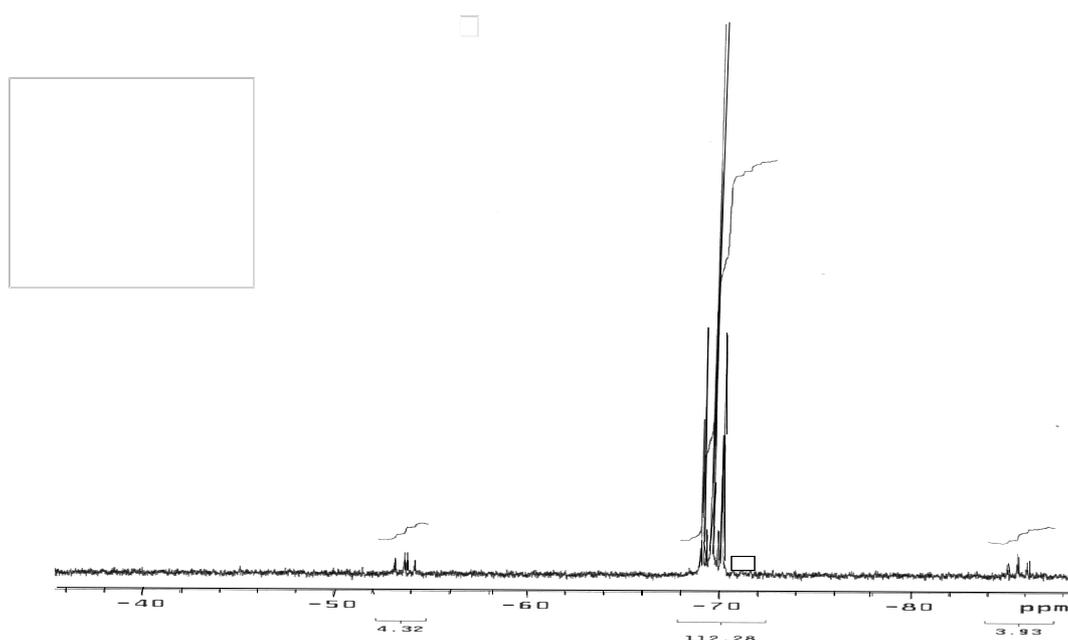


Abbildung 17: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Distannans **13** (in CD_2Cl_2 bei 30°C)

Die aus den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren resultierenden Kopplungskonstanten $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 95,4 \text{ Hz}$ und $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 46,9 \text{ Hz}$ weisen auf eine tetraedrische Konfiguration der Liganden um das Zinnatom hin. Die sehr scharfen Signale der Kernresonanzspektroskopie dokumentieren in Übereinstimmung mit den Tetraorganostannanen **1** – **4** eine stabile An-

ordnung der Liganden um das Zentralatom, während bei den Organozinnhalogeniden dynamisches Verhalten vorherrscht.

Fp. [°C]	157 – 160
$\nu(\text{P}=\text{O})$ (KBr-Preßling) [cm^{-1}]	1182
$\nu(\text{Sn-Sn})$ (in Substanz) [cm^{-1}]	159
$\delta^{31}\text{P}$ (CD_2Cl_2) [ppm]	35,9(s)
$\delta^{119}\text{Sn}$ (in CD_2Cl_2) [ppm]	-69,6(t/t)
$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ [Hz]	5948
$^3\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	95,4
$^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	9,2
$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2):	
$\delta(\text{Sn-CH}_3)$ [ppm]	0,04(s)
$^2\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$ [Hz]	46,9
$^3\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$ [Hz]	15,0
$\delta(\text{Sn-CH}_2-)$ [ppm]	1,30(d/t)
$^3\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$ [Hz]	15,4
$^3\text{J}(^1\text{HCC}^1\text{H})$ [Hz]	7,8
$\delta(\text{P-CH-P})$ [ppm]	3,98(m)
$\delta(-\text{C}_6\text{H}_5)$ [ppm]	7,11 – 7,95(m)

Tabelle 16: Charakteristische spektroskopische Daten des Distannans **13**

Das Phosphorresonanzsignal von **13** tritt bei $\delta = 35,9$ ppm als Singulett auf, das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß eine Triplett/Triplett-Aufspaltung bei $\delta = -69,6$ ppm mit den ^{119}Sn - ^{31}P -Kopplungskonstanten $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 95,4$ Hz sowie $^4\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 9,2$ Hz. Bei sehr langen Akkumulationszeiten der ^{119}Sn -NMR-Resonanzspektroskopie treten die Satelliten der ^{119}Sn - ^{117}Sn -Kopplung mit einer Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 5948$ Hz aus der Grundlinie hervor (Abbildung 17). Das Auftreten dieser Kopplung ist ein weiterer Beweis für das gebildete Distannan **13**. Die Zinnsatelliten des Resonanzsignals der zinngebundenen Methylgruppen in der Protonen-NMR bei $\delta = 0,04$ ppm zeigen neben der Kopplung $^2\text{J}(\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn}) = 46,9$ Hz auch die Kopplung $^3\text{J}(\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn}) = 15,0$ Hz zum benachbarten Zinnatom. In Tabelle 16 sind alle spektroskopischen Daten zur Identifizierung des Distannans **13** zusammengefaßt.

Neben Multikern-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse wird die Identität der Verbindung durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Einkristalle von **14** wurden durch langsames Abkühlen einer siedenden konzentrierten Methylenchloridlösung erhalten. **14** kristallisiert in farblosen Stäbchen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

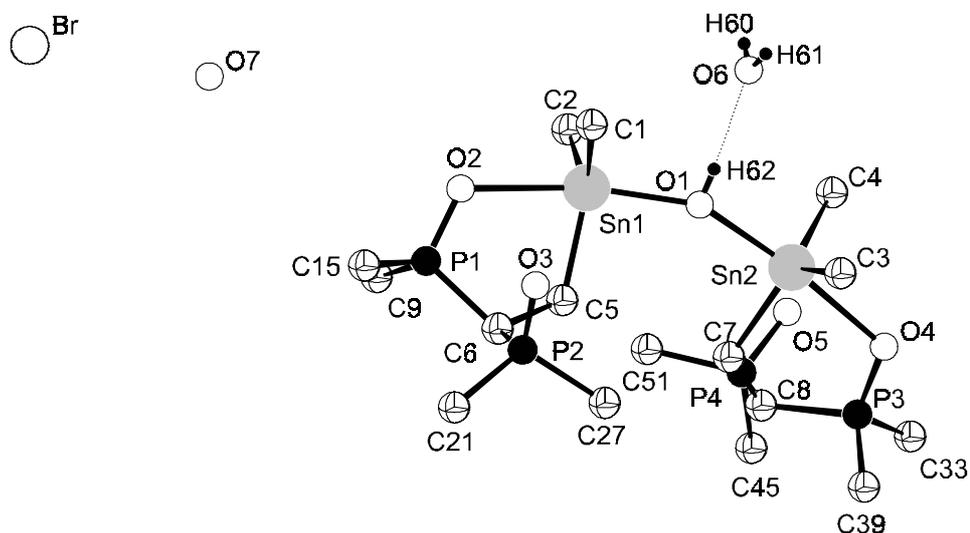


Abbildung 18: Kristallstruktur der Verbindung **14** (aus Übersichtlichkeitsgründen sind lediglich die *ipso*-C-Atome der Phenylringe sowie die H-Atome am verbrückenden O-Atom und dem koordinierten Wassermolekül dargestellt)

Auffällig an der Struktur ist die freie Orientierung des Bromid-Ions im Raum, es werden keine Wechselwirkungen innerhalb des Kristallverbands gefunden. Zusätzlich befindet sich in der monomeren Einheit ein nicht koordiniertes Wassermolekül (O7), wobei dessen Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden konnten. Im Gegensatz dazu wurden die Wasserstoffatome der Sn-O-Sn-Brücke (H62) und des koordinierten Wassermoleküls (H60, H61) lokalisiert.

Die Molekülachse Sn1-O1-Sn2 ist mit $153,1^\circ$ leicht gewinkelt, die Abstände Sn1-O1 bzw. Sn2-O1 sind mit 2,149 bzw. 2,160 Å annähernd gleich lang und liegen im Bereich bisher gefundener Sn-O-Bindungsabstände für Sn-OH-Bindungen (2,15 – 2,24 Å⁷³). Verglichen mit kovalenten Sn-O-Bindungen in Diorganozinnoxiden (1,95 – 1,98 Å⁷³) oder Hexamethyldi-stannoxan (1,94 Å⁷⁴) sind die Bindungsabstände um ca. 0,20 Å länger.

Die Bindungsabstände Sn-O der koordinierten Phosphinylgruppen in **14** (Sn1-O2: 2,375 Å; Sn2-O4: 2,393 Å) liegen im Bereich der bisher gefundenen Werte in den Monohalogen- und Dihalogenstannanen **5** – **12**. In Übereinstimmung damit sind die P=O-Bindungen der koordinierten P=O-Gruppen aufgeweitet (P1-O2: 1,502 Å; P3-O4: 1,503 Å).

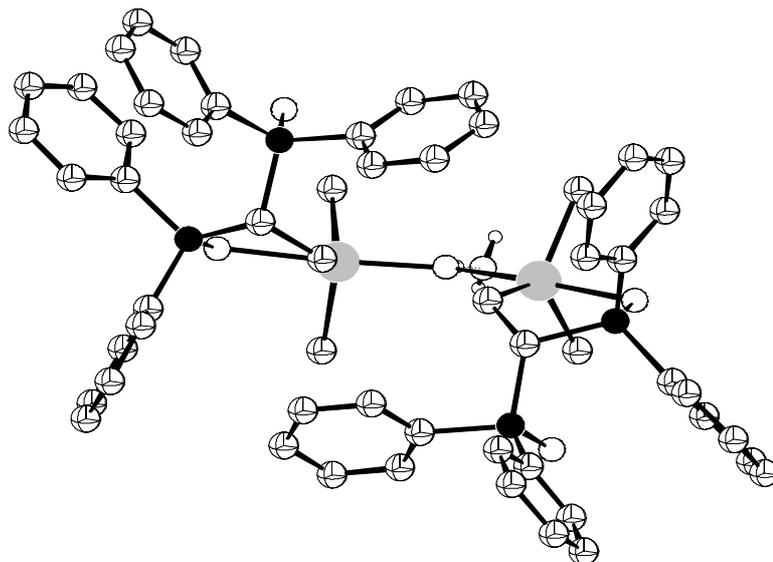


Abbildung 19: Struktur des Kations im Kristall der Verbindung **14** (Atomnumerierung erfolgt entsprechend Abbildung 18)

Tabelle 17 enthält eine Aufstellung ausgewählter Bindungswinkel und -längen der Kristallstruktur von Verbindung **14**.

In Lösung zeigt Verbindung **14** dynamisches Verhalten. Die breiten Resonanzsignale in den ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren erlauben daher keine Bestimmung der Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung (CD_2Cl_2) erhält man bei Raumtemperatur ein Singulett bei 39,2 ppm, entsprechend weist das ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein breites, nicht strukturiertes Signal bei -31,1 ppm auf. Die Verschiebungswerte für Distannoxane variieren in einem großen Bereich von -100 ppm [$(\text{C}_3\text{Sn})_2\text{O}$: -74 ppm] bis +100 ppm [$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$: 82,9 ppm]⁷⁴, in welchen sich **14** einordnen läßt. Die für Distannoxane typische Kopplungskonstante $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ von 400 – 900 Hz⁷⁴ konnte wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht bestimmt werden.

Im Protonenspektrum der Verbindung sind aufgrund der Molekülbewegung ebenfalls nur stark verbreiterte Resonanzsignale vorhanden. Für die zinngebundenen Methylgruppen bei $\delta = 0,72$ ppm kann die $^2J(^1\text{H}_3\text{C}^{119}\text{Sn})$ mit 65 – 70 Hz abgeschätzt werden. Sie liegt damit im Bereich der Kopplungskonstanten pentakoordinierter Triorganozinnhalogenide, was mit der Lage des Resonanzsignals der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie in Übereinstimmung steht. Verglichen mit den Brom-triorganostannanen **5** – **8** fungiert in Verbindung **14** das Sauerstoffatom der verbrückenden Hydroxygruppe als elektronegativer Substituent für beide Molekülhälften.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
Sn1 – O1 – Sn2	153,1(2)	O1 – Sn1	2,149(4)
O1 – Sn1 – O2	171,1(1)	O1 – Sn2	2,160(4)
O1 – Sn2 – O4	173,2(1)	Sn1 – O2	2,375(3)
P1 – C6 – P2	108,4(2)	Sn2 – O4	2,393(3)
P3 – C8 – P4	113,9(2)	P1 – O2	1,502(3)
C1 – Sn1 – O2	84,0(2)	P2 – O3	1,493(4)
C2 – Sn1 – O2	89,3(3)	P3 – O4	1,503(4)
C3 – Sn2 – O4	87,5(3)	P4 – O5	1,486(4)
C4 – Sn2 – O4	87,0(3)		

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände der Kristallstruktur von Verbindung **14**

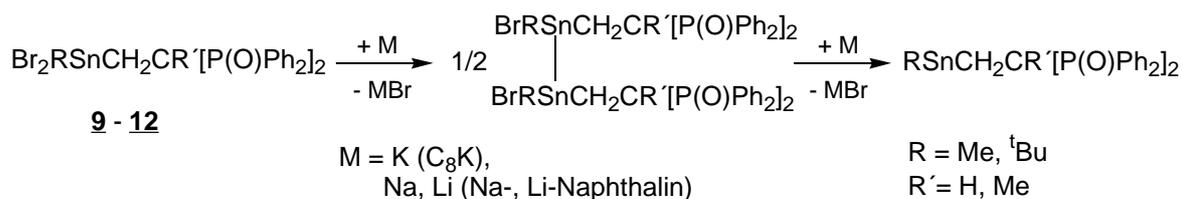
4.2. Reduktion der Dibrom-diorganostannane des Typs



Bei ersten Untersuchungen zur Darstellung bisher nicht bekannter, heteroleptischer Dialkylstannylene ausgehend von $\text{Br}_2\text{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) wurde in unserer Arbeitsgruppe der erste Vertreter dieser Substanzklasse in einem Produktgemisch identifiziert. Bei der Reduktion von $\text{Br}_2\text{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ mit zwei Äquivalenten C_8K wird zu 30% das in Lösung stabile Diorganostannylene $\text{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ gebildet, dessen Identität vor allem aus der Isomerieverschiebung der ^{119}Sn -Mößbauerresonanz von 3.2 mm/s (typische Werte für Sn(II): 2.5 bis 4.3 mm/s) sowie den Additionsreaktionen mit Br_2 und MeI zu $\text{Br}_2\text{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ bzw. $\text{}^{\text{tert}}\text{BuMe}(\text{I})\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ folgt⁵⁹. Das ^{119}Sn -NMR-Resonanzsignal des Stannylens bei $\delta = 245$ ppm zeigt Triplett-Aufspaltung mit einer Zinn-Phosphor-Kopplungskonstanten ${}^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 78$ Hz. Das analoge Stannylene mit einer Methylgruppe am Zinnatom $\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ konnte zwar auf gleiche Weise dargestellt werden, es ist aber bei Raumtemperatur instabil und zerfällt unter Zinnabscheidung.

Durch Substitution der Phosphonestergruppen $\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ durch die Phosphinylreste $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ sollte es möglich sein, niedervalente Organozinnverbindungen des Typs $\text{}^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ in kristalliner Form zu erhalten.

Zur Synthese der Dialkylstannylene ausgehend von **9** – **12** wurde die im folgenden Schema formulierte Dehalogenierung mit verschiedenen Alkalimetallen genutzt.



Gleichung 11

4.2.1. Reduktion der Dibrom-diorganostannane **9** – **12** mit Alkalimetall im Molverhältnis 1 : 2

Die Umsetzungen der Verbindungen **9** – **12** entsprechend Gleichung 11 erfolgten stets als etherische Suspensionen bei -78°C . Die Schwerlöslichkeit der Verbindungen in Ethern und Aromaten erwies sich anfangs als problematisch, da eine kontinuierliche Vermischung der Edukte nicht immer gegeben war.

Verschiedene Alkalimetalle wurden in die Untersuchungen einbezogen. Die Reaktionen mit Lithium-Cyclooctatetraen, Lithium- und Natrium-Naphthalid bereiteten allerdings während der Aufarbeitung der Reaktionsansätze Schwierigkeiten bei der vollständigen Abtrennung der Aromaten, so daß keine sauberen Produkte isoliert werden konnten.

Im Rahmen dieses Kapitels der vorliegenden Arbeit werden daher ausschließlich Reduktionsreaktionen unter Verwendung von Graphit-Kalium diskutiert.

4.2.1.1. Reduktion des Dibromids $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**11**)

Gibt man unter Rühren zu einer gekühlten Suspension frisch bereiteten Graphit-Kaliums in THF langsam das Dibromid (als Feststoff oder Suspension im gleichen Lösungsmittel), beläßt die Mischung mehrere Stunden bei -78°C und erwärmt anschließend langsam auf Raumtemperatur, so resultiert nach Abtrennung des Graphits durch Filtration über eine mit Kieselgur bedeckte Fritte in jedem Falle eine tiefrot gefärbte Reaktionslösung. Die Färbung läßt sowohl auf gebildete Stannylene als auch auf konjugierte Anionen, die beispielsweise aus den Phosphinylgruppen gebildet werden, schließen. Daher wurden nach der Konzentrierung der Rohlösungen vorerst lediglich NMR-spektroskopische Untersuchungen in der Mutterlauge vorgenommen.

Bei der Reaktion von $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**11**) mit C_8K in THF konnte in geringen Mengen ein rotes, kristallines Produkt isoliert werden, dessen ^{119}Sn -NMR-Signal ein gut aufgelöstes Pseudotriplett bei ca. -40 ppm darstellt (nichtäquivalente Phosphor-

atome). Es könnte sich dabei um das erwartete Stannylen handeln. Leider wurden bisher von dieser Substanz keine für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten.

Bei der weiteren Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man einen aus Methylenchlorid/Hexan fällbaren farblosen, kristallinen Rückstand, welcher spektroskopisch und elementaranalytisch als das Monobromid $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**7**) charakterisiert wird. Dieser Befund stützt die bereits von RICHTER¹⁴ aufgestellte These des Zerfalls intermediär gebildeter Dibrom-distannane durch Disproportionierung und Methylgruppenwanderung entsprechend dem in Abbildung 20 vorgeschlagenen Mechanismus.

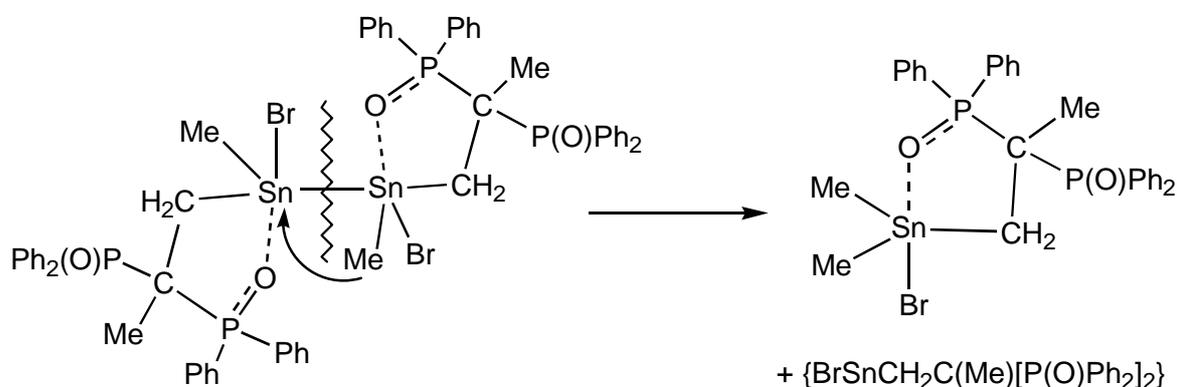


Abbildung 20: Sn-Sn-Bindungsspaltung und Methylgruppenwanderung in intermediär gebildeten Dibrom-distannanen

Die weiteren Zerfallsreaktionen des verbleibenden Stannylen konnten durch Charakterisierung einer zinnfreien Spezies annähernd nachvollzogen werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Dubletts gleicher Intensität bei $\delta = 28,2$ ppm und $\delta = 35,3$ ppm mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 48,8$ Hz. Die massenspektroskopische Untersuchung ergibt, daß die Verbindung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ gebildet wird, die offensichtlich aus der Sn-C-Bindungsspaltung zum funktionellen Rest im intermediär gebildeten Stannylen oder bereits im Dibromid **11** resultiert. Die Nichtäquivalenz der Phosphoratome ist nach bisherigen Erkenntnissen die Folge der Komplexbildung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ mit dem bei der Reaktion entstehenden KBr, analog zu den für die Tetraorganostannane **1** und **2** gefundenen Komplexen $[\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{NaI}]$ und $[\mathbf{2} \cdot \frac{1}{2}\text{NaI}]$ (vgl. Abbildung 3, Seite 7). Allerdings sollte bei der Komplexbildung jeweils nur eine der beiden Phosphinylgruppen koordinieren, wodurch die Äquivalenz der funktionellen Gruppen und damit der ^{31}P -Kerne aufgehoben wird.

Im Protonenspektrum treten die Resonanzsignale der Methylengruppen bei $\delta = 2,5 - 2,9$ ppm (m), der C-gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 1,3 - 1,5$ ppm (m) sowie der Phenyl-Protonen bei $\delta = 6,9 - 8,0$ ppm (m) auf.

Offensichtlich sind die Alkyl-diphenylphosphinylgruppen sehr stabile Fragmente, die bevorzugt unter reduktiven Bedingungen gebildet werden.

4.2.1.2. Reduktion des Dibromids $\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**12**)

Die analoge Reaktion von **12** mit zwei Äquivalenten C_8K in THF bei -78°C führt zu einer roten Lösung, in der ^{31}P -NMR-spektroskopisch wiederum der Kaliumbromidkomplex des Zerfallsprodukts $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ nachgewiesen wird. Bei Konzentration der Lösung im Vakuum fallen aus der Mutterlauge farblose Kristalle als Würfel aus, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind.

Wie die Molekülstruktur des Reaktionsproduktes **15**, dargestellt in Abbildung 21, zeigt, erfolgt der bevorzugte Angriff des zweiten Äquivalents Graphit-Kalium nicht wie gewünscht an der Zinn-Zinn-Bindung, sondern an der P-C-Bindung im funktionellen Rest.

Das dabei entstehende Fragment $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ bindet ein Sauerstoffatom, dessen Herkunft ungeklärt ist. Das resultierende Anion $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^\ominus$ fungiert als elektronegativer Substituent und verdrängt einen der im Distannan noch vorhandenen Bromsubstituenten, wobei $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tertBu})(\text{Br})\text{Sn}-\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tertBu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**15**) gebildet wird. Die Zinnatome sind über die Phosphinylgruppen intramolekular pentakoordiniert. Ein Vergleich der Bindungslängen Sn-O der koordinierten Phosphinylgruppen in **15** zeigt, daß Brom ($d_{\text{Sn2-O5}} = 2,383 \text{ \AA}$) und die sauerstoffgebundene $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]$ -Gruppe ($d_{\text{Sn1-O1}} = 2,390 \text{ \AA}$) nahezu gleich starke $-I$ -Effekte ausüben. Dieser Befund wird auch durch die Differenz der Winkelsummen der äquatorialen und der axialen Winkel (zu Br bzw. O2) bestätigt, die annähernd identisch sind $[\sum\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \sum\angle\text{Sn}_{\text{ax}} = 79,6^\circ$ (Sn1); $\sum\angle\text{Sn}_{\text{eq.}} - \sum\angle\text{Sn}_{\text{ax}} = 80,3^\circ$ (Sn2)]. Ähnliche Bindungsabstände Sn-O zu der koordinierten Phosphinylgruppe wurden bereits im protonierten Distannoxan **14** ($d_{\text{Sn-O}} = 2,375/2,393 \text{ \AA}$) gefunden.

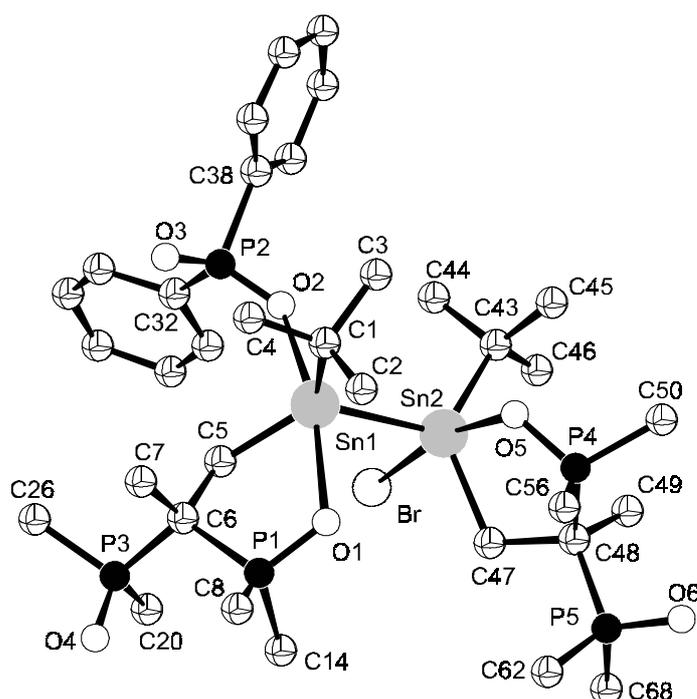


Abbildung 21: Molekülstruktur der Verbindung **15** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt; an den Phenylringen der kohlenstoffverbrückten Diphenylphosphinylgruppen sind lediglich die *ipso*-C-Atome dargestellt)

Wesentlich kürzer ist die Bindungslänge Sn1-O2 des σ -gebundenen Sauerstoffs in **15**, sie liegt mit 2,296 Å im Bereich der Bindungsabstände der koordinierten Phosphinylgruppen der Monohalogenide **7** ($d_{\text{Sn-O}} = 2,285 \text{ Å}$) und **7-Cl** ($d_{\text{Sn-O}} = 2,317 \text{ Å}$). Ähnliche Sn-O- und P=O-Bindungsabstände in σ -gebundenen O-P(O)-Fragmenten finden sich beispielsweise in catena-(Chloro-diethyl-(μ -2-dimethylphosphinato)-Zinn(IV)) $[\text{Et}_2(\text{Cl})\text{SnOP}(\text{O})\text{Me}_2]_n$, mit $d_{\text{Sn-O}} = 2,226 \text{ Å}$ ⁷⁵.

Jedes der beiden Zinnatome in **15** befindet sich in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Ligandenumgebung, wobei die elektronegativen Substituenten jeweils axiale Positionen einnehmen. Die starke Abweichung von der Idealgeometrie ist auf sterische Wechselwirkungen der ^{tert}Butylgruppen sowie auf die gespannten Fünfringe $\overbrace{\text{Sn} - \text{C} - \text{C} - \text{P} - \text{O}}$ zurückzuführen.

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Molekülstruktur von Verbindung **15** sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
O1 – Sn1 – O2	165,1(3)	Sn1 – Sn2	2,805(2)
O5 – Sn2 – Br	166,9(3)	Sn1 – O1	2,390(11)
Sn1 – Sn2 – C43	118,3(5)	Sn1 – O2	2,296(13)
Sn2 – Sn1 – C1	117,6(5)	Sn2 – Br	2,691(2)
P1 – C6 – P3	112,0(8)	Sn2 – O5	2,383(9)
P4 – C48 – P5	111,8(10)	Sn1 – C1	2,224(14)
Sn1 – Sn2 – O5	90,4(3)	Sn2 – C43	2,210(30)
Sn1 – Sn2 – Br	93,7(1)	P1 – O1	1,530(12)
Sn2 – Sn1 – O1	87,6(3)	P2 – O2	1,342(11)
Sn2 – Sn1 – O2	95,9(3)	P2 – O3	1,520(20)
C1 – Sn1 – C5	128,4(7)	Sn1 – O3	3,852
C43 – Sn2 – C47	127,9(7)	P3 – O4	1,490(20)
O2 – P2 – O3	122,2(11)	P4 – O5	1,523(10)
		P5 – O6	1,490(10)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in der Molekülstruktur der Verbindung **15**

Erstaunlich ist der sehr kurze Bindungsabstand $d_{P_2-O_2}$ mit nur 1,342 Å, der etwa 0,15 Å kleiner ist als die bisher in den besprochenen Verbindungen gefundenen Abstände d_{P-O} der P=O-Doppelbindungen nicht koordinierter Phosphinylgruppen. Der Bindungsabstand $d_{P_2-O_3}$ liegt mit 1,520 Å im Bereich gestreckter P=O-Doppelbindungen. Eine Wechselwirkung des Sauerstoffatoms O3 mit dem Zinnatom Sn1 kann mit $d_{Sn_1-O_3} = 3,852$ Å ausgeschlossen werden (Summe der van der Waals-Radien = 3,65 Å³⁷).

Charakteristische Schwingungsbanden treten im IR-Spektrum bei $\nu = 1181$ cm⁻¹ für die nicht koordinierte und bei $\nu = 1116$ cm⁻¹ für die koordinierte Phosphinylgruppe auf. Sehr intensiv erscheint auch die charakteristische Bande der Zinn-Brom-Valenzschwingung bei $\nu = 203$ cm⁻¹.

Charakteristisch im Protonenspektrum von **15** sind die Resonanzsignale der zinngebundenen ^{tert}Butylgruppen ($\delta = 1,47$ ppm (s), $^3J(^1H, ^{119}Sn) = 98$ Hz) und der Methylgruppen am verbrückenden C-Atom ($\delta = 1,42$ ppm (t), $^3J(^1H, ^{31}P) = 16,4$ Hz), wobei die Triplettaufspaltung des Signals auf einen raschen Wechsel der Phosphinylgruppen in Lösung schließen läßt. Die zinngebundenen Methylenprotonen konnten nicht zugeordnet werden.

Belässt man die tiefrote Lösung des Reaktionsansatzes nur wenige Minuten unter aeroben Bedingungen, so erfolgt eine sofortige Entfärbung, wobei farblose Kristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenkristallstrukturuntersuchung wachsen. Durch den Luftkontakt findet eine Hydrolyse des Distannans **15** statt. Dabei wird das verbleibende Bromid-Ion durch ein weiteres Fragment OP(O)Ph_2 substituiert, die Zinn-Zinn-Bindung gespalten und beide Molekülhälften werden über zwei Hydroxybrücken verknüpft. Die Molekülstruktur der resultierenden Verbindung $[\text{Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{C(Me)CH}_2(\text{tertBu})[\text{Ph}_2\text{P(O)O}]\text{Sn(OH)}_2\text{Sn}[\text{OP(O)Ph}_2](\text{tertBu})\text{CH}_2\text{C(Me)[P(O)Ph}_2]_2$ (**16**) ist in Abbildung 22 dargestellt. **16** kristallisiert in stäbchenförmigen Kristallen der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Beide Molekülhälften sind symmetrisch zueinander angeordnet. Jedes Zinnatom ist oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome liegen mit dem Zinnatom in einer Ebene, der zentrale Sn-O-Sn-O-Vierring ist ebenfalls planar. Die Sn-O-Bindungslängen innerhalb des Rings betragen 2,094 Å und 2,136 Å und liegen damit im gleichen Bereich wie bei **14**. Der leicht vergrößerte Bindungsabstand Sn-O1' wird der koordinativen Sn-O-Bindung zugeordnet.

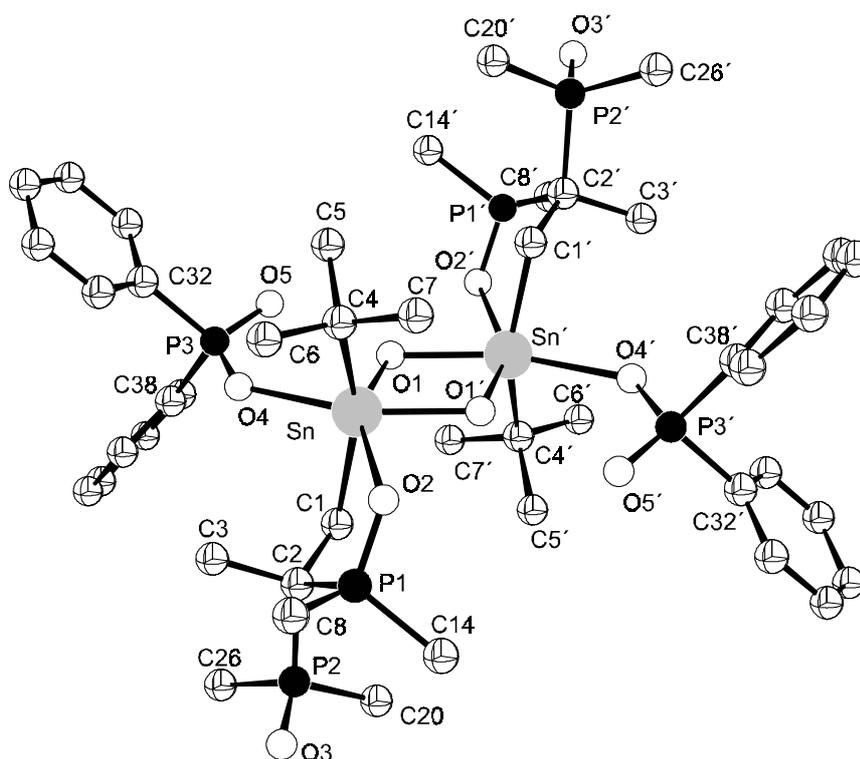


Abbildung 22: Molekülstruktur der Verbindung **16** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die H-Atome nicht dargestellt; an den Phenylringen der Diphenylphosphino-ylgruppen an P1 (P1') und P2 (P2') sind lediglich die *ipso*-C-Atome dargestellt)

Im Gegensatz zu den Sn-O-Bindungslängen innerhalb des Rings beträgt die exocyclische Bindungslänge $d_{\text{Sn-O4}} = 2,288 \text{ \AA}$ und ist mit dem entsprechenden Sn1-O2-Abstand in **15** vergleichbar. Der Bindungsabstand Sn-O2 des Chelatrings in **16** liegt mit $2,43 \text{ \AA}$ im Bereich der bisher diskutierten P=O \cdots Sn-Bindungslängen in den Dibromstannanen **9** – **12** sowie ihrer intramolekular koordinierten Folgeprodukte **14** und **15**. Eine Wechselwirkung zwischen dem Zinnatom und dem Sauerstoff O5 wird auch in **16** nicht beobachtet ($d_{\text{Sn-O5}} = 3,778 \text{ \AA}$).

Eine Übersicht über die wichtigsten Bindungswinkel und -abstände zeigt Tabelle 19.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
O1 – Sn – O2	152,2(1)	Sn – O1	2,096(3)
O1 – Sn – O1'	70,4(2)	Sn – O1'	2,134(3)
O1 – Sn – O4	83,8(1)	Sn – O2	2,429(4)
O2 – Sn – O4	123,0(1)	Sn – O4	2,288(4)
Sn – O1 – Sn'	109,6(2)	Sn – O5	3,7783
C1 – Sn – C4	150,0(2)	P1 – O2	1,495(4)
C1 – Sn – O2	75,0(2)	P2 – O3	1,493(4)
C1 – Sn – O4	85,1(2)	P3 – O4	1,519(4)
O4 – P3 – O5	117,9(3)	P3 – O5	1,477(5)
P1 – C2 – P2	110,0(3)	Sn – C1	215,5(6)
		Sn1 – C4	214,5(7)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in der Molekülstruktur von Verbindung **16**

Die Aussagen der Röntgenkristallstrukturanalyse stimmen mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen überein. Im Protonenspektrum der Verbindung **16** finden sich neben den bekannten Resonanzsignalen für die ^{tert}Butyl- sowie die Methylgruppe am verbrückenden C-Atom wiederum in einem sehr großen Bereich die Phenylprotonen ($\delta = 6,87 - 8,22 \text{ ppm}$, m) und zusätzlich ein Resonanzsignal der Hydroxygruppe bei $\delta = 9,00 \text{ ppm}$. Die für **16** charakteristischen ³¹P-NMR-Resonanzsignale treten bei $\delta = 50,1 \text{ ppm}$ und $\delta = 27,8 \text{ ppm}$ für die koordinierte bzw. nicht koordinierte Diphenylphosphinylgruppe auf, sowie bei $\delta = 39,0 \text{ ppm}$ für die OP(O)Ph₂-Gruppe. **16** zeigt im Vergleich zu **15** keine Moleküldynamik, was aus den scharfen Signalen in der NMR-Spektroskopie folgt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der THF-Rohlösung des Reaktionsansatzes von **16** deuten zwei Dubletts gleicher Intensität bei $\delta = 33,5$ ppm und $\delta = 40,2$ ppm mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 48,8$ Hz wiederum auf das Vorliegen der zinnfreien Verbindung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ als Folge einer Zersetzungsreaktion hin.

Die Bildung von **15** und **16** läßt den Schluß zu, daß die offensichtlich zunächst entstehenden Dibrom-distannane $[\text{BrRSnCH}_2\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{tertBu}$) bei einer Reaktionstemperatur von -40°C bis -30°C stabil sind, daß dann aber im zweiten Reaktionsschritt nicht der erwartete Angriff eines weiteren Äquivalents Graphit-Kalium auf die Sn-Sn-Bindung des Distannans erfolgt, sondern die Spaltung einer P-C-Bindung in der Bis(diphenylphosphinyl)methylgruppe des funktionellen Restes stattfindet. Formal sollte dabei $\text{KP}(\text{O})\text{Ph}_2$ gebildet werden, das anschließend die Sn-Br-Bindung angreifen könnte. Nicht geklärt werden konnte die Herkunft des zusätzlichen Sauerstoffs im Molekül unter Bildung des Substituenten $-\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$. P-C-Bindungsspaltungsreaktionen von Methan-bis(phosphoryl)verbindungen im wäßrigen, alkalischen Milieu sind als Nebenreaktionen bekannt, allerdings vorwiegend bei unsymmetrisch substituierten Vertretern und solchen, die am zentralen C-Atom einen elektronenziehenden Substituenten tragen⁷⁶.

4.2.1.3. Reduktionen von $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**9**) und $\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**10**) mit Graphit-Kalium im Molverhältnis 1 : 2

In die Untersuchungen über das Verhalten der Dibrom-diorganostannane gegenüber Reduktionsmitteln wurden auch die am verbrückenden C-Atom unsubstituierten Dibromide **9** und **10** einbezogen. Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen der Reduktionen der Verbindungen **11** und **12** sollten Spaltungsreaktionen eintreten, die möglicherweise zu dem analogen zinnfreien Produkt $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ führen. Die Bildung eines Distannans und seiner Folgeprodukte wird lediglich für **10** erwartet, da hier das Zinnatom als elektrophiles Reaktionszentrum durch die sterisch anspruchsvolle $^{\text{tert}}$ Butylgruppe geschützt wird.

Nach Umsetzung der genannten Dibromide mit zwei Äquivalenten C_8K werden die tiefroten Reaktionslösungen konzentriert und vorerst ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch untersucht.

Der aus der Reaktion von **10** resultierende rote Schaum ist benzollöslich und stellt eine 1 : 1 Mischung zweier Produkte dar. Das Phosphorspektrum einer benzolischen Lösung

dieses Feststoffs zeigt ein Singulett bei $\delta = 31,1$ ppm sowie zwei breite, nicht strukturierte Resonanzsignale gleichen Integrals bei 37,5 ppm und 47,0 ppm. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum tritt lediglich ein Multiplett bei $-27,6$ ppm auf. Die Lage dieses Signals und die beiden Resonanzsignale im Phosphorspektrum bestätigen wiederum eine Spaltung des intermediär gebildeten Distannans unter Wanderung des Organylsubstituenten und Ausbildung eines Zinnmonobromids ($\text{Br}^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$) mit intramolekularer Pentakoordination. Das im Gemisch noch vorhandene zweite Reaktionsprodukt ($\delta = 31,1$ ppm) stellt eine zinnfreie Verbindung dar und wurde daher nicht aus der Rohlösung isoliert.

Die aus der Umsetzung von **9** mit C_8K erhaltene Rohlösung zeigt sowohl im ^{31}P - als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Vielzahl verschiedener Signale, so daß offensichtlich bei Raumtemperatur eine vollständige Zersetzung stattfindet. Die Resonanzsignale der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie liegen im Bereich von 0 ppm bis -100 ppm, im Phosphorspektrum streuen die Signale in einem Bereich von 25 – 50 ppm, eine Zuordnung von Zinn-Phosphor-Kopplungen konnte nicht erfolgen.

Die bisherigen Ergebnisse der Reduktionsreaktionen lassen erkennen, daß die gewünschte Selektivität der Zinn-Halogen-Bindungsspaltung bei Substitution der Phosphonsäureestergruppen $-\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ durch Diphenylphosphinylgruppen $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ nicht mehr gegeben ist. Es werden nicht die erwarteten kristallinen, stabilen Stannylene erhalten, da die Phosphinylreste offensichtlich bei den Reduktionen der Dibromide **9** – **12** sehr stabile Anionen mit guter Ladungsdelokalisierung in den aromatischen Ringen bilden und Folgereaktionen verursachen.

Es ist zu klären, ob diese Spaltungsreaktionen erst nach dem ersten Reduktionsschritt (Bildung der Distannane) eintreten. In diesem Fall sollten die Distannane des Typs $[\text{BrR}\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R}')\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ isolierbar sein und charakterisiert werden können.

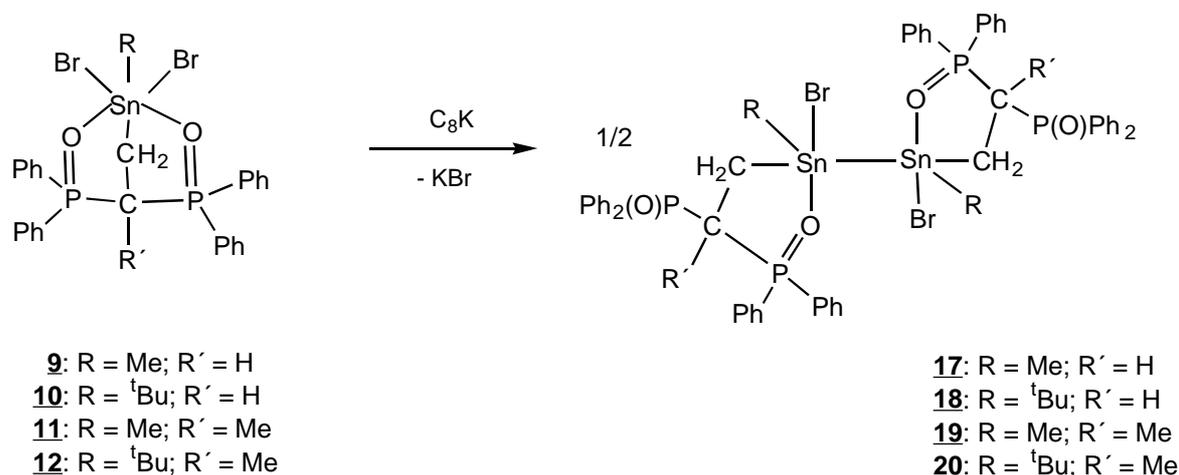
Im nachfolgenden Kapitel wird daher das Reaktionsverhalten der Dibrom-diorganostannane **9** – **12** gegenüber einem Äquivalent Graphit-Kalium untersucht.

4.2.2. Reduktion der Dibrom-diorganostannane **9** – **12** mit Graphit-Kalium im Molverhältnis 1 : 1

Die Zinn-Zinn-Bindungsknüpfung durch Dehalogenierung von Dihalogen-diorgano- und Halogen-triorganostannanen mittels Alkalimetallen ist eine seit langem angewandte Methode zur Darstellung von Dihalogen-tetraorgano- bzw. Hexaorgano-distannanen. Der

Syntheseverlauf zur Darstellung der Distannane des Typs $[\text{BrRSnCH}_2\text{C}(\text{R}')\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ ist in Gleichung 12 dargestellt.

Die Dibrom-diorganostannane **9** – **12** werden mit C_8K in THF bei -78°C umgesetzt und die gelb- bis orangefarbenen Reaktionslösungen in der bereits beschriebenen Weise (vgl. Reduktion der Brom-triorganostannane, Kapitel 4.1.) aufgearbeitet.



Gleichung 12

Die bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten C_8K vermutete Bildung der Distannane als Intermediate in einem ersten Reduktionsschritt kann durch die Isolierung und Charakterisierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{Me})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**17**) in Form eines farblosen Feststoffs bestätigt werden. Bei Raumtemperatur zeigt die Verbindung das schon für die Monobromide **5** – **8** beschriebene dynamische Verhalten und liefert nur wenig aussagekräftige NMR-Spektren mit breiten Signalen. So findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei 29,5 und 51,6 ppm (C_6D_6), im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (C_6D_6) deutet ein breites, nicht strukturiertes Signal bei $-85,4$ ppm lediglich auf das Vorliegen einer pentakoordinierten Zinnverbindung mit Zinn-Zinn-Bindung hin. Bei -80°C ermittelte NMR-Daten bestätigen die erwartete intramolekulare Koordination einer Phosphinylgruppe des Liganden an das Zinnatom.

Tiefemperatur-NMR-Daten (CD_2Cl_2 , -80°C) des Distannans **17**:

^{31}P -NMR:

$$\delta(\text{P}=\text{O}_{\text{unkoord}}) = 32,3 \text{ ppm (d); } {}^2J(^{31}\text{P}\text{C}^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz} \quad {}^3J(^{31}\text{P}\text{C}^{119}\text{Sn}) = 274,1 \text{ Hz}$$

$$\delta(\text{P}=\text{O}_{\text{koord}}) = 51,2 \text{ ppm (d); } {}^2J(^{31}\text{P}\text{C}^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz}$$

Die Kopplungskonstante ${}^nJ(^{31}\text{P},^{119}\text{Sn})$ wird nicht beobachtet.

^{119}Sn -NMR:

$$\delta = -71,9 \text{ ppm (d/d); } {}^3J(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P}_{\text{unkoord}}) = 275 \text{ Hz} \quad {}^nJ(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}_{\text{koord.}}) = 32,1 \text{ Hz}$$

$${}^1J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 10855 \text{ Hz}$$

Die ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$ -Kopplung tritt erst nach sehr langen Akkumulationszeiten sichtbar aus der Grundlinie heraus und liegt mit 10855 Hz im Erwartungsbereich direkter Zinn-Zinn-Einfachbindungen in Distannanen mit elektronegativen Substituenten⁷⁷. Die Kopplungskonstante ist ca. 5000 Hz größer als die des Hexaorgano-distannans **13**. Sie variiert in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten am Zinn ($\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$: ${}^1J = 2748 \text{ Hz}$; $(\text{AcO})\text{Bu}_2\text{SnSnBu}_2(\text{OAc})$: ${}^1J = 11272 \text{ Hz}$)⁷⁷.

Ebenso belegt das Auftreten von Kopplungen der zinngebundenen Methylgruppe mit beiden Zinnatomen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17** das Vorliegen einer Zinn-Zinn-Bindung.

${}^1\text{H}$ -NMR-Daten (C_6D_6) des Distannans **17**:

$$\delta(\text{SnCH}_3) = 1,21 \text{ ppm (s)} \quad {}^2J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 62,3 \text{ Hz} \quad {}^3J(^1\text{HCSn}^{119}\text{Sn}) = 11,3 \text{ Hz}$$

$$\delta(\text{SnCH}_2) = 2,2 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{SnCH}_2\text{CH}) = 5,45 \text{ ppm (m)}$$

Ferner wird im Ramanspektrum der Verbindung die $\nu(\text{Sn-Sn})$ -Valenzschwingung bei 167 cm^{-1} beobachtet.

Es gelang leider nicht, gut ausgebildete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturuntersuchung zu erhalten.

Im Gegensatz zu Ergebnissen von RICHTER⁷⁸, wonach die Kristallisation der in Lösung stabilen Distannane $[(^i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{R})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{R})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, {}^{\text{tert}}\text{Bu}$) unter Verlust eines Isopropyl-Radikals bzw. von Isopropen und unter Sn-Sn-Bindungsspaltung zu den Verbindungen $[-\text{SnR}(\text{Br})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})\text{O}-]_2$ mit intermolekularen Sn-O-P-Brücken führt (Abbildung 23), weist das Dihalogen-tetraorgano-distannan **17** sowohl in Rohlösung als auch nach Kristallisation identische NMR-Spektren auf, so daß Umlagerungsreaktionen ausgeschlossen werden können.

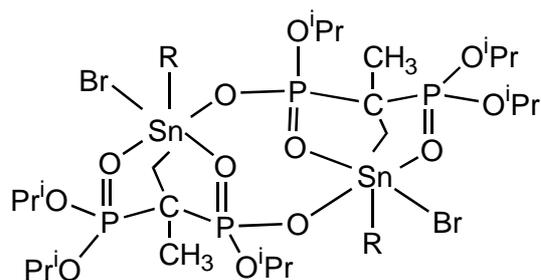


Abbildung 23: Strukturbild des gebildeten Dimers mit intermolekularen Sn-O-P-Brücken bei Kristallisation der in Lösung stabilen Distannane des Typs $[(^i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{R})(\text{Br})\text{Sn}-\text{Sn}(\text{Br})(\text{R})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$

Die analogen Umsetzungen der Zinndibromide **10** – **12** führen zur Bildung der Distannane **18** – **20**. Im Gegensatz zu **17** ist es bisher jedoch noch nicht gelungen, diese Verbindungen in analysenreiner Form zu erhalten. Sie entstehen stets im Gemisch mit den entsprechenden Ausgangsstoffen. Die Verbindungen konnten daher nur durch Heterokern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Bei der Reaktion des Dibromids **11** mit C_8K entsteht neben dem Distannan **19** wiederum das zinnfreie Spaltprodukt $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$, gebunden als Kaliumbromid-Komplex (^{31}P : 28,1 / 34,9 ppm; $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 48,8$ Hz), welches bereits bei den Reduktionsreaktionen von **11** mit zwei Äquivalenten C_8K isoliert wurde.

Verbindung (Lösungsmittel, Meßtemperatur)	^{31}P -NMR [ppm] $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$	^{119}Sn -NMR [ppm] $^3\text{J}(\text{Sn},\text{P}); ^1\text{J}(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$
$[\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}\}_2\text{CHCH}_2(\text{Me})(\text{Br})\text{Sn-}]_2$ (17) (in CD_2Cl_2 ; -80°C)	32,3 (unkoord.) 51,2 (koordiniert.) $^2\text{J} = 9,0$ Hz	$-71,9$ (d/d) $^3\text{J}(\text{Sn},\text{P}) = 275,0$ Hz $^1\text{J}(\text{SnSn}) = 10855$ Hz
$[\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}\}_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{Me})(\text{Br})\text{Sn-}]_2$ (18) (in C_6D_6 ; 27°C)	30,1 (unkoord.) 54,6 (koordiniert.)	$-51,0$ („t“) $^3\text{J}(\text{Sn},\text{P}) = 315,8$ Hz
$[\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}\}_2\text{CHCH}_2(\text{tert}\text{Bu})(\text{Br})\text{Sn-}]_2$ (19) (in C_6D_6 ; 27°C)	26,6 (unkoord.) 53,8 (koordiniert.) $^2\text{J} = 7,8$ Hz	-
$[\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}\}_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert}\text{Bu})(\text{Br})\text{Sn-}]_2$ (20) (in CD_2Cl_2 ; 27°C)	33,1 (unkoord.) 55,8 (koordiniert.) $^2\text{J} = 22,0$ Hz	$-64,3$ („t“) $^3\text{J}(\text{Sn},\text{P}) = 250,9$ Hz

Tabelle 20: Ausgewählte spektroskopische Daten der Distannane **17** – **20**

4.2.3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Reaktionen der Dibrom-diorganostannane des Typs $\text{Br}_2\text{RSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^{\text{tert}}\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) (**9** – **12**) mit C_8K im Molverhältnis 1 : 1 lassen den Schluß zu, daß das nucleophile Agens erwartungsgemäß die Zinn-Halogen-Bindung angreift, wobei nachfolgend eine Zinn-Zinn-Bindung unter Ausbildung der Distannane **17** – **20** geknüpft wird.

Wirken hingegen zwei Äquivalente C_8K auf die Dibromide **9** – **12** ein, werden intermediär die Distannane gebildet, welche in einer Folgereaktion allerdings nicht zu den gewünschten Stannylenen mit intramolekularer $\text{P}=\text{O}\cdots\text{Sn}$ -Stabilisierung reagieren. Der weitere Angriff noch vorhandenen Reduktionsmittels in der Reaktionslösung führt zu Spaltungsreaktionen in den Molekülen. Es werden bevorzugt Phosphor-Kohlenstoff- und Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gespalten, die u.a. zu isolierbaren zinnfreien Folgeprodukten bzw. zu den Verbindungen **15** und **16** führen.

5. Umsetzungen der Halomethyl-trimethylstannane $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Hal}$ mit Stickstoff- und Schwefelderivaten des Methylen-bis-(diphenylphosphins)

Die bisherigen Ergebnisse veranlaßten uns, nach weiteren Substanzklassen des Typs $\text{CH}_2[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ zur Synthese geeigneter intramolekular stabilisierter Zinnverbindungen zu suchen. In den folgenden Abschnitten werden stickstoff- und schwefelhaltige Liganden ($\text{X} = \text{N-tol}$; S) vorgestellt und deren Reaktionsverhalten gegenüber Halomethyl-trimethylstannanen untersucht.

5.1. Synthese der Liganden

Interessante Vertreter intramolekular koordinierender Liganden stellen neben den bereits vorgestellten Verbindungen dppmO_2 und dppeO_2 die in Abbildung 24 dargestellten Methylen-bis-(phosphoranyl)verbindungen dar.

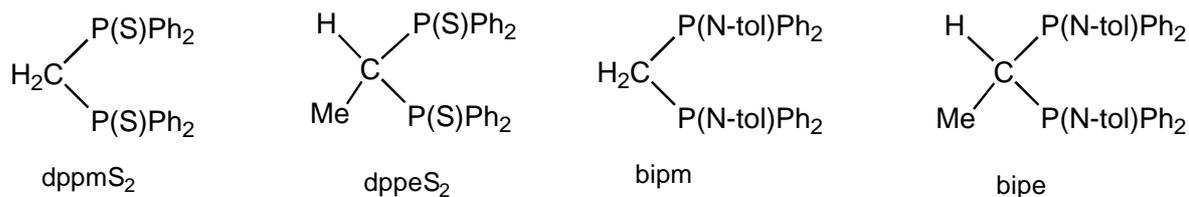


Abbildung 24: Methylen-bis(phosphoranyl)verbindungen, die in die Untersuchungen einbezogen wurden

Bis-(diphenylthiophosphinyl)methan (dppmS₂) bzw. 1,1-Bis-(diphenylthiophosphinyl)ethan (dppeS₂) sowie Bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)methan (bipm) und 1,1-Bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)ethan (bipe) werden häufig als neutrale Liganden in der Übergangsmetallkomplexchemie verwendet^{15g-j),n),79}, während sie in der Organozinnchemie bisher keine Anwendung fanden.

Gegenstand des folgenden Kapitels ist die Umsetzung der durch Deprotonierung zugänglichen Alkanidionen [CR{P(X)Ph₂}]⁻ mit Me₃SnCH₂Hal (Hal = Br, I) und weiteren Elektrophilen.

Die Verbindungen dppmS₂, dppeS₂, bipm und bipe werden nach bekannten Methoden^{79,15m),80} aus dppm bzw. dppe durch Umsetzung mit elementarem Schwefel bzw. p-Tolylazid in aromatischen Lösungsmitteln synthetisiert. Die resultierenden Produkte sind farblose, mikrokristalline Feststoffe, welche mittels Multikern-NMR-Spektroskopie (Tabelle 21) und Vergleich mit Literaturdaten^{79,15m),80} charakterisiert wurden.

Die Darstellung von dppeS₂ ausgehend von dppmS₂ durch Metall-Wasserstoffaustausch an der aciden Methylenbrücke und nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid gelang entgegen Literaturangaben⁷⁹ lediglich zu 10%.

In hohen Ausbeuten hingegen verläuft die Synthese von dppeS₂ und bipe ausgehend von dppe, wobei die Methylgruppe am Brückenkohlenstoff von Beginn an im Molekül enthalten ist (vgl. Darstellung von dppeO₂).

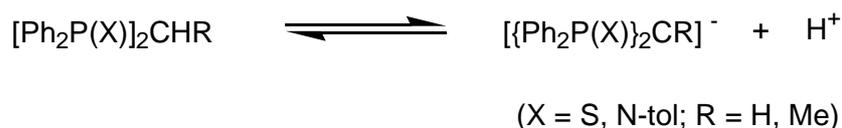
Verbindung	Fp. [°C]	$\nu(\text{P}=\text{X})$ [cm^{-1}] (X=S,N-tol) (KBr)	$^{31}\text{P-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]	
				$\delta(\underline{\text{CH}})$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ [Hz]	$\delta(\text{CH-CH}_3)$ ^3J [Hz]
dppmS ₂	180 – 182	625(m), 605(m)	36,1	3,9 (t) ($^2\text{J} = 13,5$)	-
bipm	204 – 205	1340 (sst)	0,0	3,6 (t) ($^2\text{J} = 13,7$)	-
dppeS ₂	220 – 221	695 (st), 605 (st)	47,8	4,2 (t/q) ($^2\text{J} = 14,4$)	1,4 (t/d) ($^3\text{J}_{\text{PCCCH}} = 17,5$) ($^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7,2$)
bipe	262 – 264	1340 (sst)	8,6	3,8 (m) (nicht auf- gelöst)	1,4 (t/d) ($^3\text{J}_{\text{PCCCH}} = 16,7$) ($^3\text{J}_{\text{HCCCH}} = 7,4$)

Tabelle 21: Ausgewählte Daten der Liganden dppmS₂, bipm, dppeS₂ und bipe

5.2. Anionenbildung

Die beiden polarisierten P=N- bzw. P=S-Gruppen im Molekül bedingen die Acidität der Methylen-Wasserstoffatome⁷⁹. Sowohl dppmS₂ und bipm als auch dppeS₂ und bipe können in THF mit LiBu oder vorzugsweise mit NaH deprotoniert werden. Im Gegensatz zu dppeO₂ ist die Metallierung der C-H-Bindung in bipe bei Raumtemperatur nur in Gegenwart eines Donors (DMF) möglich, welcher die Acidität der C-H-Bindung erhöht.

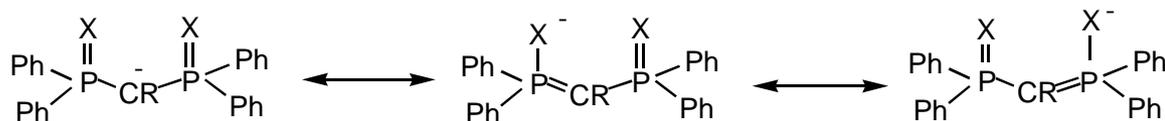
Die Protonenabstraktion entsprechend Gleichung 13 ist reversibel, so daß zur Umsetzung mit elektrophilen Substraten ein Überschuß an Metallierungsagens (NaH) in der Reaktionslösung erforderlich ist⁸⁰.



Gleichung 13

Die Alkalimetallmethanide werden in Lösung erhalten und können direkt ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt werden. In Tabelle 22 sind die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Natriumsalze der Liganden zusammengefaßt.

Bei den bisherigen Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten dieser Liganden fällt auf, daß die Bis-(phosphoranyl)alkane ambivalentes Verhalten zeigen^{80,15i),j)}, welches auch für die Anionen erwartet wird (Abbildung 25).



(R=H, Me; X = S, N-tol)

Abbildung 25: Mögliche mesomere Grenzstrukturen der Ligandanionen

Bei Variation der angreifenden Substrate $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Hal}$ können somit sowohl C-substituierte als auch N- bzw. S-substituierte Bis-(phosphoranyl)methanderivate resultieren.

Anion	^{31}P -NMR (C_6D_6) δ [ppm]
$\text{Na}^+[\text{CH}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]^-$	38,4
$\text{Na}^+[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]^-$	14,1
$\text{Na}^+[\text{CMe}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]^-$	47,2
$\text{Na}^+[\text{CMe}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]^-$	22,1

Tabelle 22: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verschiebungswerte der Anionen
(in THF-Reaktionslösung)

6. Stannylmethylierungsreaktionen

Entsprechend der Synthese der Tetraorganostannane $\text{RMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (R = Me, $^{\text{tert}}\text{Bu}$; R' = H, Me) (**1** – **4**) sollte nach Gleichung 14 die Synthese von thiophosphinyl- und iminophosphoranyl-substituierten Tetraorganostannanen möglich sein.

Gleichung 14

Die veränderte Lewis-Basizität der P=N(tol)- und P=S-Gruppe gegenüber der P=O-Gruppe sowie die ausgeprägte Thiophilie des Zinns lassen interessante strukturelle Eigenschaften der Reaktionsprodukte erwarten.

Die Umsetzung der Anionen mit Halomethyl-trimethylstannan erfolgte unter verschiedenartigen Reaktionsbedingungen. Es zeigte sich dabei, daß die Reaktivität dieser Liganden und die der Sauerstoffanaloge (dppmO₂, dppeO₂) nicht ohne weiteres vergleichbar ist.

6.1. Umsetzungen von Na[C(R){P(S)Ph₂}₂] (R = H, Me) mit Me₃SnCH₂I und PhCH₂Br

In orientierenden Versuchen wurden die schwefelhaltigen Anionen des dppmS₂ und dppeS₂ zunächst mit Benzylbromid und Methyljodid umgesetzt. Die Reaktion des Na[CH{P(S)Ph₂}₂] liefert neben unumgesetztem dppmS₂ in geringen Mengen die gewünschten C-alkylierten Verbindungen Bis-(diphenylthiophosphinyl)-benzylmethan [Ph₂P(S)]₂CHCH₂Ph (**21**) und [Ph₂P(S)]₂CH-CH₃ (dppeS₂).

Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindung **21**:

³¹ P-NMR (CDCl ₃):	δ = 48,7 ppm (s)	
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3,43 ppm (CH ₂ -Ph; d/t; 2H)	³ J(¹ HCC ¹ H) = 5,3 Hz
		³ J(¹ HCC ³¹ P) = 17,4 Hz
	δ = 4,53 ppm (CH-CH ₂ -; t/t; 1H)	³ J(¹ HCC ¹ H) = 5,3 Hz
		² J(¹ HC ³¹ P) = 14,5 Hz
	δ = 6,47-8,09 ppm (-C ₆ H ₅ ; m; 25H)	

Mit Na[C(Me){P(S)Ph₂}₂] erfolgt unter gleichen Bedingungen der Angriff des Benzylbromids am Schwefelatom einer P=S-Gruppe. Im Gemisch mit Ausgangsstoff dppeS₂ entsteht die unsymmetrische Phosphorverbindung Ph₂PCH(Me)P(S)Ph₂, die mit überschüssigem Benzylbromid das Phosphoniumsalz [Ph₂P(CH₂Ph)CH(Me)P(S)Ph₂]⁺Br⁻ (**22**) bildet.

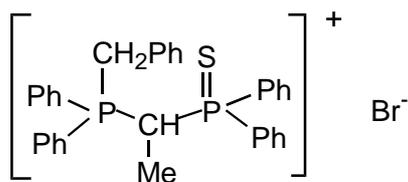


Abbildung 26: Struktur der Verbindung **22**

Neben der spektroskopischen Charakterisierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{Br}$ (**22**) konnte die Struktur durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Struktur im Festkörper entspricht den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen in Lösung. Die Struktur wird nicht näher diskutiert.

Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindung **22**:

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 33,0$ ppm (s; PPh_2)	$^2\text{J}(^{31}\text{PC}^{31}\text{P}) = 3,7$ Hz
	$\delta = 48,2$ ppm (s; $\text{Ph}_2\text{P}=\text{S}$)	$^2\text{J}(^{31}\text{PC}^{31}\text{P}) = 3,7$ Hz
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2):	$\delta = 1,62$ ppm (d/t; CH_3)	$^3\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 17,0$ Hz
		$^3\text{J}(^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7,0$ Hz
	$\delta = 3,85$ ppm (d/d; 1H; CH_2)	$^2\text{J}(^1\text{HC}^{31}\text{P}) = 15,3$ Hz
		$^2\text{J}(^1\text{HC}^1\text{H}) = 15,3$ Hz
	$\delta = 4,99$ ppm (d/d; 1H; CH_2)	$^2\text{J}(^1\text{HC}^{31}\text{P}) = 15,3$ Hz
	$^2\text{J}(^1\text{HC}^1\text{H}) = 15,3$ Hz	
	$\delta = 6,68\text{-}8,60$ (m; C_6H_5)	

Nicht beobachtet wurde das Resonanzsignal des Protons der zentralen CH-Gruppe in Verbindung **22**. Dessen Existenz wird jedoch durch die Dublettaufspaltung der Methylprotonen ($\delta = 1,62$ ppm) bestätigt.

Führt man die entsprechenden Reaktionen mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ anstelle des Benzylbromids durch, erhält man nicht die erwarteten stannylmethylierten Verbindungen $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten aus der Umsetzung von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ nach der Aufarbeitung lediglich $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**23**) als Reduktionsprodukt sowie dppmS_2 als Ergebnis einer Protolysereaktion des Anions im Verhältnis 2:3 isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden⁸¹. Aus der analogen Umsetzung von $\text{Na}[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ wird nach Aufarbeitung quantitativ dppeS_2 isoliert. Offensichtlich ist die Reaktivität dieses Anions durch den sterischen Einfluß der Methylgruppe am verbrückenden C-Atom derart herabgesetzt, daß stannylsubstituierte Halogenalkane keine Substitutionsreaktion eingehen. Mit

zinnfreien Reagenzien hingegen erfolgt eine Substitutionsreaktion unter Reduktion einer Thiophosphinylgruppe.

Die Reduktion der Thiophosphinylgruppe in Gegenwart zinnhaltiger Substrate (Abbildung 27) ist nur zu erklären, wenn der Angriff des Elektrophils nicht an der CH-Funktion des Ligandanions erfolgt, sondern die Ladungsdelokalisierung entsprechend der in Abbildung 25 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen zu Sulfid-Ionen führt. Der Verbleib der Trimethylstannylmethyl-thionylgruppe konnte bisher nicht geklärt werden.

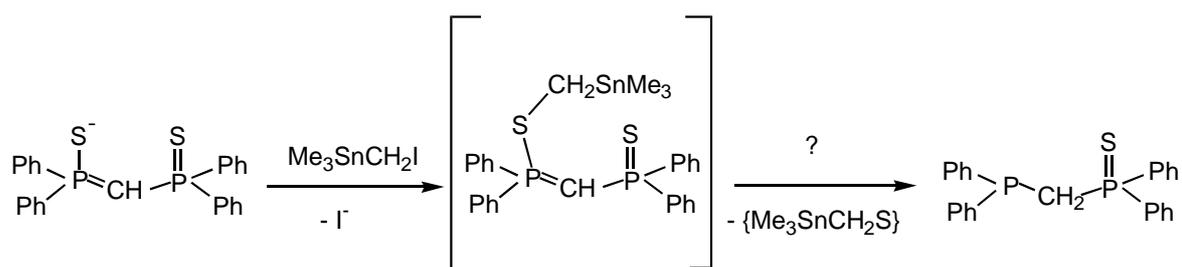


Abbildung 27: Angriff des Elektrophils zur Bildung des Thiophosphinyl-phosphinomethans

23

Bedingt durch die Ladungsdelokalisierung in den Anionen der besprochenen Methylenebis-(thiophosphinyl)verbindungen in Gegenwart zinnhaltiger Substrate gelang es trotz vielfältiger Variationen der Reaktionsbedingungen nicht, C-stannylmethylierte Derivate des dppmS₂ bzw. dppeS₂ zu synthetisieren.

6.2. Reaktion von Na[CH{P(N-tol)Ph₂}]₂ mit Halomethyl-trimethylstannanen

Das bei den Thiophosphinylmethaniden beobachtete ambivalente Verhalten ist auch für die Anionen des bipm und bipe wahrscheinlich. Somit sollte in Abhängigkeit von den angreifenden Elektrophilen eine C-C- bzw. N-C-Bindungsknüpfung erfolgen. Ziel der Umsetzungen ist die Untersuchung der Ladungsdelokalisierung in den Anionen in Abhängigkeit von dem angreifenden Halogenalkan.

6.2.1. Reaktion von Na[CH{P(N-tol)Ph₂}]₂ mit Me₃SnCH₂I

Die Reaktion von Iodomethyl-trimethylstannan mit Na[CH{P(N-tol)Ph₂}]₂ in THF ergibt nach mehrtägiger Reaktion die Tetraorganozinnverbindung Me₃SnCH₂CH[P(N-tol)Ph₂]₂

(**24**). Die Identität der Verbindung und ihr symmetrischer Aufbau konnten sowohl durch spektroskopische Untersuchungen in Lösung als auch durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Durch Umkristallisation aus Aceton konnten von **24** farblose Nadeln als geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn.

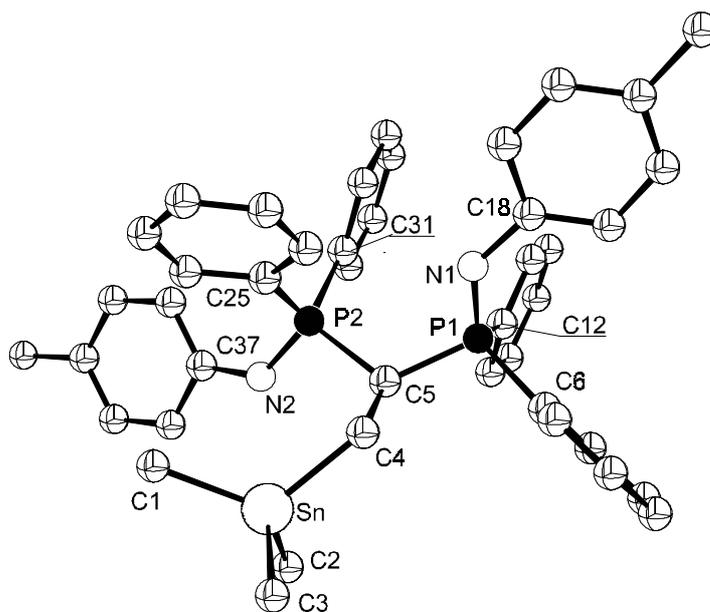


Abbildung 28: Molekülstruktur der Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**24**)

Das Zinnatom ist erwartungsgemäß tetraedrisch von den Organylsubstituenten umgeben. Der Bindungswinkel C1-Sn-C4 ist durch die räumliche Nähe des Stickstoffs N2 aufgeweitet, wodurch die verbleibenden Tetraederwinkel verkleinert werden. Der Atomabstand Sn-N2 ($d = 3,185 \text{ \AA}$) weist darauf hin, daß eine schwache Wechselwirkung zwischen beiden Atomen vorliegt [Summe der van der Waals-Radien $r_w(\text{Sn}) + r_w(\text{N}) = 3,67 \text{ \AA}$]³⁷. Dieser Befund steht in Analogie zur Molekülstruktur von $\text{tert-BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**4**), wo ebenfalls schwache bindende Wechselwirkungen zwischen Zinn und einem der beiden Sauerstoffatome beobachtet wurden. Unterschiede in den Bindungslängen P-N in **24** stützen diesen Befund. Beide repräsentieren zwar normale Werte für nicht koordinierte Phosphinimin-Gruppen, jedoch ist die Doppelbindung P2-N2 ($d_{\text{P2-N2}} = 1,585 \text{ \AA}$) gegenüber P1-N1 etwas aufgeweitet ($d_{\text{P1-N1}} = 1,561 \text{ \AA}$). Die größere Differenz der Winkelsummen $\Sigma \angle \text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma \angle \text{Sn}_{\text{ax}}$ von $29,9^\circ$ (**4**: $\Sigma \angle \text{Sn}_{\text{eq.}} - \Sigma \angle \text{Sn}_{\text{ax}} = 24,6^\circ$) spricht für eine stärkere $\text{P=N} \cdots \text{Sn}$ -Wechselwirkung gegenüber $\text{P=O} \cdots \text{Sn}$ in **4**. Dies wird auch durch den größeren Winkel $\text{C3-Sn-N2} = 171,4^\circ$ im Vergleich zu **4** ($\text{C3-Sn-O2} = 166,4^\circ$) deutlich.

Eine Auswahl der wichtigsten Bindungswinkel und -abstände des Tetraorganostannans **24** ist Tabelle 23 zu entnehmen.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
C1 – Sn – C2	113,6(2)	Sn – C1	2,127(4)
C1 – Sn – C3	103,5(1)	Sn – C2	2,135(4)
C1 – Sn – C4	118,6(1)	Sn – C3	2,151(4)
C2 – Sn – C3	106,6(2)	Sn – C4	2,185(2)
C2 – Sn – C4	110,4(2)	P1 – N1	1,561(2)
C3 – Sn – C4	102,5(2)	P2 – N2	1,585(2)
P1 – C5 – P2	116,5(1)	Sn – N2	3,185(9)
C5 – P1 – N1	107,3(1)		
C5 – P2 – N2	100,8(1)		
N2 – Sn – C3	171,4		

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel und –abstände in der Molekülstruktur von **24**

In Übereinstimmung mit der symmetrischen Struktur von **24** tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung nur ein Phosphorresonanzsignal ($\delta = 10,1$ ppm) auf. Die Kopplung $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ ist mit 103,5 Hz im Bereich analoger Kopplungskonstanten in den bisher diskutierten phosphorfunktionalisierten Tetraorganostannanen. Entsprechend findet man im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **24** ein Triplett bei $\delta = -5,2$ ppm mit $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 103,9$ Hz. Das Signalmuster im ^1H -NMR-Spektrum entspricht den einzelnen Strukturelementen. Beobachtet werden Resonanzsignale für die zinngebundenen Methylgruppen ($\delta = 0,3$ ppm; s; $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 53,5$ Hz), für die Methylengruppe ($\delta = 1,4$ ppm; d/t; $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$ Hz; $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 16,7$ Hz) sowie für die zentrale CH-Gruppe ($\delta = 4,1$ ppm; t/t; $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$; $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 17,9$ Hz). Die Lage des Resonanzsignals der Methylprotonen der Tolyll-Gruppe hat sich mit $\delta = 2,2$ ppm gegenüber bipm nicht verändert.

6.2.2. Reaktion von $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$

Die analoge Umsetzung des Anions $[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]^\ominus$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ zeigt einen differenzierten Reaktionsverlauf. Das Elektrophil greift das ambidente Anion des bipm nicht am zentralen Kohlenstoffatom, sondern an einem der beiden Stickstoffatome an. Es re-

sulziert die N-stannylmethylierte Verbindung **25**, deren Struktur in Abbildung 29 dargestellt ist.

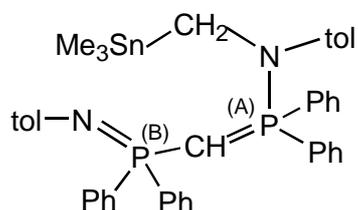


Abbildung 29: Strukturvorschlag für $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N(tol)Ph}_2\text{P}=\text{CHP}(\text{N-tol)Ph}_2$ (**25**)

Die Identität von **25** folgt vor allem aus der Multikern-NMR-Spektroskopie. Charakteristisch sind die beiden Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 20,8 \text{ Hz}$. Das Resonanzsignal des dem Zinnatom näher stehenden Phosphoratoms P(A) wird von Zinnsatelliten flankiert [$\delta_{\text{P(A)}} = 41,7 \text{ ppm (d)}$; $^3J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 117 \text{ Hz}$] und erfährt eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Signal des Ausgangsstoffs bipm sowie dem des Phosphoratoms P(B) [$\delta_{\text{P(B)}} = 2,1 \text{ ppm (d)}$], an welchem die Iminogruppe erhalten bleibt. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung tritt dementsprechend ein Dublettsignal bei $\delta = -10,6 \text{ ppm}$ auf, welches die Kopplung des Zinnkerns mit dem Phosphorkern P(A) [$^3J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 117,5 \text{ Hz}$] repräsentiert. Im IR-Spektrum der Verbindung findet man eine starke Absorption im Bereich der P=C-Doppelbindung bei $\nu = 911 \text{ cm}^{-1}$.

Versuche, dieses wachsartige Produkt **25** zu kristallisieren und von nicht umgesetztem Ausgangsstoff bipm zu trennen, führten bisher immer zum Verlust der Stannylmethylgruppe.

Der unterschiedliche Verlauf der Reaktionen von $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ und $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ mit $[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol)Ph}_2\}_2]^\ominus$ ergibt sich aus dem HSAB-Prinzip nach PEARSON⁸². Danach wird das ambidente Anion des bipm durch weiche Alkylhalogenide (Iodide) am Kohlenstoff angegriffen, während härtere Elektrophile (Alkylbromide, -chloride) eine Substitution am Stickstoff bedingen.

6.3. Reaktion von $\text{Na}[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{N-tol)Ph}_2\}_2]$ mit Halomethyl-trimethylstannanen

Setzt man unter verschiedenen Reaktionsbedingungen das deprotonierte 1,1-Bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)ethan (bipe) mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ um, erfolgt keine Reaktion.

Dem HSAB-Prinzip folgend, sollte ein Angriff am zentralen Kohlenstoffatom erfolgen. Offensichtlich sind sterische Hinderungen der Grund für die Reaktionsträgheit des Anions. Setzt man $\text{Na}[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ jedoch mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ um, so erfolgt wie bei $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ ein Angriff des Elektrophils am Stickstoff. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung resultiert in Form eines gelben, mikrokristallinen Feststoffs die zu **25** analoge Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$ (**26**), deren Struktur zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten folgt. Man findet wiederum zwei Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum, wovon das dem Zinnatom nähere Phosphoratom P(A) Zinnsatelliten aufweist. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum korreliert mit diesem Befund. Die ^1H -NMR- und IR-Daten stützen ebenfalls den Strukturvorschlag.

Spektroskopische Daten der Verbindung **26**:

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -7,4$ ppm (d);	$^3\text{J}(^{119}\text{SnNC}^{31}\text{P}_{(\text{A})}) = 98,4$ Hz
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{P}_{(\text{A})}) = 46,7$ ppm (d);	$^2\text{J}(^{31}\text{P}_{(\text{A})}\text{C}^{31}\text{P}_{(\text{B})}) = 45,2$ Hz;
	$^3\text{J}(^{31}\text{P}_{(\text{A})}\text{NC}^{119}\text{Sn}) = 100,1$ Hz
	$\delta(\text{P}_{(\text{B})}) = 12,5$ ppm (d); $^2\text{J}(^{31}\text{P}_{(\text{A})}\text{C}^{31}\text{P}_{(\text{B})}) = 45,2$ Hz
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3\text{-Sn}) = -0,18$ ppm (s);	$^2\text{J}(^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 54,1$ Hz
	$\delta(\text{CH}_3\text{-C}) = 1,84$ ppm (d/d); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}_{(\text{A})}) = 15,8$ Hz;
	$^3\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}_{(\text{B})}) = 14,3$ Hz
	$\delta(\rho\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4) = 2,18$ ppm; 2,25 ppm (2 s);
	$\delta(\text{Sn-CH}_2) = 3,46$ ppm (d); $^3\text{J}(^1\text{HCNP}_{(\text{A})}) = 5,1$ Hz;
	$^2\text{J}(^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 26,8$ Hz
	$\delta(\text{N-C}_6\text{H}_4, \text{P-C}_6\text{H}_5) = 6,44 - 7,77$ ppm (m)
IR (KBr):	$\nu(\text{P=N}) = 1320$ cm^{-1} (st); $\nu(\text{P=C}) = 910$ cm^{-1} (st)

Da der Reaktivitätsunterschied zwischen $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ und $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ offensichtlich durch die sterische Situation im Anion des bipe verursacht wird, werden weitere Umsetzungen des Anions mit den Halogenalkanen Benzylbromid und Methyliodid durchgeführt. Interessant ist auch hier die Fragestellung nach der Gültigkeit des HSAB-Prinzips innerhalb dieser Substanzklasse.

Bei der Reaktion des Anions von bipe mit Benzylbromid erfolgt der Angriff des Elektrophils analog zu den Verbindungen **25** und **26** am Stickstoffatom. Die strukturelle Übereinstimmung der isolierten Verbindung $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}_{(\text{A})}=\text{C}(\text{Me})\text{P}_{(\text{B})}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$ (**27**) mit **26** wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten belegt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisieren zwei Dubletts die chemische Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne. Unter-

stützt wird dieser Befund durch die d/d-Aufspaltung der Methylprotonen des zentralen C-CH₃-Fragments im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung.

Spektroskopische Daten der Verbindung **27**:

³¹P-NMR (C₆D₆): δ(P_(A)) = 47,9 ppm (d); ²J(³¹P_(A)C³¹P_(B)) = 40,2 Hz;

δ(P_(B)) = 14,0 ppm (d); ²J(³¹P_(A)C³¹P_(B)) = 40,2 Hz

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ(CH₂) = 0,27 ppm (d); ³J(¹H_{CN}³¹P_(A)) = 18,0 Hz

δ(CH₃-C) = 1,71 ppm (d/d); ³J(¹HCC³¹P_(A)) = 32,4 Hz;

³J(¹HCC³¹P_(B)) = 15,0 Hz

δ(*p*-H₃C-C₆H₄) = 1,91 ppm; 2,25 ppm (2 s);

δ(N-C₆H₄, P-C₆H₅) = 5,42 – 7,93 ppm (m)

IR (KBr): ν(P=N) = 1330 cm⁻¹ (st); ν(P=C) = 910 cm⁻¹ (st)

Die analoge Reaktion von Na[C(Me){P(N-tol)Ph₂}]₂ mit MeI in THF führt unter N-C-Bindungsknüpfung zu CH₃N(tol)Ph₂P_(A)=C(Me)P_(B)(N-tol)Ph₂ (**28**). Im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **28** tritt wiederum die charakteristische Dublettaufspaltung der beiden nichtäquivalenten Phosphoratome im Molekül auf [δP_(A) = 45,2 ppm (d); δP_(B) = 13,6 ppm (d); ²J(³¹P_(A)C³¹P_(B)) = 39,1 Hz]. Da keine strukturellen Unterschiede bei Variation des Alkylsubstituenten (-CH₃, -CH₂Ph) am Stickstoff erwartet werden, wurde auf eine Isolierung der Verbindung **28** verzichtet.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Angriff des Elektrophils im Anion [C(Me){P(N-tol)Ph₂}][⊖] stets am Stickstoffatom erfolgt, da das Brückenkohlenstoffatom als reaktives Zentrum aus sterischen Gründen nicht zugänglich ist. Neben elektronischen Effekten (HSAB-Prinzip) wirken demnach auch sterische Einflüsse auf das Reaktionsgeschehen ein.

7. Halogenierungsreaktionen des Tetraorganostannans **24**

Für die aus den Umsetzungen der Anionen von bipm und bipe mit Halomethyltrimethylstannanen erhaltenen phosphorfunktionalisierten Tetraorganostannane **24**, **25** und **26** werden nachfolgend beispielhaft an Verbindung **24** Reaktionen mit verschiedenen Halogenierungsmitteln durchgeführt, wobei Halogenstannane mit intramolekular penta- und hexakoordinierten Strukturen (vgl. **5** – **12**) erwartet werden.

7.1. Umsetzungen von **24** mit Brom in inertem Lösungsmittel

Bei den Halogenierungsreaktionen der Tetraorganostannane **1** – **4** erwies sich Brom, gelöst in Methylenechlorid bzw. Methanol, als ein geeignetes Reagenz zur Darstellung der Monobromverbindungen **5** – **8**. Dieses Reaktionsprinzip wurde auch für die Stickstoffanaloga übernommen.

Setzt man $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**24**) im Molverhältnis 1:1 mit Brom um, verbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels ein öliger Rückstand, der aus Aceton/Ether kristallisiert werden kann. Anhand spektroskopischer Untersuchungen konnte für die resultierende Verbindung **29** die in Abbildung 30 dargestellte Struktur ermittelt werden.

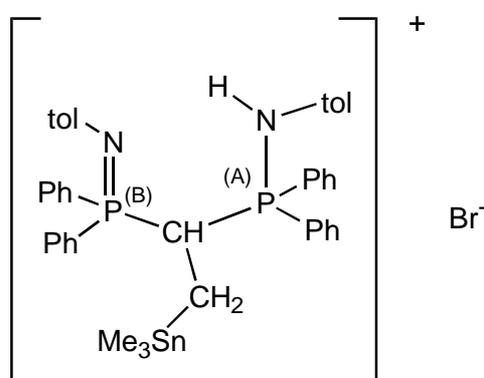


Abbildung 30: Struktur der Verbindung $[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{NHTol})\text{Ph}_2\}]^+\text{Br}^-$

(**29**)

Ein charakteristisches Merkmal dieser Verbindung ist die N-H-Bindung, die im Protonenspektrum ein Resonanzsignal bei $\delta = 10,4$ ppm (s; 1H) liefert. Ebenso tritt das Signal der zinngebundenen Methylprotonen im Bereich der für Tetraorganostannane typischen Verschiebung auf ($\delta = -0,2$ ppm; s; 9H), nahezu unverändert bleibt auch die Größe der Kopplungskonstante ${}^2J({}^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 54,9$ Hz. Weitere Resonanzsignale finden sich bei $\delta = 1,73$ ppm (CH_2 ; m; 2H); $\delta = 2,17$; $2,20$ ppm ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; 2s, 6H); $\delta = 6,0$ ppm (CH ; m; 1H) sowie $\delta = 7,42 - 8,18$ ppm ($\text{P-C}_6\text{H}_5$, $\text{N-C}_6\text{H}_4$; m; 28H).

Die Nichtäquivalenz der Phosphorkerne wird durch das Auftreten zweier Dubletts im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt [$\delta_{\text{P(A)}} = 40,3$ ppm; d; ${}^2J({}^{31}\text{PC}^{31}\text{P}) = 6,1$ Hz; ${}^3J({}^{31}\text{P}_{(\text{A})}\text{CC}^{119}\text{Sn}) = 62,3$ Hz; $\delta_{\text{P(B)}} = 19,7$ ppm; d; ${}^2J({}^{31}\text{PC}^{31}\text{P}) = 6,1$ Hz; ${}^3J({}^{31}\text{P}_{(\text{B})}\text{CC}^{119}\text{Sn}) = 89,0$ Hz].

Entsprechend dem Reaktionsverlauf ist eine salzartige Verbindung mit N-Br-Bindung zu erwarten. Offensichtlich spaltet jedoch Aceton, welches zur Kristallisation genutzt wurde, die N-Br-Bindung unter Ausbildung einer N-H-Bindung. Eine im Molekül noch vorhandene

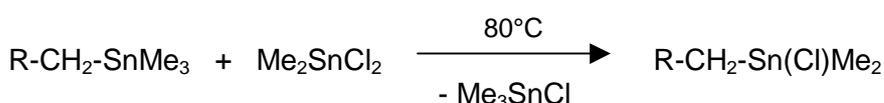
N-Br-Bindung sollte durch ihre oxidierende Wirkung einen Farbumschlag in einer Kaliumiodid-Lösung bewirken (Bildung von I₂). Dieser Test verlief bei der isolierten Verbindung **29** negativ, während Vergleichsreaktionen mit N-Brom- und N-Chlor-succinimid den gewünschten Farbumschlag zeigten.

Setzt man das Tetraorganostannan **24** mit Brom im Molverhältnis 1 : 2 um, sollte jedes der N-Atome bromiert werden. Um die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen mit denen der Verbindung **29** vergleichen zu können, wurde das Rohprodukt dieser Reaktion wiederum aus Aceton kristallisiert, wobei [Me₃SnCH₂CH{P(NHtol)Ph₂}₂]²⁺ 2Br⁻ (**30**) als kristalliner Feststoff erhalten wird. **30** wird durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.

Erwartungsgemäß tritt im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal auf, es liegt mit δ = 43,8 ppm bei deutlich tieferem Feld im Vergleich zu **24** mit P=N-Doppelbindungsstruktur. Die Kopplungskonstante ³J(³¹PCC¹¹⁹Sn) konnte aufgrund des dynamischen Verhaltens der Verbindung **30** nicht bestimmt werden. Charakteristische Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind: das Resonanzsignal der zinngebundenen Methylprotonen [δ(Sn-CH₃) = 0,51 ppm (s; 9H); ²J(¹H¹¹⁹Sn) = 73,4 Hz], das Resonanzsignal der stickstoffgebundenen Wasserstoffatome [δ(N-H) = 9,74 ppm (2H, br)] sowie δ(CH₂) = 2,30 ppm (m; 2H); δ(CH) = 6,4 ppm (m; 1H); δ(CH₃-C₆H₄) = 2,13 ppm (s; 6H) und δ(P-C₆H₅; N-C₆H₄) = 6,8 – 8,4 ppm (m; 28H).

7.2. Umsetzung des Tetraorganostannans **24** mit Me₂SnCl₂

Da die Darstellung der P=N-funktionell substituierten Organohalogenstannane mit den üblichen Halogenierungsmitteln (Halogene, Halogenwasserstoffe) nicht möglich ist, stellt sich die Redistributionsreaktion mit Me₂SnCl₂ als Methode der Wahl dar. Derartige Reaktionen verlaufen unter milden Bedingungen und in guten Ausbeuten, wobei selektiv eine Zinn-Kohlenstoffbindung gespalten wird. Nach dem allgemeinen Reaktionsverlauf, dargestellt in Gleichung 15, wurde das Tetraorganostannan **24** in die entsprechende monochlorierte Verbindung überführt. Das bei der Reaktion entstehende Me₃SnCl lässt sich leicht im Vakuum abtrennen.



Gleichung 15

Man versetzt das Tetraorganostannan **24** in toluenischer Lösung im Molverhältnis 1 : 1 mit Me_2SnCl_2 und rührt während 12 h bei 80 – 90°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Me_3SnCl im Vakuum bei 50°C verbleibt das Monochlorstannan $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**31**) als Rückstand in Form eines hellgelben Feststoffs. **31** ist eine in Aromaten und Halogenalkanen lösliche Verbindung, deren strukturelle Identität durch elementaranalytische und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt wurde. Die ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten von **31** sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Ergebnisse liegen in den erwarteten Bereichen für intramolekular koordinierte P-funktionelle Methylzinnmonohalogenide.

	31	δ [ppm]
^1H -NMR: $\delta(\text{SnCH}_3)$	0,74 (s);	$^2J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 68,7\text{Hz}$
$\delta(\text{SnCH}_2)$	1,54 – 1,86 (m)	
$\delta(\text{p-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4)$	2,12; 2,17 (2s)	
$\delta(\text{CH})$	4,46 (m)	
^{31}P -NMR: $\delta(^{31}\text{P})$	7,6 (s; $\text{P}_{\text{unkoord.}}$);	$^3J(^{31}\text{PCC}^{119}\text{Sn}) = 340\text{Hz}$
	31,9 (s; $\text{P}_{\text{koord.}}$);	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn})$ n.b.
^{119}Sn -NMR $\delta(^{119}\text{Sn})$	-67,0 (d);	$^3J(^{119}\text{SnCC}^{31}\text{P}) = 350\text{ Hz}$

Tabelle 24: Charakteristische NMR-Daten der Verbindung **31**

31 liegt in Lösung bei Raumtemperatur als pentakoordinierte Verbindung vor (zwei ^{31}P -NMR-Signale für $\text{P}_{\text{koord.}}$ und $\text{P}_{\text{unkoord.}}$), wobei ein langsamer Ligandenaustausch beider $\text{P}=\text{N}$ -Donorfunktionen am Zinnatom beobachtet wird. Kennzeichnend dafür sind die relativ breiten und wenig strukturierten Resonanzsignale der ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie. Die bereits besprochenen Monochlorstannane **5-Cl** und **7-Cl** mit intramolekular koordinierter $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -Gruppe zeigen bei gleichem Substituentenmuster keine Konfigurationsstabilität. So liegt die Koaleszenztemperatur für $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5-Cl**) bei 192 K, während bei Raumtemperatur der schnelle Ligandenaustausch beider Phosphorylgruppen im ^{31}P -NMR-Spektrum von **5-Cl** ein Singulettsignal mit einer gemittelten Kopplungskonstante $^nJ(\text{P},\text{Sn})$ bewirkt (vgl. Kapitel 3.1.3.).

Wie die Ergebnisse zeigen, eignet sich die stärkere Donorgruppe $\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-tol})$ besser zu einer effektiveren koordinativen Wechselwirkung mit dem Zinnatom, was die Synthese entsprechend substituierter Verbindungen des zweiwertigen Zinns begünstigen sollte. Allerdings ist eine Dihalogenierung durch Umsetzung mit Brom oder Iod in inerten Lö-

sungsmitteln in Gegenwart der Stickstoffsubstituenten nicht möglich, da die Halogene an den Stickstoffatomen angreifen, so daß eine Synthese der Dihalogenstannane vom Typ $\text{Hal}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ bisher nicht gelang.

7.3. Zusammenfassung

Die Liganden dppmS_2 , dppeS_2 , bipm und bipe wurden in ihre Anionen überführt und mit Organozinnverbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) umgesetzt. Es sollten die zu **1** – **4** analogen Tetraorganostannane des Typs $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{N-tol}$) synthetisiert werden, welche ebenfalls geeignete Startverbindungen zur Synthese intramolekular koordinierter phosphorfunktionalisierter Dihalogen-diorganostannane darstellen.

Während die Reaktionen der schwefelsubstituierten Vertreter trotz vielfältiger Variation der Bedingungen stets zu Reduktionen der $\text{P}=\text{S}$ -Funktion führten, gelang mit den Anionen des bipm und bipe die Isolierung und Charakterisierung stannylmethylierter Produkte. $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ reagiert mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ zu dem C-stannylmethylierten Produkt $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**24**), während mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ der Angriff am Stickstoffatom des Liganden erfolgt und das N-stannylmethylierte Produkt $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHP}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$ (**25**) gebildet wird. Das zu **25** analoge Produkt **26** resultiert aus der Reaktion von $\text{Na}[\text{C}(\text{Me})\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$. Ein Angriff elektrophiler Reagenzien am zentralen C-Atom in $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ konnte nicht realisiert werden.

Das Tetraorganostannan **24** wurde mit Me_2SnCl_2 in das entsprechende funktionelle Organozinnmonochlorid **31** überführt, worin das Zinnatom intramolekular pentakoordiniert vorliegt. Die Umsetzung des Tetraorganostannans mit Brom führt unter Angriff an den Stickstoffatomen des Liganden zu den Phosphoniumsalzen **29** und **30**. Das beobachtete Reaktionsverhalten erlaubt keine Dihalogenierung des Zinnatoms in den Verbindungen **24** – **26**. Somit sind die entsprechenden intramolekular stabilisierten Diorganostannylene durch reduktive Dehalogenierung ihrer Dihalogen-diorganostannane nicht darstellbar.

8. Koordinationsverhalten der Liganden $\text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{O}, \text{N-tol}, \text{S}$) gegenüber Methylzinnhalogeniden $\text{Me}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 0,2,3$)

Während die Verbindungen $\text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{O}, \text{N-tol}, \text{S}$) in der Übergangsmetallchemie oft verwendete Chelatliganden darstellen, haben sie als Komplexbildner in der Organozinnchemie bisher keine Anwendung gefunden. Gegenstand dieses Kapitels ist die Adduktbildung der Neutralliganden mit den Zinnhalogeniden Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4 .

8.1. Adduktbildung von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ und $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4

Die Liganden dppmO_2 und dppeO_2 wurden jeweils als Lösungen in Methylenchlorid im Molverhältnis 1 : 1 mit dem Zinnhalogenid, gelöst im gleichen Lösungsmittel, versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Während die Umsetzungen mit SnCl_4 und Me_2SnCl_2 zu Niederschlägen im Reaktionsansatz führen, kann aus der klaren Reaktionslösung der Me_3SnCl -Umsetzungen erst nach ihrer Konzentrierung und Zugabe von Heptan ein Feststoff isoliert werden. Die erhaltenen Rohprodukte werden gewaschen, getrocknet und spektroskopisch vermessen, soweit dies ihre Löslichkeit zulässt.

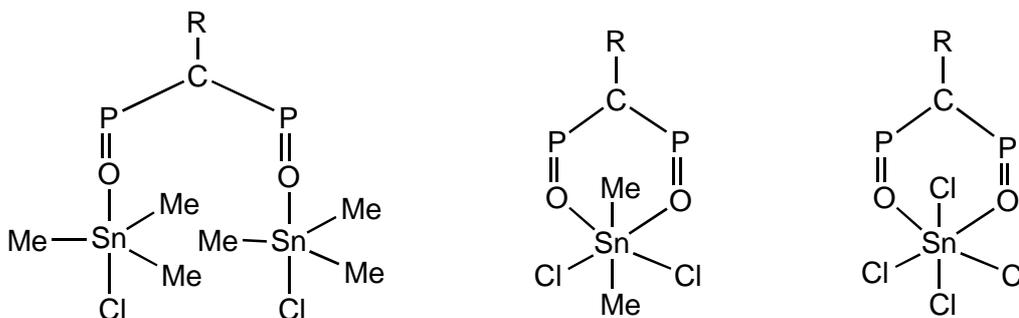


Abbildung 31: Strukturvorschlag für die Addukte **32** – **37** ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)

Die Addukte besitzen die in Abbildung 31 aufgeführte Struktur. Im Fall der Umsetzungen mit Me_3SnCl sind je zwei Moleküle Zinnhalogenid an ein Ligandmolekül koordiniert, wodurch das Zinnatom pentakoordiniert vorliegt (**32**, **33**). Die Addukte sind im Feststoff beide existent, was aus der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum resultiert: $\nu = 1158 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \frac{1}{2}\text{dppmO}_2$; **32**) und $\nu = 1154 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \frac{1}{2}\text{dppeO}_2$; **33**). In Lösung hingegen ist lediglich **32** stabil, wäh-

rend **33** sowohl im ^1H -, ^{31}P - als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ausschließlich die Signale der Edukte aufweist.

Eine intramolekulare Koordination beider P=O-Funktionen an ein Zinnatom unter Ausbildung hexakoordinierter Strukturen erfolgt bei den Umsetzungen mit Me_2SnCl_2 und SnCl_4 . Die Lage der Resonanzsignale in den ^{119}Sn -NMR-Spektren ist wenig aussagekräftig, da aufgrund der geringen Löslichkeit der Addukte meist Lösungen in DMSO-d_6 vermessen wurden, welches selbst als Donorligand wirkt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen findet sich in Tabelle 25.

Addukt	Fp. [°C]	IR $\nu(\text{P=O})$ $\delta(\text{Sn-Cl})$ [cm $^{-1}$]	^{31}P -NMR δ [ppm]	^{119}Sn -NMR δ [ppm]	^1H -NMR $\delta(\text{CH}_3\text{-Sn})$ [ppm] $^2\text{J}(\text{H,Sn})$ [Hz]
$\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\frac{1}{2}\text{dpmmO}_2$ (32)	171 – 173	1158 (vs) 246	28,2 ^{a)}	-	1,09 ^{a)} 80,1 Hz
$\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\frac{1}{2}\text{dppeO}_2$ (33)	258 – 261	1154 (vs, br) 245	-	-	-
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2\cdot\text{dpmmO}_2$ (34)	179 – 182	1163 (vs, br) 268; 227	28,3 ^{a)}	-233,4 ^{b)}	1,09 ^{a)} 79,9 Hz
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2\cdot\text{dppeO}_2$ (35)	256 – 261 (Zers.)	1162 (vs, br) 271	36,5 ^{a)}	-29,9 ^{a)}	1,12 ^{a)} 84,2 Hz
$\text{SnCl}_4\cdot\text{dpmmO}_2$ (36)	Zers. >320	1138 (vs,br) 329	29,0 ^{b)}	-624,1 ^{b)}	-
$\text{SnCl}_4\cdot\text{dppeO}_2$ (37)	340 – 343 (Zers.)	1137 (vs, br) 276	49,7 ^{a)} $^n\text{J}_{\text{P,Sn}} =$ 130,6 Hz	-618,4 ^{b)}	-

Tabelle 25: Charakteristische Daten der Addukte **32** – **37** (LM: ^{a)} CD_2Cl_2 ; ^{b)} DMSO); IR-Spektren als CsBr-Preßling

Durch langsame Kristallisation aus einer heißen Acetonlösung gelang es, von dem Addukt $\text{SnCl}_4\cdot\text{dppeO}_2$ (**37**) geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 32 dargestellt.

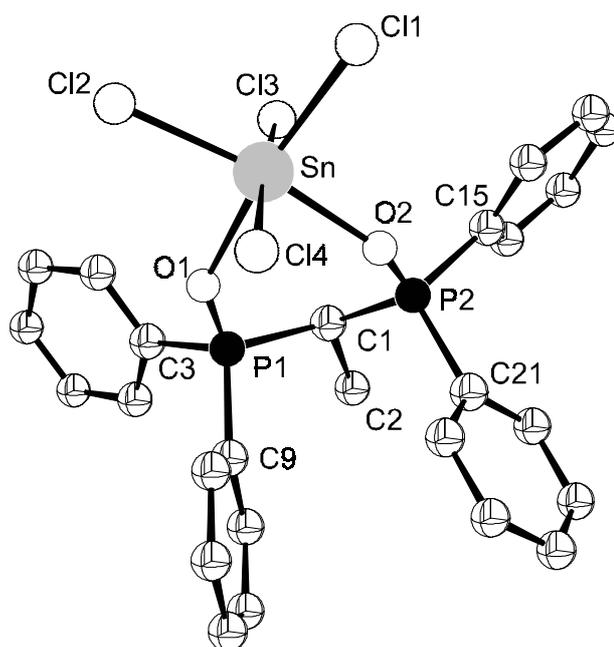


Abbildung 32: Molekülstruktur der Verbindung $\text{SnCl}_4 \cdot \text{dppeO}_2$ (**37**)

Die Struktur im Festkörper bestätigt die bereits durch spektroskopische Untersuchungen in Lösung gefundene Hexakoordination am Zinnatom. Die Liganden sind oktaedrisch um das Zinnatom angeordnet, wobei die Sauerstoffatome des dppeO_2 cis-Positionen einnehmen. Die Bindungsabstände Cl-Sn sind mit 2,381 – 2,403 Å alle nahezu gleich lang, in Übereinstimmung damit variieren auch die Bindungslängen $d_{\text{Sn-O}}$ (2,103; 2,122 Å) sowie $d_{\text{P-O}}$ (1,523; 1,511 Å) kaum. Die Bindungsabstände $d(\text{Sn-O})$ sind kürzer als in den besprochenen Monohalogen- (**7**: $d_{\text{Sn-O1}} = 2,28$ Å; **7-Cl**: $d_{\text{Sn-O1}} = 2,32$ Å) und Dihalogenstannanen (**11**: $d_{\text{Sn-O}} \sim 2,38$ Å; **12**: $d_{\text{Sn-O2}} = 2,32$ Å), was die festere $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Koordination infolge der erhöhten Lewis-Acidität des Zinns (vier Halogensubstituenten) belegt. Der Bindungswinkel P1-C1-P2 (110,8°) ist durch die Koordination beider Phosphinylgruppen an das Zinnatom gegenüber dem idealen Tetraederwinkel vergrößert. Diese Ringspannung verursacht auch die Abweichungen der Bindungswinkel im Oktaeder (Cl-Sn-Cl; Cl-Sn-P bzw. P-Sn-P) von ihren Idealwerten.

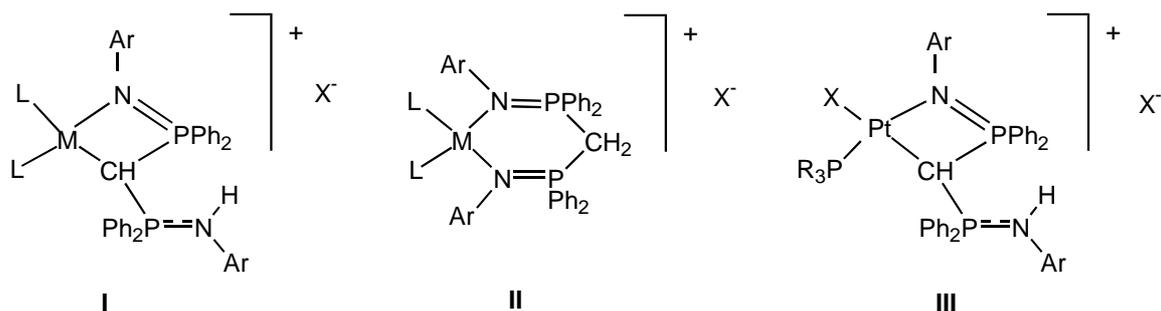
Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel findet sich in Tabelle 26.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
Cl1 – Sn – Cl2	98,3(1)	Sn – Cl1	2,391(2)
Cl1 – Sn – Cl3	91,2(1)	Sn – Cl2	2,381(3)
Cl1 – Sn – Cl4	93,1(1)	Sn – Cl3	2,403(2)
Cl2 – Sn – Cl3	92,6(1)	Sn – Cl4	2,388(2)
Cl2 – Sn – Cl4	92,5(1)	Sn – O1	2,122(6)
Cl3 – Sn – Cl4	172,7(1)	Sn – O2	2,103(6)
O1 – Sn – O2	81,4(2)	P1 – O1	1,523(6)
O1 – Sn – Cl1	172,0(2)	P2 – O2	1,511(7)
O1 – Sn – Cl2	89,6(2)	P1 – C1	1,862(9)
O1 – Sn – Cl3	87,1(2)	P2 – C1	1,834(10)
O1 – Sn – Cl4	87,9(2)	C1 – C2	1,536(13)
O2 – Sn – Cl2	171,0(2)		
O2 – Sn – Cl1	90,7(2)		
P1 – C1 – P2	110,8(5)		

Tabelle 26: Charakteristische Bindungsabstände und -winkel der Molekülstruktur von **37**

8.2. Adduktbildung von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4

Während für Phosphinimine des Typs $\text{XYCH-PR}_2=\text{NR}'$ (X, Y = elektronegative Substituenten) eine Wanderung des CH-Protons zum Stickstoff unter Ausbildung der Ylide $\text{XYC}=\text{PR}_2\text{-NHR}'$ bekannt ist⁸³, wurden spontane Tautomerisierungen in Bis-(imino-phosphoranyl)methanen $\text{CH}_2(\text{PR}_2=\text{NR}'_2)$ bisher nicht beobachtet⁷⁹. Allerdings reagiert bipm in Gegenwart von Metallkomplexsalzen $[\text{M}(\text{L}_2)\text{Cl}]_2$ (M = Rh, Ir; $\text{L}_2 = \text{COD}$, NBD , $(\text{CO})_2$) sowie $[\text{Pt}_2(\text{PR}_3)_2\text{X}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, PMe_2Ph ; X = Cl, Br) unter Variation seiner koordinativen Eigenschaften sowohl als N,C- als auch als N,N'-Chelatligand^{15i)-k),80} (vgl. Abbildung 33).



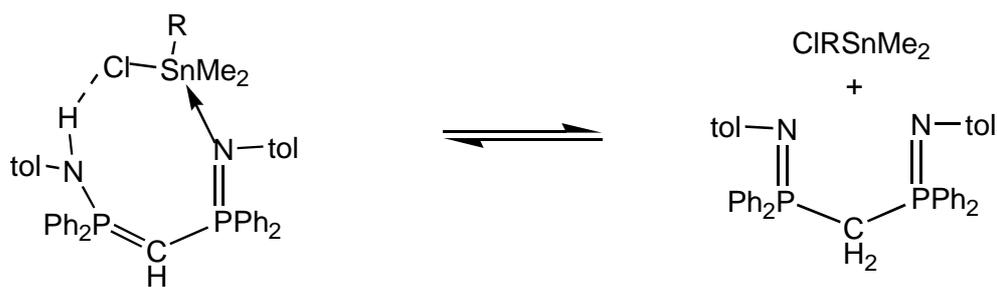
I, II: X = Cl, PF₆, PF₂O₂, BF₄, CF₃CO₂, ML₂Cl₂ III: PR₃ = PE₃, PMe₂Ph; X = Cl, Br

I, II, III: Ar = p-tolyl M = Rh, Ir L₂ = COD, NBD, (CO)₂

Abbildung 33: Koordination des bimp als N,C- bzw. N,N'-Chelatligand in Komplexen von Übergangsmetallsalzen⁸⁰

Die Reaktion von bimp mit Me₃SnCl und Me₂SnCl₂ im Molverhältnis 1 : 1 führt zu den Addukten **38** und **39**, in denen bimp über ein Stickstoffatom als monodentater Ligand koordiniert ist. Einen Strukturvorschlag zeigt Abbildung 34. Bei Raumtemperatur liegen in Lösung offensichtlich dynamische Gleichgewichte zwischen den Addukten und ihren Komponenten vor. Weiterhin unterliegen die Addukte einer Moleküldynamik, wobei ein schneller Wechsel beider Stickstoffatome in der P=N \cdots Sn-Koordination stattfindet. Die unsymmetrische Koordination des bimp in **38** und **39** wird durch das Auftreten eines Signals für das N-gebundene Proton in den ¹H-NMR-Spektren bei $\delta = 8,78$ (**38**) bzw. $\delta = 11,75$ ppm (**39**) belegt. Die unterschiedliche Signallage spiegelt die Stärke der jeweiligen NH \cdots Cl-Brückenbindung wider. Die Signale der zinngebundenen Methylgruppen (**38**: 0,68 ppm, ²J_{HCSn} = 57,0 Hz; **39**: 1,18 ppm, ²J_{HCSn} = 85,4 Hz) sind infolge der Moleküldynamik verbreitert. Die Methylgruppen der Tolyreste führen in den Addukten zu Singulettsignalen (**38**: 2,11 ppm; **39**: 2,14 ppm). In den IR-Spektren ist die Absorptionsbande der P=N-Valenzschwingung infolge der Koordination am Zinn bathochrom verschoben (**38**: 1285 cm⁻¹; **39**: 1270 cm⁻¹). Im Bereich 930-940 cm⁻¹ erscheinen die beiden ν (P=C)-Banden, die im unkoordinierten Liganden nicht auftreten. Ebenso findet sich in den Addukten die NH-Valenzschwingung als scharfe Bande bei ca. 3180 cm⁻¹.

Als Folge des dynamischen Gleichgewichts zwischen den Addukten und ihren Komponenten treten im ³¹P-NMR-Spektrum mit gleicher Intensität das Signal des freien Liganden ($\delta = 0,1$ ppm) und jeweils ein Singulett als gemittelttes Signal für beide P-Atome der Addukte auf (**38**: $\delta = 26,8$ ppm; **39**: $\delta = 28,1$ ppm). Zinn-Phosphor-Kopplungen werden nicht beobachtet. ¹¹⁹Sn-NMR-Untersuchungen stehen derzeit noch aus.



38: R = Me

39: R = Cl

Abbildung 34: Schematische Darstellung der Molekülstruktur der Addukte **38** und **39**

Bei der Reaktion von bipm mit SnCl_4 resultiert ein Addukt mit N,C-Koordination des Liganden unter Bildung eines SnCPN-Vierrings (vgl. Struktur **I** und **III** in Abbildung 33). Die Struktur konnte durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden, welche in Abbildung 35 wiedergegeben ist.

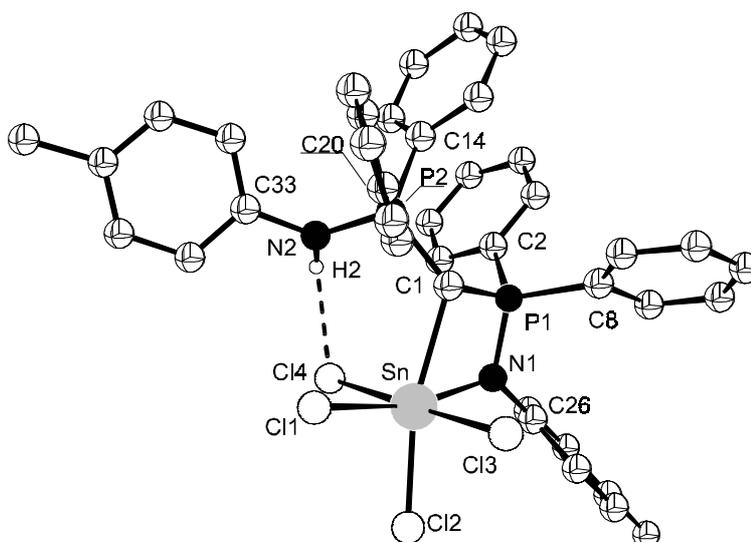


Abbildung 35: Molekülstruktur der Verbindung **40** (aus Übersichtlichkeitsgründen wurde lediglich das N-gebundene Wasserstoffatom H2 dargestellt)

Das Addukt $\text{bipm} \cdot \text{SnCl}_4$ (**40**) weist einen sehr langen Sn-C-Bindungsabstand von 2,384 Å auf, der außerhalb kovalenter Sn-C-Bindungslängen (~2,15 Å) liegt. Dieser Befund sowie die nahezu gleichen Längen der beiden P-C- bzw. P-N-Bindungen und die annähernd planare Ligandenanordnung an den N-Atomen und dem zentralen C-Atom weisen auf ein delokalisiertes π -System im Ligandmolekül hin.

Der N2-Cl4-Abstand von $d = 3,181 \text{ \AA}$ deutet auf das Vorliegen einer Sn-Cl \cdots H-N-Wasserstoffbrückenbindung hin. In vergleichbaren Strukturen von Übergangsmetallchlorid-Komplexen mit bipm zeigen diese Brücken weitaus kürzere Bindungsabstände ($2,62 \text{ \AA}$)⁸⁰, was auf stärkere Cl \cdots H-N-Wechselwirkungen schließen lässt. Der P1-N1-Abstand ist mit $1,620 \text{ \AA}$ ein normaler Wert für koordinierte Phosphinimin-Gruppen^{15j),k),84,85} und ist um $0,05 \text{ \AA}$ länger als im freien Liganden⁷⁹. Der P2-N2-Abstand ($d = 1,631 \text{ \AA}$) ist als Ergebnis der Protonierung des N2-Atoms verlängert.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel findet sich in Tabelle 27.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
N2 – Cl4	3,181	C1 – Sn – Cl2	165,1(1)
Sn – Cl1	2,414(1)	Cl1 – Sn – N1	165,4(1)
Sn – Cl2	2,382(1)	Cl3 – Sn – Cl4	177,9(0)
Sn – Cl3	2,452(1)	N2 – H2 – Cl4	174,5
Sn – Cl4	2,469(1)	Cl1 – Sn – Cl2	97,4(1)
Sn – C1	2,384(4)	Cl2 – Sn – Cl4	89,9(1)
Sn – N1	2,149(4)	C1 – Sn – N1	165,4(1)
C1 – P1	1,784(4)	C1 – P1 – N1	97,9(2)
C1 – P2	1,774(4)	C1 – P2 – N2	107,0(2)
P1 – N1	1,620(4)	P1 – C1 – P2	126,8(3)
P2 – N2	1,631(4)		

Tabelle 27: Charakteristische Bindungsabstände und -winkel der Molekülstruktur von **40**

Im IR-Spektrum der Verbindung treten eine gegenüber bipm um ca. 80 cm^{-1} bathochrom verschobene P=N-Valenzschwingungsbande ($\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$), zwei P=C-Valenzschwingungsbanden ($\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$; 940 cm^{-1}) sowie die scharfe Absorptionsbande der N-H-Bindung bei 3185 cm^{-1} auf.

Die Struktur von **40** liegt auch in Lösung vor. Als Folge der festen P=N \cdots Sn-Koordination wird im Gegensatz zu **38** und **39** kein dynamisches Verhalten beobachtet. Die chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome liefern im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale, die durch die Kopplung der Phosphorkerne zu Dubletts aufspalten ($\delta_{\text{P}(1)} = 32,5 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{P}(2)} = 35,1 \text{ ppm}$; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) = 5 \text{ Hz}$). Die Zuordnung der Signale folgt aus der Größe der Zinn-Phosphor-Kopplungskonstanten [$^2\text{J}(\text{P}(1)\text{NSn}) = 106,7 \text{ Hz}$; $\{|^4\text{J}(\text{P}(2)\text{CP}(1)\text{NSn})| + |^2\text{J}(\text{P}(2)\text{CSn})|\} = 10 \text{ Hz}$], die auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{Sn}} = -597 \text{ ppm}$, d/d) ermittelt

werden. Die Struktur wird weiterhin durch die ^1H -NMR-Daten bestätigt. So ergeben die Methylprotonen der nicht äquivalenten Tolygruppen zwei Singulettsignale ($\delta = 2,19$ ppm; $2,22$ ppm), und das Proton der zentralen CH-Gruppe zeigt eine Doppeldublettstruktur [$\delta = 5,14$ ppm; $^2\text{J}(^1\text{HC}^{31}\text{P}(1)) = 11,7$ Hz; $^2\text{J}(^1\text{HC}^{31}\text{P}(2)) = 15,2$ Hz]. Das Wasserstoffatom der N-H \cdots Cl-Brückenbindung zeigt Dublettaufspaltung [$\delta = 8,63$ ppm; $^2\text{J}(^1\text{HN}^{31}\text{P}(2)) = 6,6$ Hz].

8.3. Adduktbildung von $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4

Die Addukte des bipe mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 und SnCl_4 (**41** – **43**) werden durch Umsetzung der Edukte in Methylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur erhalten.

Im Addukt $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{bipe}$ (**41**) wird unter Ausbildung pentakoordinierter Strukturen jeweils nur ein Stickstoff an das Zinn gebunden. Auf das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts im Addukt nach Abbildung 36 weisen sowohl ein Singulett für das gemittelte Signal beider Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 31,1$ ppm) als auch ein stark verbreitertes Signal der zinngebundenen Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum hin [$\delta = 0,54$ ppm; s; $^2\text{J}(^1\text{HC}^{119}\text{Sn}) = 60,6$ Hz]. Das Auftreten tautomerer Gleichgewichte des am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs mit den Stickstoffatomen wurde nicht beobachtet, da das ^1H -NMR-Spektrum kein NH-Resonanzsignal enthält und die C-gebundene Methylgruppe durch eine t/d-Aufspaltung des Protonensignals charakterisiert wird. [$\delta = 1,54$ ppm, $^3\text{J}(^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7,42$ Hz, $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 17,19$ Hz].

Aufgrund des Integralverhältnisses der Methylprotonen der zinngebundenen Methylgruppen (9H) zu den Methylprotonen der Tolyreste ($\delta = 2,13$ ppm; s; 6H) kann ausgeschlossen werden, daß zwei Moleküle Me_3SnCl an ein Ligandmolekül koordinieren.

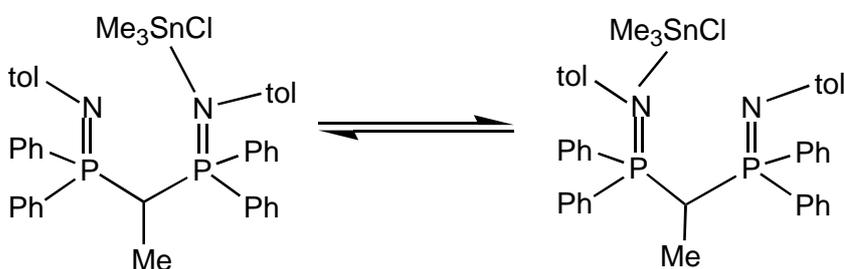


Abbildung 36: Gleichgewichtsstruktur des Addukts **41**

Im Gegensatz zu **41** erfolgt in $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{bipe}$ (**42**) und $\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipe}$ (**43**) die Koordination beider P=N-Funktionen an das Zinnatom, wodurch hexakoordinierte Strukturen gebildet werden. Die symmetrische Koordination wird durch das ^{31}P -NMR-Signal bei 31,5 ppm

(**42**) bzw. $\delta = 47,0$ ppm [$^2J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn}) = 118,4$ Hz] (**43**) bestätigt. Die intramolekulare Koordination verursacht eine Tieffeldverschiebung der zinngebundenen Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum sowie eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ gegenüber nicht koordiniertem Me_2SnCl_2 [**42**: $\delta = 1,24$ ppm; $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 85,4$ Hz]. Neben dem fehlenden Protonensignal einer NH-Gruppe bestätigen auch das unveränderte Aufspaltungsmuster der C-gebundenen Methylgruppe [d/t; **42**: $\delta = 1,46$ ppm ($^3J_{\text{HCCH}} = 7,4$ Hz; $^3J_{\text{HCCP}} = 17,6$ Hz); **43**: $\delta = 1,54$ ppm ($^3J_{\text{HCCH}} = 7,4$ Hz; $^3J_{\text{HCCP}} = 17,1$ Hz)] und das Singulett-signal der Methylprotonen der Tolygruppen (**42**: $\delta = 2,21$ ppm; **43**: $\delta = 2,14$ ppm) die symmetrische Koordination des bipe als N,N'-Chelatligand. In den IR-Spektren der Addukte findet man die Absorptionsbanden der P=N-Valenzschwingung bei 1305 cm^{-1} (**42**) bzw. 1190 cm^{-1} (**43**). Die starke bathochrome Verschiebung in **43** deutet auf eine sehr feste koordinative Wechselwirkung der P=N-Gruppen mit dem Zinnatom hin. Erwartungsgemäß fehlen in beiden Verbindungen die Banden für die N-H- und P=C-Valenzschwingungen.

Neben den spektroskopischen Untersuchungen in Lösung wird der Strukturvorschlag durch die Röntgenkristallstrukturanalyse eines Einkristalls des Adduktes **43** bestätigt (Abbildung 37).

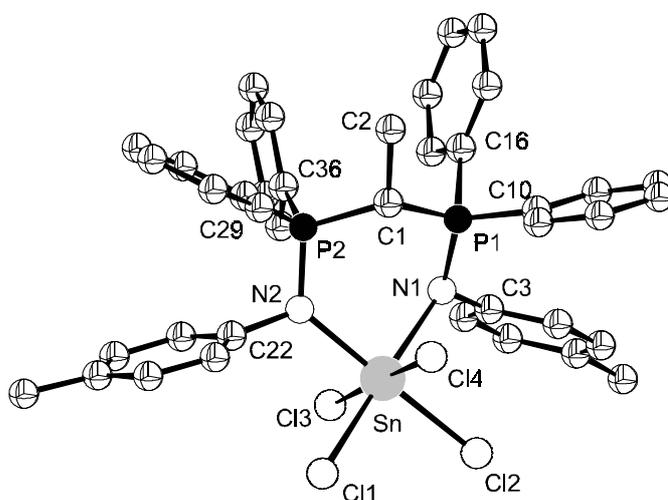


Abbildung 37: Molekülstruktur des Addukts $\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipe}$ (**43**)

Das Zinnatom ist oktaedrisch von den vier Chlorliganden und den beiden Stickstoffatomen des Chelatliganden umgeben, wobei die N-Atome cis-Positionen einnehmen. Bemerkenswert an der Struktur sind die unterschiedlichen Sn-N-Abstände [$d(\text{Sn-N1}) = 2,256$ Å; $d(\text{Sn-N2}) = 2,150$ Å]. Keinen Einfluß hat dieser Befund auf die P-N-Bindungsabstände, die mit $d(\text{P1-N1}) = 1,619$ Å bzw. $d(\text{P2-N2}) = 1,617$ Å im Bereich koordinierter Phosphinimin-

Gruppen^{15j),k), 84, 85} liegen. Die Bindungslängen Sn-Cl variieren von 2,396 – 2,448 Å und liegen damit im Bereich von Zinn-Chlor Einfachbindungen (vgl. Addukt **40**; Tabelle 27). In Tabelle 28 findet sich eine Übersicht über die wichtigsten Bindungswinkel und –abstände der Molekülstruktur von **43**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Sn – N1	2,256(2)	N1 – Sn – N2	88,7(1)
Sn – N2	2,150(3)	N1 – Sn – Cl1	178,4(1)
Sn – Cl1	2,424(1)	N1 – Sn – Cl2	89,8(1)
Sn – Cl2	2,396(1)	N2 – Sn – Cl2	178,1(1)
Sn – Cl3	2,438(1)	N1 – Sn – Cl1	178,4(1)
Sn – Cl4	2,448(1)	Cl3 – Sn – Cl4	176,4(1)
P1 – N1	1,619(2)	P1 – C1 – P2	115,0(2)
P2 – N2	1,617(3)		
P1 – C1	1,823(3)		
P2 – C2	1,824(3)		

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstruktur des Addukts **43**

Die Untersuchung des Koordinationsverhaltens der stickstoffhaltigen Liganden bipm und bipe gegenüber Organozinnhalogeniden zeigt deutliche Strukturunterschiede der resultierenden Addukte in Abhängigkeit von der Substitution am zentralen Kohlenstoffatom der Liganden. Während bipe symmetrisch über beide P=N-Funktionen am Zinnatom koordiniert (vgl. Molekülstruktur von **43**), fungiert bipm als C,N-Chelatligand. Unter Wanderung eines Wasserstoffatoms an die zweite P=N-Funktion werden hier intramolekulare P-N-H··Cl-Sn-Brücken gebildet (vgl. Molekülstruktur von **40**).

8.4. Versuche zur Adduktbildung mit CH(R)[P(S)Ph₂]₂ (R = H, Me)

Die Thiophilie des Zinns läßt eine Adduktbildung von Me₃SnCl, Me₂SnCl₂ und SnCl₄ mit den Liganden dp_{pp}S₂ und dp_{pe}S₂ erwarten, wobei in Gegenwart stärkerer Donormoleküle eine Verdrängung des Schwefels vom Koordinationszentrum erfolgen sollte^{80, 86}.

Setzt man Me₃SnCl und Me₂SnCl₂ mit den schwefelhaltigen Liganden im Molverhältnis 1 : 1 um, so werden trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen keine Addukte

gebildet. Auch in den nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Feststoffen sind nur die unveränderten Komponenten nachweisbar. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Edukte überein.

Mit SnCl_4 bilden beide Liganden farblose, mikrokristalline Produkte, die im Feststoff als Addukte $\text{SnCl}_4 \cdot \text{dppmS}_2$ (**44**) bzw. $\text{SnCl}_4 \cdot \text{dppeS}_2$ (**45**) charakterisiert werden können. Dies beruht vor allem auf der bathochromen Verschiebung der $\nu(\text{P}=\text{S})$ - und $\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$ -Valenzschwingungsbande um jeweils $40 - 60 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu den Edukten (**44**: $\nu_{\text{P}=\text{S}} = 560 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}} = 325 \text{ cm}^{-1}$; **45**: $\nu_{\text{P}=\text{S}} = 605 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}} = 315 \text{ cm}^{-1}$). Die Verbindungen liegen vermutlich in polymeren Strukturen vor, was die Un- bzw. Schwerlöslichkeit in nicht koordinierenden Solventien erklärt. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton wird die polymere Struktur aufgebrochen und die Addukte dissoziieren vollständig in ihre Komponenten, so daß keine spektroskopischen Untersuchungen in Lösung möglich sind. Beispielsweise weist eine Lösung des Addukts **44** in THF im ^{119}Sn -NMR-Spektrum lediglich das Resonanzsignal des THF- SnCl_4 -Addukts auf ($\delta = -603 \text{ ppm}$). In der polymeren Struktur der Addukte wirken dppmS_2 und dppeS_2 offenbar als Brückenliganden zwischen je zwei Molekülen SnCl_4 . Ein Strukturvorschlag ist in Abbildung 38 wiedergegeben.

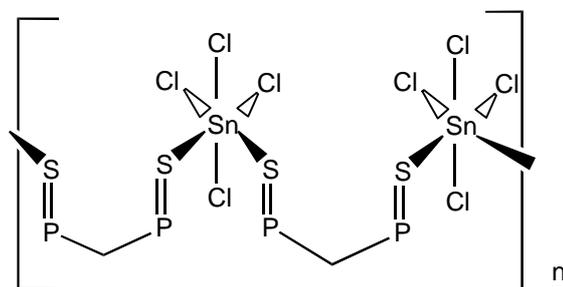


Abbildung 38: Schematische Darstellung der polymeren Struktur der Addukte **44** und **45**

9. Darstellung symmetrisch substituierter Stannylene durch Reaktion der Liganden mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bzw. mit SnCl_2

Verbreitete Methoden zur Darstellung der Stannylene sind neben der reduktiven Dehalogenierung von Dihalogen-diorganostannanen^{87,88} die direkte Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit Organolithium-Reagentien sowie Substitutionsreaktionen des Zinn(II)-bisamids $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ beispielsweise mit CO_2 ⁸⁹ oder mit Hypersilylderivaten der schweren Alkalimetalle⁹⁰.

Da über die reduktive Dehalogenierung von Diorganozinn dibromiden keine stabilisierten Stannylene darstellbar sind, wurde versucht, durch direkte Umsetzung von SnCl_2 bzw. $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit den vorgestellten Liganden Stannylene zu synthetisieren und diese spektroskopisch sowie in ausgewählten Beispielen röntgenkristallographisch zu untersuchen.

Auf diesem Weg gelang unter Verwendung der Liganden dppmO_2 , $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ sowie bipm und bipe die Darstellung stabilisierter Stannylene.

9.1. Reaktionen des Liganden dppmO_2 mit Zinn(II)-verbindungen

Bereits 1990 untersuchten REGER et al.⁹¹ das Verhalten tripodaler Phosphinylmethanide als Komplexliganden in Zinn(II)-verbindungen. REGER synthetisierte ausgehend von SnCl_2 und $\text{HC}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$ das Stannylene $\text{Sn}[\{\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3\}_2]$. Neben der spektroskopischen Charakterisierung in Lösung gelang es REGER, die Molekülstruktur von $\text{Sn}[\{\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3\}_2]$ durch Röntgenkristallstrukturanalyse zu bestimmen. Obwohl $\text{HC}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$ ein potentieller tridentater Ligand ist, fungiert er aus sterischen Gründen lediglich als bidentater Ligand⁹¹. Ursache hierfür sind sowohl Behinderungen der raumerfüllenden Phenylsubstituenten untereinander als auch zu starke Bindungsspannungen in den vom zentralen Kohlenstoffatom (sp^3) ausgehenden C-P-O-Sn-Bindungen im Fall einer Dreifachkoordination des Liganden.

Durch Reaktion des Methylen-bis-(diphenylphosphins) $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (dppmO_2) mit dem Bis-(trimethylsilylamino)stannylene $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ist das zu $\text{Sn}[\{\text{C}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3\}_2]$ analoge Stannylene $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**46**) zugänglich. **46** fällt als hellgelber, kristalliner Rückstand aus der Reaktionslösung einer 1 : 1-Umsetzung des $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit dppmO_2 an. Ebenso erfolgreich verläuft die Darstellung der Verbindung durch Reaktion von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid mit $\text{Na}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ in THF. Die Identität der Verbindung wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 39 wiedergegeben.

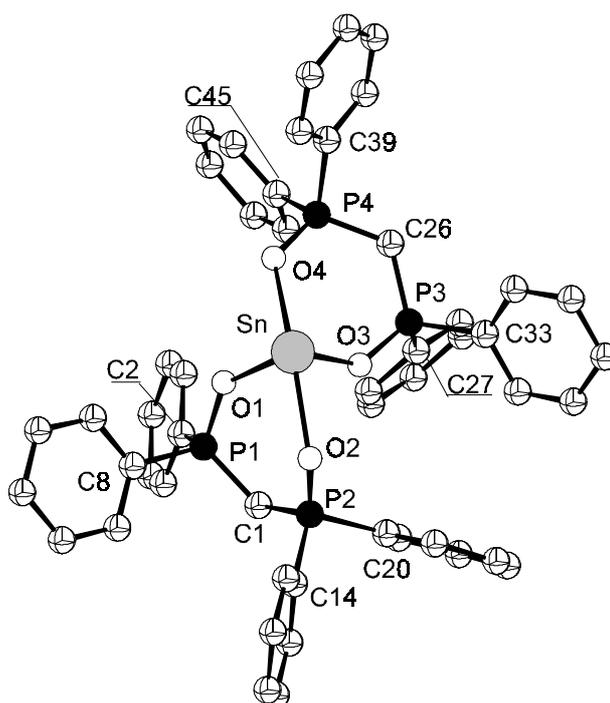


Abbildung 39: Molekülstruktur des Stannylenes $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**46**)

In beiden Stannylenen $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**46**) und $\text{Sn}[\text{C}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_3]_2$ erfolgt die Koordination der Liganden symmetrisch über zwei P=O-Funktionen an das niedervalente Zinn, es wird keine Sn-C-Bindung zum Kohlenstoffatom des Liganden ausgebildet.

Das Ligandenpolyeder am Zinnatom in **46** kann als eine stark verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei eine der äquatorialen Koordinationsstellen von dem freien Elektronenpaar besetzt wird [$\text{O}(2)\text{-Sn-O}(4) = 160,2^\circ$; $\text{O}(1)\text{-Sn-O}(3) = 88,9^\circ$]. In Übereinstimmung damit sind die beiden axialen Sn-O-Abstände [$d_{\text{Sn-O}(2)} = 2,335 \text{ \AA}$; $d_{\text{Sn-O}(4)} = 2,298 \text{ \AA}$] länger als die äquatorialen [$d_{\text{Sn-O}(1)} = 2,077 \text{ \AA}$; $d_{\text{Sn-O}(3)} = 2,111 \text{ \AA}$]. Die P-C-Abstände zum Brücken-C-Atom sind in beiden Liganden der Verbindung **46** gleich.

Eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 29.

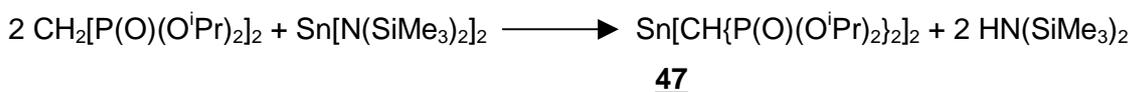
Die NMR-spektroskopischen Daten des Stannylenes **46** [^{119}Sn : $\delta = -690,3 \text{ ppm}$ (s); ^{31}P : $38,1 \text{ ppm}$ (s); ^1H : $2,31 \text{ ppm}$ (t, PCH , $^2J_{\text{HCP}} = 3,7 \text{ Hz}$); in C_6D_6] sind in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur. Es ist keine $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung zu beobachten. Die Tripletstruktur des PCH -NMR-Signals und die identischen C-P-Abstände in der Kristallstruktur bestätigen die symmetrische Anordnung des anionischen Liganden am Zinnatom.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Sn - O1	2,077(3)	O1 – Sn – O3	88,9(1)
Sn – O2	2,335(3)	O2 – Sn – O4	160,2(1)
Sn – O3	2,111(3)	O1 – Sn – O2	83,7(1)
Sn – O4	2,300(3)	O1 – Sn – O4	81,8(1)
P1 – O1	1,532(3)	O3 – Sn – O2	81,8(1)
P2 – O2	1,512(3)	O3 – Sn – O4	84,4(1)
P3 – O3	1,529(3)	P1 – C1 – P2	121,2(3)
P4 – O4	1,516(3)	P3 – C26 – P4	124,7(3)
P1 – C1	1,688(5)		
P2 – C1	1,701(5)		
P3 – C26	1,701(4)		
P4 – C26	1,693(5)		

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel der Molekülstruktur der Verbindung **46**

9.1.1. Darstellung des Stannylen $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]_2$ (**47**)

Setzt man in einer Reaktion entsprechend Gleichung 16 den Phosphonsäureester $\text{CH}_2\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ um, so kann nach Entfernen des Lösungsmittels die verbleibende Flüssigkeit als Verbindung **47** $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]_2$ charakterisiert werden.



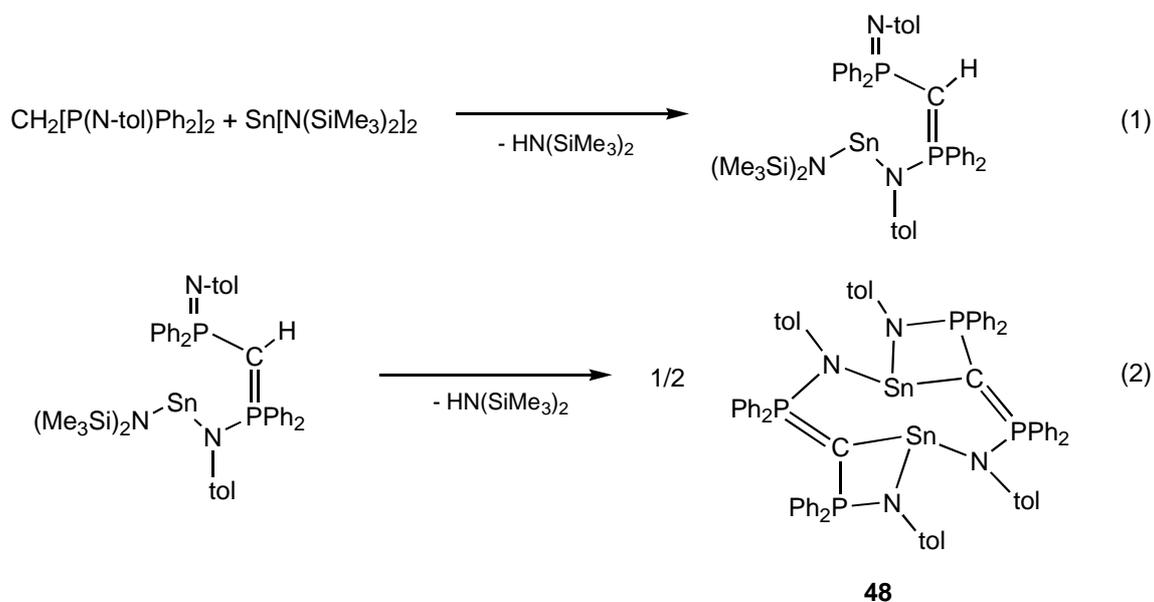
Gleichung 16

NMR-Daten belegen, daß das flüssige Stannylen **47** eine zu **46** analoge Struktur besitzt. Charakteristisch ist auch hier das nach hohem Feld verschobene Protonenresonanzsignal der CH-Gruppe ($\delta = 1,0$ ppm; t; $^2J_{\text{HCP}} = 8,1$ Hz). Die Quintett-Struktur des ^{119}Sn -NMR-Signals ($\delta = -738,5$ ppm; $^nJ_{\text{Sn,P}} = 150,3$ Hz), das Singulettsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 40,4$ ppm; $^nJ_{\text{Sn,P}} = 150$ Hz) sowie das Triplettmuster des PCH-NMR-Signals belegen auch für **47** einen symmetrisch gebundenen Liganden. Bemerkenswert ist das Auftreten einer relativ großen $^nJ(\text{Sn,P})$ -Kopplungskonstante von 150 Hz im Gegensatz zu **46**.

9.2. Reaktionen der Liganden bimp und bipe mit Zinn(II)-verbindungen

Durch Umsetzung von bimp mit dem Bis-(trimethylsilylamino)stannylen $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bzw. von $\text{Li}[\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]$ mit SnCl_2 erhält man das Stannylen $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**48**) als 1 : 1-Gemisch mit dem Ausgangsstoff bimp. Während **46** und **47** ein Verhältnis Zinn : Ligand von 1 : 2 aufweisen, wird bei dem Stannylen **48** durch intermolekulare Koordination je einer Iminogruppe an das benachbarte Zinnatom eine dimere Struktur gebildet, wobei Zinn und Ligand im Verhältnis 1 : 1 vorliegen.

Offensichtlich wird im ersten Reaktionsschritt nach Gleichung 17 zunächst eine Sn-N-Bindung geknüpft. Daraus resultiert für das zentrale C-Atom des Liganden eine sp^2 -Hybridisierung im Intermediärprodukt, in dessen Folge die Acidität des Wasserstoffatoms zunimmt und unter Abspaltung eines weiteren Moleküls $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ die Sn-C-Bindung geknüpft wird.



Gleichung 17

48 kristallisiert in Form gelber Stäbchen der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$. Die Molekülstruktur der Verbindung konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden und ist in Abbildung 40 wiedergegeben.

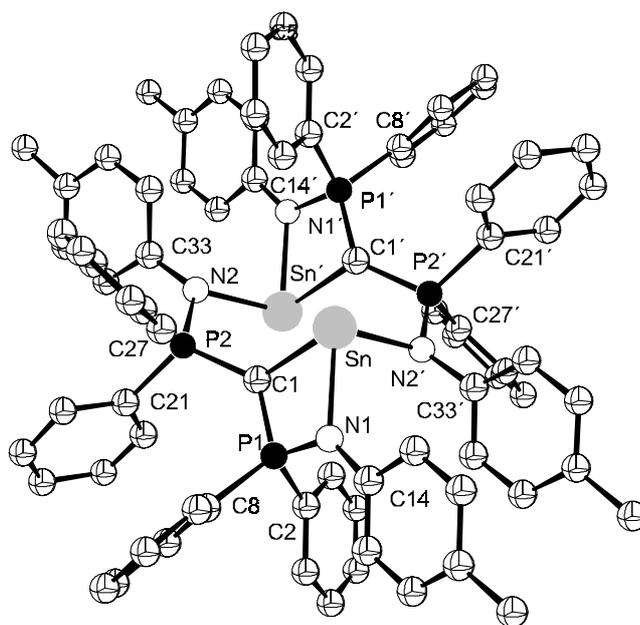


Abbildung 40: Molekülstruktur der Verbindung **48** (die Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt)

Im Gegensatz zu den Stannyleneen $\text{Sn}[\text{C}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_3]_2$ und $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**46**) erfolgt in **48** eine Sn-C-Bindungsknüpfung zum zentralen C-Atom des Liganden. Der resultierenden großen Winkeldeformation am Kohlenstoffatom C1 bei intramolekularer Koordination der zweiten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-tol})$ -Gruppe wird durch Ausbildung dimerer Strukturen unter Verringerung der Ringspannung ausgewichen.

Die nur schwachen Wechselwirkungen bzw. das Fehlen einer Bindung zwischen den Zinnatomen mit $d_{\text{Sn-Sn}'} = 3,885 \text{ \AA}$ (Summe der van der Waals-Radien = $4,34 \text{ \AA}^{37}$) implizieren, daß der Ligand als Dianion an einem Zinnatom intramolekular C,N-koordiniert ist. Die zweite P=N-Funktion koordiniert an ein benachbartes Zinnatom. Die Ladung des zweifach negativen Liganden bipm scheint über die N-P-C-P-N-Kette delokalisiert zu sein. Dafür spricht die symmetrische Struktur der Liganden mit nahezu gleichen Bindungsabständen P1-N1 ($1,639 \text{ \AA}$) und P2-N2 ($1,634 \text{ \AA}$), P1-C1 ($1,707 \text{ \AA}$) und P2-C1 ($1,714 \text{ \AA}$) bzw. N1-Sn ($2,286 \text{ \AA}$) und N2-Sn' ($2,236 \text{ \AA}$). Gegenüber dem freien Liganden sind die P-C-Abstände verkürzt und die P-N-Abstände verlängert. Das zentrale C-Atom befindet sich in einer nahezu planaren Ligandumgebung, wobei der Bindungswinkel P1-C1-Sn ($95,7^\circ$) durch die Spannung im Sn-C1-P1-N1-Vierling die größte Abweichung vom idealen Winkel von 120° aufweist. Die Abstände Sn-C1 ($2,255 \text{ \AA}$) und Sn-N1 ($2,286 \text{ \AA}$) sind um etwa $0,1 \text{ \AA}$ gegenüber den mittleren Sn-C- bzw. Sn-N-Kovalenzbindungsabständen aufgeweitet, was für einen ionischen Anteil an der Zinn-Ligand-Wechselwirkung spricht. Die Zinnatome befin-

den sich in einer stark verzerrten pseudo-tetraedrischen Ligandumgebung, wobei eine Position durch das freie Elektronenpaar besetzt wird.

Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
C1 – Sn – N1	68,2(2)	Sn – N1	2,286(6)
C1 – Sn – N2'	101,2(2)	Sn' - N2	2,236(5)
N2' – Sn – N1	88,7(2)	Sn – C1	2,255(7)
P1 – C1 – P2	127,6(4)	C1 – P1	1,706(7)
P1 – C1 – Sn	95,7(3)	C1 – P2	1,714(6)
P2 – C1 – Sn	120,3(4)	P1 – N1	1,639(6)
Sn – N1 – P1	96,5(3)	P2 – N2	1,634(5)
Sn – N1 – C14	132,2(5)	N1 – C14	1,396(9)
P1 – N1 – C14	130,9(5)	N2 – C33	1,419(8)
P2 – N2 – Sn'	109,0(3)		
P2 – N2 – C33	125,2(4)		
Sn' – N2 – C33	118,5(4)		

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände der Molekülstruktur der Verbindung **48**

Die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch NMR-Untersuchungen der Verbindung **48** in Lösung bestätigt. Bei Raumtemperatur erfolgt keine Differenzierung der Resonanzsignale der beiden Phosphorkerne ($\delta = 28,2$ ppm; s; $^2J_{PCSn} = 85,0$ Hz) sowie der Methylprotonen der TolyI-Gruppen im 1H -NMR-Spektrum ($\delta = 1,95$ ppm; s). Weiterhin tritt im Protonenspektrum die typische Triplettaufspaltung des Methylenprotons am zentralen C-Atom nicht mehr auf, was für eine vollständige Deprotonierung des Kohlenstoffatoms unter Ausbildung des Dianions des Liganden bipm spricht [1H -NMR: δ_{Tolyl} : $\delta = 6,04$ ppm (d), $6,25$ ppm (d); δ_{PhenyI} : $\delta = 7,05 - 7,87$ ppm (m)]. Das im Vergleich zu **46** und **47** bei deutlich tieferem Feld liegende ^{119}Sn -NMR-Signal für **48** ($\delta = -200$ ppm; br; $^2J_{PCSn} = 80$ Hz) ist Ausdruck der verschiedenartigen Bindungsverhältnisse in den synthetisierten Stannyleneen.

Erst kürzlich berichteten CAVELL et al.⁹² und STEPHAN et al.⁹³ zeitgleich über die Synthese und Charakterisierung des Di-lithium-bis-(phosphinimino)methanids $[Li_2C(PPh_2NSiMe_3)_2]_2$. Wie in Verbindung **48** werden M-C-P-N-Vierringe (M = Li) mit ver-

gleichbaren Bindungslängen P-N (1,619 Å) und P-C (1,681 – 1,695 Å) sowie vergleichbaren Bindungswinkeln P-C-P (132,6°) gebildet. Die Struktur der Verbindung **48** steht somit in Übereinstimmung mit den von CAVELL⁹² und STEPHAN⁹³ diskutierten Phosphinimino-methaniden, wodurch ein weiterer Beweis für die zweifache Deprotonierung des Liganden gegeben wurde.

Setzt man in einer analogen Reaktion den Liganden bipe mit einem Äquivalent des Zinn(II)-amids $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ um, so erhält man wiederum ein 1 : 1-Gemisch des resultierenden Stannyllens mit nicht umgesetztem Liganden bipe. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung in Lösung belegen dynamisches Verhalten für das Stannylen **49**. So ergibt sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = -71,9$ ppm (br) und im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man wiederum lediglich ein Resonanzsignal $\delta = 43,2$ ppm (s) mit einer Kopplung $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 54,9$ Hz, was auf eine symmetrische Struktur schließen läßt. Die Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals gegenüber dem freien Liganden ist Ausdruck einer starken Elektronendelokalisierung über die $\text{P}=\text{N}\cdots\text{Sn}$ -Koordination. Das Zinnspektrum läßt ähnliche Bindungsverhältnisse wie in **48** vermuten, eine zweifache Deprotonierung des Liganden ist jedoch auszuschließen, da nur ein acides Wasserstoffatom im Molekül vorhanden ist. Im Protonenspektrum des Stannyllens **49** treten als charakteristische Signale die Triplettaufspaltung des Methylgruppensignals am zentralen C-Atom ($\delta = 1,27$ ppm; t; $^3\text{J}_{\text{HCCP}} = 16,2$ Hz), das Resonanzsignal der Methylprotonen der Tolygruppen ($\delta = 2,0$ ppm; s) sowie die Protonensignale im aromatischen Bereich auf [$\delta_{\text{Tolyl}} = 6,67 - 6,95$ ppm (m); $\delta_{\text{Phenyl}} = 7,98 - 8,07$ ppm (m)].

Genauere Aussagen zur Struktur des Stannyllens **49** können derzeit nicht erfolgen, da geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse nicht erhalten werden konnten. Möglicherweise liegt eine monomere Struktur mit einem Zinn-Ligand-Verhältnis 1 : 2 wie in den Stannylenen **46** und **47** vor.

9.3. Zur Reaktion der Liganden dppmS_2 und dppeS_2 mit Zinn(II)-verbindungen

In den bisherigen Untersuchungen haben sich die Liganden dppmS_2 und dppeS_2 als ungeeignete Reaktionspartner gegenüber Organozinnverbindungen erwiesen.

Bei den Umsetzungen dieser Liganden mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurden ebenfalls keine Stannylene erhalten, nach Aufarbeitung der Ansätze wurden die Liganden dppmS_2 und dppeS_2 sowie deren Reduktionsprodukte $\text{Ph}_2\text{PCH(R)P(S)Ph}_2$ (R = H: **23**; R = Me) isoliert, die anhand ihrer ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert wurden.

9.4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung stabiler Zinn(II)-verbindungen mit intramolekularer Basenstabilisierung über P=X-Donorfunktionen (X = O; S; N-tol) wurden die Methylen-bis-(phosphoranyl)verbindungen $\text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{R}'_2]_2$ (R = H, Me; R' = Ph, OⁱPr; X = O, S, N-tol) mit dem Zinn(II)-amid $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bzw. die Anionen der Liganden mit Zinn(II)-chlorid umgesetzt. Unter Austritt von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. Bildung von Alkalichlorid erhält man die Stannylene $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**46**), $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]_2$ (**47**) und $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**48**). Die Verbindungen **46** und **47** liegen monomer vor, es sind jeweils zwei Liganden über beide P=O-Gruppen symmetrisch an das Zinnatom gebunden. Es tritt keine Sn-C-Bindung auf. In **48** liegt hingegen eine dimere Struktur vor, es ist jeweils nur ein Ligand als Dianion unsymmetrisch über eine Sn-C- sowie eine Sn-N-Bindung am Zinnatom gebunden. Die verbleibende P=N-Funktion ist an ein benachbartes Zinnatom koordiniert, wodurch unter Ausbildung von [Sn-C-P-N-Sn-C-P-N]-Achtringen Dimere entstehen.

Die Reaktionen der schwefelhaltigen Liganden dppmS_2 und dppeS_2 mit Zinn(II)-verbindungen führen zu keinen erfolgreichen Umsetzungen, da stets Desulfurierungsreaktionen beobachtet werden.

Experimenteller Teil

10. 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. Als Schutzgas wurde Argon (Fa. Linde) eingesetzt.⁹⁴

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und luft- und feuchtigkeitsfrei eingesetzt⁹⁵. Diethylether, THF, Toluol, Benzol, Pentan, Hexan und Heptan wurden über Natrium/Benzophenon, Methylenchlorid und Chloroform über Phosphorpentoxid und anschließend über Molsieb 3Å unter Zusatz von wasserfreiem K_2CO_3 , Aceton über Boronoxid getrocknet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung unter Argon abdestilliert.

11. Analytik der Verbindungen

11.1. Elementaranalytik

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Schwefel- und Stickstoffgehalte wurden mit dem Analysenautomaten CHNS 932 der Firma Leco bestimmt. Die Bestimmung der Halogengehalte erfolgte nach entsprechendem Aufschluß argentometrisch nach VOLHARD.

11.2. Spektroskopische Untersuchungen

11.2.1. Kernresonanzspektren

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

Gerät	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	¹¹⁹ Sn-NMR
GEMINI 200	199,975	80,950	-
GEMINI 2000	399,966	-	149,170
UNITY 500	499,883	202,343	186,405

Tabelle 31: Meßfrequenzen der NMR-Spektroskopie in MHz

11.2.2. Massenspektren

Massenspektren wurden mit der GC/MS-Kopplung 5890 Series II Plus / 5972 Series MSD der Firma Hewlett Packard sowie mit dem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer AMD 402 der AMD Intectra GmbH aufgenommen; Ionisierung durch Elektronenstoß, EIMS 70 eV.

11.2.3. Infrarotspektren

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

11.3. Molmassenbestimmung

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

11.4. Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Röntgenkristallstrukturanalysen der ausgewiesenen Verbindungen wurden mit den Geräten STADI 4 und IPDS der Firma Stoe & Cie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Merzweiler am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgenommen. Zur Aufnahme der Reflexe wurde Mo K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) verwendet. Die Messungen erfolgten bei 293 K sowie bei 220 K. Die Protokolle zu den Röntgenkristallstrukturanalysen sind im Abschnitt 14 aufgeführt.

12. Ausgangsstoffe

Folgende Verbindungen standen handelsüblich zur Verfügung:

Triphenylphosphin (Chemapol Prag, Alfa), Zinn(II)-Chlorid · 2 H₂O (Alfa), Trimethylzinnchlorid (Aldrich), Dimethylzinndichlorid (Fluka), *tert*-Butylchlorid (Aldrich), Butyllithium (Aldrich), Methylbromid (Fluka), Methyljodid (Alfa), Methylenjodid (VEB Berlin-Chemie, Alfa), Brom (VEB Berlin-Chemie), 1,1-Dibromethan (Acros), Ethen (Linde).

Methandiphosphonsäuretetraisopropylester, 1-(Trimethylstannyl)-ethan-1,1-diphosphonsäuretetraisopropylester, 1-(Dibrom-*tert*-butylstannylmethyl)-ethan-1,1-diphosphonsäuretetraisopropylester und (Dibrom-*tert*-butylstannylmethyl)-methandiphosphonsäuretetraisopropylester standen als Präparate in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

Bis-(diphenylphosphino)methan (dppm)²⁰, 1,1-Bis-(diphenylphosphino)ethan (dppe)²³, p-Tolylazid⁹⁶, Bis-(diphenylthiophosphinyl)methan (dppmS₂)^{15m}, Bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)methan (bipm)⁷⁹, 1,1-Bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)ethan (bipe)⁸⁰ wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

Die Darstellung von 1,1-Bis-(diphenylthiophosphinyl)ethan (dppeS₂) erfolgt analog dppmS₂^{15m}. Bis-(diphenylphosphinyl)methan (dppmO₂)²¹ und 1,1-Bis-(diphenylphosphinyl)ethan (dppeO₂) werden durch Oxidation von dppm bzw. dppe mittels NO (in situ aus NaNO₂ und 2M H₂SO₄) in Aceton und anschließender Reinigung durch Kristallisation aus siedendem Benzol synthetisiert.

Die Darstellung von *tert*-Butyl-dimethylzinnchlorid⁹⁷ erfolgt durch Reaktion von *tert*-Butylmagnesiumchlorid mit Dimethylzinndichlorid in THF bei -60°C und anschließender Feststoffdestillation des Rohprodukts.

Die Synthese von Me₃SnCH₂I und *tert*-BuMe₂SnCH₂I erfolgt nach der von RICHTER et al.³⁴ modifizierten Synthese von SEYFERTH et al.⁹⁸ durch Reaktion von ICH₂ZnI mit Me₃SnCl bzw. *tert*-BuMe₂SnCl in THF. Me₃SnCH₂Br⁹⁸ wird ausgehend von Me₃SnCH₂I durch Halogenaustausch mittels AgBr unter Lichtausschluß in Acetonitril dargestellt.

13. Synthese der Verbindungen

13.1. Darstellung der Triorganostannyl-bis-(diphenylphosphinyl)methane **1** und **2**

Zu einer gerührten Suspension von 1,26 g NaH (76%ig) (40,0 mmol) in 400 ml Toluol werden bei 40°C während 15 min 15,15 g dppmO₂ (36,4 mmol, 10% Unterschuß) über einen Krümmer fest zugegeben. Man rührt bei dieser Temperatur, bis die Wasserstoff-

entwicklung vollständig ist und man eine klare gelbe Lösung des Anions erhält. Bei kleineren Ansätzen ist eine gasometrische Verfolgung der Deprotonierung empfehlenswert. Die Lösung des Anions wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Anschließend tropft man bei 40°C eine Lösung von 12,19 g $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ (für Verb. 1) bzw. 13,87 g $^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{I}$ (für Verb. 2) (40,0 mmol) in 100 ml Toluol während 30 min zu. Bereits nach kurzer Zeit ist an der Eintropfstelle eine Natriumiodidabscheidung erkennbar. Nach vollständigem Zutropfen des Iodomethyl-trialkylstannans wird die Temperatur auf 85°C erhöht und solange bei dieser Temperatur gerührt, bis sich der pH-Wert der Reaktionsmischung nicht mehr ändert. Der pH-Wert dient als Indikator für den Umsatz, da selbst nach mehrtägigem Rühren die Natriumiodidabscheidung nicht vollständig ist. Bei Reaktionsende wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Mischung mit 100 ml entgastem Wasser hydrolysiert. Man trennt die organische Phase durch Dekantieren ab und extrahiert den Rückstand mehrfach mit je 80 ml CH_2Cl_2 . Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel sowie niedrigsiedende Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Aceton zur Kristallisation gebracht. Durch Filtration, Waschen des Rückstands mit Aceton und Trocknen im Vakuum erhält man die Verbindungen 1 und 2 als farblose, kristalline Substanzen.

1: Ausbeute: 86% der Theorie

Fp.: $182 - 184^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{O}_2\text{Sn}$	ber.: C 58,72%	H 5,43%
(M = 593,22)	gef.: C 57,53%	H 5,34%

2: Ausbeute: 67% der Theorie

Fp.: $162 - 164^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{O}_2\text{Sn}$	ber.: C 60,50%	H 6,03%
(M = 635,30)	gef.: C 59,67%	H 5,87%

13.2. Synthese der 1-Triorganostannylmethyl-1,1-bis-(diphenylphosphinyl)ethane 3 und 4

Zu einer Lösung des Tetraorganostannans 1 bzw. 2 in THF wird bei -78°C im Molverhältnis 1 : 1 LiBu (1,6 M in Hexan) getropft und die rote Lösung der metallierten Spezies 1 h im Kältebad gerührt. Anschließend kondensiert man über ein Gaseinleitungsrohr getrocknetes Methylbromid (Molsieb 3Å) ein, bis die Lösung hellgelb ist. (Man kann zur Methylierung auch die stöchiometrische Menge Methyljodid in THF zur gekühlten Reaktionslösung zutropfen.)

Nach einer Stunde Rühren im Kältebad wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend engt man bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2 auf und extrahiert mit wenig entgastem Wasser. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit wenig Aceton zur Kristallisation gebracht. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Aceton und Ether erhält man **3** bzw. **4** als farblose, kristalline Substanzen in mäßiger Ausbeute.

3: Ausbeute: 65% der Theorie

Fp.: 187 – 189°C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{O}_2\text{Sn}$	ber.:	C 59,34%	H 5,64%
	(M = 607,25)	gef.:	C 59,87%	H 5,71%

4 Ausbeute: 61% der Theorie

Fp.: 173 – 175°C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{O}_2\text{Sn}$	ber.:	C 61,04%	H 6,21%
	(M = 649,33)	gef.:	C 60,62%	H 6,38%

13.3. Darstellung der Monohalogenverbindungen

13.3.1. Darstellung der Monobromide **5** bis **8**

Zu einer Lösung von 5 – 10 mmol der Tetraorganostannane **1** bis **4** in 20 bis 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei -78°C die stöchiometrische Menge Br_2 , gelöst in CH_2Cl_2 , langsam zugetropft. Anfangs tritt sofortige Entfärbung ein, die zum Ende der Zugabe etwas länger dauert. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch eine Stunde im Kältebad und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingeeengt, der verbleibende schaumige Rückstand mit Methanol versetzt und gerührt, bis man ein farbloses, kristallines Produkt erhält. Durch Filtration, Waschen des Rückstands mit Methanol und Trocknen des Feststoffs im Vakuum erhält man die Monobromide **5** bis **8** in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose, kristalline Substanzen.

5 Ausbeute: 97% der Theorie

Fp.: 242 – 244°C

Elementaranalyse:	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{BrP}_2\text{O}_2\text{Sn}$	ber.:	C 51,10%	H 4,44%	Br 12,14%
	(M = 658,09)	gef.:	C 50,98%	H 4,71%	Br 13,05%

- 6** Ausbeute: 93% der Theorie
 Fp.: 224 – 226°C
 Elementaranalyse: $C_{31}H_{35}BrP_2O_2Sn$ ber.: C 53,18% H 5,04% Br 11,41%
 (M = 700,17) gef.: C 53,05% H 5,11% Br 11,56%
- 7** Ausbeute: 95% der Theorie
 Fp.: 230 – 231°C
 Elementaranalyse: $C_{29}H_{31}BrP_2O_2Sn$ ber.: C 51,82% H 4,65% Br 11,89%
 (M = 672,12) gef.: C 51,77% H 4,73% Br 12,17%
- 8** Ausbeute: 92% der Theorie
 Fp.: 215 – 217°C
 Elementaranalyse: $C_{32}H_{37}BrP_2O_2Sn$ ber.: C 53,82% H 5,22% Br 11,19%
 (M = 714,20) gef.: C 53,41% H 5,38% Br 11,74%

13.3.2. Darstellung der Monochloride **5-Cl** und **7-Cl**

Zu einer Lösung von 5 – 10 mmol des Tetraorganostannans **1** bzw. **3** in 20 bis 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei $-78^\circ C$ ein 10%iger Überschuß (vorher titrierter) etherischer HCl langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch eine Stunde im Kältebad und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt, der verbleibende schaumige Rückstand mit Methanol versetzt und gerührt, bis man ein farbloses, kristallines Produkt erhält. Durch Filtration, Waschen des Rückstands mit Methanol und Trocknen des Feststoffs im Vakuum erhält man die Monochloride **5-Cl** bzw. **7-Cl** als farblose, kristalline Substanzen.

- 5-Cl** Ausbeute: 92% der Theorie
 Fp.: 253 – 254°C
 Elementaranalyse: $C_{28}H_{29}ClP_2O_2Sn$ ber.: C 54,81% H 4,76% Cl 5,78%
 (M = 613,64) gef.: C 54,23% H 4,80% Cl 5,65%
- 7-Cl** Ausbeute: 90% der Theorie
 Fp.: 243 – 245°C
 Elementaranalyse: $C_{29}H_{31}ClP_2O_2Sn$ ber.: C 55,49% H 4,98% Cl 5,65%
 (M = 627,67) gef.: C 56,11% H 5,28% Cl 6,17%

13.4. Darstellung der Dibromide **9** bis **12**

Analog der Darstellung der Monobromide wird zu einer Lösung der Tetraorganostannane **1** bis **4** in CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ eine Lösung von Br_2 im gleichen Lösungsmittel im Molverhält-

nis 1 : 2,2 zugetropft. Während die Monobromierung recht schnell bei tiefer Temperatur abläuft, ist es zur Synthese der Dihalogenide erforderlich, nach Erwärmung auf Raumtemperatur noch weitere 12 h bei dieser Temperatur zu rühren, um eine weitgehende Entfärbung der Reaktionslösung zu erreichen. Die Dihalogenide fallen bereits während der Reaktion aus der Lösung aus. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 13.3.1., die resultierenden farblosen Pulver sind nur noch in starken Donorsolventien, wie DMSO oder Pyridin, löslich.

- 9** Ausbeute: 93% der Theorie
 Fp.: 255 – 256°C
 Elementaranalyse: $C_{27}H_{26}Br_2P_2O_2Sn$ ber.: C 44,85% H 3,63% Br 22,10%
 (M = 722,97) gef.: C 44,81% H 3,68% Br 22,84%
- 10** Ausbeute: 91% der Theorie
 Fp.: 271 – 272°C
 Elementaranalyse: $C_{30}H_{32}Br_2P_2O_2Sn$ ber.: C 47,10% H 4,22% Br 20,89%
 (M = 765,05) gef.: C 46,58% H 4,03% Br 21,27%
- 11** Ausbeute: 93% der Theorie
 Fp.: 286 – 287°C
 Elementaranalyse: $C_{28}H_{28}Br_2P_2O_2Sn$ ber.: C 45,63% H 3,83% Br 21,68%
 (M = 736,99) gef.: C 45,91% H 4,02% Br 22,15%
- 12** Ausbeute: 89% der Theorie
 Fp.: 274 – 275°C
 Elementaranalyse: $C_{31}H_{34}Br_2P_2O_2Sn$ ber.: C 47,79% H 4,40% Br 20,51%
 (M = 779,07) gef.: C 48,33% H 4,69% Br 21,14%

13.5. Reduktionen der Halogen-triorgano- und Dihalogen-diorganostannane

13.5.1. Darstellung des Tetramethyl-bis-[2,2-bis-(diphenylphosphinyl)ethyl]-distannans (**13**)

Frisch bereitetes C_8K (6 mmol; 0,81 g) wird bei $-78^\circ C$ als Suspension in 30 ml THF vorgelegt. Zu dieser Suspension gibt man in kleinen Mengen während 30 min 3,76 g Monobromid **5** (0,57 mmol) (2 h bei $80^\circ C$ im Hochvakuum getrocknet). Es beginnt eine sofortige Farbreaktion. Nach beendeter Zugabe des Monobromids wird die orangefarbene Suspension noch 5 h bei $-78^\circ C$ belassen und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration über eine mit Kieselgur bedeckte Fritte verbleibt eine gelbe Lö-

sung. Man entfernt das Lösungsmittel bis zur Trockne und kristallisiert den Rückstand in wenig Benzol um. Man erhält **13** in Form eines farblosen Pulvers.

13 Ausbeute: 57% der Theorie

Fp.: 153 – 156°C

Elementaranalyse: C₅₆H₅₈P₄O₄Sn₂ ber.: C 58,16% H 5,06%
(M = 1156,37) gef.: C 56,65% H 5,42%

13.5.2. Synthese von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-OH-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^\oplus\text{Br}^\ominus$ (**14**)

Man führt die Reaktion von **5** mit C₈K wie unter 13.5.1. beschrieben aus, ohne das Monobromid **5** vorher sorgfältig zu trocknen. Nach Abtrennung des gebildeten Graphits und Kaliumbromids wird die gelbe Lösung bis zur Trockne konzentriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Das verbleibende farblose Pulver wird aus Methylenechlorid umkristallisiert. Man erhält **14** in Form farbloser, stäbchenförmiger Kristalle.

14 Ausbeute: 57% der Theorie

Fp.: 153 – 156°C

Elementaranalyse: C₅₆H₆₃P₄O₇Sn₂Br ber.: C 52,17% H 4,93% Br 6,19%
(M = 1289,32) gef.: C 51,99% H 5,15% Br 7,37%

13.5.3. $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert-Bu})(\text{Br})\text{Sn-Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tert-Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**15**); $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert-Bu})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tert-Bu})\text{CH}_2\text{-}$ $\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**16**)

Zu einer gerührten Suspension von 5 mmol C₈K in 50 ml THF werden bei –78°C langsam 2,5 mmol des Dibromids **12** gegeben und während 5 h im Kältebad gerührt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 h. Nach Filtration und Konzentration der tiefroten Lösung auf ca. 10 ml fällt **15** in Form farbloser Würfel aus der Mutterlauge aus. Beläßt man nach der Isolierung von **15** die verbleibende tiefrote Lösung unter aeroben Bedingungen so entfärbt sich die Lösung vollständig, wobei **16** als Hydrolyseprodukt von **15** in Form farbloser Kristalle gebildet wird.

15 Ausbeute: 32% der Theorie

Fp.: 176 – 180°C

Elementaranalyse: C₇₄H₇₈P₅O₆Sn₂Br ber.: C 57,88% H 5,12% Br 5,20%
(M = 1535,61) gef.: C 58,08% H 5,15% Br 5,58%

16 Fp.: 167 – 171°C

Elementaranalyse: $C_{84}H_{87}P_6O_{10}Sn_2$ ber.: C 60,06% H 5,22%
(M = 1679,85) gef.: C 60,39% H 5,14%

13.5.4. Synthese der Tetraorgano-dibrom-distannane **17** – **20**

Die Diorgano-dibromstannane **9** – **12** werden im Molverhältnis 1 : 1 mit Kaliumgraphit in THF umgesetzt wie unter 13.5.1. beschrieben. Nach Aufarbeitung resultieren die Dihalogen-distannane **17** – **20** im Gemisch mit nicht umgesetztem Edukt. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation führte zur Isolierung von **17**, während die Separierung der reinen Verbindungen **18** – **20** erfolglos blieb.

17 Ausbeute: 46% der Theorie

Fp.: 158 – 162°C

Elementaranalyse: $C_{54}H_{52}P_4O_4Sn_2Br_2$ ber.: C 50,43% H 4,08% Br 12,43%
(M = 1286,11) gef.: C 51,40% H 4,19% Br 13,33%

13.6. Umsetzungen von $dppmS_2$ und $dppeS_2$ mit Benzylbromid

13.6.1. Benzyl-bis-(diphenylthiophosphinyl)methan (**21**)

Zu einer Lösung von 4,5 mmol $dppmS_2$ in 50 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 9 mmol NaH (0,3 g, 76%ig) in 10 ml THF gegeben. Die Bildung des Anions wird gasometrisch verfolgt. Anschließend tropft man 5,5 mmol Benzylbromid, gelöst in 20 ml THF, langsam zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Man filtriert von überschüssigem NaH ab, konzentriert die orangefarbene Lösung, trennt von ausgefallenem NaBr ab und engt das Filtrat vollständig ein. Der verbleibende Rückstand kristallisiert unter Zugabe von Aceton. Nach Filtration und erneutem Waschen mit Aceton resultiert **21** als farbloser Feststoff.

21 Ausbeute: 22% der Theorie

Fp.: 162 – 164°C

Elementaranalyse: $C_{32}H_{28}P_2S_2$ ber.: C 71,37% H 5,24% S 11,91%
(M = 538,49) gef.: C 72,68% H 5,39% S 10,64%

13.6.2. (1-Diphenylthiophosphinylethyl)-benzyl-diphenylphosphoniumbromid (**22**)

Zu einer Lösung von 6,5 mmol dppeS₂ in 50 ml THF gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise eine Suspension von 30 mmol NaH (1,0 g, 76%ig). Nach der vollständigen Bildung des Anions werden 13 mmol Benzylbromid, gelöst in 20 ml THF, zugegeben und anschließend 6 h gerührt. Nach Filtration von überschüssigem NaH und Konzentration der Lösung wird von ausgefallenem NaBr abfiltriert. Das orangefarbene Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingedunstet und das verbleibende Rohprodukt in Benzol aufgenommen. **22** fällt als farbloser Feststoff aus der Lösung aus, wird filtriert, mit Benzol gewaschen und anschließend getrocknet.

22 Ausbeute: 78% der Theorie

Fp.: 169 – 170°C

Elementaranalyse: C₃₃H₃₀P₂SBr ber.: C 66,02% H 5,04% S 5,34% Br 13,31%
(M = 600,34) gef.: C 67,94% H 5,37% S 5,31% Br 13,24%

13.7. Umsetzung von bipm mit Iodomethyl- und Bromomethyl-trimethylstannan

13.7.1. Synthese von Trimethylstannylmethyl-bis-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl)methan (**24**)

Zu einer Lösung von 5,95 g bipm (10 mmol) in 200 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,63 g NaH (76%ig) (20 mmol) in einer Portion zugegeben. Man rührt, bis die einsetzende Wasserstoffentwicklung (gasometrische Verfolgung, ca. 230 ml H₂) vollständig ist (4 – 6 Stunden), tropft dann 3,35 g Me₃SnCH₂I (11 mmol), gelöst in 20 ml THF, zu der Reaktionsmischung und rührt über Nacht. Nach Filtration zur Entfernung des überschüssigen NaH werden weitere 3,35 g Me₃SnCH₂I (11 mmol), gelöst in 20 ml THF, zur Reaktionslösung getropft. Nach 5 – 8 Tagen Rühren bei Raumtemperatur ist der Umsatz vollständig (³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohlösung in C₆D₆). Nach Entfernen des Lösungsmittels und der niedrigsiedenden Bestandteile im Vakuum wird der ölige Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und vom gebildeten Natriumiodid abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats, Aufnehmen des Rückstands in Ether und Dekantieren der etherischen Phase von einem braunen Öl, wird die hellgelbe Etherlösung eingedunstet und das Rohprodukt mit wenig Aceton zur Kristallisation gebracht. Man erhält **24** als farbloses Produkt, welches von der Mutterlauge abfiltriert und mit Aceton gewaschen wird.

24 Ausbeute: 55% der Theorie

Fp.: 170 – 172°C

Elementaranalyse: C₄₃H₄₆P₂N₂Sn ber.: C 66,94% H 6,01% N 3,63%
(M = 771,51) gef.: C 66,51% H 5,95% N 3,52%

13.7.2. Synthese von (Trimethylstannylmethyl-p-tolylamino)-(p-tolylimino-diphenylphosphoranyl-methyliden)-diphenylphosphoran (**25**)

Wie unter 13.7.1. beschrieben, metalliert man 5,95 g bipm (10 mmol) mittels NaH in THF und tropft anschließend 2,84 g Me₃SnCH₂Br (11 mmol), gelöst in 20 ml THF, zu. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden weitere 2,84 g Me₃SnCH₂Br (11 mmol), gelöst in 20 ml THF, zugetropft, wobei das überschüssige NaH im Reaktionsgemisch verbleibt. Nach 5 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird vollständig im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 80 ml Benzol aufgenommen. Nach Filtration und Einengen des Filtrats im Vakuum verbleibt **25** als Öl, welches nicht kristallisiert und in allen polaren und unpolaren Lösungsmitteln löslich ist. Bei Umkristallisationsversuchen erfolgt teilweise Zersetzung des Produkts.

25: Ausbeute: 90% (bezogen auf Phosphorkomponente in der Rohlösung)

13.8. Umsetzungen von Na[C(Me){P(N-tol)Ph₂}]₂ mit Bromomethyl-trimethylstannan (**26**), Benzylbromid (**27**) und Methyljodid (**28**)

Zu einer THF-Lösung (60 ml) des Anions von bipe [aus 3,9 g bipe (6,4 mmol) und 1,0 g NaH (30 mmol)] tropft man bei Raumtemperatur 8,6 mmol des entsprechenden Alkylhalogenids, gelöst in 20 ml THF, und rührt die Reaktionslösung anschließend 4 Tage bei Raumtemperatur. Man filtriert von überschüssigem NaH ab, engt das orangefarbene Filtrat im Vakuum ein und versetzt den verbleibenden schaumigen Rückstand mit einigen Tropfen Aceton. Das jeweilige Produkt kristallisiert dabei, wird anschließend filtriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Auf eine Isolierung von **28** aus der Rohlösung wurde verzichtet.)

26 Ausbeute: 30% der Theorie, gelber Feststoff

Fp.: 133 – 135°C

Elementaranalyse: C₄₄H₄₈P₂N₂Sn ber.: C 67,30% H 6,16% N 3,58%
(M = 785,29) gef.: C 64,68% H 5,97% N 3,13%

27 Ausbeute: 67% der Theorie, gelber Feststoff

Fp.: 57 – 60°C

Elementaranalyse: $C_{47}H_{44}P_2N_2$ ber.: C 80,78% H 6,35% N 4,01%
(M = 698,82) gef.: C 81,53% H 6,09% N 3,86%

13.9. Darstellung der Ammoniumbromide $[Me_3SnCH_2CH\{P(N\text{-tol})Ph_2\}-$

$\{P(NH\text{tol})Ph_2\}]^{\oplus}Br^{\ominus}$ (**29**) und $[Me_3SnCH_2CH\{P(NH\text{tol})Ph_2\}_2]^{2\oplus}2Br^{\ominus}$ (**30**)

Zu einer Lösung von 1 mmol **24** (0,77 g) in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^{\circ}C$ 1 mmol Br_2 (0,16 g für **29**) bzw. 2 mmol Br_2 (0,32 g für **30**), gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 , zugetropft, wobei sich die Lösung sofort entfärbt. Man rührt 2 h im Kältebad, erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende hellgelbe Rückstand mit Aceton versetzt, wobei ein kristalliner Feststoff ausfällt. Dieser wird aus Aceton/Ether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

29 Ausbeute: 55% der Theorie

Fp.: 150 – 152°C

Elementaranalyse: $C_{43}H_{47}P_2N_2BrSn$ ber.: C 60,59% H 5,56% N 3,29% Br 9,37%
(M = 852,42) gef.: C 60,57% H 5,45% N 3,31% Br 8,89%

30 Ausbeute: 47% der Theorie

Fp.: 140 – 143°C

Elementaranalyse: $C_{43}H_{48}P_2N_2Br_2Sn$ ber.: C 55,34% H 5,18% N 3,00% Br 17,12%
(M = 933,33) gef.: C 54,61% H 5,25% N 3,13% Br 16,85%

13.10. Darstellung des Chlorstannans $CMe_2SnCH_2CH[P(N\text{-tol})Ph_2]_2$ (**31**)

Eine Lösung von 2 mmol des Tetraorganostannans **24** (1,54 g) in 50 ml Toluol wird mit 0,44 g Me_2SnCl_2 (2 mmol) versetzt und während 12 h bei $80 - 90^{\circ}C$ gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung bildet sich ein Niederschlag, der durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum bei $50^{\circ}C$ von Lösungsmittel und gebildetem Me_3SnCl befreit wird. Der Feststoff wird mit Ether gewaschen und getrocknet.

31 Ausbeute: 69% der Theorie

Fp.: 148 – 150°C

Elementaranalyse: $C_{42}H_{43}P_2N_2ClSn$ ber.: C 63,70% H 5,47% N 3,54% Cl 4,48%
(M = 791,92) gef.: C 64,12% H 5,65% N 3,31% Cl 4,17%

13.11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Addukte 32 – 45

Zu einer Lösung des Halogenstannans wird der Ligand, gelöst im gleichen Lösungsmittel, langsam zugetropft. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und trennt den gebildeten Niederschlag durch Filtration ab bzw. engt die klare Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Das Addukt wird mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Addukt	Edukte	Lösungsmittel	Ausbeute [% der Theorie]	Fp. [°C]
<u>32</u>	Me ₃ SnCl + dppmO ₂	CH ₂ Cl ₂	92	170 – 174
<u>33</u>	Me ₃ SnCl + dppeO ₂	CH ₂ Cl ₂	89	258 – 261
<u>34</u>	Me ₂ SnCl ₂ + dppmO ₂	CH ₂ Cl ₂	91	179 – 182
<u>35</u>	Me ₂ SnCl ₂ + dppeO ₂	CH ₂ Cl ₂	90	255 – 262 (Zers.)
<u>36</u>	SnCl ₄ + dppmO ₂	CH ₂ Cl ₂	79	> 320 (Zers.)
<u>37</u>	SnCl ₄ + dppeO ₂	CH ₂ Cl ₂	82	340 – 345 (Zers.)
<u>38</u>	Me ₃ SnCl + bipm	CH ₂ Cl ₂	78	157 – 160
<u>39</u>	Me ₂ SnCl ₂ + bipm	CH ₂ Cl ₂	85	95 – 97
<u>40</u>	SnCl ₄ + bipm	Benzol	88	176 – 178
<u>41</u>	Me ₃ SnCl + bipe	CH ₂ Cl ₂	76	68 – 70
<u>42</u>	Me ₂ SnCl ₂ + bipe	CH ₂ Cl ₂	81	78 – 81
<u>43</u>	SnCl ₄ + bipe	Benzol	89	156 – 158
<u>44</u>	SnCl ₄ + dppmS ₂	Benzol	94	193 – 196
<u>45</u>	SnCl ₄ + dppeS ₂	Benzol	86	209 – 212

Tabelle 32: Experimentelle Daten der Addukte 32 – 45

13.12. Synthese des Bis-[bis-(diphenylphosphinyl)methyl]stannylens 46

Zu einer Lösung von 1,25 g Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (2,84 mmol) in 75 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 2,49 g dppmO₂ (5,97 mmol) als Feststoff zugegeben. Die Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur, 2 h bei 40°C, 2 h bei 45°C und weitere 2 h bei 50°C gerührt. Man filtriert von einem feinen gelben Rückstand ab und engt die Lösung im Vakuum vollständig ein. Die Verbindung 46 verbleibt als gelber, feinkristalliner Rückstand.

46 Ausbeute: 69% der Theorie

13.13. Synthese des Bis-[bis-(di-isopropoxyphosphoryl)methyl]stannylens 47

Zu einer Lösung von 0,68 g $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1,54 mmol) in 30 ml THF werden unter Rühren bei -30°C langsam 1,12 g $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (3,25 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, zutropft. Die Lösung wird nach vollständiger Zugabe schnell auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Man rührt noch 3 h bei 50°C und entfernt das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum. 47 verbleibt als gelber, öliges Rückstand.

47 Ausbeute: 84% der Theorie

13.14. Synthese von $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (48)

Zu einer Lösung von 0,82 g des $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1,87 mmol) in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -10°C während 5 min eine Suspension von 2,22 g bipm (3,74 mmol) in 20 ml Toluol. Nach vollständiger Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt, 1 h gerührt und anschließend weitere 3 h bei 55°C gerührt. Man engt im Vakuum vollständig ein und erhält 48 im Gemisch mit nicht umgesetztem bipm als wachsartigen, gelben Feststoff. Kristalle von 48 wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Toluollösung des Gemisches erhalten.

14. Protokolle zu den Kristallstrukturanalysen**14.1. $^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (4)**

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{69}\text{H}_{86}\text{O}_5\text{P}_4\text{Sn}_2$; Meßtemperatur: 293(2) K;
Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $\text{P}2_1/\text{n}$; $a = 19,277(2) \text{ \AA}$, $b = 15,280(3) \text{ \AA}$, $c = 23,123(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93,977(14)^\circ$; $V = 6776,7(17) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1,330 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $1,95^\circ < \theta < 25,98^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 28171, symmetrieunabhängig: 12353 ($R_{\text{int}} = 0,1031$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 12353; Anzahl der verfeinerten Parameter: 869; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0496$; $wR_2 = 0,0857$ / (alle Daten) $R_1 = 0,1238$; $wR_2 = 0,1033$; GooF: 0,823; Restelektronendichte max/min: $0,814/-0,435 \text{ e\AA}^{-3}$

14.2. $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (7)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BrO}_3\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K;
Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $\text{P}2_1/\text{n}$; $a = 12,7368(13) \text{ \AA}$, $b = 11,8780(9) \text{ \AA}$, $c = 21,713(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97,977(14)^\circ$; $V = 3253,2(6) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1,491 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,36^\circ < \theta < 28,01^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 33931, symmetrieunabhän-

gig: 7389 ($R_{\text{int}} = 0,0600$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 7389; Anzahl der verfeinerten Parameter: 476; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0282$; $wR_2 = 0,0661$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0406$; $wR_2 = 0,0701$; GooF: 1,007; Restelektronendichte max/min: 0,507/-0,499 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

14.3. $\text{CMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**7-Cl**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{30,5}\text{H}_{31}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $\text{C}2/c$; $a = 22,034(8)$ \AA , $b = 11,404(3)$ \AA , $c = 26,588(10)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94,18(5)^\circ$; $V = 6664(4)$ \AA^3 , $D_{\text{ber.}} = 1,499$ g/cm^3 ; $Z = 8$; θ -Meßbereich: $2,01^\circ < \theta < 26,02^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 29013, symmetrieunabhängig: 6447 ($R_{\text{int}} = 0,0497$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 6447; Anzahl der verfeinerten Parameter: 469; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0378$; $wR_2 = 0,1057$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0479$; $wR_2 = 0,1121$; GooF: 1,059; Restelektronendichte max/min: 1,028/-0,911 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

14.4. $\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**9**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $\text{P}2_1/n$; $a = 12,419(3)$ \AA , $b = 15,197(3)$ \AA , $c = 16,699(4)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,62(3)^\circ$; $V = 3130,7(13)$ \AA^3 , $D_{\text{ber.}} = 1,714$ g/cm^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,13^\circ < \theta < 25,90^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 22102, symmetrieunabhängig: 6042 ($R_{\text{int}} = 0,0811$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 6042; Anzahl der verfeinerten Parameter: 430; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0435$; $wR_2 = 0,0914$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0797$; $wR_2 = 0,1009$; GooF: 0,929; Restelektronendichte max/min: 2,249/-0,928 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

14.5. $\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**10**)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $\text{P}2_1/n$; $a = 11,138(2)$ \AA , $b = 15,917(3)$ \AA , $c = 17,585(4)$ \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108,40(2)^\circ$; $V = 2958,3(10)$ \AA^3 , $D_{\text{ber.}} = 1,718$ g/cm^3 ; $Z = 4$; θ -Meßbereich: $2,31^\circ < \theta < 26,15^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 21019, symmetrieunabhängig: 5839 ($R_{\text{int}} = 0,1050$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 5839; Anzahl der verfeinerten Parameter: 434; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0454$; $wR_2 = 0,1109$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0639$; $wR_2 = 0,1196$; GooF: 1,022; Restelektronendichte max/min: 2,051/-0,947 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

14.6. Br₂MeSnCH₂C(Me)[P(O)Ph₂]₂ (11)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₂₉H₃₀Br₂Cl₂O₂P₂Sn; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P2₁/n; a = 12,319(4) Å, b = 15,533(4) Å, c = 16,122(6) Å, α = γ = 90°, β = 95,23(4)°; V = 3072(2) Å³, D_{ber.} = 1,777 g/cm³; Z = 4; θ-Meßbereich: 2,12° < θ < 25,99°; Anzahl der Reflexe gesamt: 22672, symmetrieunabhängig: 5604 (R_{int} = 0,0708), beobachtet (I > 2σ(I)): 5604; Anzahl der verfeinerten Parameter: 457; R-Werte: (I > 2σ(I)) R₁ = 0,0423; wR₂ = 0,1107 / (alle Daten) R₁ = 0,0550; wR₂ = 0,1208; GooF: 1,061; Restelektronendichte max/min: 1,359/-1,429 eÅ⁻³

14.7. Br₂^{tert}BuSnCH₂C(Me)[P(O)Ph₂]₂ (12)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₃₁H₃₄Br₂O₂P₂Sn; Meßtemperatur: 220(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P2₁/c; a = 10,939(2) Å, b = 31,063(5) Å, c = 9,840(2) Å, α = γ = 90°, β = 111,94(2)°; V = 3111,2(10) Å³, D_{ber.} = 1,663 g/cm³; Z = 4; θ-Meßbereich: 2,32° < θ < 25,00°; Anzahl der Reflexe gesamt: 5436, symmetrieunabhängig: 5436 (R_{int} = 0,000), beobachtet (I > 2σ(I)): 5432; Anzahl der verfeinerten Parameter: 338; R-Werte: (I > 2σ(I)) R₁ = 0,0464; wR₂ = 0,1125 / (alle Daten) R₁ = 0,0943; wR₂ = 0,1270; GooF: 0,900; Restelektronendichte max/min: 0,940/-1,414 eÅ⁻³

14.8. [(Ph₂P(O))₂CHCH₂(Me)₂Sn-OH-Sn(Me)₂CH₂CH{P(O)Ph₂}][⊖]Br[⊖] (14)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: C₅₆H₆₂BrO₇P₄Sn₂; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; a = 13,085(3) Å, b = 13,422(4) Å, c = 17,914(7) Å, α = 102,39°, β = 98,40(4)°, γ = 105,30(2)°; V = 2895(2) Å³, D_{ber.} = 1,478 g/cm³; Z = 2; θ-Meßbereich: 1,63° < θ < 25,97°; Anzahl der Reflexe gesamt: 13750, symmetrieunabhängig: 11307 (R_{int} = 0,0592), beobachtet (I > 2σ(I)): 11255; Anzahl der verfeinerten Parameter: 878; R-Werte: (I > 2σ(I)) R₁ = 0,0423; wR₂ = 0,0909 / (alle Daten) R₁ = 0,0684; wR₂ = 0,1134; GooF: 1,154; Restelektronendichte max/min: 0,579/-1,023 eÅ⁻³

14.9. [Ph₂P(O)]₂C(Me)CH₂(^{tert}Bu)(Br)Sn-Sn[OP(O)Ph₂](^{tert}Bu)CH₂C(Me)[P(O)Ph₂]₂ (15)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / A2/n; a = 33,645(6) Å, b = 12,5180(14) Å, c = 42,993(14) Å, α = γ = 90°, β = 103,90(2)°; V = 17577(6) Å³, D_{ber.} = 1,274 g/cm³; Z = 6; θ-Meßbereich: 2,05° < θ < 25,96°; Anzahl der

Reflexe gesamt: 10296, symmetrieunabhängig: 8100 ($R_{\text{int}} = 0,0455$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 8100; Anzahl der verfeinerten Parameter: 823; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0733$; $wR_2 = 0,2000$ / (alle Daten) $R_1 = 0,1498$; $wR_2 = 0,2363$; GooF: 0,949; Restelektronendichte max/min: $1,012/-0,521 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

14.10. $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tert}\text{Bu})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](\text{tert}\text{Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (16)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{100,5}\text{H}_{88}\text{O}_{13}\text{P}_6\text{Sn}_2$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / $\bar{P}1$; $a = 13,563(2) \text{ \AA}$, $b = 18,992(4) \text{ \AA}$, $c = 19,259(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,95(2)^\circ$, $\beta = 80,47(2)^\circ$, $\gamma = 78,68(2)^\circ$; $V = 4784(2) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1,338 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$; θ -Meßbereich: $2,01^\circ < \theta < 25,00^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 33901, symmetrieunabhängig: 15869 ($R_{\text{int}} = 0,0763$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 15868; Anzahl der verfeinerten Parameter: 1111; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0475$; $wR_2 = 0,1020$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0976$; $wR_2 = 0,1216$; GooF: 0,897; Restelektronendichte max/min: $0,641/-0,726 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

14.11. $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (24)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / Pn ; $a = 9,516(3) \text{ \AA}$, $b = 18,483(5) \text{ \AA}$, $c = 11,909(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111,59(3)^\circ$; $V = 1947,5(9) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1,316 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$; θ -Meßbereich: $2,36^\circ < \theta < 26,01^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 17967, symmetrieunabhängig: 7452 ($R_{\text{int}} = 0,0402$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 7452; Anzahl der verfeinerten Parameter: 615; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0246$; $wR_2 = 0,0619$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0267$; $wR_2 = 0,0628$; GooF: 1,044; Restelektronendichte max/min: $0,461/-0,421 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

14.12. $\text{SnCl}_4\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (37)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}$; Meßtemperatur: 293(2) K; Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / $Pc2_1n$; $a = 11,755(2) \text{ \AA}$, $b = 15,442(2) \text{ \AA}$, $c = 17,471(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 3171,3(9) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber.}} = 2,848 \text{ g/cm}^3$; $Z = 8$; θ -Meßbereich: $2,09^\circ < \theta < 24,00^\circ$; Anzahl der Reflexe gesamt: 19591, symmetrieunabhängig: 4978 ($R_{\text{int}} = 0,1776$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 4978; Anzahl der verfeinerten Parameter: 368; R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0776$; $wR_2 = 0,1560$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0883$; $wR_2 = 0,1627$; GooF: 1,040; Restelektronendichte max/min: $3,237/-1,804 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

14.13. SnCl₄CH₂[P(N-tol)Ph₂]₂ (40)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₄₂H₃₆Cl₁₀N₂P₂Sn; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; a = 12,244(3) Å, b = 12,590(3) Å, c = 17,531(4) Å,
 $\alpha = 102,57(3)^\circ$, $\beta = 94,09(3)^\circ$, $\gamma = 112,99(2)^\circ$; V = 2391,0(9) Å³, D_{ber.} = 1,533 g/cm³; Z = 2;
 θ -Meßbereich: 2,01° < θ < 25,00°; Anzahl der Reflexe gesamt: 16238, symmetrieunabhängig: 7909 (R_{int} = 0,0440), beobachtet (I > 2 σ (I)): 7909; Anzahl der verfeinerten Parameter: 642; R-Werte: (I > 2 σ (I)) R₁ = 0,0452; wR₂ = 0,1218 / (alle Daten) R₁ = 0,0590; wR₂ = 0,1297; GooF: 1,008; Restelektronendichte max/min: 0,897/-0,790 eÅ⁻³

14.14. SnCl₄CH(Me)[P(N-tol)Ph₂]₂ (43)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C₄₃H₄₄Cl₁₀N₂P₂Sn; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P2₁/c; a = 18,439(5) Å, b = 11,027(2) Å, c = 23,994(7) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98,39(3)^\circ$; V = 4827(2) Å³, D_{ber.} = 1,547 g/cm³; Z = 4; θ -Meßbereich: 2,18° < θ < 26,13°; Anzahl der Reflexe gesamt: 36626, symmetrieunabhängig: 9395 (R_{int} = 0,0607), beobachtet (I > 2 σ (I)): 9395; Anzahl der verfeinerten Parameter: 691; R-Werte: (I > 2 σ (I)) R₁ = 0,0386; wR₂ = 0,0912 / (alle Daten) R₁ = 0,0525; wR₂ = 0,0996; GooF: 1,033; Restelektronendichte max/min: 1,398/-1,058 eÅ⁻³

14.15. Sn[CH{P(O)Ph₂}]₂ (46)

Meßgerät: Stoe-IPDS; Summenformel: C_{53,5}H₄₂O₄P₄Sn; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: triklin / P $\bar{1}$; a = 9,079(2) Å, b = 11,786(2) Å, c = 23,535(4) Å, $\alpha = 101,73(2)^\circ$, $\beta = 93,51(3)^\circ$, $\gamma = 105,40^\circ$; V = 2359,5(9) Å³, D_{ber.} = 1,396 g/cm³; Z = 2; θ -Meßbereich: 2,22° < θ < 26,023°; Anzahl der Reflexe gesamt: 21425, symmetrieunabhängig: 8573 (R_{int} = 0,0614), beobachtet (I > 2 σ (I)): 8573; Anzahl der verfeinerten Parameter: 560; R-Werte: (I > 2 σ (I)) R₁ = 0,0430; wR₂ = 0,1016 / (alle Daten) R₁ = 0,0688; wR₂ = 0,1136; GooF: 0,993; Restelektronendichte max/min: 1,112/-0,695 eÅ⁻³

14.16. [SnC{P(N-tol)Ph₂}]₂ (48)

Meßgerät: Stoe-STADI4; Summenformel: C₃₉H₃₄N₂P₂Sn; Meßtemperatur: 293(2) K;
 Kristallsystem / Raumgruppe: monoklin / P2₁/n; a = 13,030(2) Å, b = 10,642(3) Å, c = 24,272(3) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,44(1)^\circ$; V = 3320,3(12) Å³, D_{ber.} = 1,423 g/cm³; Z = 4; θ -Meßbereich: 1,67° < θ < 25,93°; Anzahl der Reflexe gesamt: 5915, symmetrieunabhängig:

5915 ($R_{\text{int}} = 0,0000$), beobachtet ($I > 2\sigma(I)$): 5915; Anzahl der verfeinerten Parameter: 497;
R-Werte: ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0,0557$; $wR_2 = 0,1289$ / (alle Daten) $R_1 = 0,0929$; $wR_2 = 0,1539$;
Goof: 1,094; Restelektronendichte max/min: 0,742/-0,992 eÅ⁻³

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von phosphorfunktionalisierten, zur intramolekularen Koordination befähigten Organozinnverbindungen sowie die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens gegenüber milden Reduktionsmitteln zur Darstellung stabiler heteroleptischer Distannane und Dialkylstannylene.

Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

1. Ausgehend von Bis-(diphenylphosphino)methan (dppm) und 1,1-Bis-(diphenylphosphino)ethan (dppe) wurden durch Umsetzung mit Nitrosyloxid, p-Tolylazid bzw. mit elementarem Schwefel die Chelatliganden $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (dppmO₂), $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (dppeO₂), $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (bipm), $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (bipe), $\text{CH}_2[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ (dppmS₂) und $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ (dppeS₂) synthetisiert.
2. Durch Deprotonierung der aciden Methylenbrücke in dppmO₂ mittels NaH und anschließender Umsetzung des Anions mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ bzw. $^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{I}$ sind die Tetraorganostannane $\text{RMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (R = Me: **1**; R = ^{tert}Bu: **2**) zugänglich. Durch erneute Deprotonierung der verbleibenden C-H-Funktion am Brücken-Kohlenstoffatom in **1** und **2** mittels LiBu in THF und Umsetzung der gebildeten Anionen mit MeI werden die Verbindungen $\text{RMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (R = Me: **3**; R = ^{tert}Bu: **4**) erhalten.
3. Die Tetraorganostannane **1** – **4** werden durch Reaktion mit der stöchiometrischen Menge Brom in die entsprechenden Brom-triorganostannane $\text{BrRMeSnCH}_2\text{C}(\text{R}')[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**5** – **8**) überführt, wobei selektiv eine Zinn-Methyl-Bindung gespalten wird. Durch Reaktion der Tetraorganostannane mit einer etherischen Lösung von Chlorwasserstoff sind die Monochlorstannane zugänglich. Beispielhaft wurden die Verbindungen $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{R})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (R = H: **5-Cl**; R = Me: **7-Cl**) dargestellt. Die Halogenstannane liegen sowohl im Feststoff als auch in Lösung intramolekular pentakoordiniert vor. Die Koordination im Feststoff wurde durch die Aufnahme der Röntgenkristallstrukturen der Verbindungen **7** und **7-Cl** bestätigt (Abbildung 41). Anhand der Bindungslängen Sn-O1 (**7**: $d_{\text{Sn-O1}} = 2,285 \text{ \AA}$; **7-Cl**: $d_{\text{Sn-O1}} = 2,317 \text{ \AA}$) sowie der Differenz der Winkelsummen der äquatorialen C-Sn-C-Winkel und der axialen Winkel zum Halogenatom (**7**: $78,5^\circ$; **7-Cl**: $72,2^\circ$) wird deutlich, daß entgegen den Erwartungen gemäß der Elektronegativitätswerte der Halogensubstituenten in **7** eine fe-

stere $P=O \cdots Sn$ -Koordination vorliegt. Dies steht in Übereinstimmung mit Aussagen von DRÄGER et al.⁴⁶, wonach Brom als effektivster Substituent in Organozinnverbindungen die stärkeren intramolekular-koordinativen Wechselwirkungen bewirkt.

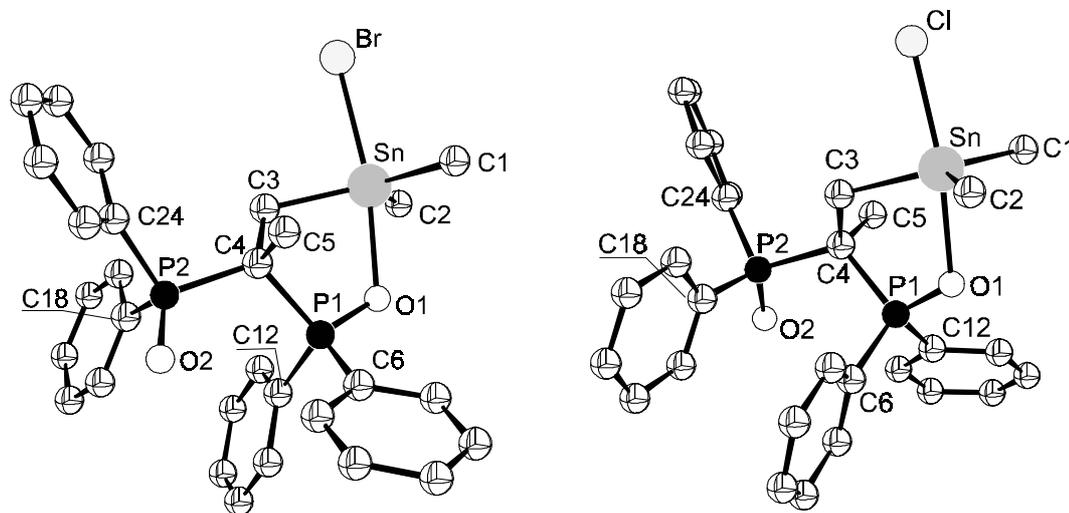


Abbildung 41: Kristallstrukturen der Verbindungen **7** und **7-Cl**

- Die vorgestellten Halogenstannane zeigen in Abhängigkeit vom Substituentenmuster am Zinn sowie am Brückenkohlenstoffatom dynamisches Verhalten. Berechnungen der Aktivierungsenergien des Ligandwechsels anhand von temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen machen einen Wechsel der $P=O \cdots Sn$ -Koordination über intramolekular hexakoordinierte Übergangszustände wahrscheinlich.
- Die Umsetzung der Tetraorganostannane **1** – **4** mit 2 Äquivalenten Brom bzw. die Reaktion der Monobromide **5** – **8** mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 führt zu den Dibromdiorganostannanen $Br_2R\text{SnCH}_2\text{C}(R')[P(O)Ph_2]_2$ (**9** – **12**). Die Verbindungen liegen intramolekular hexakoordiniert vor. Im Gegensatz zu **9** – **12** wird bei Verbindungen des Typs $Br_2R\text{SnCH}_2\text{C}(R')[P(O)(O^iPr)_2]_2$ eine intramolekulare Fixierung beider $P=O$ -Gruppen erst bei Methylgruppensubstitution am Brücken-C-Atom ($R' = \text{Me}$) erreicht.
- Dibrom-diorganostannane sind potentielle Startverbindungen für die Darstellung von Diorganostannylenen und Distannanen durch reduktive Dehalogenierung der Zinn-Brom-Bindungen mit milden Reduktionsmitteln. Die Umsetzung des Dibromids $Br_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[P(O)Ph_2]_2$ (**11**) mit 2 Äquivalenten Graphit-Kalium C_8K führt intermediär zur Bildung eines Distannans, welches in einem zweiten Reaktionsschritt unter

Sn-Sn-Bindungsspaltung und Methylgruppenwanderung zum Monohalogenid $\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**7**) weiterreagiert.

7. Die Reaktion des Dibromids $\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ (**12**) mit C_8K führt in einem ersten Reaktionsschritt offensichtlich ebenfalls zur Bildung des Distannans, reagiert aber mit dem zweiten Äquivalent C_8K bevorzugt unter Spaltung der P-C-Bindung zum Brücken-C-Atom im funktionellen Rest, wobei ein Bromsubstituent durch das Fragment $-\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ersetzt wird. Das resultierende Distannan **15** (Abbildung 42) wurde NMR-spektroskopisch sowie durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Tritt **15** mit Luftsauerstoff in Kontakt, erfolgt Hydrolyse der Sn-Sn-Bindung und Ausbildung zweier Hydroxybrücken. Außerdem wird die noch vorhandene Sn-Br-Bindung gespalten und ein weiteres Fragment $-\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ am Zinn gebunden. Die resultierende Verbindung **16** wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert (Abbildung 42).

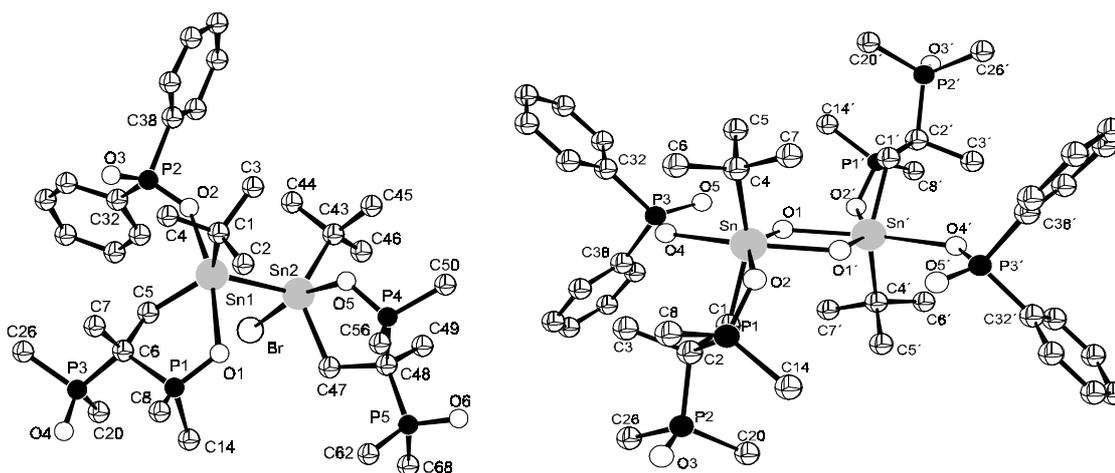


Abbildung 42: Kristallstrukturen der Verbindungen **15** und **16**

Bei der Reaktion der Dibrom-diorganostannane **9** – **12** mit C_8K im Molverhältnis 1 : 2 dominieren offensichtlich Spaltungsreaktionen an den P-C-Bindungen im funktionellen Rest, die zu stabilen Diphenylphosphinat-Anionen führen. Daher war die Synthese intramolekular stabilisierter Diorganostannylene auf diesem Weg nicht erfolgreich.

8. Die Reaktion der Dibromide **9** – **12** mit C_8K im Molverhältnis 1 : 1 führt zur Bildung der Distannane $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}_2\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2(\text{R})(\text{Br})\text{Sn}]_2$ (**17** – **20**), von denen **17** ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$) isoliert und eindeutig charakterisiert wurde. Die Bildung der Distannane be-

weist die Sn-Sn-Bindungsknüpfung im ersten Reaktionsschritt der reduktiven Dehalogenierung der Dibrom-diorganostannane **9** – **12**.

9. Neben den diphenylphosphinylsubstituierten Methanderivaten wurden weitere Verbindungen mit potentiellen Donorfunktionen in die Untersuchungen einbezogen. Die Stannylmethylierung der Liganden $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (bipm) und $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (bipe) führt zu Tetraorganostannanen mit C,C- und C,N-Bindungsknüpfung in Abhängigkeit von dem angreifenden Halomethyl-trimethylstannan. Die Umsetzung des Anions von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ führt zu der Tetraorganozinnverbindung $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**24**), welche strukturell identisch mit **1** – **4** ist. **24** wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Aufnahme einer Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion des Anions von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ unter C,N-Bindungsknüpfung zu $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHP}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$ (**25**), da entsprechend dem HSAB-Prinzip das härtere Reaktionszentrum angegriffen wird. Die Reaktion von $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{Br}$ führt zu der analogen Verbindung $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$ (**26**), während mit $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ keine Umsetzung erfolgt. Die Isolierung der Verbindungen **25** und **26** bestätigt den ambivalenten Charakter der Anionen von $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ und $\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$.
10. Bei der Halogenierung des Tetraorganostannans **24** mit Brom wird nicht eine Sn-C-Bindung gespalten, sondern der Angriff des Halogens erfolgt an den Stickstoffatomen des funktionellen Restes. Nach der Aufarbeitung werden die Phosphoniumbromide $[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{Nhtol})\text{Ph}_2\}]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ (**29**) und $[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{Nhtol})\text{Ph}_2\}_2]^{2\oplus}2\text{Br}^{\ominus}$ (**30**) isoliert, deren Strukturmerkmal ihr salzartiger Aufbau ist. Charakteristisch in den ^1H -NMR-Spektren ist das Vorliegen eines N-H-Signals, das aus der Aufarbeitung in acetonischer Lösung resultiert. Die zuvor vorhandene N-Br-Funktion wurde gespalten.
11. Durch Redistributionsreaktion des Tetraorganostannans **24** mit Me_2SnCl_2 ist die Darstellung des Monochlorderivats $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ (**31**) möglich, da die Substitution selektiv an einer Sn-C-Bindung erfolgt. **31** wurde spektroskopisch charakterisiert. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -Substitution (**5** – **8**) ist hier der Ligandwechsel bereits bei Raumtemperatur sehr langsam, was auf eine stärkere intramolekulare Wechselwirkung der Imino-Gruppe mit dem Zinnatom hinweist.

12. Die Donorfähigkeit der eingesetzten Liganden gegenüber Zinnhalogeniden $\text{Me}_{4-n}\text{SnCl}_n$ ($n = 1, 2, 4$) wurde durch Bildung der Addukte $\text{Me}_{4-n}\text{SnCl}_n \cdot \text{CH}(\text{R})[\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2]_2$ (**32 – 45**) untersucht ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N-tol}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Die Me_3SnCl -Addukte (**32, 33, 38, 41**) weisen pentakoordinierte Strukturen auf. Mit den Zinnverbindungen Me_2SnCl_2 und SnCl_4 erhält man monomere Addukte mit hexakoordiniertem Zinn. Neben der Charakterisierung der Verbindungen mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und IR-Spektrometrie wurden die Verbindungen $\text{SnCl}_4 \cdot \text{dppeO}_2$ (**37**) und $\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipm}$ (**40**) sowie $\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipe}$ (**43**) im Festkörper röntgenkristallographisch untersucht. Auffällig in **40** ist die unsymmetrische Koordination des Liganden über eine Sn-C- und eine Sn-N-Bindung sowie eine $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Brücke (Abbildung 43).
13. Durch Umsetzung der Liganden $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$, $\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$ und $\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ sind in einer Substitutionsreaktion die Stannylene $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_2]_2$ (**46**: $\text{R} = \text{Ph}$; **47**: $\text{R} = \text{O}^i\text{Pr}$) und $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**48**) zugänglich. Die Verbindungen **46** und **48** sind Feststoffe, von denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse vorliegt. Während in **46** und **47** keine Sn-C-Bindung ausgebildet wird und die Koordination von je zwei Liganden an ein Zinnatom ausschließlich über die P=O-Donorgruppen realisiert wird, liegt in **48** der Ligand als Dianion vor und bildet Sn-C- und Sn-N-Bindungen aus (Abbildung 43). Das Verhältnis Metall : Ligand ist in **48** 1 : 1, wobei eine dimere Struktur unter Ausbildung eines $(\text{Sn-N-P-C})_2$ -Achtrings vorliegt. Die nahezu gleichen Bindungslängen P-N sprechen für eine Delokalisierung der Ladung des zweifach negativen Liganden über die N-P-C-P-N-Kette.

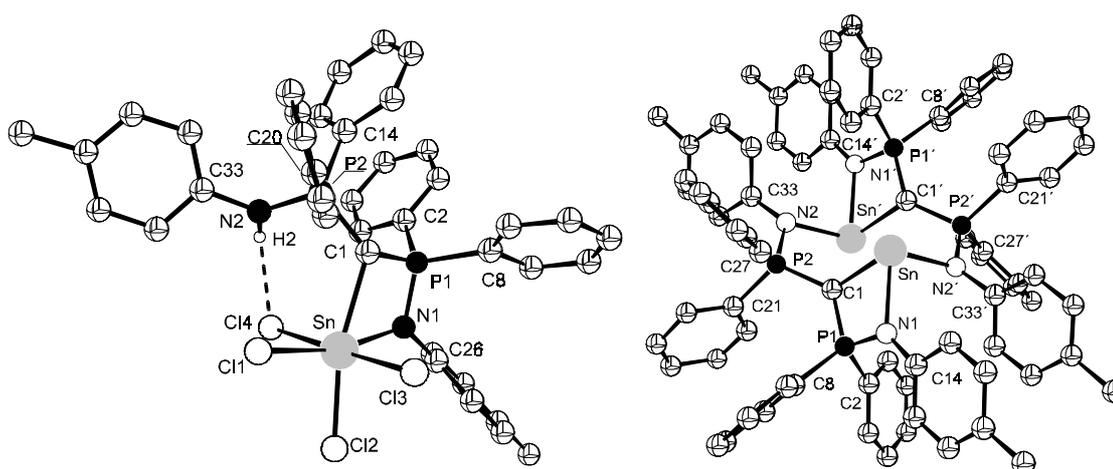


Abbildung 43: Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{SnCl}_4 \cdot \text{bipm}$ (**40**) und $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$ (**48**)

Literaturverzeichnis

- ¹ H. Hartung, D. Petrick, C. Schmoll, H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **550**, 140 (1987)
- ² H.-P. Abicht, C. Mügge, H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 203 (1980)
- ³ H. Weichmann, *Dissertation B*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1980)
- ⁴ H. Weichmann, A. Tzschach, *J. Prakt. Chem.* **318**, 87 (1976)
- ⁵ H. Weichmann, B. Rensch, *Z. anorg. allg. Chem.* **503**, 106 (1983)
- ⁶ F. Richter, M. Dargatz, H. Hartung, D. Schollmeyer, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **514**, 233 (1996)
- ⁷ H. Hartung, A. Krug, F. Richter, H. Weichmann, D. Zeigan, *Main Group Metal Chemistry* **17** (8), 603 (1994)
- ⁸ H. Hartung, A. Krug, F. Richter, H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 859 (1993)
- ⁹ (a) F. H. Ebetino, L. A. Jamieson, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **51 – 52**, 23 (1990)
(b) F. H. Ebetino, *Eur. Pat. Appl.* EP 298.553 (1989); *Chem. Abstr.* **110** (1989) P 213 077 g
- ¹⁰ (a) H.-P. Abicht, K. Jurkschat, A. Tzschach, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **326**, 357 (1987)
(b) J. T. B. H. Jastrebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, D. Heijdenrijk, K. Goubitz, D. J. A. de Ridder, *J. Organomet. Chem.* **367**, 55 (1989)
(c) J. T. B. H. Jastrebski, H. A. J. Sypkens, F. J. A. des Tombe, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **396**, 25 (1990)
(d) J. T. B. H. Jastrebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, *New J. Chem* **15**, 301 (1991)
(e) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 336 (1988)
- ¹¹ P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 317 (1973)
- ¹² M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4529 (1973)
- ¹³ K. Angermund, K. Jonas, C. Krüger, J. L. Latten, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **353**, 17 (1988)
- ¹⁴ F. Richter, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1991)
- ¹⁵ (a) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977);

- (b) H. Schmidbaur, U. Dreschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980);
- (c) S. O. Grim, E. D. Walton, *Inorg. Chem.* **19**, 1982 (1980);
- (d) J. Browning, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, *Inorg. Chem.* **20**, 3912 (1981);
- (e) J. Browning, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, A. Pidcock, *Inorg. Chem.* **22**, 16, 2226 (1983);
- (f) A. Laguna, M. Laguna, A. Rojo, M. N. Fraile, *J. Organomet. Chem.* **315**, 269 (1986);
- (g) K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Z. anorg. allg. Chem.* **553**, 123 (1987);
- (h) K. V. Katti, U. Seseke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **26**, 814 (1987);
- (i) P. Imhoff, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **361**, C61 (1989);
- (j) C. J. Elsevier, P. Imhoff, *Phosphorus Sulfur* **49-50**, 405 (1990);
- (k) P. Imhoff, R. van Asselt, C. J. Elsevier, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **184**, 73 (1991);
- (l) M. S. Abbassioun, P. A. Chaloner, *J. Organomet. Chem.* **403**, 229 (1991);
- (m) D. E. Berry, J. Browning, K. R. Dixon, R. W. Hilts, A. Pidcock, *Inorg. Chem.* **31**, 1479 (1992);
- (n) P. Imhoff, R. van Asselt, J. M. Ernsting, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *Organometallics* **12**, 1523 (1993)
- ¹⁶ (a) E. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1816 (1989);
- (b) E. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8742 (1989);
- (c) E. Ben-David, M. Portnoy, M. Gozin, D. Milstein, *Organometallics* **11**, 1816 (1992);
- (d) E. Drent, J. A. M. Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **417**, 235 (1991)
- ¹⁷ R. J. Puddepath, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 99 (1983)
- ¹⁸ B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.* **86**, 191 (1988)
- ¹⁹ T. Czekanski, *Dissertation A*, Akademie der Wissenschaften der DDR (1981)
- ²⁰ W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1**, 1490 (1962)
- ²¹ K. Issleib, H.-P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970)
- ²² K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **376**, 37 (1970)
- ²³ C. S. Kraihanzel, P. K. Maples, *J. Organomet. Chem.* **117**, 159 (1976)
- ²⁴ R. Göbel, F. Richter, H. Weichmann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **73**, 67 (1992)
- ²⁵ S. O. Grim, L. C. Satek, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **14**, 656 (1975)
- ²⁶ Autorenkollektiv, *Organikum* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 529 (1986), dort weitere Literaturstellen
- ²⁷ G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1500 (1953)
- ²⁸ F. A. Cotton, R. A. Schunn, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2394 (1963)

-
- ²⁹ M. Menge, K. J. Münzenberg, E. Reimann, *Archiv d. Pharm.* **314**, 218 (1981)
- ³⁰ G. M. Kosolapoff, J. S. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4198 (1950)
- ³¹ D. Seyferth, K. R. Wursthorn, R. E. Mammarella, *J. Org. Chem.* **42**, 3104 (1977)
- ³² R. L. Keiter, E. W. Abel, *J. Organomet. Chem.* **107**, 73 (1976)
- ³³ A. Schupp, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg (1991)
- ³⁴ F. Richter, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **466**, 77 (1994)
- ³⁵ L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, Heyden, London (1974)
- ³⁶ W. Brüggel, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Steinkopf Verlag, Darmstadt (1962)
- ³⁷ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964)
- ³⁸ M. Dräger, U. Kolb, B. Jousseau, *Organometallics* **10**, 2737 (1991)
- ³⁹ M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **251**, 209 (1983)
- ⁴⁰ G. Bähr, S. Pawlenko, *Methoden der organischen Chemie (Houben – Weyl)*, Thieme Verlag, Stuttgart / New York, 4. Aufl (1978) Bd. XXIII / 6, S. 193, dort weitere Lit.
- ⁴¹ S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2138 (1957)
- ⁴² K. A. Kozeschkow, *Chem. Ber.* **66**, 1661 (1933)
- ⁴³ S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **9**, 443 (1967)
- ⁴⁴ J. Otera, *J. Organomet. Chem.* **221**, 57 (1981)
- ⁴⁵ R. Okawara, H. Wada, *J. Organomet. Chem.* **1**, 81 (1963)
- ⁴⁶ U. Kolb, M. Beuter, M. Dräger, *Inorg. Chem.* **33**, 4522 (1994)
- ⁴⁷ J. T. B. H. Jastrebski, G. van Koten, *Adv. in Organomet. Chem.* **35**, 241 (1993)
- ⁴⁸ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectroscopy* **16**, 73 (1985)
- ⁴⁹ V. S. Petrosyan, N. S. Yashini, O. A. Reutov, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 63 (1976)
- ⁵⁰ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectroscopy* **38**, 203 (1999)
- ⁵¹ T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **59**, 63 (1973)
- ⁵² R. Colton, D. Dakternieks, *Inorg. Chim. Acta* **102**, L17 (1985)
- ⁵³ D. L. Lichtenberger, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8187 (1977)
- ⁵⁴ G. van Koten, J. T. B. H. Jastrebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **148**, 233 (1975)
- ⁵⁵ C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.* **164**, 135 (1979)
- ⁵⁶ G. van Koten, J. T. B. H. Jastrebski, J. G. Noltes, W. M. F. G. Pontenagel, J. Kroon, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5021 (1978)
- ⁵⁷ M. Dargatz, H. Hartung, E. Kleinpeter, B. Rensch, D. Schollmeyer, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **361**, 43 (1989); dort weitere Literaturstellen

-
- ⁵⁸ V. Gutmann, *Chimia* **23**, 285 (1969)
- ⁵⁹ H. Mehner, F. Richter, *Hyperfine Interactions* **90**, 491 (1994)
- ⁶⁰ P. A. Cusack, P. J. Smith, J. D. Donaldson, S. M. Grimes,
A bibliography of X – ray crystal structures of tin compounds, I.T.R.I. Publikation No. 588
- ⁶¹ S. W. Ng, C. Wie, V. G. Kumar Das, T. C. W. Mak,
J. Organomet. Chem. **334**, 295 (1987); dort weitere Literaturstellen
- ⁶² D. L. Kepert, *J. Organomet. Chem.* **107**, 149 (1976)
- ⁶³ B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.* **46**, 1399 (1968)
- ⁶⁴ R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane, *NMR and the Periodic Table*,
Academic Press, London, 343ff. (1978)
- ⁶⁵ A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, T. J. Puddephat,
W. McFarlane, *J. Chem. Soc. (C)*, 1136 (1969)
- ⁶⁶ T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **103**, 916 (1991)
- ⁶⁷ T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7090 (1971)
- ⁶⁸ M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4529 (1973)
- ⁶⁹ M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 336 (1988)
- ⁷⁰ H. Mehner, F. Richter, *Hyperfine Interactions* **90**, 491 (1994)
- ⁷¹ M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **108**, 1927 (1996)
- ⁷² H. Weichmann *J. Organomet. Chem.* **262**, 279 (1984)
- ⁷³ B. Zobel, M. Schürmann, K. Jurkschat, D. Dakternieks, A. Duthie,
Organometallics **17**, 4096 (1998)
- ⁷⁴ A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH Weinheim (1997), 138ff., dort weitere
Literaturstellen
- ⁷⁵ A. F. Shihada, F. Weller, *Z. Naturforsch., Teil B* **53**, 699 (1998)
- ⁷⁶ E. E. Aboujaoude, S. Lietje, N. Collignon, M. P. Teulade, P. Savignac,
J. Organomet. Chem. **304**, 283 (1986)
- ⁷⁷ A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH Weinheim (1997), 236ff., dort weitere
Literaturstellen
- ⁷⁸ F. Richter, unveröffentlichte Ergebnisse
- ⁷⁹ P. Imhoff, R. van Asselt, C. J. Elsevier, K. Vrieze, K. Goubitz, K. F. van Malssen,
C. H. Stam, *Phosph. Sulf.* **47**, 401 (1990)
- ⁸⁰ M. W. Avis, *Dissertation*, Universität Amsterdam (1995)
- ⁸¹ S. O. Grim, J. D. Mitchel, *syn. React.Inorg. Metal-org. Chem* **4** (3), 221 (1974)

-
- ⁸² a) R. G. Pearson: „Hard and Soft Acids and Bases“, *Survey Prog. Chem.* **5**, 1 – 52 (1969)
- b) R. G. Pearson (Hrsg.): „Hard and Soft Bases and Acids“, Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg (Pa) (1973)
- ⁸³ Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37**, 437 (1981)
- ⁸⁴ K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **291**, 808 (1990)
- ⁸⁵ J. Vicente, M-T. Chicote, J. Fernández-Baeza, F. J. Lahoz, J. A. López, *Inorg. Chem.* **30**, 3617 (1991)
- ⁸⁶ T. N. Mitchell, B. Godry, *J. Organomet. Chem.* **490**, 45 (1995)
- ⁸⁷ M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **14**, 3620 (1995)
- ⁸⁸ L. W. Groß, R. Moser, W. P. Neumann, K. H. Scherping, *Tetrahedron Lett.* **23**, 635 (1982)
- ⁸⁹ L. R. Sita, J. R. Babcock, R. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10912 (1996)
- ⁹⁰ K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **107**, 1448 (1995)
- ⁹¹ D. L. Reger, S. J. Knox, L. Lebioda, *Inorg. Chim. Acta* **178**, 89 (1990)
- ⁹² A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **111**, 1580 (1999)
- ⁹³ C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2939 (1999)
- ⁹⁴ S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **4**, 1 (1964)
- ⁹⁵ G. Thomas, *Chem. Ztg.* **85**, 567 (1961)
- ⁹⁶ I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **91**, 2330 (1958)
- ⁹⁷ R. Herzog, persönliche Mitteilung
- ⁹⁸ D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **30**, 151 (1971)

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem sehr geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Horst Weichmann, für die interessante Themenwahl, für wertvolle fachliche Ratschläge und Diskussionen sowie für seine mir stets gewährte Unterstützung recht herzlich bedanken.

Besonderen Dank schulde ich Frau B. Lindner für die gewissenhafte Durchführung präparativer und analytischer Arbeiten sowie die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. D. Kruber gilt mein Dank für die stets anregenden Diskussionen und wertvollen Hinweise bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie Frau Dipl.-Chem. Steffi Golze für die engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Diplomarbeit.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Fachbereichs danke ich für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren.

Ebenso gebührt mein Dank den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler, besonders Herrn Dr. C. Wagner, für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Denjenigen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie sowie des Fachbereiches Chemie der Martin-Luther-Universität, die durch ihre Ratschläge und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während der gesamten Ausbildung unterstützt hat und mir stets hilfreich zur Seite stand.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen der benutzten Werke wurden als solche kenntlich gemacht.

Weder diese noch eine andere Arbeit wurden von mir an einer anderen Universität oder Hochschule zum Zwecke der Einleitung eines Promotionsverfahrens eingereicht.

Anke Hoppe

Halle(Saale), den 10.07.2000

Lebenslauf

Name	Anke Hoppe
Geburtsdatum	05. Februar 1972
Geburtsort	Halle(Saale)
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch
Schulbildung	1978-1986 Polytechnische Oberschule Halle-Büschdorf 1986-1990 Erweiterte Oberschule „August Hermann Francke“, Halle Abschluß: Abitur; Prädikat: „Mit Auszeichnung“
Hochschulstudium	1990-1995 Chemie-Diplom; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 09/1992 Vordiplom; Gesamturteil: sehr gut (1.4) 07/1995 Studienabschluß: Diplom-Chemikerin Gesamtpredikat: gut (1.7) Diplomthema: Synthese und Charakterisierung von chiralen pentakoordinierten Triorganozinnhalogeniden
Berufstätigkeit	01/1996-01/1999 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg seit 02/1999 Qualitätsmanagerin und Leiterin des Betriebslabors in einem Unternehmen der chemischen Industrie
Praktika	03/1993 Werkstudentin im Wissenschaftlichen Labor der Cassella AG, Frankfurt/M. 10-11/1995 Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. G. van Koten, Universität Utrecht, Niederlande
Weiterbildungen	1999 Seminar „Qualitätsbeauftragter (Industrie)“; TÜV Rheinland, Münster 1999 Inhouse-Schulung „Interner Auditor“

Verzeichnis der Verbindungen

dppm	$\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$
dppe	$\text{CHMe}(\text{PPh}_2)_2$
dppmO₂	$\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
dppeO₂	$\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
dppmS₂	$\text{CH}_2[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$
dppeS₂	$\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$
bipm	$\text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
bipe	$\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
<u>A</u>	$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$
<u>A-Cl</u>	$\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$
<u>A-Br</u>	$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$
<u>1</u>	$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>[1,½NaI]</u>	$[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{NaI}]$
<u>2</u>	$^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>[2,½NaI]</u>	$[^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2 \cdot \frac{1}{2}\text{NaI}]$
<u>3</u>	$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>4</u>	$^{\text{tert}}\text{BuMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>5</u>	$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>5-Cl</u>	$\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>6</u>	$\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>7</u>	$\text{BrMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>7-Cl</u>	$\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>8</u>	$\text{Br}^{\text{tert}}\text{BuMeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>9</u>	$\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>10</u>	$\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>11</u>	$\text{Br}_2\text{MeSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>12</u>	$\text{Br}_2^{\text{tert}}\text{BuSnCH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>13</u>	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>14</u>	$[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}_2\text{CHCH}_2(\text{Me})_2\text{Sn-OH-Sn}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^\oplus\text{Br}^\ominus$
<u>15</u>	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(^{\text{tert}}\text{Bu})(\text{Br})\text{Sn-Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](^{\text{tert}}\text{Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>16</u>	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(^{\text{tert}}\text{Bu})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2](^{\text{tert}}\text{Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
<u>17</u>	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{Me})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$

- 18** $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCH}_2(\text{tertBu})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{tertBu})\text{CH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 19** $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{Me})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 20** $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2(\text{tertBu})(\text{Br})\text{Sn-Sn}(\text{Br})(\text{tertBu})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 21** $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]_2\text{CHCH}_2\text{Ph}$
- 22** $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{Br}$
- 23** $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$
- 24** $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 25** $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$
- 26** $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$
- 27** $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$
- 28** $\text{CH}_3\text{N}(\text{tol})\text{Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2$
- 29** $[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}\{\text{P}(\text{NHtol})\text{Ph}_2\}]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$
- 30** $[\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{NHtol})\text{Ph}_2\}_2]^{\oplus} 2\text{Br}^{\ominus}$
- 31** $\text{ClMe}_2\text{SnCH}_2\text{CH}[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 32** $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 33** $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 34** $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 35** $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 36** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 37** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$
- 38** $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 39** $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 40** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 41** $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 42** $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 43** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2]_2$
- 44** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$
- 45** $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}(\text{Me})[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$
- 46** $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]_2$
- 47** $\text{Sn}[\text{CH}\{\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]_2$
- 48** $[\text{SnC}\{\text{P}(\text{N-tol})\text{Ph}_2\}_2]_2$