

Beiträge zur Chemie von Organozinnhydriden

Untersuchungen zur reduktiven Dehydrogenierung sowie Synthese und
Reaktivität anionischer Organodihydrozinn-Verbindungen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Jakob-Jonathan Maudrich
aus Filderstadt

Tübingen
2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls
Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

05.06.2019

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2015 bis April 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich von ganzem Herzen für die Aufnahme in den Arbeitskreis, das fortwährend entgegengebrachte Vertrauen und natürlich für die fachliche Unterstützung bei der interessanten und spannenden Aufgabenstellung in Form von jeglichen fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Einleitung	3
2.1	Organozinnchemie.....	3
2.1.1	Tetravalente Organozinnverbindungen	3
2.2	Organozinnhydride.....	4
2.2.1	Organozinntrihydride	6
2.3	Zweiwertige Verbindungen der Gruppe 14.....	8
2.3.1	Organozinn(II)-Verbindungen: Stannylene.....	9
2.3.2	Hydridverbindungen des zweiwertigen Zinns.....	11
2.4	Anionische Organozinnverbindungen.....	14
2.5	Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation.....	17
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	Reduktive Dehydrierung eines alkylsubstituierten Zinn(IV)trihydrids.....	21
3.1.1	Vorbemerkungen.....	21
3.1.2	Reaktion von R^*SnH_3 1 mit einem cyclischen (Alkyl)(amino)carben.....	22
3.1.3	Reaktion von R^*SnH_3 1 mit Diethylmethylamin	26
3.2	Heterolytische Sn-H-Bindungsspaltung: Deprotonierung von Organozinntrihydriden	31
3.2.1	Vorbemerkungen.....	31
3.2.2	Deprotonierung von R^*SnH_3 1.....	32
3.2.2.1	Methylithium als Base.....	32
3.2.2.2	Benzylkalium als Base	34
3.2.3	Deprotonierung von Ar^*SnH_3 8.....	35
3.2.3.1	Lithiumdiisopropylamid als Base.....	36
3.2.3.2	Benzylkalium als Base	40
3.2.4	Deprotonierung von Ar^cSnH_3 9.....	44
3.3	Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 14	50
3.3.1	Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit $[Ar^*SnCl]_2$ und $[Ar^cSnCl]_2$	50
3.3.2	Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit $[Ar^*GeCl]_2$	52
3.3.3	Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit $[Ar^*PbBr]_2$	57
3.3.4	Reaktion des Aryldihydrozinn-Anions 10 mit Dihalogeniden der Gruppe 14.....	62
3.3.5	Folgereaktionen des Germylstannylens 17 und des Stannylplumbylens 19.....	70
3.3.5.1	Reaktionen mit Phenylacetylen.....	70
3.3.5.2	Hydrid-Abstraktion aus dem Vinyl-Stannylene 24.....	78
3.4	Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 13	86
3.4.1	Reaktionen mit Triorganoelement-Verbindungen der Gruppe 13.....	86

3.4.2	Reaktionen mit Halogenid-Verbindungen der Gruppe 13.....	87
3.5	Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 15	93
3.5.1	Umsetzung mit Chlorodiphenylphosphan ClPPh ₂ als Elektrophil	93
3.5.2	Umsetzung mit Dichlorophenylphosphan Cl ₂ PPh als Elektrophil	95
3.5.3	Umsetzung mit Phosphortrichlorid PCl ₃ als Elektrophil	98
3.5.4	Reaktion des Stannylphosphans Ar*SnH ₂ PPh ₂ 32 mit NEt ₂ Me.....	100
3.6	Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Übergangsmetalle .	103
3.6.1	Vorbemerkungen	103
3.6.2	Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit Metallocendichloriden der Gruppe 4	103
3.6.3	Reaktion des Aryldihydrozinn-Anions 13 mit Eisenpentacarbonyl.....	116
4	Zusammenfassung.....	121
5	Experimenteller Teil.....	125
5.1	Allgemeines.....	125
5.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	125
5.1.2	Kristallstrukturanalyse.....	125
5.1.3	Kernresonanzspektroskopie.....	126
5.1.4	Elementaranalyse.....	127
5.1.5	IR-Spektroskopie.....	127
5.1.6	DFT-Rechnungen	127
5.2	Synthesevorschriften	128
5.2.1	Synthese von R*SnH ₃ 1.....	128
5.2.2	Synthese von R*SnH ₂ -(HCAAC) 3.....	128
5.2.3	Synthese von [R*SnH] ₄ 4.....	129
5.2.4	Synthese von R*SnH ^(Me) (NHC) 5	129
5.2.5	Synthese von R*SnH ₂ K(thf) _x 7	129
5.2.6	Synthese von Ar*SnH ₂ Li(thf) ₃ 10.....	130
5.2.7	Synthese von Ar*SnH ₂ Li(TMPDA) 11	130
5.2.8	Synthese von Ar*SnH ₂ K 12	131
5.2.9	Synthese von Ar*SnH ₂ K[(2.2.2)Kryptand] 13.....	131
5.2.10	Synthese von Ar'SnH ₂ Li(thf) ₃ 14.....	132
5.2.11	Alternative Synthese von [Ar*SnH] ₂ 16	132
5.2.12	Synthese von Ar'Sn-GeH ₂ Ar* 17.....	133
5.2.13	Synthese von Ar'SnH ₂ -PbAr* 19.....	133
5.2.14	Synthese von Ar*SnH ₂ -Sn-SnH ₂ Ar* 21.....	134
5.2.15	Synthese von Ar*SnH ₂ -Pb-SnH ₂ Ar* 22.....	135
5.2.16	Synthese von Ar'Sn-C(Ph)C(H)-GeH ₂ Ar* 24.....	135
5.2.17	Synthese von Ar'SnH ₂ -C(Ph)C(H)-PbAr* 25	136

5.2.18	Synthese von $[\text{Ar}'\text{Sn}-\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})-\text{GeHAr}^*][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ 26.....	137
5.2.19	Synthese von $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{CNAd})-\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ 27.....	137
5.2.20	Synthese von $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{OCN-Ad})$ 28.....	138
5.2.21	Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ 30	138
5.2.22	Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{IPr-NHC})$ 31	139
5.2.23	Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{PPh}_2$ 32	139
5.2.24	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{SnH}_2)_2\text{PPh}$ 33.....	140
5.2.25	Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{PCl}_2$ 34.....	141
5.2.26	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2\text{ZrCp}_2$ 35.....	141
5.2.27	Synthese von $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2\text{HfCp}_2$ 36	142
5.2.28	Synthese von $[\text{K}(2.2.2)\text{Kryptand}][\text{Ar}^*\text{SnFe}(\text{CO})_4]$ 37	142
6	Anhang	144
6.1	Verbindungsverzeichnis	144
6.2	Abkürzungsverzeichnis	145
6.3	Kristallographie	147
7	Literaturverzeichnis.....	151
8	Lebenslauf	167

1 Vorbemerkungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wobei Inhalte und graphische Materialien in ähnlicher Form schon in der Veröffentlichung (Wiley Verlagsgesellschaft) verwendet wurden.

„Reductive Elimination of Hydrogen from Bis(trimethylsilyl)methyltin Trihydride and Mesityltin Trihydride”

Jakob-Jonathan Maudrich, Christian Patrick Sindlinger, Frederik Sebastian William Aicher, Klaus Eichele, Hartmut Schubert und Lars Wesemann. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 2192-2200.^[1]

Die vorliegende Arbeit baut auf der Dissertation von *Christian P. Sindlinger*,^[2] der Dissertation von *Frederik S. W. Aicher*^[3] und der Masterarbeit von *Jakob-Jonathan Maudrich*^[4] im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wesemann auf.

Im Rahmen dieser Promotion wurden die Bachelorarbeiten von Anh Thy Dam (2016) und Magda Zweigart (2018) unter Betreuung des Autors angefertigt.^[5-6] Weiterhin beschäftigte sich die Bachelorarbeit von Taulant Dema (2017) mit Themen der vorliegenden Arbeit.^[7] Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die in den beschriebenen Bachelorarbeiten erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen auch Bestandteil dieser Dissertation.

2 Einleitung

2.1 Organozinnchemie

2.1.1 Tetravalente Organozinnverbindungen

Bereits seit mehr als 5500 Jahren ist das Element Zinn in Form von Bronze, einer Kupfer-Zinn-Legierung, bekannt. Neben seltenen gediegenen Vorkommen kommt Zinn hauptsächlich in der Natur als Zinnstein (SnO_2) vor. Aus diesem kann durch Reduktion mit Kohlenstoff elementares Zinn dargestellt werden.^[8]

Im Periodensystem befindet sich das Element Zinn in der 14. Gruppe. Mit der Ordnungszahl 50 steht es in der Gruppe der Tetrele unter Germanium und über Blei. Innerhalb dieser Gruppe werden in Verbindungen die zwei Oxidationsstufen +2 und +4 bevorzugt, wobei mit steigender Ordnungszahl die Stabilität der kleineren Oxidationsstufe zunimmt. So finden sich beispielsweise in der Natur, anders als bei Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn, ausschließlich Bleiverbindungen mit der Oxidationszahl +2. Nichtsdestotrotz sind auch viele zweiwertige, stabile Verbindungen des Zinns bekannt, die jedoch häufig reduzierend wirken.^[9]

Metallorganische Verbindungen des Zinns sind seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt und gehen auf Arbeiten von *Frankland* aus dem Jahr 1849 zurück.^[10-12] Durch die Umsetzung von elementarem Zinn mit Ethyliodid gelang ihm die Synthese von Diethylzinndiiodid. Unabhängig davon berichtete *Löwig* fast zeitgleich von der Synthese einer weiteren organischen Zinnverbindung, die er durch die Behandlung einer Zinn-Natrium-Legierung mit Ethyliodid herstellen konnte.^[13] Dabei handelte es sich um oligomeres Diethylzinn.

Unter anderem durch gezielte Umsetzungen mit nucleophilen Kohlenstoffverbindungen wie Organozink- und Organomagnesiumverbindungen mit Zinntetrachlorid oder mit alkylsubstituierten Zinnhalogeniden war die Synthese verschiedener Alkyl- und Arylzinnverbindungen möglich, sodass sich das Spektrum der bekannten Organozinnverbindungen schnell vergrößerte.^[14-17] Insbesondere durch die Arbeiten von *Kuivila* und *Neumann* aus den 1960er Jahren, die sich mit der radikalischen Hydrostannolyse und der Hydrostannierung an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen beschäftigten, konnte die Grundlage für verschiedene Synthesemethoden der organischen Chemie geschaffen werden.^[18-19]

Neben den Organozinn(IV)chloriden, die häufig als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen eingesetzt werden, stellen die Organozinn(IV)hydride eine wichtige Substanzklasse dar. Auf deren Synthese und Eigenschaften soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

2.2 Organozinnhydride

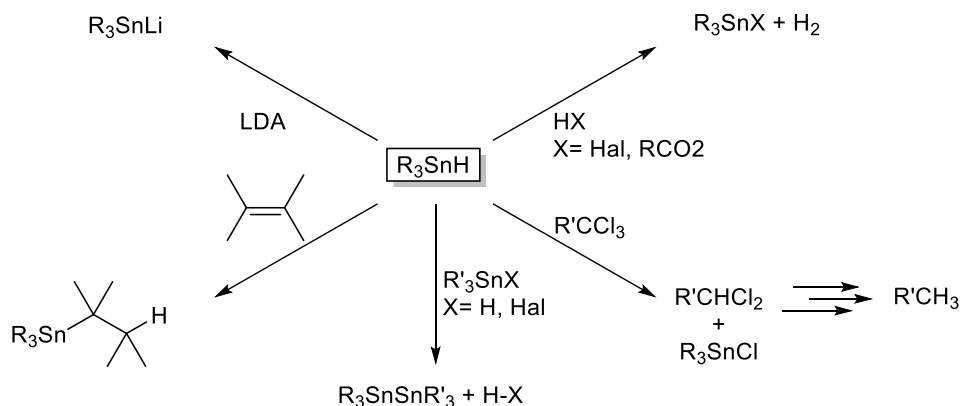
Im Allgemeinen spricht man bei der Beschreibung von Zinnwasserstoffverbindungen von Zinnhydriden, da Wasserstoff in den typischen Elektronegativitätsskalen eine höhere Elektronegativität aufweist als Zinn (EN(H) = 2.20 (Pauling); 2.20 (Allred-Rochow); EN(Sn) = 1.95 (Pauling); 1.72 (Allred-Rochow)).^[20] Tatsächlich ist die Reaktivität der Zinn-Wasserstoffbindung deutlich vielfältiger, als man durch den Namen, der eine polare Bindung vermuten lässt, erwarten würde. So ist der Wasserstoff in der Lage sowohl mit Elektrophilen als Hydrid als auch mit Nucleophilen als Proton zu reagieren. Des Weiteren kann die Sn-H-Bindung mit Radikalen homolytisch gespalten werden und nicht zuletzt sind Reaktionen mit Übergangsmetallen möglich.^[21] Grund für diese Vielfältigkeit ist, dass es sich bei der Bindung um eine schwache, jedoch wenig polare Bindung handelt. Alle vier Mechanismen sind in der Synthesechemie seit vielen Jahren bekannt und werden dort eingesetzt.^[22-24]

Organozinn(IV)hydride lassen sich allgemein in drei Gruppen unterteilen (Schema 1): Triorganozinn(IV)monohydride, Diorganozinn(IV)dihydride und Monoorganozinn(IV)trihydride. Mit abnehmender Zahl an Substituenten landet man schließlich beim SnH₄, dem Monostannan. Dabei handelt es sich um ein farbloses Gas, das sich bei Temperaturen von über 150 °C schnell in seine Elemente zersetzt. Darstellbar ist die Verbindung aus der Reaktion von Zinntetrachlorid mit Lithiumaluminiumhydrid.^[8,25] Im Allgemeinen steigt die Stabilität der Zinnhydride mit Zahl und Größe der organischen Substituenten.^[25-28]



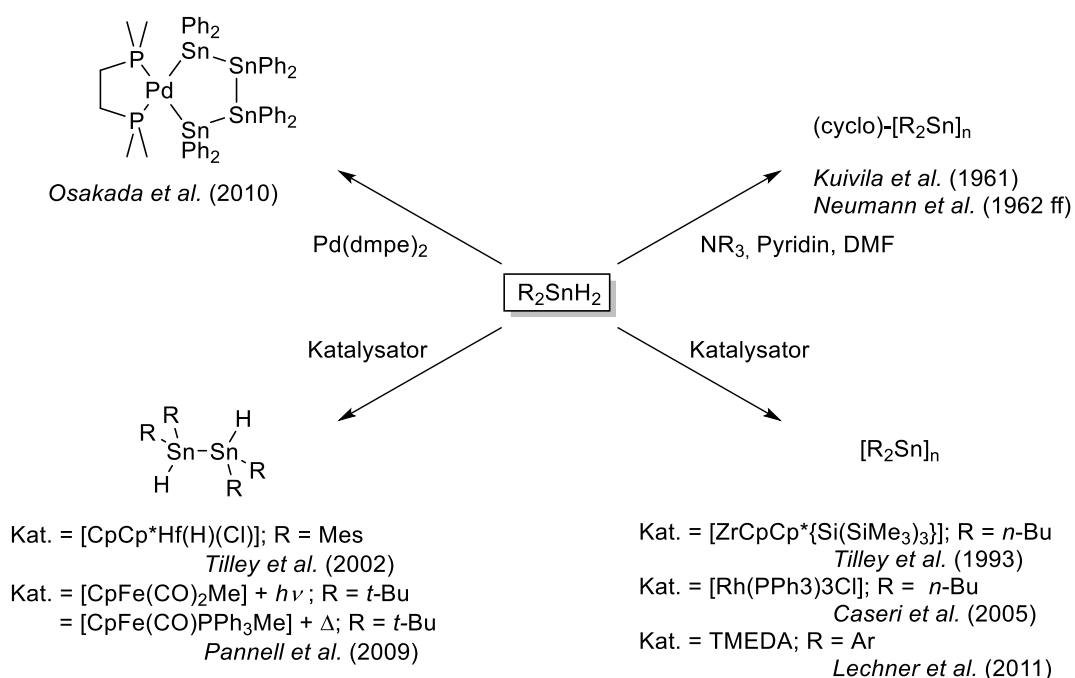
Schema 1: Organozinn(IV)hydride mit abnehmendem Substitutionsgrad von links nach rechts, inklusive des Stannans (SnH₄).

Triorganozinn(IV)monohydride sind die wohl am besten untersuchte Gruppe und finden in der Synthese, vor allem im Vergleich zu den weniger substituierten Organozinnhydriden, häufige Anwendung. Beispiele finden sich in der Literatur in meist radikalisch ablaufenden Reduktionen von Verbindungen wie Organohalogeniden zu den entsprechenden Organohydroverbindungen.^[22,29] Auch über die *Barton-McCombie-Reaktion* lassen sich über eine Reduktion Thiocarbonyl-Derivate in die Hydroverbindungen umwandeln.^[30-31] Ein Auswahl an Reaktionen von Triorganozinnhydriden ist in Schema 2 zu sehen.



Schema 2: Ausgewählte Beispiele für Reaktionen von Triorganozinn(IV)hydriden.^[21]

Neben den erwähnten Triorganozinn(IV)hydriden sind die entsprechenden Zinndi- und trihydride deutlich weniger gut untersucht. Grund dafür ist unter anderem die bereits erwähnte abnehmende Stabilität gegenüber Wärme und Licht.^[25-28] Die für die Organozinnmonohydride vorgestellten Reaktionen sind meist in ähnlicher Form auch auf die Organozinn-dihydride anwendbar. Ein weiterer Reaktionspfad erschließt sich jedoch durch die zwei am Zinn gebundenen Wasserstoffatome. Durch Eliminierung von elementarem Wasserstoff lassen sich Zinn-Zinn-Bindungen knüpfen, wie es bereits von *Kuivila* und dann insbesondere von *Neumann* in den 1960er Jahren berichtet wurde.^[32-33] Dabei wurden Aminbasen, Pyridin oder auch Dimethylformamid eingesetzt, um unter dehydrogenierender Kupplung oligo- und polymere (Cyclo-)Stannane zu synthetisieren.^[34-39] Eine Übersicht an Beispielen zur Dehydrogenierung von Organozinn-dihydriden finden sich in Schema 3.



Schema 3: Ausgewählte Beispiele zur Dehydrogenierung von Diorganozinn-dihydriden.^[34-38,40-47]

Tilley et al. gelang es aus dem Dibutylstannan mit Hilfe eines Zirconiumkomplexes unter Wasserstoffeliminierung polymere Stannane herzustellen, wobei Kettenlängen von ca. 80 Zinnatomen erreicht wurden. Neben dem Polymer konnte auch die Bildung von cyclischen, oligomeren Stannanen beobachtet werden.^[40] Auch durch Einsatz des *Wilkinson-Katalysators* ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$) konnten von *Casari et al.* polymere Dialkylstannane aus den entsprechenden Dialkylzinnhydriden synthetisiert werden.^[42-44] Polymere Diarylstannane und gemischte polymere Alkylarylstannane (z. B.: $[\text{n-Bu}(\text{Ph})\text{Sn}]_n$) wurden von *Lechner et al.* mit Hilfe von TMEDA hergestellt.

Von der metallkatalysierten Zinn-Zinn-Kupplung unter Wasserstoffeliminierung aus Organozinnhydriden berichteten unter anderem *Tilley et al.*. Mit einem Hafnium-Katalysator konnte das Dimesitylzinnhydrid zum Tetramesityldihydrostannan umgesetzt werden, wobei ein Mechanismus über einen Hafniumhydrostannylnylkomplex diskutiert wurde.^[41] *Pannell et al.* konnten ebenfalls 1,2-Dihydrodistannane unter Metallkatalyse herstellen. Dazu wurden Eisen- und Molybdänkomplexe untersucht. Je nachdem welcher Katalysator eingesetzt wurde, konnte die Reaktion photochemisch oder thermisch durchgeführt werden.^[45]

Die Synthese eines Tetrastannapalladacyclopentans wurde von *Osakada et al.* untersucht. Durch Umsetzung des Diphenyldihydrostannans mit einem nullwertigen Palladiumkomplex wurde unter Wasserstoffabspaltung die Bildung des cyclischen Systems beobachtet.^[46]

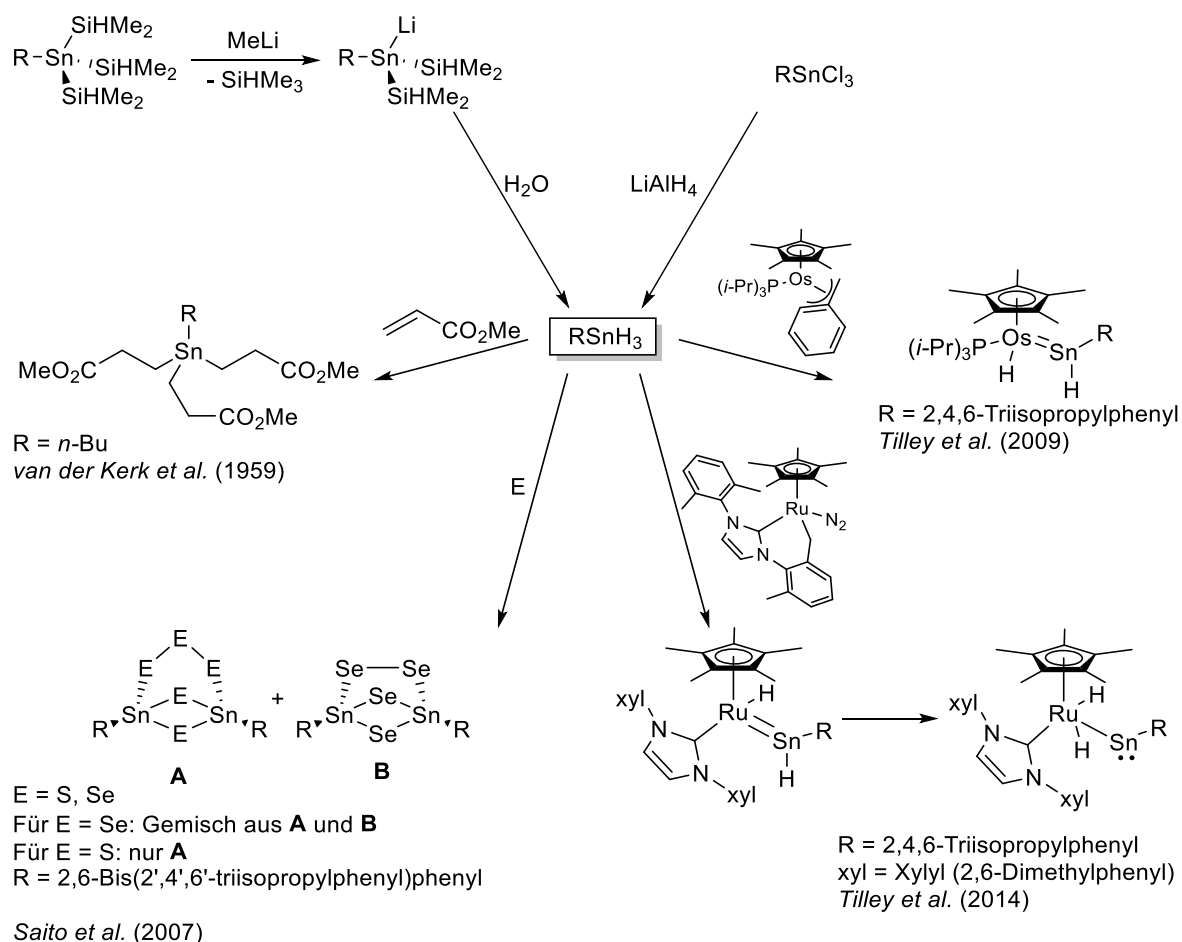
Die bisher deutlich weniger gut untersuchten Organozinntrihydride sollen Thema des nächsten Kapitels sein.

2.2.1 Organozinntrihydride

Im Vergleich zu den Organozinnmono- und dihydriden blieb die Verbindungsklasse der Organozinntrihydride lange Zeit weitestgehend unerforscht. Grund dafür ist mitunter die recht hohe Anfälligkeit dieser Verbindungen gegenüber Licht und Wärme.^[26-28] Durch Vergrößern des organischen Rests am Zinn kann die Stabilität dieser Verbindungen erhöht werden. Nichtsdestotrotz lassen sich diese Verbindungen gut herstellen (Schema 4). Insbesondere durch Salzmetathese der entsprechenden Organozinntrihalogenide mit Lithiumaluminiumhydrid sind Organozinntrihydride gut zugänglich.^[25] Die Synthese aus einem Bis(silyl)monolithiostannan durch Umsetzung mit Wasser ist hier der Vollständigkeit halber erwähnt, bringt jedoch weniger relevanten synthetischen Nutzen mit sich.^[48-49]

Die Zahl der bekannten Organozinntrihydride ist bisher recht überschaubar. Dennoch sind verschiedene alkyl-, vinyl- oder arylsubstituierte Verbindungen bekannt.^[27,50-54] Bereits 1947 berichtete *Schlesinger* über das Methylstannan, das sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden zersetzt.^[25] Weitere Untersuchungen zu kurzkettigen, alkylsubstituierten Zinntrihydriden folgten von *McNeill et al.* und *Amberger et al.*^[55-56] Neben den sterisch anspruchsvoll substituierten Zinntrihydriden, die insbesondere in den letzten Jahren synthetisiert und für verschiedene Reaktionen eingesetzt wurden,^[48,57-61] ist die Synthese eines Tetrakis(zinntrihydroethyl)silans bemerkenswert.^[62]

Die Reaktivität der Organozinntrihydride ist bisher nur sehr sporadisch untersucht worden, sodass zu diesem Themenbereich bis heute nicht viel Literatur existiert. Eine Übersicht ist in Schema 4 zu sehen. *Van der Kerk et al.* nutzen die Reaktivität der Zinn-Wasserstoffbindung gegenüber Olefinen (Hydrostannylierung), um drei funktionell substituierte Alkylreste am Zinn einzuführen.^[26] *Schumann et al.* gelang es über diesen Weg wasserlösliche, Zinn-basierte Dendrimere zu synthetisieren.^[63] Mit den Chalkogenen Schwefel und Selen wurde von *Saito et al.* die Bildung anorganischer Zinn-Schwefel- bzw. Zinn-Selen-Bicyclen beobachtet. *Tilley et al.* konnten ausgehend von einem arylsubstituierten Zinntrihydrid Osmium und Ruthenium Hydrostannylkomplexe herstellen.^[58,60] Dies gelang unter Hydrostannolyse der Osmium- bzw. Ruthenium-Kohlenstoffbindung. Durch eine 1,2-Migration des am Zinn gebundenen Wasserstoffs zum Metall konnten die Komplexe anschließend zu Dihydro-Metallostannylen-Komplexen umgewandelt werden, deren Folgechemie in weiteren Arbeiten untersucht wurde.^[61]

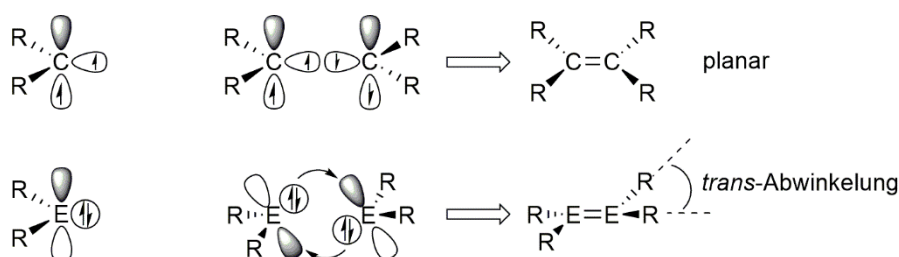


Schema 4: Ausgewählte Beispiele zur Synthese^[25,48-49] und Reaktivität^[26,57-58,61,63] von Organozinntrihydriden.

2.3 Zweiwertige Verbindungen der Gruppe 14

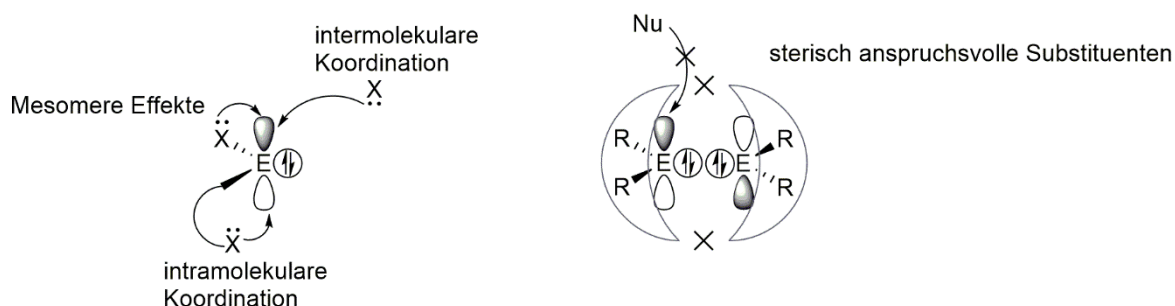
Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 liegen, wie in Kapitel 2.2.1 bereits erwähnt, meist in der Oxidationszahl +4 vor. Seltener kommen Verbindungen in der Oxidationszahl +2 vor, wobei man hier von Tetrylenen spricht. Dabei handelt es sich um die Carbene, Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene. Die Stabilität von Verbindungen dieser Art nimmt im Periodensystem von oben nach unten hin zu. So sind beispielsweise die Dihalogenide von Zinn und Blei als stabile Verbindungen bekannt.^[8,64] Auch das Germaniumdichlorid lässt sich als stabiler Dioxan-Komplex ($\text{GeCl}_2 \cdot (\text{dioxan})$) isolieren.^[65] Dagegen sind die Dihalogenide des Kohlenstoffs und des Siliciums weitestgehend unbekannt bzw. bei Raumtemperatur nur für kurze Zeit beständig.^[8] Grund für diese Stabilisierung zu den höheren Homologen ist der „Effekt des inerten Paares“, welcher zum einen durch relativistische Effekte das s-Elektronenpaar stabilisiert und zum anderen durch abnehmende E-X-Bindungsenergien begründet wird.^[20,66-68]

Während die zweiwertigen Verbindungen des Kohlenstoffs, die Carbene, ohne stabilisierende Substituenten meist im Tripletzustand vorliegen und somit zwei ungepaarte Elektronen aufweisen, ist die Tendenz der schwereren Homologen zur Hybridisierung geringer, da die Unterschiede zwischen s- und p-Orbitalen bezüglich Energie und Größe zunehmen.^[69] Durch die daraus resultierende $(ns)^2(np)^2$ -Valenzelektronenkonfiguration befinden sich zwei Elektronen im s-Orbital (bzw. in einem Orbital mit hohem s-Charakter) als gepaartes Elektronenpaar, wodurch diese divalenten Verbindungen einen Singulettzustand aufweisen.^[64,70] Zusätzlich bleibt ein leeres Orbital mit hohem p-Charakter am Atom zurück (Schema 5). Daraus ergibt sich ein amphoterer Charakter in Bezug auf Lewis-saures und Lewis-basisches Reaktionsverhalten. Durch die Möglichkeit sowohl nucleophil als auch elektrophil zu reagieren kann es bei den zweiwertigen höheren Carbenen zur Dimerisierung kommen. Laut Valenzorbitalmodell überlappt dabei das im s-Orbital sitzende freie Elektronenpaar mit dem leeren p-Orbital eines weiteren Tetrylens. Dadurch kommt es zu einer doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, welche vereinfacht für die im Vergleich zu Alkenen unterschiedliche Geometrie (trans-Abwinkelung) verantwortlich ist, wie es in Schema 5 gezeigt ist.^[71-73]



Schema 5: Schematische Darstellung eines Triplet Carbens und eines Singulett Tetrylens sowie die daraus folgende Geometrie bei der Dimerisierung (E = Si, Ge, Sn, Pb).

Neben der oben beschriebenen Dimerisierung können Tetrylene auch Oligo- oder Polymere bilden. Während das Elektronenpaar im s-ähnlichen Orbital weitestgehend inert ist, wird zur Isolierung monomerer Tetrylene eine Stabilisierung des sehr reaktiven, leeren p-Orbitals notwendig, die prinzipiell über zwei Möglichkeiten denkbar ist (Schema 6). Zum einen kann durch eine Donation von Elektronendichte in das vakante p-Orbital das entsprechende Tetrylen thermodynamisch stabilisiert werden. Dazu können zur π -Donation fähige Heteroatome an das Zentralatom gebunden werden wie N, O oder P (mesomere Effekte), aber auch durch inter- oder intramolekulare Donation in das leere Orbital kann die Reaktivität abgesenkt werden. Jedoch folgt dadurch auch meist ein starker Einfluss auf das Reaktionsverhalten. Die zweite Möglichkeit ist eine kinetische Stabilisierung durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Resten, welche das vakante p-Orbital abschirmen.^[64]



Schema 6: Möglichkeiten zur Stabilisierung von Tetrylenen - thermodynamisch durch Donation in das vakante p-Orbital und rechts kinetisch durch Abschirmung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Nu = Nucleophil).

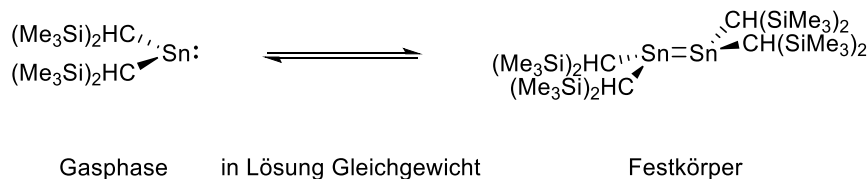
Die beschriebene Reaktivität der Tetrylene in Bezug auf nucleophile und elektrophile Angriffe macht diese Verbindungsklasse auch für verschiedene Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise in der Katalyse interessant. Insbesondere das Zinn, das durch seine besondere Stellung im Periodensystem sowohl stabile vier- als auch zweiwertige Verbindungen bilden kann, ermöglicht dadurch einen Wechsel der Oxidationszahl in Reaktionen, was an das Reaktionsverhalten von Übergangsmetallen erinnert.^[74-75] Im folgenden Kapitel soll daher auf die Stannylene, also die Carben-Analoga des Zinns, näher eingegangen werden.

2.3.1 Organozinn(II)-Verbindungen: Stannylene

Bereits 1852 berichtete *Löwig* von der vermeintlichen Synthese von Diethylzinn (Et_2Sn), welches er aus der Reaktion einer Natrium- oder Kalium-Zinnverbindung mit Ethyliodid herstellen konnte.^[13,76] Tatsächlich handelte es sich bei der Verbindung jedoch um oligo- oder polymere Verbindungen (je nach Reaktionsbedingung), welche von *Strecker* einige Jahre später erstmals als „ $n(\text{SnC}_4\text{H}_5)$ “ beschrieben wurde.^[77-78] Weitere ähnliche Verbindungen folgten, wie beispielsweise das Diphenylzinn (Ph_2Sn), welche jedoch auch nur in oligo- bzw. polymerer Form isoliert werden konnten.^[79-80] Die erste monomere

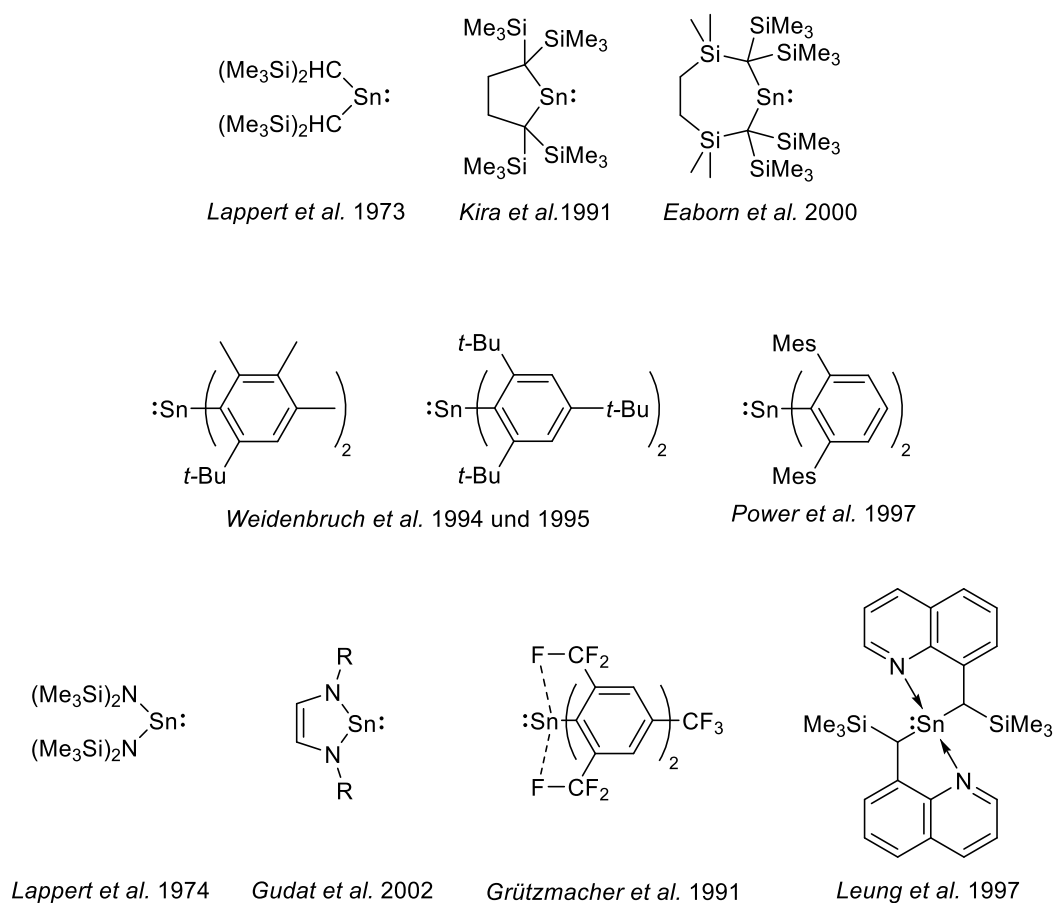
vorliegende, zweiwertige Organozinn-Verbindung konnte 1956 von *Fischer* durch Synthese des Stannocens hergestellt werden.^[81]

Durch Einsatz des Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden gelang es *Lappert et al.* 1973 zum ersten Mal durch das Konzept der kinetischen Stabilisierung ein zweifach koordiniertes Stannylene zu isolieren.^[82] Dabei zeigte sich in weiteren Untersuchungen, dass diese Verbindung in der Gasphase als Monomer vorliegt,^[83] während sie in Lösung einem Gleichgewicht aus monomerer und dimerer Form unterliegt.^[71,82,84] Im Festkörper zeigte die Kristallstruktur die dimere Verbindung.^[72]



Schema 7: Monomer- und Dimer-Form eines Dialkyltetrylens. In der Gasphase liegt dieses als Monomer vor, im Festkörper als Dimer und in Lösung herrscht ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen.

Die Chemie und Untersuchung der Stannylene wurde in den darauffolgenden Jahren intensiviert (Schema 8). Das erste im Festkörper monomer vorliegende Stannylene konnten *Kira et al.* 1991 publizieren. Durch Einbauen des Zinnatoms in ein sterisch anspruchsvolles Fünfringsystem wurde die Dimerisierung unterdrückt.^[85] *Eaborn et al.* gelang ebenfalls die Synthese eines Dialkylstannylens durch Verwenden eines Ringsystems.^[86] Neben den alkylsubstituierten Stannylenen sind auch verschiedene Diaryl-Verbindungen bekannt. Mit sterisch anspruchsvoll substituierten Phenylresten konnten *Weidenbruch et al.* die ersten Stannylene mit Arylsubstituenten herstellen.^[87-88] Durch die von *Power et al.* eingeführten verschiedenartigen *m*-Terphenyl-Liganden wurde der Zugang zu einem breiten Spektrum vielfältiger neuer Zinn(II)-Verbindungen ermöglicht.^[89-91] Neben den vorgestellten rein kinetisch stabilisierten Systemen wurde auch eine Vielzahl weiterer Verbindungen synthetisiert, die zusätzlich über eine intramolekulare Wechselwirkung mit einem Donoratom thermodynamisch stabilisiert sind. Diese Stabilisierung wurde zum einen durch ein am Zinn gebundenes Heteroatom wie Stickstoff durchgeführt, welches über eine π -Wechselwirkung in das leere p-Orbital des Stannylens doniert. Beispiele dafür finden sich in dem von *Lappert et al.* publizierten Stannylene, welches durch zwei Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden substituiert ist,^[92-95] oder in dem von *Gudat et al.* hergestellten Zinn-Analogen eines Arduengo-Carbens.^[92] Die andere Möglichkeit durch intramolekulare, thermodynamische Stabilisierung kann über ein Donoratom im Liganden erfolgen, das mit dem leeren p-Orbital des Stannylens wechselwirken kann und so eine Dimerisierung verhindert. Systeme wie die von *Leung et al.* oder *Grützmacher et al.*, bei dem von einer Wechselwirkung des Tetrylens mit den in *ortho*-Stellung gebundenen CF_3 -Gruppen ausgegangen wird, veranschaulichen diese Methode.^[96-97] In der Literatur finden sich zahlreiche weitere Beispiele für Stannylene und die analogen Verbindungen der Gruppe 14.^[64,98-99]



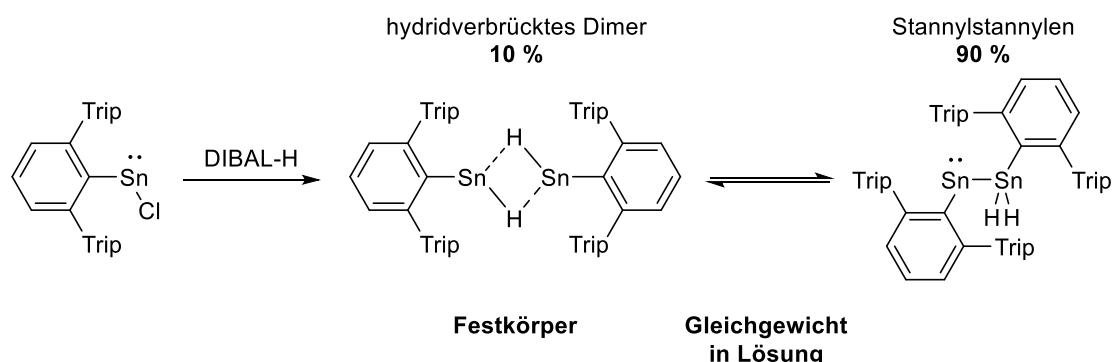
Schema 8: Ausgewählte Beispiele für verschiedene Stannylene: Dialkylstannylene (oben), Diarylstannylene (Mitte), donorstabilisierte Stannylene (unten).

2.3.2 Hydridverbindungen des zweiwertigen Zinns

Die einfachste Verbindung des zweiwertigen Zinns, das binäre SnH_2 , ist in isolierter Form bisher nicht bekannt. Lediglich durch infrarotspektroskopische Untersuchungen in einer Argon- oder Neon-Matrix konnte das äußerst reaktive Molekül analysiert werden.^[100] Durch einen doppelten Addukt-komplex gelang *Rivard et al.* die Synthese und Untersuchung formaler Zinn(II)hydrid-Verbindungen (Schema 10).^[101-102] Einige Eigenschaften dieser vierfach koordinierten Zinnverbindungen ähneln jedoch eher denen der Stannane, also der vierwertigen Verbindungen. So wird beispielsweise eine große Zinn-Wasserstoff-Kopplungskonstante von über 1000 Hz gefunden, wie es für tetravalente Zinn-Verbindungen typisch ist.

Das erste Monoorganohydridostannylene konnte 2000 von *Power et al.* hergestellt werden.^[103-104] Durch Verwenden eines sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden konnte über eine Salzmetathese aus dem Organozinn(II)chlorid mit DIBAL-H das entsprechende Organozinn(II)hydrid synthetisiert werden. Eine alternative Syntheseroute geht über das entsprechende Distannin (ArSnSnAr), welches Wasserstoff bei 25 °C unter Atmosphärendruck addiert und unter Sn-Sn-Bindungsspaltung zum

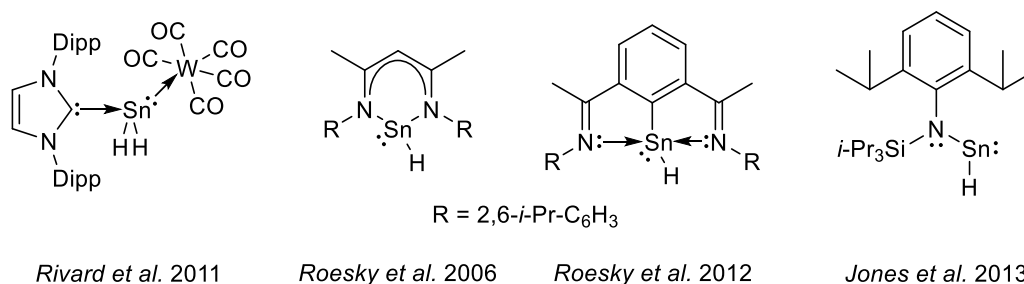
Organozinn(II)hydrid reagiert.^[105] Die Kristalle dieser Hydridverbindung sind orange, jedoch erhält man beim Auflösen dieser Verbindung tiefblaue Lösungen. Dies legt nahe, dass sich die Molekülstruktur in Lösung von der im Kristall unterscheidet. Während die Kristalle ein doppelt hydridverbrücktes Dimer zeigen, nahmen *Power et al.* zunächst an, dass dieses in Lösung zum Monomer gespalten wird, was den starken Farbwechsel erklären würde. In weitergehenden Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass verschiedene Isomere für Organozinn(II)hydride möglich sind. Im beschriebenen Beispiel wird in Lösung daher von einem Gleichgewicht aus dem hydridverbrückten Dimer (10 %, $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})]_2$) und dem Stannylstannylen (90 %, $\text{Ar}^*\text{Sn-SnH}_2\text{Ar}^*$) ausgegangen (Schema 9; $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$).^[105-108] Je nachdem welchen sterischen Anspruch der am Zinn gebundene Terphenylligand hat, sind verschiedene Strukturisomere in Lösung und im Festkörper denkbar und auch zu beobachten. Dazu gehören neben dem bereits erwähnten Stannylstannylen und der hydridverbrückten Verbindung auch das asymmetrische, nur einfach hydridverbrückte Dimer und das 1,2-Dihydridodistannen. Im Falle des sterisch weniger anspruchsvollen Terphenylsubstituenten Ar^c wird die Bildung eines Tetrahydrotetrastannacyclobutans $[\text{Ar}^c\text{SnH}]_4$ beobachtet ($\text{Ar}^c = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$).^[109]



Schema 9: Synthese und Gleichgewicht in Lösung des Organozinn(II)hydrids $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$).

Weitere Hydridverbindungen des zweiwertigen Zinns sind in Schema 10 zu sehen. Das erste monomer vorliegende Zinn(II)hydrid wurde von *Roesky et al.* publiziert.^[110] Durch Einsatz eines β -Diketiminato-Liganden konnte aus dem Organozinn(II)chlorids durch Umsetzung mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ das entsprechende Hydrid isoliert werden. Im Vergleich zur analogen Germaniumverbindung ist die Zinnspezies bei Raumtemperatur nicht stabil und zersetzt sich innerhalb einiger Tage. In der Festkörperstruktur konnte eine schwache intermolekulare Wechselwirkung des freien Elektronenpaares eines Zinns mit dem zinngebundenen Hydrid eines weiteren Moleküls beobachtet werden. *Roesky et al.* konnten ein weiteres Zinn(II)hydrid vorstellen. Dieses zeigte im Gegensatz zu den anderen bekannten Verbindungen keinerlei Wechselwirkung der Sn-H -Einheit mit anderen Molekülen.^[111] Verantwortlich dafür ist die Stabilisierung des leeren p-Orbitals durch die im Liganden gebundenen Donoratome, wie

durch theoretische Rechnungen gezeigt werden konnte. *Jones et al.* berichteten von einem Amidozinn(II)hydrid, welches durch Salzmetathese des Amino- zinn(II)chlorids hergestellt werden konnte.^[112] Dieses liegt als doppelt hydridverbrücktes Dimer vor, jedoch wurde ein Gleichgewicht in aromatischen Lösemittel zwischen dem Dimer und dem Monomer vorgeschlagen. In späteren Publikationen konnte von bemerkenswerten alternativen Syntheserouten berichtet werden. Das Zinn(II)hydrid konnte zum einen über die σ -Bindungsmetathese des Amidozinn(II)alkoholates mit Pinakolboran und zum anderen durch Wasserstoffaktivierung der Amido-Distanninverbindung hergestellt werden.^[113-114]



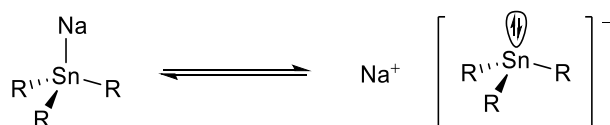
Schema 10: Weitere Beispiele zweiwertiger Hydridverbindungen des Zinns.

Da die Zahl der bekannten zweiwertigen Zinnhydrid-Verbindungen noch recht überschaubar ist, wurde auch deren Reaktivität noch nicht allzu ausführlich untersucht. Dennoch mehrten sich in den vergangenen Jahren die Publikationen, die sich mit diesem Thema beschäftigten.^[115-119] Insbesondere die Hydrostannylierung von Mehrfachbindungen spielte dabei eine große Rolle. So konnten *Power et al.* beispielsweise von einer reversiblen Hydrostannylierung von Norbornen und Norbornadien berichten, welche zu Diorganostannylenen führt. Bemerkenswert ist die von *Jones et al.* durchgeführte katalytische Hydroborierung von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung des oben beschriebenen Amidozinn(II)hydrids als Katalysator.^[113] Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich höher als bei der entsprechenden Germaniumverbindung.

2.4 Anionische Organozinnverbindungen

Anionische Kohlenstoffverbindungen – sogenannte Carbanionen – werden seit vielen Jahren in der organischen Chemie als Zwischenstufen in klassischen Reaktionsmechanismen wie zum Beispiel dem E1cB-Mechanismus formuliert. Dabei wird zunächst ein Proton aus dem Startmolekül abgespalten, ehe die Doppelbindung durch Eliminierung der Abgangsgruppe gebildet werden kann.^[120] Isolieren lassen sich Carbanionen im Allgemeinen als Metallorganyle der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wobei hauptsächlich Organolithium oder Grignardverbindungen verwendet werden. Diese verfügen über eine stark polare Bindung, deren Charakter eher ionisch als kovalent ist. Vereinfacht lassen sich diese Verbindungen damit als Salz eines Carbanions und eines Metallkations darstellen, wobei zur Beschreibung der Reaktivität der kovalente Anteil der Bindung nicht außer Acht gelassen werden sollte.^[121]

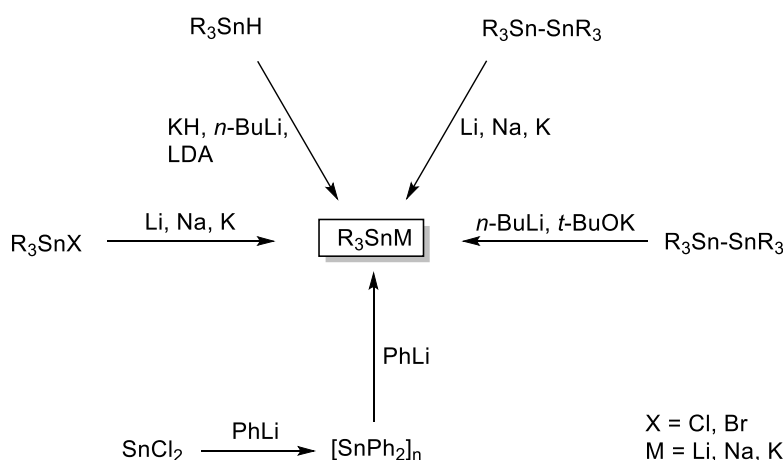
Bei den schwereren Homologen des Kohlenstoffs, den Organostannylanionen, wird von einem Gleichgewicht zwischen der nicht-dissoziierten und der dissoziierten Form ausgegangen, wobei dessen Lage stark von den am Zinn gebundenen Substituenten, dem Lösemittel und möglichen zugesetzten Komplexbildnern wie Kronenethern abhängt (Schema 11).^[122-123] Häufig werden diese Verbindungen *in situ* erzeugt, um direkt mit Nucleophilen umgesetzt zu werden.



Schema 11: Gleichgewicht zwischen gebundener und dissoziierter Form.

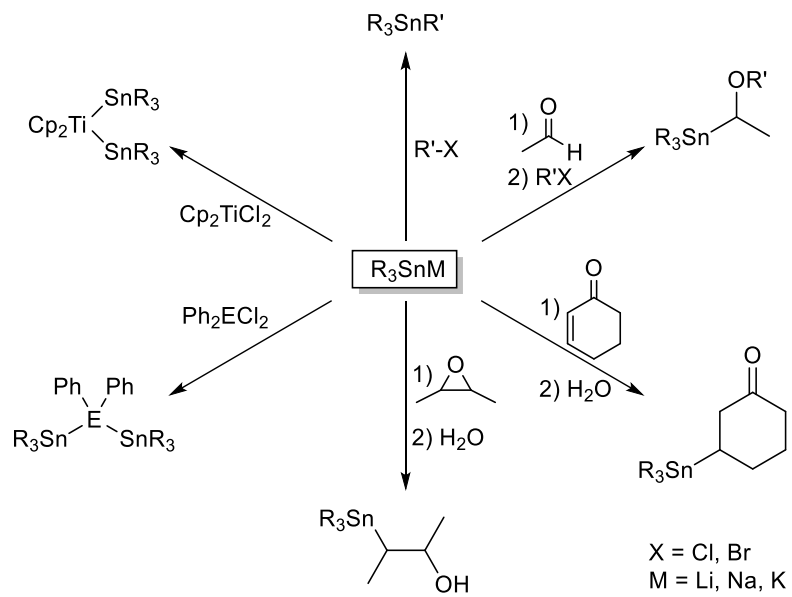
Zur Synthese der Stannylanionen stehen verschiedene Wege zur Verfügung (Schema 12).^[21,124-125] Durch Reduktion von Organozinnhalogeniden mit zwei Äquivalenten eines Alkalimetalls lassen sich die entsprechenden Anionen darstellen.^[126-127] Ebenfalls ist es möglich Organozinnhydride mit starken Basen zu deprotonieren.^[128-132] Dafür können beispielsweise Alkalimetallhydride (NaH, KH), *n*-Butyllithium oder auch Lithiumdiisopropylamid verwendet werden. *Jousseaumme et al.* gelang auf diesem Weg die einfache Deprotonierung von Diorganozindihydriden mit Lithiumdiisopropylamid zu den entsprechenden monoanionischen Diorganozinnmonohydriden, welche direkt mit Elektrophilen abgefangen wurden.^[130,133] Dieser Vorgang der Deprotonierung lässt sich gleichzeitig formal als Reduktion beschreiben, da das Zinnatom durch Abspalten des elektronegativeren Wasserstoffs eine niedrigere Oxidationsstufe annimmt. Eine weitere Methode zur Bildung von anionischen Zinnverbindungen ist die reduktive Spaltung von Sn-Sn-Bindungen. Dafür eignen sich Alkalimetalle^[134-136] oder auch starke Basen wie *n*-Butyllithium^[128,137] oder Kalium-*tert*-butanolat.^[138] Bemerkenswert ist auch die Synthese von anionischen Zinnverbindungen ausgehend vom Zinndichlorid mit drei Äquivalenten einer lithiumorganischen Verbindung, wie es von *Gilman* und *Rosenberg* vorgestellt

wurde. Dabei bildet sich zunächst die Diorganozinn(II)verbindung, welche auch als (cyclisches) Oligomer vorliegen kann, an die ein Äquivalent der Organolithium-Verbindung addiert.^[139]



Schema 12: Verschiedene Wege zur Darstellung von Organostannylanionen.

Stannylanionen des Typs R_3SnM ($M = Li, Na, K$) können mit verschiedenen Elektrophilen reagieren.^[21,124] Der erste Reaktionstyp, die nucleophile Substitution an Kohlenstoffatomen von Alkyl- oder Arylhalogeniden, stellt gleichzeitig eine wichtige Methode zur Knüpfung von Kohlenstoff-Zinn-Bindungen dar. Diese Reaktionen laufen meist über einen klassischen S_N2 -Mechanismus und somit unter Inversion am Kohlenstoffzentrum ab.^[140-142] Zum Teil werden jedoch auch andere Mechanismen, wie eine nucleophile Substitution am Halogen,^[142-144] oder radikalische nucleophile Substitutionen diskutiert.^[140,144] Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Zinnanionen mit Kohlenstoffelektrophilen sind Reaktionen mit π -Bindungen. So können mit Aldehyden oder Ketonen über eine 1,2-Addition α -Hydroxy- bzw. α -Alkoxyalkylzinn-Verbindungen dargestellt werden.^[128,145-146] Mit Enonen ist die Reaktion zu β -Stannylketonen möglich, welche anschließend zu weiterer Funktionalisierung eingesetzt werden können.^[147] Werden Epoxide als Elektrophil eingesetzt, können β -Stannylalkohole synthetisiert werden.^[148] Ebenso ist es möglich nucleophile Substitutionen an einem Metallzentrum durchzuführen. Bekannt sind dabei sowohl Reaktionen mit Hauptgruppenverbindungen^[149-151] als auch mit Übergangsmetallen,^[152-153] sodass hier ein Zugang zu einem breiten Spektrum an synthetisierbaren Metall-Zinn-Verbindungen zu finden ist.



Schema 13: Ausgewählte Beispiele zur Beschreibung der Reaktivität von Stannylanionen.

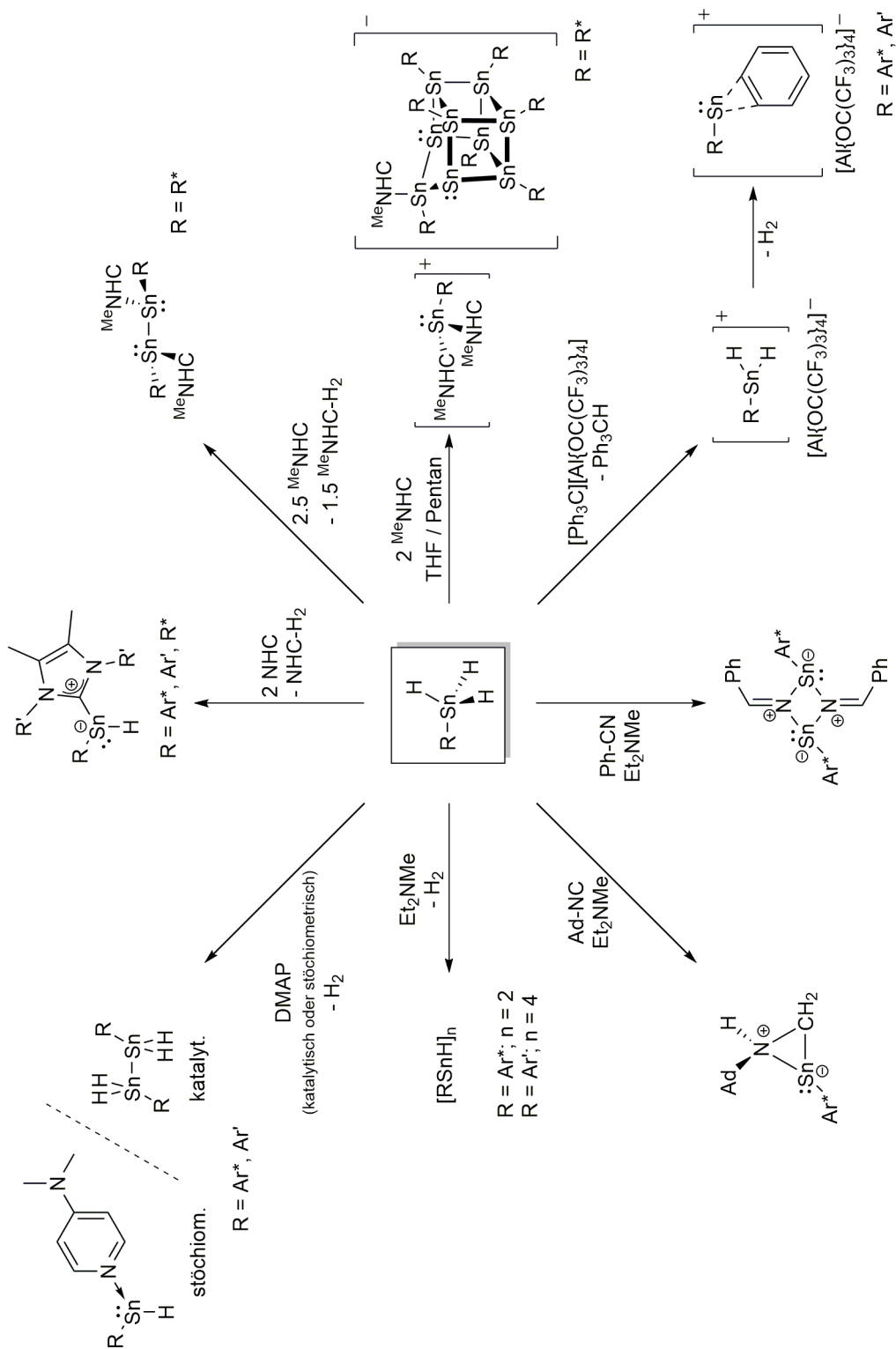
2.5 Vorarbeiten im Arbeitskreis und Motivation

Die vorliegende Arbeit wurde aufbauend auf Ergebnissen von *Christian P. Sindlinger* und seiner Dissertation „Strategien zur reduktiven Dehydrogenierung von Organozinnhydriden und Beiträge zur Chemie ihrer Derivate“ (2015) aus dem Arbeitskreis *Wesemann* angefertigt.^[2] *Sindlinger* konnte unterschiedliche Methoden zur reduktiven Wasserstoffabspaltung aus sterisch anspruchsvollen Organozinntrihydriden vorstellen. Dabei untersuchte er die Wasserstoffabstraktion mit *N*-heterocyclischen Carbenen, die katalytische Dehydrogenierung mit Stickstoffbasen und die Dehydrogenierung über ionische „Hydrid-Proton-Hydrid-Abstraktion“. Er konnte dabei zeigen, dass diese Reaktionen stark von den gewählten Bedingungen und Systemen abhängen. So sind für die Produktbildung Faktoren wie die Stöchiometrie oder der sterische Anspruch des Ligandensystems entscheidend.^[154-158]

Des Weiteren wurden in der Dissertation von *Frederik S. W. Aicher* „Beiträge zur Sn-H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen“ (2018), welche ebenfalls im Arbeitskreis *Wesemann* angefertigt wurde, weitere Untersuchungen zur Sn-H-Aktivierung durchgeführt.^[3] Dabei beschäftigte er sich zum einen mit der Hydrostannylierung an Mehrfachbindungen und untersuchte dabei die Unterschiede in der Reaktivität zwischen Organozinn(II)hydriden und Organozinn(IV)trihydriden, welche durch Zugabe eines nicht-koordinierenden Amins aktiviert werden mussten. Zum anderen beschäftigte er sich mit den Eigenschaften und der Synthese von Organozinn(II)- und Organozinn(IV)-Kationen, welche durch Hydridabstraktion gebildet wurden.^[119,159]

Die Masterarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit lieferte ebenfalls Ergebnisse auf denen diese Dissertation aufgebaut wurde.^[4] Durch die Synthese eines sterisch weniger anspruchsvollen, alkylsubstituierten Organozinn(IV)trihydrids wurden bei der Umsetzung mit verschiedenen Äquivalenten *N*-heterocyclischer Carbene unterschiedliche Produkte erhalten. Beispielsweise konnten mit der entsprechenden Menge an Äquivalente eines NHCs alle Hydride vom Zinn abstrahiert werden, was unter dem Einfluss unterschiedlicher Lösemittel zum einen ein carbenstabilisiertes Distannins lieferte und zum anderen zur Bildung eines metalloiden anionischen Sn₉-Clusters führte.^[1]

In Schema 14 sind die Ergebnisse aus den beschriebenen Arbeiten nochmals zusammengefasst.



Schema 14: Beispiele zur Reaktivität von Organozinntrihydriden, die im Arbeitskreis *Wesemann* untersucht wurden ($Ar^* = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$; $Ar' = 2,6\text{-Bis}(2',4',6'\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$, $R^* = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten weitere Untersuchungen zur Chemie des alkylsubstituierten Zinn(IV)trihydrids gemacht werden, wie zum Beispiel die durch Stickstoffbasen induzierte reduktive Wasserstoffeliminierung oder die Umsetzung mit anderen Carbenen wie den cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAAC).

Ebenso sollte die heterolytische Spaltung der Sn-H-Bindung weiter untersucht werden, jedoch nicht wie in den Arbeiten von *Sindlinger* und *Aicher* durch Hydridabstraktion, um kationische Zinnverbindungen zu generieren, sondern durch Deprotonieren von Organozinn(IV)trihydriden zur Synthese von anionischen Organodihydrozinn-Verbindungen. Diese sollten mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt werden, um neue Verbindungsklassen erschließen zu können. Innerhalb dieser neuen Verbindungen ist insbesondere das Verhalten der Zinnhydrid-Einheit von Interesse, welche auf die Reaktivität weiter untersucht werden soll.

3 Ergebnisse und Diskussion

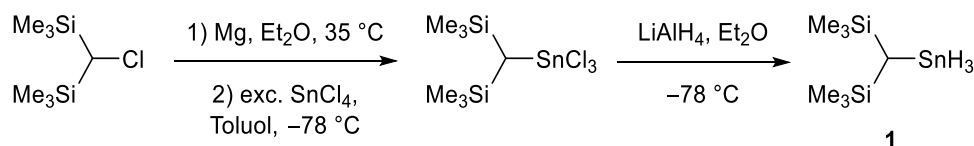
3.1 Reduktive Dehydrierung eines alkylsubstituierten Zinn(IV)trihydrids

3.1.1 Vorbemerkungen

In der Dissertation von *Christian P. Sindlinger* und den daraus resultierenden Publikationen konnten neue Strategien zur reduktiven Dehydrogenierung von Organozinn(II)- und trihydriden gefunden werden, wie es bereits in Kapitel 2.5 beschrieben wurde.^[2,154-158,160-161] Als möglichen Weg zur Reduktion von Organozinn(II)- und trihydriden wurde die Umsetzung mit *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) unter Bildung der entsprechenden Dihydroimidazole beschrieben. Von einem ähnlichen Konzept berichteten bereits *Roesky et al.* und *Filippou et al.*, indem sie aus vierwertigen Organosiliciumchlorohydriden mit *N*-heterocyclischen Carbenen HCl eliminieren konnten.^[162-164] Dabei konnte die Bildung der entsprechenden Imidazoliumhydrochlorid-Verbindungen sowie der reduzierten Organosilicium-Spezies beobachtet werden, welche durch ein weiteres Äquivalent des Carbens stabilisiert wurde. In der Masterarbeit des Autors wurden die Erkenntnisse, die in Bezug auf die Dehydrogenierung mit *N*-heterocyclischen Carbenen gemacht wurden, genutzt, um mit einem alkylsubstituierten Zinn(IV)trihydrid verschiedene niedervalente Organozinnverbindungen herzustellen (in Schema 14 sind einige ausgewählte Beispiele gezeigt).^[4] Durch Einsatz von zwei Äquivalenten eines NHC konnte aus dem Alkylzinntrihydrid formal H₂ abstrahiert werden, wodurch sich ein Carben-stabilisiertes Hydrostannylen sowie Dihydroimidazol bildete, welches formal als hydriertes Carben verstanden werden kann. Obwohl die niedervalente Zinnverbindung bei Raumtemperatur für einige Zeit stabil bleibt, schlugen jegliche Versuche fehl diese als Feststoff zu isolieren. Lediglich eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung war möglich. Denkbar wäre, dass die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Zinn und dem Carben zu labil ist, sodass bei erhöhter Konzentration, wie es beim Entfernen des Lösemittels am Vakuum passiert, Zersetzungsreaktionen ermöglicht werden. Aus diesem Grund sollte mit dem cyclischen (Alkyl)(amino)carben (CAAC) ein Carben verwendet werden, das über stärkere σ -Donorfähigkeiten verfügt. Somit wäre die Ausbildung einer stärkeren Donor-Akzeptor-Bindung möglich, welche eine Zersetzung des Hydrostannylens verhindern könnte. Als Nebenprodukt würde das formal hydrierte Carben entstehen, was im Falle des CAACs ein Pyrrolidin-Derivat darstellen würde.

Neben der reduktiven Dehydrogenierung mit Carbenen sollte auch die Reaktion an dem alkylsubstituierten Zinntrihydrid mit Stickstoffbasen untersucht werden. Diese Reaktion wurde bereits in den 1960er Jahre von *Neumann et al.*^[34-37,39] und *Kuivila et al.*^[32] für Organozinn(II)dihydride beschrieben und von *Sindlinger* auf Organozinn(II)trihydride angewendet, um diese unter Wasserstoffeliminierung zu niedervalenten Zinnverbindungen zu reduzieren.^[2,155]

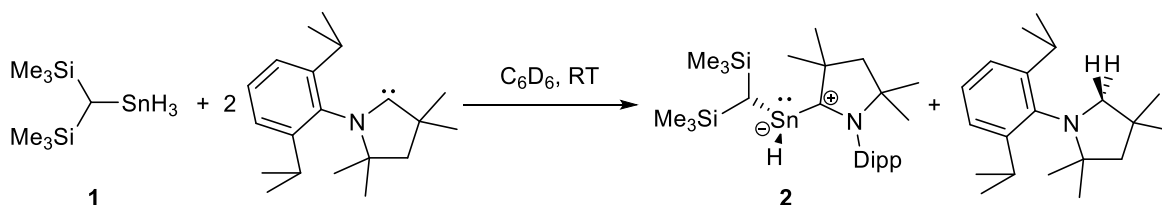
Die Darstellung des Bis(trimethylsilyl)methylzinntrihydrids **1** erfolgte analog zu *Schlesinger et al.* aus dem entsprechenden Alkylzinntrichlorid mit Lithiumaluminiumhydrid, wie es in vorangegangenen Arbeiten bereits publiziert wurde (Schema 15).^[1,4,25] Die Synthese des R*SnCl₃ (R* = Bis(trimethylsilyl)methyl) kann über die Grignard-Verbindung und anschließender Umsetzung mit einem Überschuss an Zinntetrachlorid durchgeführt werden.



Schema 15: Synthese des Bis(trimethylsilyl)methylzinntrihydrids **1**.

3.1.2 Reaktion von R*SnH₃ **1** mit einem cyclischen (Alkyl)(amino)carben

Reaktion: Die Reaktion wurde analog zu den Ergebnissen von *Sindlinger* durchgeführt, wobei für ein Organozinntrihydrid zwei Äquivalente des Carbens eingesetzt wurden, um mit dem einen Äquivalent formal H₂ aus dem Molekül zu eliminieren und mit dem zweiten Äquivalent einen Addukt-Komplex mit der niedervalenten Zinn-Verbindung zu bilden.^[2,154,156,160-161] Bei der Umsetzung von R*SnH₃ (**1**) mit zwei Äquivalenten CAAC sollte die in Schema 16 gezeigte Reaktion stattfinden.



Schema 16: Erwartungen bei der Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens, wobei sich das carbenstabilisierte Hydrostannylen **2** bilden sollte.

Beim Zusammengeben der Reaktanden ist sofort eine starke Blaufärbung zu erkennen, wobei sich diese nach etwa drei Stunden bei Raumtemperatur in ein Braunrot ändert. Diese Farbverläufe entsprechen im Vergleich zur analogen Reaktion mit zwei Äquivalenten eines *N*-heterocyclischen Carbens nicht den Erwartungen, da diese lediglich einen Farbwechsel in ein helles Gelb zeigen.

NMR-Spektroskopie: Die ¹H-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung zeigt zunächst einmal, dass sowohl das Trihydrid **1** als auch das CAAC komplett reagierten. Mit zwei gleich intensiven Signalen ist ein sehr übersichtliches Spektrum im Alkylbereich der Trimethylsilyl-Gruppen des Substituenten zu sehen (zwischen 1 und 0 ppm). Obwohl die Symmetrie der Verbindung **2** nahelegen würde, dass nur ein Signal für die zwei SiMe₃-Gruppen zu erwarten wäre, ist für ähnliche Verbindungen aus

vorangegangenen Arbeiten bereits bekannt, dass diese als getrennte Signale beobachtet werden können.^[1] Aussagekräftiger wird die Auswertung des Spektrums für den Bereich zwischen 5.5 und 4 ppm sowie zwischen 0 und -1 ppm (Abbildung 1). Zu sehen sind vier Signale (A, B, C und D), die alle ein Integrationsverhältnis von 1 aufweisen. Durch Aufnahme eines H,H-COSY-Experiments konnten folgende Kopplungen nachgewiesen werden: A-B, A-C, B-D. Die große Kopplungskonstante der A-B-Kopplung von 18.5 Hz legt nahe, dass es sich hierbei um eine geminale H-H-Kopplung handelt. Die beiden Wasserstoffatome wären also am selben Atom gebunden, jedoch ohne magnetisch äquivalent zu sein. Dies wäre der Fall, wenn beispielsweise das Nachbaratom ein Stereozentrum darstellt. Des Weiteren zeigen die Signale A und B Zinn-Satelliten mit einer großen Kopplungskonstante von jeweils etwa 1700 Hz, was deutlich für eine $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung an einem tetravalenten Zinn spricht. Auch die chemische Verschiebung von 5.23 und 4.86 ppm deutet darauf hin, dass die Signale A und B Zinnhydrid-Wasserstoffe sind. Die Signale C und D weisen ebenfalls Zinn-Satelliten auf, jedoch mit geringeren Kopplungskonstanten von 47.9 Hz bzw. 74.5 Hz, was in der Größenordnung von $^2J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen liegt. Durch Heranziehen des ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrums wird letztendlich deutlich, dass es sich bei dem Hauptprodukt nicht um die gewünschte Verbindung **2** handelt. Das Spektrum zeigt ein Triplett (1700 Hz) vom Dublett (75 Hz) vom Dublett (47 Hz) bei einer chemischen Verschiebung von -232 ppm. Die Kopplungskonstanten decken sich also mit den gefundenen Zinn-Satelliten im ^1H -NMR-Spektrum. Daraus kann auf ein tetravalentes Zinnatom geschlossen werden, an dem sowohl zwei Hydride gebunden sind als auch zwei unterschiedliche Alkylreste, die jeweils am α -Kohlenstoff ein Wasserstoffatom gebunden haben.

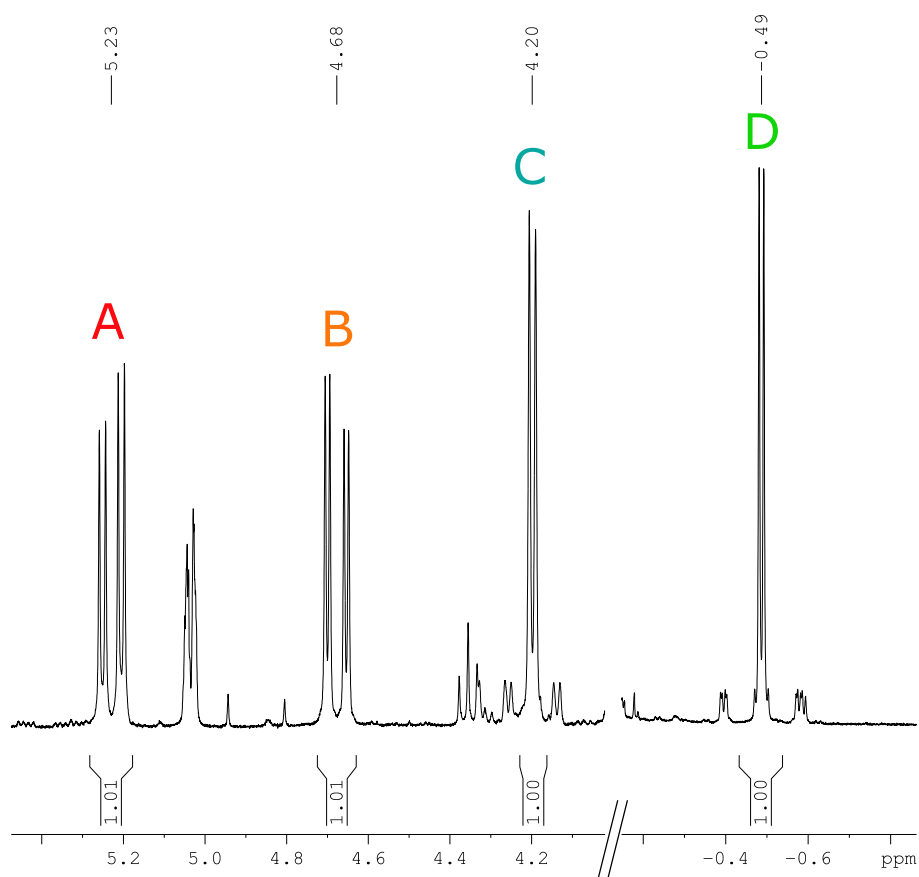
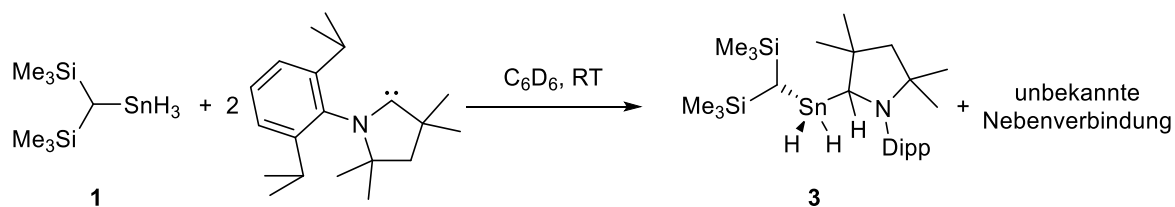


Abbildung 1: Ausgewählte Bereiche aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz) der Reaktionslösung aus der Umsetzung von R^*SnH_3 **1** mit 2 Äquivalenten CAAC in C_6D_6 zur Darstellung der aussagekräftigen Signale A, B, C und D.

Diese Erkenntnisse legen nahe, dass die in Schema 16 gezeigte Reaktion nicht stattgefunden hat. Statt der reduktiven H_2 -Abstraktion durch ein Äquivalent des Carbens ist es wahrscheinlicher, dass dieses in die Zinn-Wasserstoffbindung insertiert ist und damit die Dialkylzinn(IV)dihydrid-Verbindung **3** gebildet hat, wie es in Schema 17 gezeigt ist. Die Versuche, diese Verbindung für die Einkristallstrukturanalyse zu kristallisieren, schlugen fehl, weshalb die Identifikation von **3** nur auf NMR-spektroskopischen Daten beruht.



Schema 17: Umsetzung des Alkylsubstituierten Zinntrihydrids mit dem cyclischen (Alkyl)(Amino)carben führt allen Erkenntnissen zufolge zur Bildung des Insertionsprodukts **3**.

Nichtsdestotrotz muss es bei der Reaktion noch zu anderen Nebenprodukten gekommen sein. Zum einen erklärt die Bildung von **3** nicht den auftretenden Farbverlauf bei der Reaktion. Für Verbindungen wie **3** würde man eine farblose Substanz erwarten. Zum anderen wurde das Carben bei der Reaktion komplett umgesetzt, wie oben beschrieben wurde. Tatsächlich sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale zu sehen, die auf eine oder mehrere weitere CAAC-Verbindungen schließen lassen. Außerdem gewinnen einige Signale über die Zeit an Intensität, während die Signale, die der Dialkylzinnhydrid-Verbindung **3** zugeordnet wurden, gleich bleiben. Führt man die Reaktion in Hexan durch und engt diese Lösung am Vakuum etwas ein, konnten wenige Kristalle einer blauen Verbindung isoliert werden, welche röntgendiffraktometrisch untersucht wurden. Zwar wurde dabei nur eine rudimentäre Struktur erhalten (Abbildung 2), jedoch zeigt diese die Konnektivität der gewünschten Verbindung **2**.

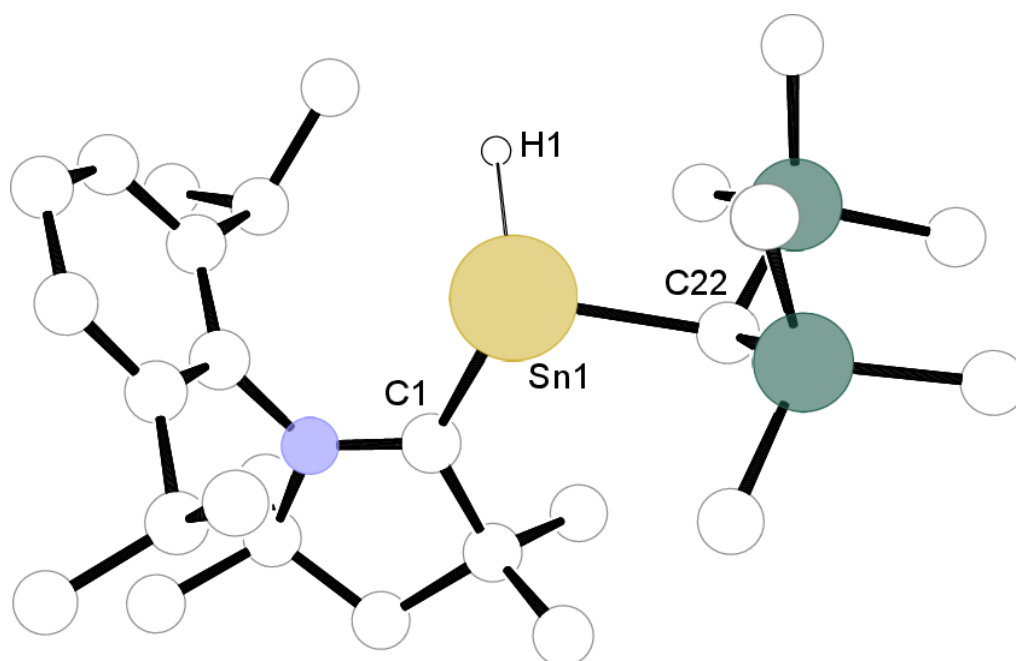


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{R}^*\text{SnH}-(\text{CAAC})$ **2** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Aufgrund der schlechten Messparameter wurde auf eine Darstellung mit Ellipsoiden verzichtet. Alle Wasserstoffe außer H1 sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Kristallstrukturanalyse: Wie bereits oben beschrieben, konnte für Verbindung **2** nur eine rudimentäre Struktur erhalten werden, weshalb auf eine genauere Diskussion von Bindungslängen und -winkel verzichtet wird. Zu erkennen ist aber die durch das freie Elektronenpaar verursachte trigonal pyramidale Umgebung um das Sn1.

Bei der Umsetzung von R^*SnH_3 mit zwei Äquivalenten des cyclischen (Alkyl)(amino)carbens bleiben letztendlich einige Fragen offen. Zum einen ist die Farbe der Verbindung **2** schwer zu erklären. Die vergleichbaren Verbindungen mit einem *N*-heterocyclischen Carben sind allesamt farblos oder nur schwach gelb gefärbt. Außerdem konnte in NMR-spektroskopischen Untersuchungen kein Nachweis für Verbindung **2** gebracht werden. Weder im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten Signale dem hydridischen

Wasserstoff zugeordnet werden, noch konnte im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Resonanz für das Zinnatom gefunden werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es sich bei der Verbindung **2** um eine radikalische, paramagnetische Spezies handelt, wie es bereits bei ähnlichen Verbindungen, in denen ein CAAC als Donor fungiert, bekannt ist.^[165-168] Weitere Untersuchungen dazu wurden jedoch nicht weiter intensiviert, da vor allem die in Schema 16 gezeigte Reaktion nicht sauber die gewünschte Verbindung **2** lieferte, sondern immer die Dihydroverbindung **3** in erheblichem Maße gebildet wurde. Außerdem konnte trotz verschiedener Reaktionsbedingungen, die getestet wurden, schließlich nicht aufgeklärt werden wie das Verhältnis der Verbindungen **2** und **3** beeinflusst werden kann, da bis zuletzt auch die spektroskopischen Daten für das Stannylen **2** fehlten.

Dennoch ist die Bildung des Dihydrostannans **3** eine nützliche Erkenntnis, die eventuell Hinweise auf den Mechanismus der Wasserstoffabstraktion mit *N*-heterocyclischen Carbenen liefern kann. Dieser wurde von *Sindlinger* im Rahmen seiner Dissertation ausgiebig erörtert.^[2] Als möglichen ersten Schritt diskutierte er entweder einen polaren Mechanismus, in dem das Carben als Brønsted-Base fungiert und ein Proton vom Zinnhydrid abstrahiert, wobei als Zwischenprodukt ein Imidazolium-Stannyl-Ionenpaar entstehen müsste. Als alternativen Vorschlag beschrieb er die unter Hydridtransfer stattfindende Insertion des Carbens in die Sn-H-Bindung, wie es in der obigen Reaktion beschrieben wurde. Im Falle der NHCs würde das gebildete Diorganozinndihydrid dann allerdings unter Abspaltung des hydrierten Carbens zum Stannylen weiterreagieren, was in der Reaktion mit dem CAAC so nicht gefunden wurde. Auch wenn Lösungen der Verbindung **3** mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert oder für mehrere Stunden erwärmt werden, kann keine Veränderung im NMR-Spektrum ausgemacht werden, sodass eine weitere Umsetzung von **3** zu **2** unter den gängigen Bedingungen ausgeschlossen werden kann. Führt man die Reaktion des Trihydrids **1** mit nur einem Äquivalent des CAAC durch, wird eine saubere Reaktion zu **3** beobachtet, wobei die Reaktionslösung hier nahezu farblos bleibt und die Bildung von **2** demnach nicht stattfindet. Erhöht man die Zahl der Äquivalente an CAAC, ändert sich zwar das ^1H -NMR-Reaktionsspektrum, jedoch bleiben die Signale, die für das Dihydrostannan **3** sprechen, bestehen.

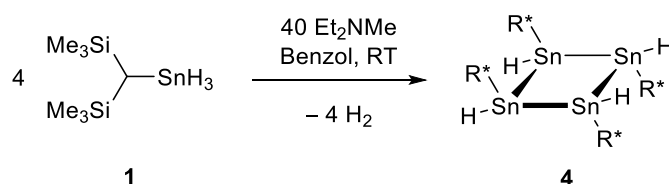
Da die beschriebenen Umsetzungen letztendlich nicht zu den erhofften Ergebnissen führten, wurden keine weiteren Untersuchungen zu der Reaktion von Organozinntrihydriden mit cyclischen (Alkyl)(Amino)carbenen durchgeführt.

3.1.3 Reaktion von R^*SnH_3 **1** mit Diethylmethylamin

Teilergebnisse dieses Abschnitts wurden bereits veröffentlicht.^[1] Die durch Stickstoffbasen induzierte reduktive Wasserstoffabspaltung von Organozinntrihydriden wurde von *Sindlinger* im Rahmen seiner Dissertation ausführlich untersucht.^[2,155] Wurden koordinierende Basen wie DMAP (4-(Dimethylamino)-pyridin) oder Pyridin eingesetzt, konnte je nach Stöchiometrie unter Wasserstoffabspaltung entweder die Bildung von Distannanen (bei katalytischen Mengen der Base) oder donor-stabilisierten Hydrostannylen-Verbindungen (bei stöchiometrischen Mengen der Base)

beobachtet werden. Bei der Verwendung von nicht-koordinierenden Aminbasen wie dem Diethylmethylamin konnten stattdessen die entsprechenden Organozinntrihydride unter H_2 -Eliminierung zu den nicht stabilisierten Hydrostannylene reduziert werden. Eben diese Reaktion wird im Folgenden für das Alkylzinntrihydrid **1** beschrieben.

Reaktion: Die Umsetzung von R^*SnH_3 wird mit einem Überschuss (10–20 Äquivalente) des Diethylmethylamins durchgeführt. Nach Zusammengeben der Komponenten wird sofort eine Gasentwicklung beobachtet und das Reaktionsgemisch färbt sich schwach gelb. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemisches in C_6D_6 , konnte im 1H -NMR-Spektrum die Bildung von H_2 (chemische Verschiebung von 4.45 ppm) nachgewiesen werden. Nach ca. vier Stunden bei Raumtemperatur konnte ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten am Vakuum wird Verbindung **4** als fast farbloser Feststoff erhalten, der aus konzentrierten Hexan- oder Pentanlösungen bei $-40\text{ }^\circ C$ umkristallisiert werden kann, wobei eine kristalline Ausbeute von 21 % erhalten wird.



Schema 18: Bildung des Tetramers **4** aus dem Alkylzinntrihydrid **1** mit Diethylmethylamin unter Wasserstoffeliminierung ($R^* = CH(SiMe_3)_2$).

Kristallstrukturanalyse: Die tetramere Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei im Zentrum des Moleküls ein Inversionszentrum liegt. Die Struktur lässt sich gut mit einem von *Power et al.* publizierten Zinnvierring vergleichen, der ebenfalls an jedem Zinnatom ein Hydrid und einen organischen Rest gebunden hat.^[109] Die Sn–Sn-Bindungslängen liegen mit 2.8057(5) und 2.8235(5) Å in einem ähnlichen Bereich wie in der von *Power et al.* veröffentlichten Struktur (2.8050(3) und 2.8433(4) Å). Unterschiede zeigen sich jedoch in der Geometrie des Ringes. Während dieser bei **4** völlig planar vorliegt (Torsionswinkel von 0°) und mit Winkeln von fast 90° ($91.160(14)^\circ$ und $88.842(13)^\circ$) eine rechteckige Struktur aufweist, zeigt das Molekül von *Power et al.* einen leicht verdrehten Aufbau, sodass sich eine gefaltete Konformation ergibt (Torsionswinkel von ca. 26°), wie es beispielsweise auch beim Cyclobutan der Fall ist. Vergleicht man diese Unterschiede mit anderen literaturbekannten Zinnvierringen, welche zwei organische Substituenten am Zinn tragen, fällt auf, dass sowohl für die planare^[169-170] als auch die gefaltete^[170-173] Geometrie verschiedene Beispiele bekannt sind. Des Weiteren unterscheiden sich beide Verbindungen in der Anordnung ihrer Substituenten. Während bei **4** jeweils zwei benachbarte Reste auf die gleiche Seite zeigen, sind bei der Verbindung von *Power* die am Zinn gebundenen Arylliganden alternierend angeordnet.

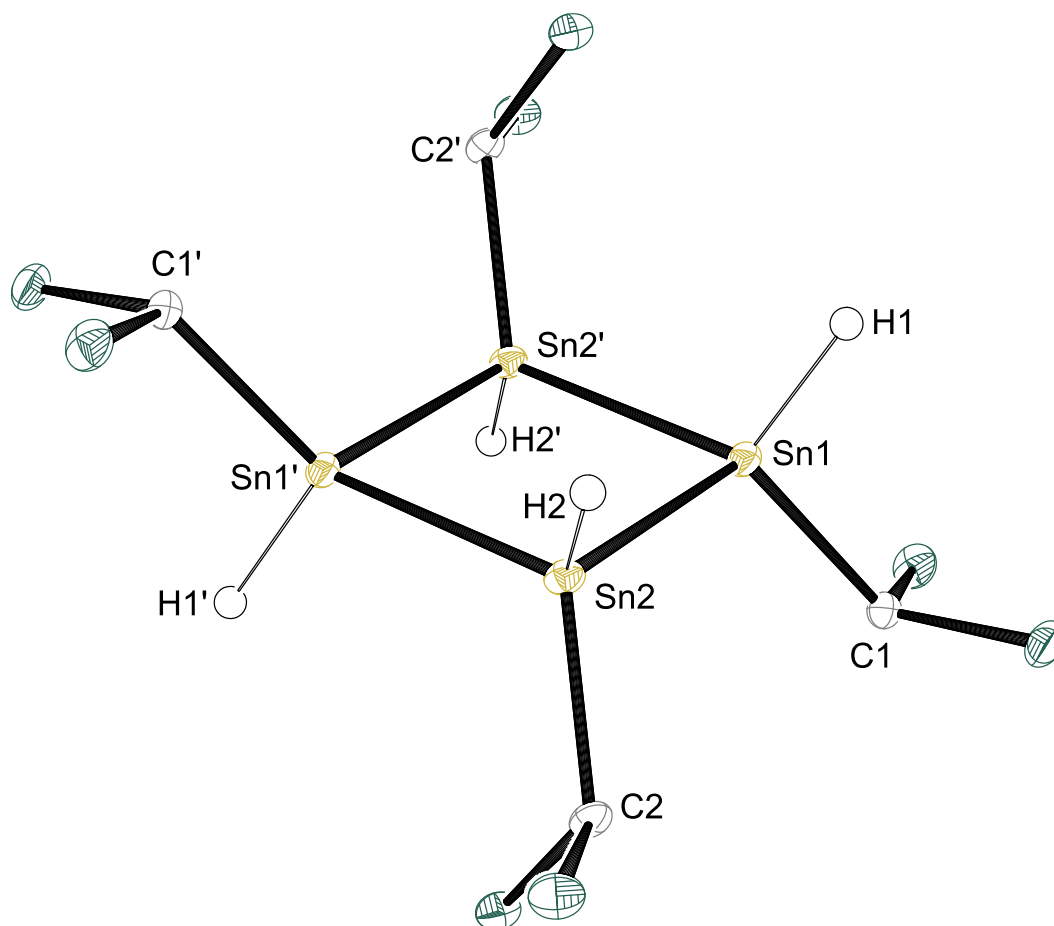


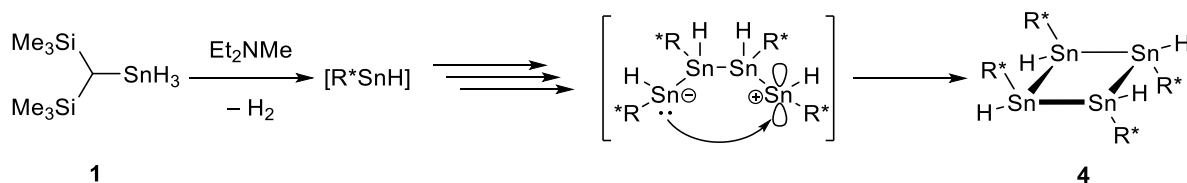
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[R^*SnH]_4$ **4** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer Sn-H und die Methylgruppen an den Siliciumatomen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **4**: Sn1–Sn2 2.8057(5), Sn1–Sn2' 2.8235(5), Sn1–C1 2.182(5), Sn2–C2 2.189(5), Sn1–Sn2–Sn1' 91.160(14), Sn2–Sn1–Sn2' 88.842(13), C1–Sn1–Sn2 112.94(13), C1–Sn1–Sn2' 124.73(13), C2–Sn2–Sn1 112.68(13), C2–Sn2–Sn1' 118.42(13).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **4** zeigt im 1H -NMR-Spektrum für die Hydride ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 5.76 ppm. Dieses zeigt drei Paare Zinn-Satelliten. Zum einen lässt sich die große Kopplungskonstante von 1326 Hz der $^1J_{119Sn-H}$ -Kopplung zuordnen. Des Weiteren zeigen sich zwei kleinere Kopplungskonstanten mit 82.2 Hz und 65.4 Hz, welche jeweils aus der $^2J_{Sn-H}$ -Kopplung entstehen. Da die Zinnatome, die am Zinn eines Hydrids gebunden sind, jeweils magnetisch nicht äquivalent sind, da an einem Zinn der organische Rest auf die gleiche Seite des Hydrids zeigt und beim anderen auf die entgegengesetzte, resultieren daraus auch zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten. Das 1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von –197 ppm. Dieser Verschiebungsbereich entspricht den Erwartungen für eine tetravalente Zinnverbindung.^[174-175] Die Kopplungskonstante von ca. 1330 Hz deckt sich mit den Beobachtungen für die 1J -Kopplung aus dem 1H -NMR Spektrum. Da das erhaltene

Zinnsignal eine Linienbreite von über 150 Hz aufweist, werden die kleineren 2J -Kopplungen nicht aufgelöst.

Der genaue Mechanismus, wie es zur Wasserstoffeliminierung mit Stickstoffbasen kommt, ist bisher nicht vollständig aufgeklärt. *Neumann* untersuchte in verschiedenen Experimenten die Dehydrogenierung aus Diorganozinndihydriden mit verschiedenen Aminen. Dabei konnte er unter anderem eine Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von Organozinnchloriden feststellen.^[35-37] Ohne diese Cokatalysatoren verliefen die Reaktionen häufig deutlich langsamer und ohne vollständigen Umsatz. *Sindlinger* stellte für Organozinntrihydride zwei mechanistische Vorschläge auf, die er mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen, Deuterierungsexperimenten und DFT-Methoden untersuchte. Dabei handelte es sich zum einen um einen polaren Mechanismus, in dem das Amin als Brønsted-Base reagiert und zum anderen um einen über ein Lewis-Addukt ablaufenden Mechanismus, den er aufgrund der hohen berechneten Aktivierungsenergie für unwahrscheinlich erklärte.^[2,155]

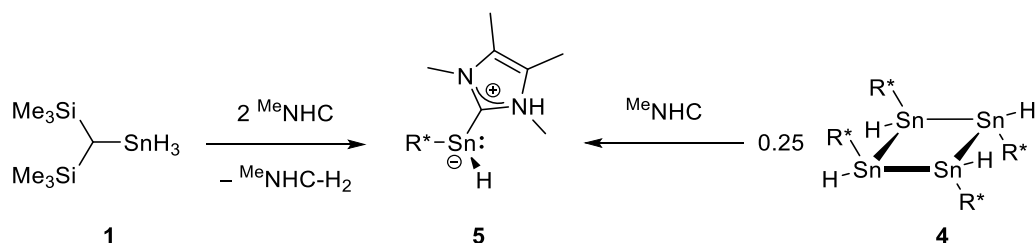
Überträgt man die Überlegungen von *Neumann* zur Bildung von oligomeren Cyclostannanen aus Zinndihydriden auf Verbindung **4**, kann folgender Mechanismus angenommen werden.^[37] Aus dem Trihydrid **1** bildet sich zunächst das freie Hydrostannylen, an welches sich weitere $[R^*SnH]$ -Bausteine anlagern, bis eine viergliedrige Kette entstanden ist. Diese könnte dann über einen intramolekularen Ringschluss zum Vierring **4** weiterreagieren.



Schema 19: Überlegungen zur Bildung von Verbindung **4**.

In der Masterarbeit des Autors konnte aus dem Alkylzinntrihydrid **1** mit zwei Äquivalenten eines *N*-heterocyclischen Carbens das carbenstabilisierte Stannylen **5** gebildet werden, welches sich jedoch nie als Reinsubstanz isolieren ließ (siehe oben). Als Nebenprodukt fällt bei der Reaktion dabei immer das hydrierte Carben (4-Imidazolin) an (Schema 20). Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte untersucht werden, ob Verbindung **4**, welches einem Tetramer eines Stannylens entspricht, mit vier Äquivalenten des ^{Me}NHC aufgebrochen werden kann und ebenfalls zum Addukt **5** reagiert. Dies hätte den Vorteil, dass die Reaktion ohne Bildung des hydrierten Carbens (^{Me}NHC-H₂) ablaufen würde.

Durch Zugabe von vier Äquivalenten des ^{Me}NHC zu einer Lösung von Verbindung **4** in deuteriertem Benzol kann das donor-stabilisierte Stannylen **5** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 20). Die Reaktion verläuft jedoch nicht sauber und neben **5** kann die Bildung verschiedener Nebenprodukte beobachtet werden, sodass sich diese Route nicht als Alternative zum Weg über das Alkylzinntrihydrid **1** eignet.



Schema 20: Synthese des NHC-stabilisierten Hydrostannylens **5** aus dem Organozinntrihydrid **1** oder dem Tetramer **4**.

Da die kristalline Ausbeute des Tetramers **4** im Bereich von 30 % liegt, wurden keine weiteren Reaktionen mit dieser Verbindung durchgeführt.

3.2 Heterolytische Sn-H-Bindungsspaltung: Deprotonierung von Organozinntrihydriden

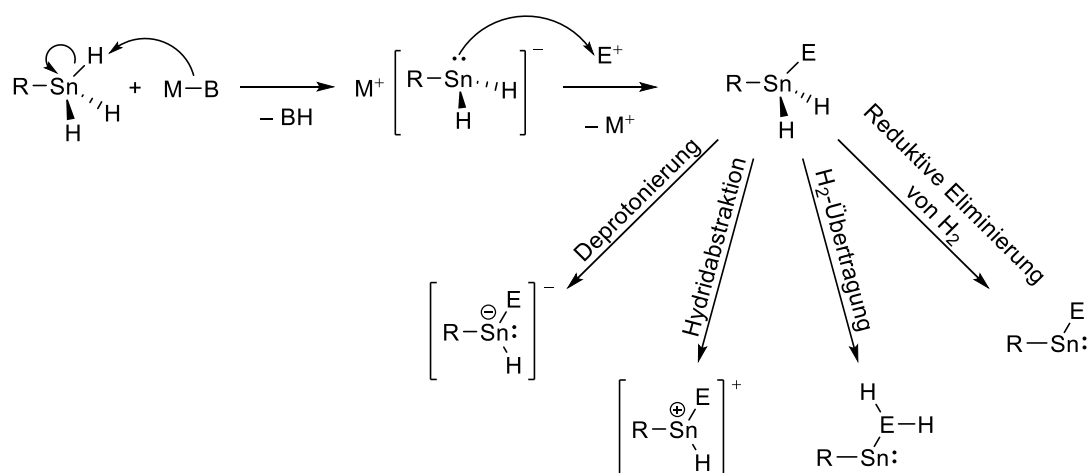
3.2.1 Vorbemerkungen

Einige Beiträge dieses Kapitels wurden in den Bachelorarbeiten von Anh Thy Dam, Taulant Dema und Magda Zweigart berücksichtigt.^[5-7]

Die Reaktivität der Sn-H-Einheit wurde bereits in den Kapiteln 2.2, 2.3 und 2.4 ausführlich beschrieben. Wie schon dargestellt, ist neben dem homolytischen Bindungsbruch auch die heterolytische Spaltung der Sn-H-Bindung möglich. Dabei kann je nach Reaktionsbedingungen der Wasserstoff in Form eines Hydrids oder auch als Proton abgespalten werden, sodass eine kationische bzw. anionische Organozinnverbindung erhalten wird. Im Arbeitskreis *Wesemann* wurden bereits verschiedene Untersuchungen zur Bildung und Reaktivität kationischer Organozinnverbindungen aus Organozinnhydriden durchgeführt.^[2-3,157-158] Dabei wurden sowohl Organozinnverbindungen in der Oxidationsstufe +IV als auch +II verwendet, welche mit Lewis-Säuren wie dem Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) oder dem Triphenylmethyl-Kation umgesetzt wurden.

Die Deprotonierung von Organozinntrihydriden wurde stattdessen bislang nicht eingehend untersucht. Dem Autor sind bisher keine Literaturbeispiele bekannt, die sich dieser Reaktion widmen. Lediglich die einfache Deprotonierung von Diorganozindihydriden mit LDA zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Triorganozinnhydride wurde von *Jousseume et al.* beschrieben.^[130,133]

Die Frage, die sich in dieser Arbeit stellte, war, ob aus Organozinntrihydriden anionische Verbindungen der Form $R\text{SnH}_2\text{M}$ gebildet werden können. Dazu sollten neben dem bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen Bis(trimethylsilyl)methylzinntrihydrid **1** auch sterisch anspruchsvoller substituierte Systeme, wie die Terphenylzinntrihydride, mit verschiedenen starken Basen umgesetzt werden. Dieses neuartige Nucleophil könnte durch Reaktionen mit Elektrophilen den Zugang zu einem breiten Spektrum neuer Verbindungen ermöglichen. So wären sowohl Hauptgruppen- als auch Übergangsmetallhalogenide als mögliche Reaktionspartner denkbar. Im Zuge dieser Reaktionen geht es darum, das Verhalten der Sn-H-Bindung weiter zu untersuchen. Je nachdem welches Elektrophil am Zinn gebunden wird, könnte das Reaktionsverhalten der Hydride beeinflusst werden. So wäre es zum einen denkbar, dass es aus den neuen Verbindungen der Form $R\text{SnH}_2\text{E}$ (E = Elektrophil) zu einer reduktiven Eliminierung von Wasserstoff kommen kann, sodass das Zinn auf die Oxidationsstufe +II reduziert wird. Ebenso ist es vorstellbar, dass ebenfalls unter Reduktion des Zinns die Wasserstoffe auf das Elektrophil übertragen werden. Neben diesen möglicherweise spontan ablaufenden Reaktionen bietet die funktionelle Gruppe SnH_2 verschiedene weitere Reaktionswege. Genannt seien hier eine erneute Deprotonierung, die Hydridabstraktion oder die reduktive Dehydrogenierung durch Aminbasen oder *N*-heterocyclische Carbene. Die dadurch am Zinnatom geänderte elektronische Struktur könnte zu interessanten Wechselwirkungen mit dem Elektrophil führen.

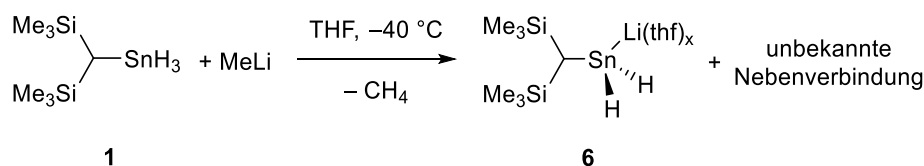


Schema 21: Allgemeines Schema zur Bildung der Organodihydrozinn-Anionen und deren Umsetzung mit Elektrophilen. Die möglichen Produkte verfügen mit der SnH₂-Einheit weiterhin über eine reaktive Gruppe, die Folgereaktionen eingehen kann.

3.2.2 Deprotonierung von R*SnH₃ 1

3.2.2.1 Methyllithium als Base

Zur Deprotonierung von Organozinnhydriden eignen sich starke Basen wie Lithiumdiisopropylamid, Kaliumhydrid oder *n*-Buthyllithium (siehe Kapitel 2.4). Für den Fall des Zinntrihydrids **1** lieferte als Lithiumbase nur Methyllithium verwertbare Ergebnisse, die für die Bildung einer anionischen Alkyldihydrozinn-Verbindung sprechen. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner in THF bei -40 °C wird eine klare, leicht gelbe Reaktionslösung erhalten. Aufgrund der thermischen Instabilität des Produkts, welche sich durch die Bildung eines Zinnspiegels nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zeigt, konnten keine Kristalle des gewünschten Anions erhalten werden, weshalb dieses nur NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte.



Schema 22: Deprotonierung des Alkylzinntrihydrids **1** mit Methyllithium zu Verbindung **6** und einem unbekanntem Nebenprodukt.

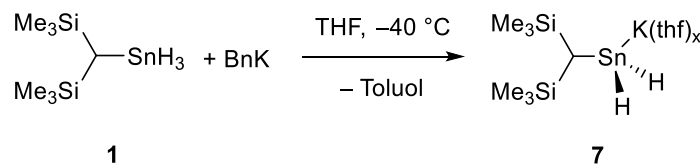
NMR Spektroskopie der Reaktion: Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zunächst einmal die vollständige Umsetzung des Edukts **1**. Eine vollständig sauber ablaufende Reaktion ist allerdings nicht zu erkennen. Dies zeigt sich insbesondere in dem Bereich der chemischen

Verschiebung, der für die SiMe₃-Gruppen zu erwarten ist. Hier sind mehrere Signale zu sehen, wobei die zwei größten eine ähnliche Intensität aufweisen, was für die Bildung zweier Verbindungen mit dem Rest R* spricht, die in etwa dem gleichen Verhältnis gebildet wurden. Die Bildung der anionischen Zinnverbindung **6** zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum durch ein Dublett (3.50 Hz) bei 3.70 ppm, welches durch die am Zinn befindlichen Hydride hervorgerufen wird. Die Dublettaufspaltung wäre durch eine ³J-Kopplung mit der CH-Gruppe im Liganden zu erklären, wie es auch bei Verbindung **1** beobachtet wird. Das Signal hat ein Integrationsverhältnis von 2 Protonen im Vergleich zu dem Singulett bei 0.05 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 18 Protonen. Das Dublett zeigt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von ca. 105 Hz. Diese starke Reduktion der Kopplungskonstante um eine Größenordnung im Vergleich zu tetravalenten Zinnhydrid-Verbindungen (Kopplungskonstanten > 1400 Hz^[1,59,154,174]) wird auch bei den zu **6** isoelektronischen, dreifach koordinierten Zinn(II)hydrid-Verbindungen^[106,110-111,115] beobachtet und lässt sich durch den s-Anteil der Bindungen am Zinn erklären. Das freie Elektronenpaar befindet sich in einem Orbital mit sehr hohem s-Anteil (s-ähnliches Orbital), sodass die übrigen Bindungen nahezu keinen s-Charakter mehr aufweisen, was eine kleinere Kopplungskonstante zur Folge hat. Dreifach koordinierte Zinn-Kationen (R₃Sn⁺) dagegen zeigen höhere Kopplungskonstanten, da der gesamte s-Anteil hier auf die Bindungen verteilt wird und nicht auf einem freien Elektronenpaar liegt. Durch Vergleich der ¹J_{119Sn-H}-Kopplungskonstanten der Verbindungen SnH₃⁻ (108.54 Hz), SnH₄ (1933.3 Hz) und SnH₃⁺ (2906.8 Hz) konnten *Wasylishen et al.* diesen Trend zu höheren Werten der Kopplungskonstante bei steigendem s-Anteil zeigen.^[176-177] Die CH-Gruppe des Liganden zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum bei -0.84 ppm und spaltet in ein Triplett (3.50 Hz) auf. Dies bestätigt, dass sich nur noch zwei Hydride am Zinn befinden und somit ein Wasserstoff von Verbindung **1** als Proton entfernt wurde. Dies wird letztendlich durch das ¹H-gekoppelte ¹¹⁹Sn-NMR Spektrum untermauert, welches bei einer chemischen Verschiebung von -446 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 105 Hz zeigt.

Das bei der in Schema 22 gezeigten Reaktion gebildete Nebenprodukt konnte nicht genau aufgeklärt werden. Versuche mit einem Überschuss an Methyllithium zeigten, dass es sich dabei möglicherweise um eine methylierte Zinnverbindung handeln könnte. Wie genau diese aussehen könnten und auch wie sich diese bilden konnten, konnte letztendlich jedoch nicht geklärt werden. Aufgrund dieser Verunreinigung wurden weitere Basen zur Bildung von Dihyrostannyl-Anionen getestet, wobei LDA, LiTMP, *n*-Buthyllithium und *tert*-Butyllithium keine erfolgreichen Ergebnisse brachten.

3.2.2.2 Benzylkalium als Base

Dagegen konnte bei der Deprotonierung von **1** mit Benzylkalium in THF eine recht saubere Reaktion beobachtet werden (Schema 23).



Schema 23: Bildung des Kaliumsalzes **7** aus der Reaktion von **1** mit Benzylkalium.

Wie bei entsprechenden Lithiumverbindung **6** konnten aufgrund der thermischen Instabilität und guten Löslichkeit keine Kristalle erhalten werden, die zur Strukturaufklärung geeignet waren. Wird die Reaktion bei einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, bleibt die farblose Lösung unverändert. Bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur verfärbt sich das Gemisch allerdings über orange nach schwarz und die Bildung eines braun-schwarzen Feststoffes ist zu beobachten. Damit konnte das Stannylanion **7** lediglich über NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung in THF- d_8 identifiziert werden.

NMR-Spektroskopie der Reaktion: Viele der beobachteten Signale im ^1H -NMR-Spektrum decken sich mit den Erkenntnissen aus Verbindung **6**, sodass hier auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Die hydridischen Wasserstoffe sind bei einer chemischen Verschiebung von 3.70 ppm zu finden, was sich mit der chemischen Verschiebung von **6** deckt. Das Signal spaltet durch die Kopplung zur CH-Gruppe des Liganden in ein Dublett auf. Des Weiteren sind Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 53.5 Hz zu sehen. Diese ist damit nur etwa halb so groß wie bei der entsprechenden Lithium-Verbindung **6**. Das Signal der CH-Gruppe zeigt sich bei -0.73 ppm und spaltet, wie zu erwarten, in ein Triplett auf. Auch hier zeigen sich Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{119Sn-H}} = 19.0$ Hz. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von -447 ppm ein Duplett vom Triplett zu sehen, wobei die größere Triplettaufspaltung von 53.5 Hz durch die $^1J_{\text{119Sn-H}}$ -Kopplung zu den Hydriden und die kleinere Dublettaufspaltung von 19.0 Hz durch die $^2J_{\text{119Sn-H}}$ -Kopplung zu dem Wasserstoff der CH-Gruppe des Restes hervorgerufen wird. Dies deckt sich mit den beobachteten Kopplungen aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

Um neben den beschriebenen NMR-Spektren einen Nachweis für Verbindung **7** zu erhalten, sollten damit *in situ* verschiedene Elektrophile umgesetzt werden. Dafür wurden das Chlortriphenylsilan, das Bis(trimethylsilyl)amidozinnchlorid und ein halbes Äquivalent Zindichlorid als mögliche Reaktionspartner getestet. Alle Reaktionen wurden in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, auf Raumtemperatur erwärmt und mit Hexan extrahiert, um das gebildete Kaliumchlorid zu entfernen. Allerdings konnten bei keiner Reaktion verwertbare Ergebnisse erhalten werden. Weder das Züchten von Kristallen aus den Rohprodukten gelang, noch konnte aus den aufgenommenen NMR-Spektren die

saubere Bildung eines Produktes analysiert werden. Stattdessen zeigten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch eine Vielzahl an Signalen im chemischen Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen (zwischen 0 und 1 ppm) die Bildung von unsauberen Produktgemischen.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass mit den Basen Methyllithium und Benzylkalium allem Anschein nach anionische Dihydrostannyl-Verbindungen gebildet werden konnten, welche über NMR-spektroskopische Messungen nachweisbar waren. Die Reaktion mit der Kaliumbase verlief dabei deutlich selektiver. Dennoch war es aufgrund der thermischen Instabilität nicht möglich die gebildeten Verbindungen **6** und **7** zu isolieren. Ebenso gelang es nicht durch *in-situ*-Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen einen weiteren Nachweis für die Bildung der Stannate zu erhalten.

3.2.3 Deprotonierung von Ar^*SnH_3 **8**

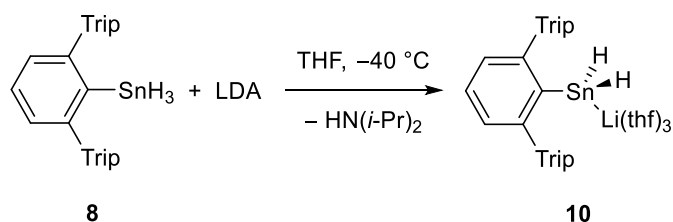
Teile dieses Kapitels wurden bereits in der Bachelorarbeit von Taulant Dema vorab veröffentlicht, jedoch wird in der vorliegenden Arbeit nochmal ein Schwerpunkt auf eine genauere Diskussion und auf optimierte Synthesen der entsprechenden Verbindungen eingegangen.^[7]

Die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Ergebnisse zeigten, dass eine genaue Untersuchung der anionischen Organodihydrozinn-Verbindungen **6** und **7** vor allem aufgrund ihrer schnellen Zersetzung bei Raumtemperatur beschränkt ist. Um diese neue Verbindungsklasse dennoch handelbar zu machen, ist es notwendig, das System in seiner Reaktivität herabzusetzen und damit robuster gegenüber Zersetzungsreaktionen zu machen. Dafür wurde der am Zinn gebundene Alkylrest durch einen sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden ersetzt. *Power et al.* führten diese Substituentenklasse^[89] zur kinetischen Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, wie beispielsweise Diorganotetrylenen,^[90] Organotetrylenhalogeniden^[91,178-179] oder dem ersten isolierten und charakterisierten Organozinn(II)hydrid,^[103,106] ein. Für die vorliegende Arbeit wurden zwei verschiedene Terphenylsysteme verwendet: Das 2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl (abgekürzt mit Ar^*) und das 2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl (abgekürzt mit Ar^{c}). Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Deprotonierung von Ar^*SnH_3 **8** beschrieben, während in Kapitel 3.2.4 auf die Deprotonierung von $\text{Ar}^{\text{c}}\text{SnH}_3$ **9** eingegangen wird. Die beiden Arylzinntrihydride, die als Ausgangsverbindung dienen, sind bereits literaturbekannt.^[48,57,156]

Das entsprechende Arylzinntrihydrid **8**, welches für die Deprotonierungsreaktionen benötigt wurde, wurde ähnlich zu bereits bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. Dazu kann das Arylzinn(II)chlorid $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ mit HgCl_2 in sehr guten Ausbeuten zum Arylzinn(IV)trichlorid Ar^*SnCl_3 oxidiert werden.^[155] Dieses wird anschließend mit LiAlH_4 in Diethylether zum Arylzinn(IV)trihydrid **8** umgesetzt.^[57]

3.2.3.1 Lithiumdiisopropylamid als Base

Das Zinntrihydrid **8** konnte mit einem Äquivalent der Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert und aus einer konzentrierten Hexanlösung kristallisiert werden, sodass das Aryldihydrozinn-Anion **10** mit einer Ausbeute von 84 % isoliert werden konnte (Schema 24). Das Dihydrostannat **10** zeigt in Lösung bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur eine Verfärbung zu gelb-braun und im NMR-Spektrum sind neue Signale von Zersetzungsprodukten zu sehen. Auch der kristalline Feststoff verfärbt sich über Nacht bei Raumtemperatur zu metallisch-grau, was ebenfalls auf eine Zersetzung schließen lässt, sodass die Verbindung **10** unter Lichtausschluss bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wird.



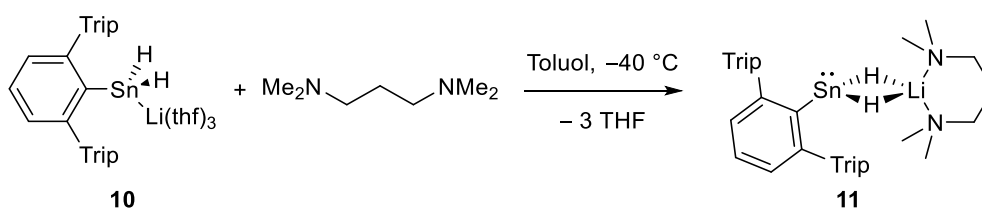
Schema 24: Deprotonierung des Arylzinn(IV)trihydrids **8** mit LDA zum Aryldihydrozinn-Anion **10**.

Eine Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **10** war aus verschiedenen Gründen nicht erfolgreich. Zum einen wachsen die Kristalle in Form sehr dünner Plättchen, wobei sich davon mehrere übereinander anordnen und damit für die Röntgendiffraktometrie nicht ideal sind. Zum anderen ist die Verbindung äußerst empfindlich gegenüber Luft, sodass bereits nach kurzer Zeit unter dem Mikroskop eine Braunfärbung der Kristalle zu beobachten ist. Nichtsdestotrotz konnte eine rudimentäre Messung durchgeführt werden, welche die Konnektivität der Verbindung **10** bestätigt. Die weitere Charakterisierung erfolgte über Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie.

NMR-Spektroskopie: Um eine Zersetzung von **10** bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung zu vermeiden, wurde diese in Toluol- d_8 bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Aryldihydrozinn-Anions **10** zeigt für die zinngebundenen Wasserstoffe eine Verschiebung von 3.54 ppm. Das Signal ist recht breit, sodass auch die dazugehörigen Zinn-Satelliten des ^{117}Sn und ^{119}Sn nicht unterschieden werden können. Die Kopplungskonstante $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 137\text{ Hz}$ ist im Vergleich zum Arylzinntrihydrid **8** ($^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1934\text{ Hz}$ ^[2,57]) deutlich reduziert, was sich mit den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Ergebnissen zu den entsprechenden Alkyldihydrozinn-Anionen **6** und **7** deckt. Auch hier kann von einem freien Elektronenpaar am Zinn ausgegangen werden, welches sich in einem s-ähnlichen Orbital befindet, sodass insgesamt der s-Anteil der Sn-H Bindungorbitale herabgesetzt wird, was die Reduktion der Kopplungskonstante bewirkt. Die am Lithium koordinierten THF-Moleküle zeigen bei 3.38 und 1.39 ppm Multipletts, welche im Vergleich zu freiem THF leicht ins Hochfeld verschoben sind (3.54 und 1.43 ppm^[180]). Durch Integration dieser Signale kann davon ausgegangen werden, dass am Lithium drei THF-Moleküle koordiniert sind. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum findet sich bei einer chemischen

Verschiebung von -481 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 137 Hz. Im Vergleich zum Arylzinntrihydrid **8** wurde das Zinnsignal durch die Deprotonierung um etwa 100 ppm ins Hochfeld verschoben (Ar^*SnH_3 : $\delta_{119\text{Sn}} = -384$ ppm^[57]).

Um die Verbindungsklasse der anionischen Organodihydrozinn-Verbindungen weiter untersuchen zu können, wäre eine Kristallstrukturanalyse hilfreich, was durch die nur schlecht messbaren Kristalle von Verbindung **10** nicht möglich war (siehe oben). Ein Grund für die ungünstige Kristallisation könnten die drei THF-Moleküle sein, die am Lithium koordiniert sind. Durch Fehlorderungen der Lösemittelmoleküle wird eine geordnete Kristallisation verhindert. Um dem entgegenzuwirken, sollte mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propylendiamin (TMPDA) ein Komplexbildner zugegeben werden, um die THF-Moleküle am Lithium zu substituieren und einen sechsgliedrigen Chelatkomplex mit dem Lithiumatom zu bilden. Dazu wurde ein Äquivalent des TMPDA bei -40 °C zu einer Toluollösung des Stannats **10** gegeben. Aus einer konzentrierten Hexanlösung werden bei -40 °C große, farblose Kristalle des Produktes **11** in 67 %-iger Ausbeute erhalten. In Lösung kann innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur bereits eine Zersetzung von **11** beobachtet werden. Über Nacht zeigt sich die Bildung eines Zinnspiegels. Um dem entgegenzuwirken, wird das Stannat **11** bei -40 °C und unter Lichtausschluss gelagert.



Schema 25: Substitution der THF-Moleküle bei Verbindung **10** mit TMPDA zum Organodihydrozinn-Anion **11** (Trip=2,4,6-Triisopropylphenyl).

Kristallstrukturanalyse: Das Stannat $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})_2\text{Li}(\text{tmpda})$ **11** kristallisiert aus Hexan bei -40 °C in einem monoklinen Kristallsystem (Abbildung 4). Der zinngebundene Wasserstoff wurde in der Restelektronendichte gefunden. Die Molekülstruktur zeigt hier interessanterweise eine Koordination des Lithiums an die hydridischen Wasserstoffe und nicht, wie es vielleicht zu erwarten wäre, an das freie Elektronenpaar des Zinns. Bei genauerer Betrachtung jedoch kann diese Verknüpfung gut mit dem HSAB-Prinzip erklärt werden. So bindet das harte Lithiumkation an die ebenfalls harten, negativ polarisierten Hydride des Zinns, während das sehr weiche und diffuse Elektronenpaar frei bleibt. Der Sn–Li-Abstand ist mit $2.917(3)$ Å etwas länger als bei literaturbekannten Verbindungen, die über eine direkte Sn–Li-Bindung verfügen ($2.76 - 2.88$ Å).^[181-184] Die Längen der Zinn-Wasserstoff- ($1.78(2)$ und $1.75(2)$ Å) und Lithium-Wasserstoff-Bindungen ($2.10(2)$ und $1.91(2)$ Å) liegen im erwarteten Bereich.^[103,106,161,185-187] Auffällig ist der sehr kleine C1–Sn1–Li1-Winkel von $102.17(7)$ °. Das freie

Elektronenpaar am Zinn ist mit seinem großen Raumanspruch für diese Geometrie verantwortlich. Die beiden verbrückenden Wasserstoffe stehen leicht in Richtung des Terphenylrestes und bilden keine planare Ebene mit dem Zinn- und dem Lithiumatom.

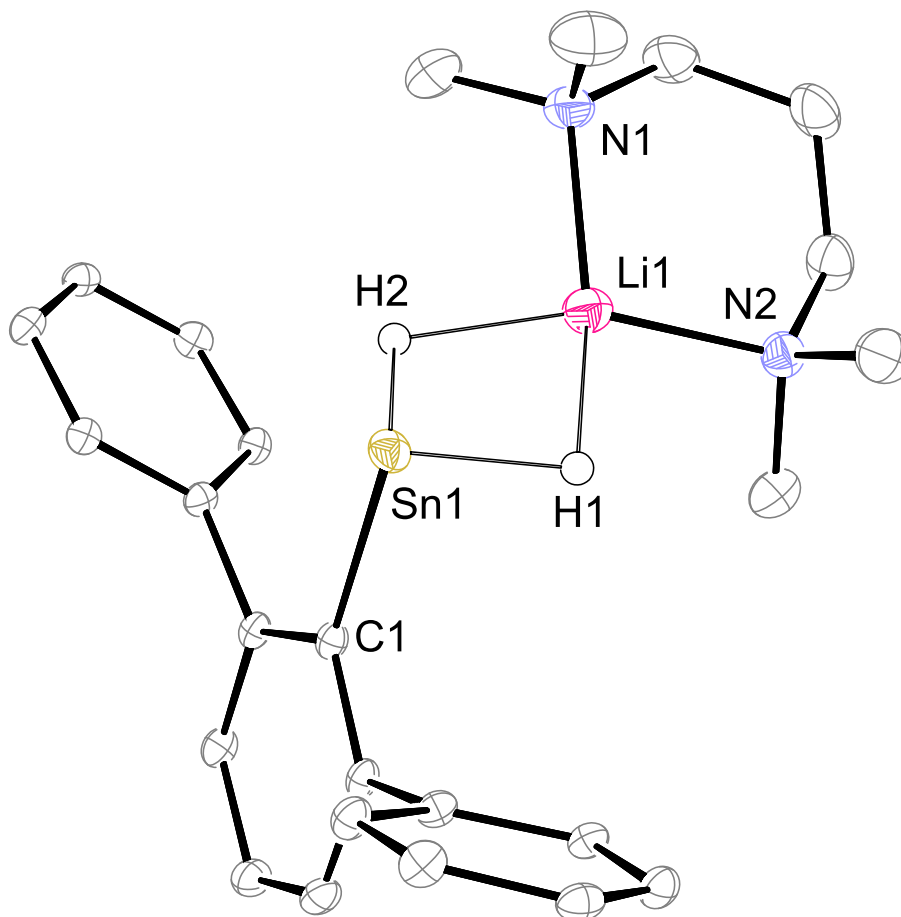


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})_2\text{Li}(\text{tmpda})$ **11** in monokliner Raumgruppe $P21/n$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und die Isopropylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **11**: Sn1–C1 2.2318(14), Sn1–Li1 2.917(3), Sn1–H1 1.78(2), Sn1–H2 1.75(2), Li1–N1 2.055(3), Li1–N2 2.037(3), Li1–H1 2.10(2), Li1–H2 1.91(2), C1–Sn1–Li1 102.17(7), C1–Sn1–H1 94.4(7), C1–Sn1–H2 94.1(8), H1–Sn1–H2 84.0(10).

NMR-Spektroskopie: Da das Aryldihydrozinn-Anion **11** bei Raumtemperatur nur für eine begrenzte Zeit in Lösung stabil ist, wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung bei -5 °C in Toluol- d_8 durchgeführt. Bei dieser Temperatur konnten auch nach einem Tag keine Anzeichen einer Zersetzung ausgemacht werden. Die charakteristischen Signale des Dihydrostannats **11** sind zum Großteil sehr ähnlich zu denen der entsprechenden THF-Verbindung **10**. Die hydridischen Wasserstoffe sind bei einer chemischen Verschiebung von 3.39 ppm zu sehen und damit im Vergleich zu **10** leicht hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante der $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung ist mit 175 Hz etwas größer. Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta = -481$ ppm. Aufgrund der im Festkörper

beobachteten Bindung zwischen Lithium und den Hydriden (Abbildung 4), sollte diese räumliche Nähe auch in Lösung über ein zweidimensionales $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}, ^7\text{Li}$ -HOESY (**H**eteronuclear **O**verhauser **E**nhancement **S**pectroscop**Y**)-NMR-Experiment aufgeklärt werden. Analog zum *NOESY* (**N**uclear **O**verhauser **E**nhancement **S**pectroscop**Y**)-Experiment wird dabei die räumliche Nähe von Kernen über den Kern-Overhauser-Effekt detektiert und nicht über die skalare Kopplung. Während beim *NOESY*-Experiment jedoch im Allgemeinen das homonukleare Verfahren gemeint ist, können über das *HOESY*-Experiment heteronukleare Kerne, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden, detektiert werden. Das gemessene $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}, ^7\text{Li}$ -HOESY-NMR-Spektrum ist in Abbildung 5 gezeigt. Auf der x-Achse ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11** dargestellt. Auf der y-Achse ist das entsprechende ^7Li -NMR-Spektrum zu sehen. Deutlich zu erkennen ist der Kreuzpeak zwischen dem Signal der zinngebundenen Wasserstoffe aus dem ^1H -NMR-Spektrum und dem Signal des Lithiumkerns. Hier kann von einer starken räumlichen Nähe ausgegangen werden, was ein Hinweis auf eine auch in Lösung bestehende Bindung zwischen den Hydriden und dem Lithium ist. Ebenfalls zu sehen ist ein Kreuzpeak zwischen dem Lithium und den Methylgruppen des TMPDA-Liganden. Dieser ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Wird ebenfalls die im Festkörper vorliegende Molekülstruktur als Orientierung herangezogen, ist durchaus eine räumliche Nähe zwischen dem Lithium und den Methylgruppen vorhanden, welche jedoch im Vergleich zu den Hydriden weniger stark ausgeprägt ist.

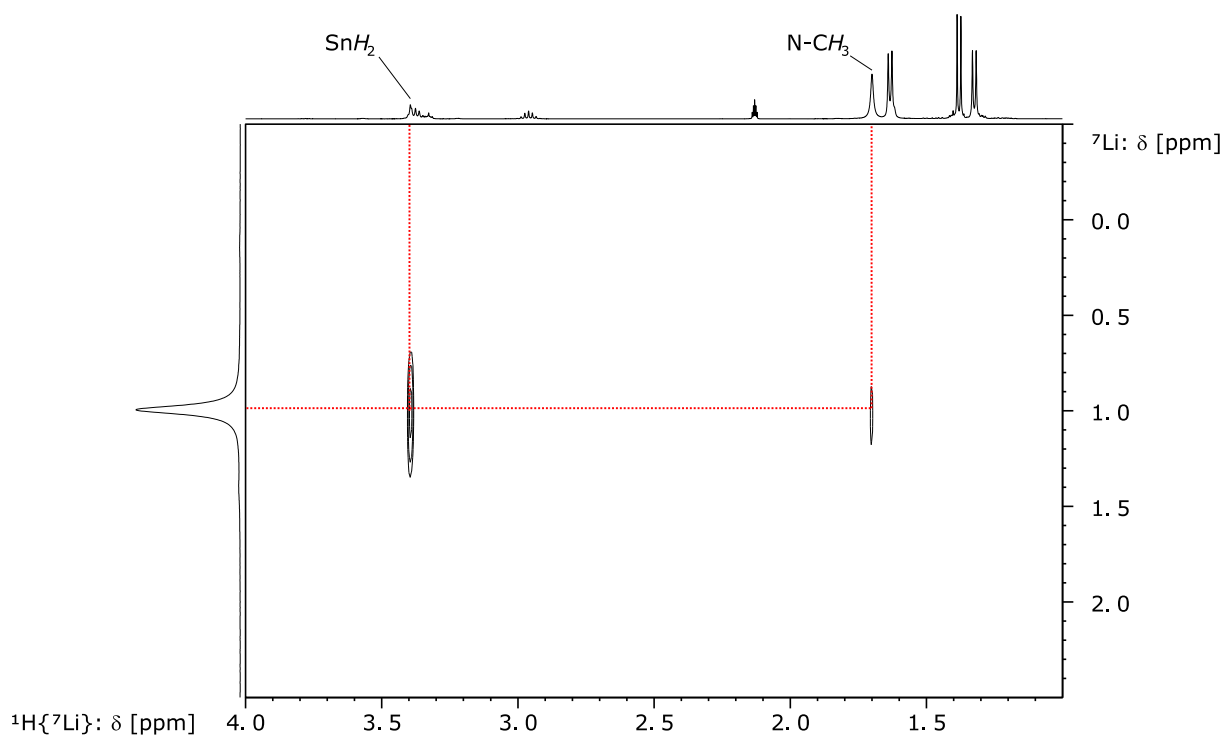


Abbildung 5: $^1\text{H}\{^7\text{Li}\}, ^7\text{Li}$ -HOESY-NMR-Spektrum für das Terphenyldihydrozinn-Anion **11** in Toluol- d_8 bei 0°C . Zu sehen sind Kreuzpeaks zwischen dem Lithiumatom und den Wasserstoffen am Zinn sowie den stickstoffgebundenen Methylgruppen des TMPDA.

DFT-Rechnungen: Um ein genaueres Bild der elektronischen Situation in Verbindung **11** zu bekommen, wurde eine Optimierung der Struktur in der Gasphase mittels DFT-Rechnung mit *Gaussian09*^[188] durchgeführt. Als Startstruktur diente die in Abbildung 4 gezeigte Molekülstruktur von **11**. Die Optimierung wurde auf [BP86-def2TZVP(H,Li,C,N)/def2TZVP(Sn)+ECP(Sn)]-Niveau durchgeführt. Die erhaltene Struktur stimmt gut mit der Festkörperstruktur überein. Abbildung 6 (links) zeigt das berechnete HOMO, welches das freie Elektronenpaar am Zinn wiedergibt. Auf der rechten Seite ist in Abbildung 6 das HOMO–9 dargestellt, welches die Bindung zwischen Zinn, den Hydriden und Lithium zeigt.

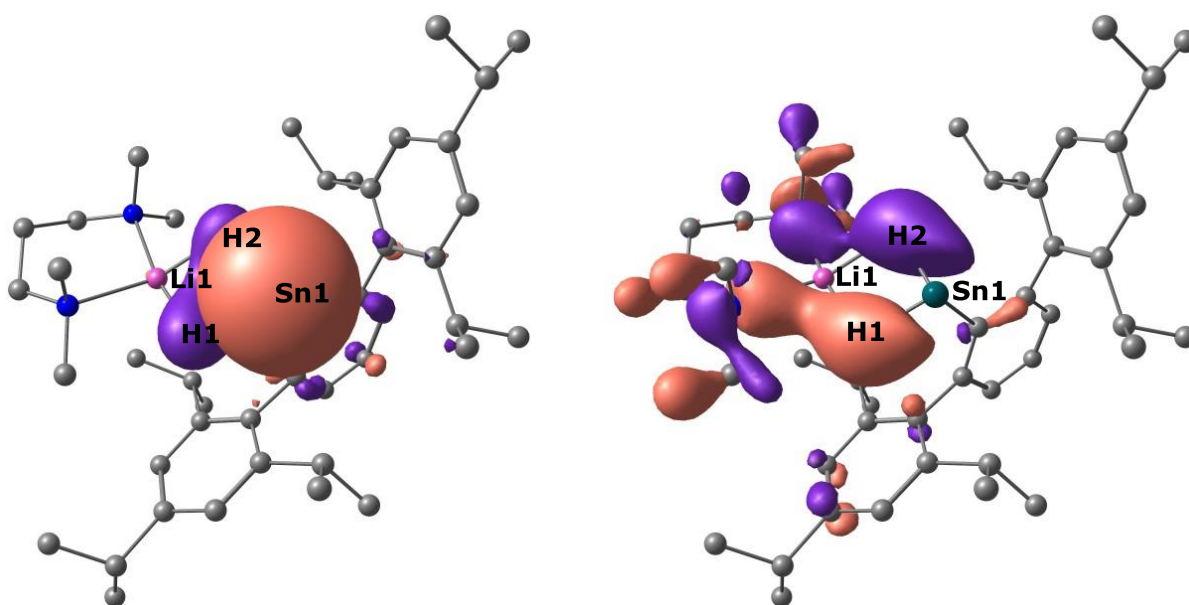


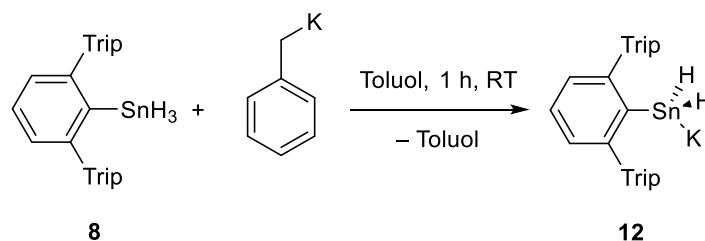
Abbildung 6: DFT-berechnetes HOMO und HOMO–9 von Verbindung **11**. Alle Wasserstoffe, außer H1 und H2, sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Neben der einfachen Deprotonierung des beschriebenen Arylzinntrihydrids **8** wurde auch getestet, ob eine mehrfache Deprotonierung möglich wäre. Bei der Umsetzung von Ar^*SnH_3 (**8**) mit einem Überschuss an LDA in kaltem THF ($-40\text{ }^\circ\text{C}$), konnte aber lediglich die Bildung des bereits bekannten Terphenyldihydrozinn-Anions **10** beobachtet werden.

3.2.3.2 Benzylkalium als Base

Die beschriebenen Terphenyldihydrozinn-Anionen **10** und **11** aus Kapitel 3.2.3.1 verfügen beide über zusätzliche Donoren wie THF und TMPDA, die an das Lithiumkation koordinieren. Für die Folgechemie dieser Verbindungen kann es von Vorteil sein, donorfremie Substanzen einsetzen zu können. Dafür wurde das Terphenylzinntrihydrid **8** in Toluol mit Benzylkalium umgesetzt. Das zunächst rote, trübe Reaktionsgemisch entfärbt sich innerhalb einer Stunde komplett, sodass eine farblose Suspension

entsteht. Nach Entfernen des Lösemittels kann das donorfreie Kaliumsalz **12** in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

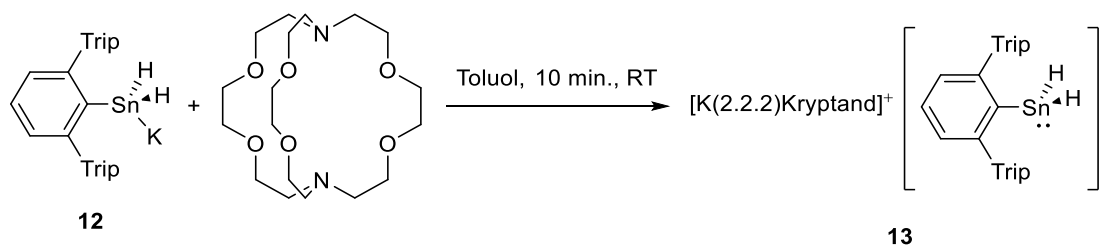


Schema 26: Deprotonierung von **8** mit Benzylkalium in Toluol zur Darstellung des donorfreien Organodihydrozinn-Anion **12**.

Verbindung **12** ist nahezu unlöslich in den gängigen Lösemitteln wie Hexan, Benzol oder Toluol. Lediglich in Lösemitteln, die über Donorfunktionen verfügen, kann das Kaliumsalz gelöst werden. Auch Lösemittelgemische wie beispielsweise Benzol mit geringen Mengen THF können zum Lösen von **12** verwendet werden. Da für diese Fälle jedoch wieder ein koordinierendes Lösemittel vorhanden wäre, wurde bei Umsetzungen mit **12** in heterogenen Reaktionen gearbeitet. Durch Lösen des erhaltenen Feststoffes in THF- d_8 kann NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass die in Schema 26 beschriebene Reaktion sehr sauber abläuft. Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Signal für die hydridischen Wasserstoffe bei 3.44 ppm beobachtet werden. Das Signal weist Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 122$ Hz auf. Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt bei -488 ppm ein Triplett, welches durch die 1J -Kopplung mit den beiden zinngebundenen Hydriden zustande kommt. Damit decken sich diese Ergebnisse mit den entsprechenden Lithiumverbindungen **10** und **11**.

Da das Kaliumsalz **12** ohne Lösemittel mit Donoreigenschaften nicht gelöst und damit auch nicht kristallisiert werden konnte, sollte die entsprechende Kryptand-Verbindung hergestellt werden. Der Kryptand sollte bei der Reaktion das Kaliumkation komplexieren. Dies hätte für verschiedene Anwendungen Vorteile. Zum einen würde durch die Komplexierung des Kations die Löslichkeit des Kaliumsalzes in unpolaren Lösemitteln wie Toluol, Benzol oder Hexan gesteigert werden und zum anderen würde das Anion über ein freies Elektronenpaar verfügen. Dies könnte für verschiedene Reaktionen andere Eigenschaften zeigen als bei einem nicht komplexierten Kation, welches dazu im Vergleich eher zur Bildung von Ionenpaaren neigt.

Zur Synthese des Kryptats wurde zum Kaliumstannat **12** ein Äquivalent des (2.2.2)Kryptanden in Toluol zugegeben. Nachdem das Gemisch eine Minute bei Raumtemperatur gerührt wurde, sind sämtliche Feststoffe in Lösung gegangen. Das Lösemittel konnte im Vakuum entfernt werden, wobei **13** als beiges Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. In Lösung und als Feststoff ist **13** nur für begrenzte Zeit bei Raumtemperatur stabil, sodass dieses bei -40 °C und unter Lichtausschluss gelagert wurde.



Schema 27: Darstellung des Terphenyldihydrozinn-Anions **13**.

Kristallstrukturanalyse: Für Verbindung **13** ließen sich aus konzentrierten Toluollösungen bei -40 °C für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle herstellen. Das Kaliumstannat **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der zinngebundene Wasserstoff wurde in der Restelektronendichte gefunden. Abbildung 7 zeigt die erhaltene Molekülstruktur. Dabei sind das komplexierte Kaliumkation und das Terphenyldihydrozinn-Anion voneinander separiert, was den beschriebenen Erwartungen entspricht. Die Winkelsumme um das Zinnatom von 281.7° zeigt deutlich, dass ein freies Elektronenpaar am Zinn lokalisiert ist, welches eine trigonal planare Anordnung verhindert. Stattdessen werden mit $94.0(7)^\circ$ bzw. $96.9(7)^\circ$ für die Winkel C1–Sn1–H1 bzw. C1–Sn1–H2 fast 90° -Abwinkelungen gefunden. Dies deckt sich mit den gefundenen Winkeln aus der Molekülstruktur der Lithiumstannat-Verbindung **11**.

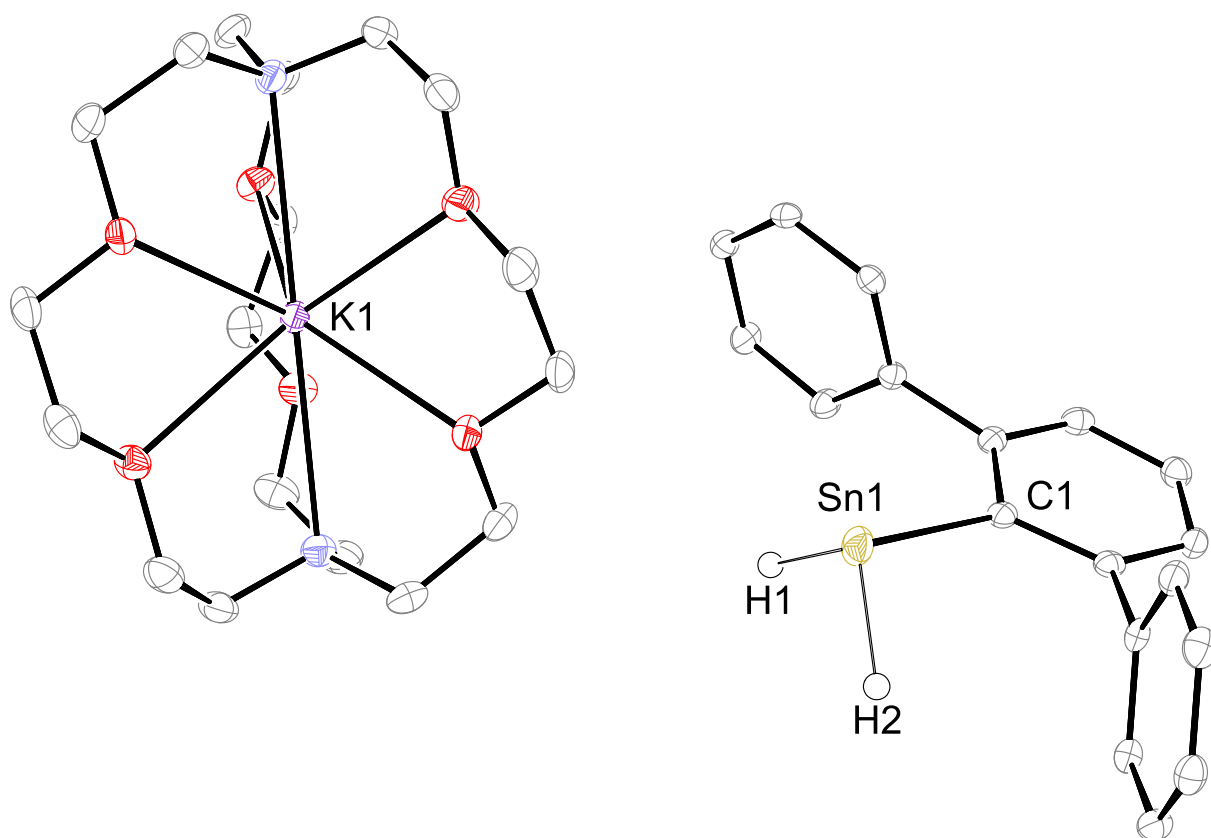


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{K}(2.2.2)\text{Kryptand } \mathbf{13}$ in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropylgruppen und cokrystallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für Verbindung $\mathbf{13}$: Sn1–C1 2.2498(13), Sn1–H1 1.660(19), Sn1–H2 1.632(19), C1–Sn1–H1 94.0(7), C1–Sn1–H2 96.9(7), H1–Sn1–H2 90.8(9).

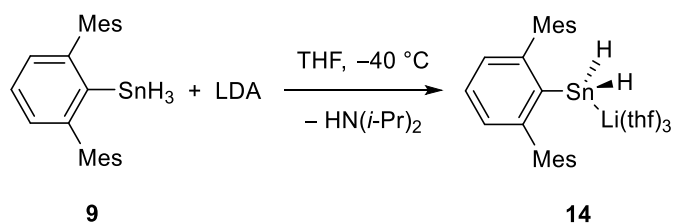
NMR-Spektroskopie: Aufgrund der thermischen Instabilität von Verbindung $\mathbf{13}$ wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung bei 0°C in Toluol- d_8 durchgeführt. Bei dieser Temperatur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum auch nach einem Tag keine neu auftretenden Signale, welche durch eine Zersetzung entstanden sein könnten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die zinngebundenen Wasserstoffe bei einer chemischen Verschiebung von 4.32 ppm. Das Signal besitzt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 189$ Hz. Im Vergleich zur kryptand-freien Verbindung $\mathbf{12}$ ist damit eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.9 ppm zu beobachten. Die Größe der $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung ist bei $\mathbf{12}$ (122 Hz) etwa 70 Hz kleiner als bei $\mathbf{13}$. Die Wasserstoff-Signale des Kryptanden sind bei 3.22 ppm (Singulett), 3.10 ppm (Multipllett) und 2.07 ppm (Multipllett) zu finden, wobei jedes Signal eine Intensität von 12 Protonen aufweist. Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Tripllett durch die 1J -Kopplung zu den zwei Hydriden bei -472 ppm. Diese Verschiebung gleicht damit beinahe der kryptand-freien Verbindung, welche ein Tripllett bei -488 ppm zeigt (siehe oben).

3.2.4 Deprotonierung von Ar'SnH₃ **9**

Das Bis(mesityl)terphenylzinntrihydrid **9** wurde im Arbeitskreis Wesemann zum ersten Mal von *Christian Sindlinger* dargestellt und in verschiedenen Reaktionen untersucht.^[2-3,156-157] Der sterische Anspruch ist beim Ar' durch die mit Methylgruppen ersetzten Isopropylgruppen im Vergleich zum Ar* deutlich reduziert. Dies zeigt sich unter anderem durch den Vergleich der beiden von *Power et al.* publizierten Terphenylzinn(II)hydride mit der formalen Zusammensetzung [ArSnH]_x. Während die mit Ar* substituierte Verbindung als Dimer vorliegt, wird bei der mit Ar' substituierten Verbindung eine tetramere Struktur gefunden.^[103,106,109] Im Falle der Folgechemie der Organodihydrozinn-Anionen kann dieser geringere sterische Anspruch durchaus für verschiedene Anwendungen von Vorteil sein. Zum einen folgt aus der kleineren Abschirmung auch in der Regel eine höhere Reaktivität, was jedoch auch eine geringere Stabilität zur Folge hat. Des Weiteren könnte der geringere Platzbedarf des Stannats eine mehrfache Substitution an einem Di- oder Trihalogenid erleichtern.

Das literaturbekannte Terphenylzinntrihydrid **9** lässt sich analog zum Zinntrihydrid **8** herstellen: Durch Oxidation des [Ar'SnCl]₂ mit HgCl₂ kann in sehr guten Ausbeuten das Arylzinntrichlorid Ar'SnCl₃ erhalten werden, welches im Folgenden in Diethylether mit LiAlH₄ zum Arylzinntrihydrid **9** umgesetzt wird.^[2,90,156]

Die Deprotonierung des Terphenylzinntrihydrids **9** wurde mit Lithiumdiisopropylamid als Base durchgeführt. Dazu wurden bei -40 °C beide Edukte in THF gelöst und die Base langsam zum Trihydrid getropft. Das Stannat **14** kann nach Entfernen der flüchtigen Komponenten aus einem Hexan/THF-Gemisch bei -40 °C kristallisiert werden (Schema 28). Im Vergleich zum analogen Lithiumstannat **10** ist die Verbindung **14** sowohl in Lösung als auch als Feststoff deutlich instabiler gegenüber Wärme. So ist bei der Synthese von **14** unbedingt darauf zu achten, dass nicht lange bei Raumtemperatur gearbeitet wird. Andernfalls kann im Feststoff nach einigen Stunden und in Lösung sogar schon nach etwa 30 Minuten eine Graufärbung beobachtet werden, was auf eine Zersetzung hindeutet. Die Lagerung des Lithiumstannats **14** erfolgte daher unter Lichtausschluss bei -40 °C.



Schema 28: Deprotonierung des Arylzinntrihydrids **9** mit LDA zur Synthese des Lithiumstannats **14** (Mes=Mesityl).

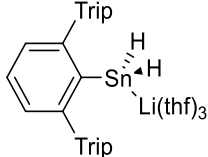
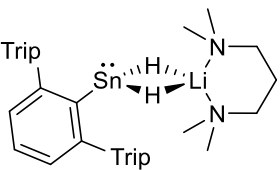
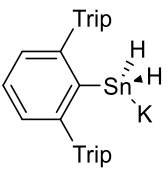
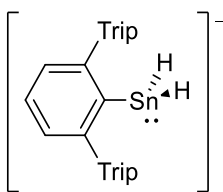
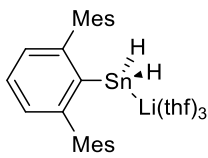
Die Charakterisierung von Verbindung **14** erfolgte über Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie. Eine Einkristallstrukturanalyse war aus den gleichen Gründen wie schon bei **10** nicht erfolgreich. Zum einen ist die Oxidationsanfälligkeit des Lithiumstannats so hoch, dass bereits nach kurzer Zeit deutliche

Verfärbungen der Kristalle unter dem Mikroskop zu sehen sind, sodass beim Aufsetzen der Kristalle nur wenig Zeit bleibt. Des Weiteren kristallisiert auch **14** in Form feiner, häufig aufeinander gewachsener Plättchen, die kein gutes Streubild liefern. Auch hier konnte lediglich eine rudimentäre Struktur erhalten werden, welche zwar die Konnektivität von **14** zeigt, jedoch zur näheren Diskussion der Geometrie nicht ausreichte.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der hohen thermischen Instabilität des Aryldihydrozinn-Anions **14** wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- d_8 durchgeführt. Die zinngebundenen Wasserstoffe sind im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 3.15 ppm zu finden. Das Signal trägt Zinn-Satelliten die eine $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 248 Hz zeigen. Im Vergleich zu der analogen Ar^* -substituierten Verbindung **10** ist diese deutlich um 111 Hz erhöht (137 Hz). Die Signale des am Lithium koordinierten THF bei 3.34 und 1.33 ppm sind im Vergleich zu freiem THF (3.54 und 1.43 ppm^[180]) leicht hochfeldverschoben. Durch Integration dieser Signale kann auf drei am Lithium koordinierte THF-Moleküle geschlossen werden. Im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von -497 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 248 Hz beobachtet, was sich mit dem im ^1H -NMR gefundenen Wert für die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung deckt.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der in Kapitel 3.2.3 und Kapitel 3.2.4 beschriebenen Aryldihydrozinn-Anionen mit ihren NMR-spektroskopischen Eigenschaften. Beim Vergleich dieser Daten aller hergestellten Verbindungen **10**, **11**, **12**, **13** und **14** zeigen sich keine auffälligen Abweichungen. Die chemischen Verschiebungen der hydridischen Wasserstoffe liegen alle in einem engen Verschiebungsbereich von 3.15 bis 3.54 ppm. Einzig die Kryptand-Verbindung **13** liegt mit 4.32 ppm etwas weiter im Tieffeld. Damit wird mit Ausnahme der letztgenannten Verbindung eine Hochfeldverschiebung von etwa einem ppm im Vergleich zur protonierten Ausgangsverbindung Ar^*SnH_3 (**8**) bzw. $\text{Ar}'\text{SnH}_3$ (**9**) beobachtet (Ar^*SnH_3 : $\delta_{1\text{H}} = 4.28\text{ ppm}$; $\text{Ar}'\text{SnH}_3$: $\delta_{1\text{H}} = 4.23\text{ ppm}$). Die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten liegen bei den Verbindungen **10** bis **13** in einem Bereich zwischen 122 und 190 Hz. Das Ar' -substituierte Stannat **14** weicht davon mit 248 Hz etwas ab, vor allem im Vergleich zu der analogen Ar^* -substituierten Verbindung **10** (137 Hz). Da ein Einfluss des Substituenten hier eigentlich nicht als entscheidender Faktor vermutet wird, fällt es schwer hier eine passende Erklärung zu finden. Möglich wäre, dass durch die unterschiedlichen Größen der Substituenten Ar' und Ar^* leicht unterschiedliche Geometrien vorliegen, die zu der Abweichung führen.

Tabelle 1: Übersicht der hergestellten Aryldihydrozinnanionen mit ihren NMR-spektroskopischen Charakteristika.

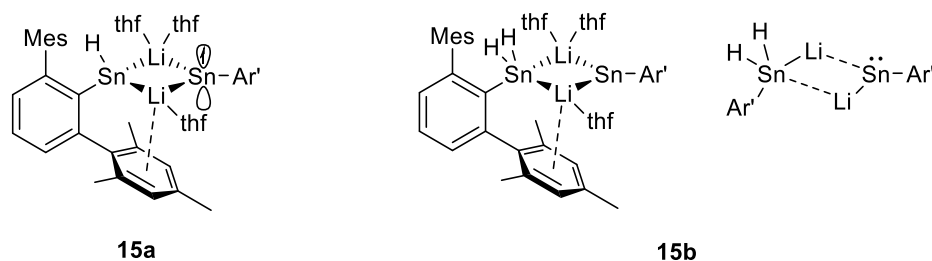
NUMMER	Struktur	δ_{1H} [ppm]	δ_{119Sn} [ppm]	$^1J_{119Sn-1H}$ [Hz]
10		3.54	-481	137
11		3.39	-495	175
12		3.44	-488	122
13	$[K(2.2.2)\text{Kryptand}]^+ \left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{Trip})_3\text{SnH}_2 \right]^-$ 	4.30	-473	190
14		3.15	-497	248

Wird das sterisch weniger anspruchsvolle Ar^*SnH_3 (**9**) mit einem Überschuss an LDA in THF (5 Äquivalente) versetzt, kann nach NMR-spektroskopischer Untersuchung der aus Hexan kristallisierten Verbindung ebenfalls das einfach deprotonierte Terphenyldihydrozinn-Anion (**14**) nachgewiesen werden, wie es auch im Falle des Ar^*SnH_3 (**8**) gezeigt werden konnte.

Die Zersetzung des Stannats **14** bei Raumtemperatur verläuft innerhalb mehrerer Stunden. Bereits nach ca. 30 Minuten ist ein Drittel der anionischen Verbindung eine Folgereaktion eingegangen. Darauf folgend verläuft diese Reaktion langsamer. Es war möglich über eine röntgendiffraktometrische Untersuchung eine weitere Verbindung (**15**) zu identifizieren, die ein mögliches Zersetzungsprodukt darstellt. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei handelt es sich um eine dianionische Verbindung, die zwei Zinnatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthält. Laut Kristallstrukturanalyse wurde nur ein Wasserstoff in der Restelextronendichte gefunden, der an einem

Zinn gebunden ist. Um nach außen hin neutral zu sein, müsste die Verbindung dann allerdings ein ungepaartes Elektron enthalten (**15a** in Schema 29). Andernfalls wäre eine negative Ladung zu wenig vorhanden. Da das eine der beiden Zinnatome trigonal-planar koordiniert vorliegt (siehe unten), wäre es denkbar, dass das ungepaarte Elektron in einem p-Orbital senkrecht zur Ebene lokalisiert ist. Gegen diese Annahme spricht allerdings, dass die Kristalle nur schwach gelb gefärbt waren. Da radikalische Verbindungen aufgrund elektronischer Übergänge im Allgemeinen intensiv gefärbt sind, spricht dies gegen ein ungepaartes Elektron. Weiterhin wurden die aufgelösten Kristalle über Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) untersucht, wobei kein Signal gefunden wurde, das für ein ungepaartes Elektron sprechen würde. Aufgrund der hohen Sensitivität dieser Methode kann eine radikalische Verbindung damit nahezu ausgeschlossen werden. Eine andere Möglichkeit, um Verbindung **15** erklären zu können, wäre, dass entgegen der Information aus der erhaltenen Molekülstruktur ein weiterer zinngebundener Wasserstoff enthalten ist (**15b** in Schema 29). Im Anbetracht dessen, dass ein Radikal nahezu ausgeschlossen werden konnte, scheint dies die plausible Erklärung zu sein. Mit zwei hydridischen Wasserstoffen am Zinn ließe sich die Verbindung in zwei Teile aufteilen. Der eine Teil wäre das Aryldihydrozinn-Anion $\text{Ar}^{\text{r}}\text{SnH}_2\text{Li}$. Der andere Teil wäre ein Stannylen-Anion $\text{Ar}^{\text{r}}\text{SnLi}$, das formal über zwei freie Elektronenpaare und ein leeres p-Orbital verfügen müsste. Die Bildung von **15b** könnte sich damit erklären lassen, dass aus dem Terphenyldihydrozinn-Anion **14** Wasserstoff reaktiv eliminiert wird, sodass kurzfristig das beschriebene Stannylen-Anion $\text{Ar}^{\text{r}}\text{SnLi}$ entsteht, welches anschließend mit dem noch vorhandenen $\text{Ar}^{\text{r}}\text{SnH}_2\text{Li}$ **14** den zweikernigen Komplex bildet. Tatsächlich konnte durch eine über mehrere Stunden andauernde NMR-spektroskopische Untersuchung des reinen Terphenyldihydrozinn-Anions **14** in C_6D_6 die Bildung von Wasserstoff nachgewiesen werden (Signal im ^1H -NMR bei $\delta = 4.45$ ppm). Weiterhin konnte die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet werden, bei der es sich um die Dianionische Verbindung **15a** handeln könnte, was im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht abschließend bewiesen werden konnte. Nach etwa einem Tag bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines Metallspiegels beobachtet, bei dem es sich wahrscheinlich um elementares Zinn handelt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die sehr saubere Bildung einer einzelnen Verbindung, die als freier Ligand $\text{Ar}^{\text{r}}\text{H}$ identifiziert wurde. Wie genau diese Zersetzung abläuft, konnte letztlich nicht geklärt werden. Bemerkenswert ist hier jedoch insbesondere der erste Schritt, bei dem allem Anschein nach unter Reduktion Wasserstoff aus $\text{Ar}^{\text{r}}\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3$ (**14**) eliminiert wurde. Ein Vergleich lohnt sich hier mit den analogen kationischen Verbindungen $[\text{ArSnH}_2]^+$ ($\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}^{\text{c}}$). Auch diese zeigen bei Raumtemperatur eine spontane Wasserstoffeliminierung unter Reduktion zu den Stannylenium-Kationen $[\text{ArSn}]^+$, wie hier im Arbeitskreis gezeigt werden konnte.^[3,159] Die Erkenntnis, dass sowohl die anionische als auch die kationische ArSnH_2 -Spezies zur spontanen Wasserstoffeliminierung neigen, birgt Potential für weitere Untersuchungen. Strukturfragmente der Form $[\text{ArSn}]^-$ sind bisher kaum bekannt. Power *et al.* gelang es die Distannine $[\text{ArSnSnAr}]$ und Digermine $[\text{ArGeGeAr}]$ ($\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}^{\text{c}}$) mit Alkalimetallen zu reduzieren und damit die dimeren, dianionischen Verbindungen $[\text{ArSnSnAr}]^{2-}$ und $[\text{ArGeGeAr}]^{2-}$ herzustellen.^[189] Formal

können diese Verbindungen auch als anionische Organozinn(II)- bzw. Organogermanium(II)-Verbindungen ($[\text{ArSn}]^-$ bzw. $[\text{ArGe}]^-$) aufgefasst werden. Roesky et al. berichteten erst kürzlich über die Synthese von Silanyliden- und Germanyliden-Anionen.^[190] Diese sind durch Reduktion der Organosilicium- und Organogermaniumtrichloride mit KC_8 unter Anwesenheit eines cyclischen (Alkyl)(amino)carbens zugänglich, wobei sich ebenfalls dimere Verbindungen der Form $[(\text{CAAC})\text{KETrip}]_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) ausbilden. Das entsprechende Organoelement(II)-Anion konnte also durch Zugabe eines Donors stabilisiert werden.



Schema 29: Mögliche Erklärungsversuche für Verbindung **15**. Links: ungepaartes Elektron an dem trigonal-planar koordinierten Zinnatom (**15a**); Rechts: Zwei hydridische Wasserstoffe am Zinn, sodass Komplex aus $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{Li}$ und $\text{Ar}'\text{SnLi}$ entsteht (**15b**).

Kristallstrukturanalyse: Die Kristalle der Verbindung **15** wurden aus einer Hexanlösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. In Abbildung 8 ist die erhaltene Molekülstruktur gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es zeigt sich ein fast planarer Vierring, der aus jeweils zwei Zinn- und zwei Lithiumatomen aufgebaut ist. Die Winkel innerhalb des Rings liegen in einem Bereich zwischen $94.96(17)^\circ$ und $86.39(15)^\circ$. Die Sn–Li Bindungslängen zeigen pro Zinnatom eine kürzere (Sn1–Li1 $2.876(6)\text{ \AA}$; Sn2–Li2 $2.960(6)$) und eine längere (Sn1–Li2 $3.101(6)\text{ \AA}$; Sn2–Li1 $3.209(6)\text{ \AA}$) Bindung. Mit den Winkeln von nahezu 90° ergibt sich also eher ein rechteckiger und kein quadratischer Ring. Das Sn1 ist trigonal planar koordiniert, was sich an der Winkelsumme von 359.74° verdeutlicht. Die Lithiumatome sind jeweils tetraedrisch koordiniert, wobei am Li1 eine Mesityl-Gruppe des Terphenylsubstituenten als Ligand für das Lithium dient.

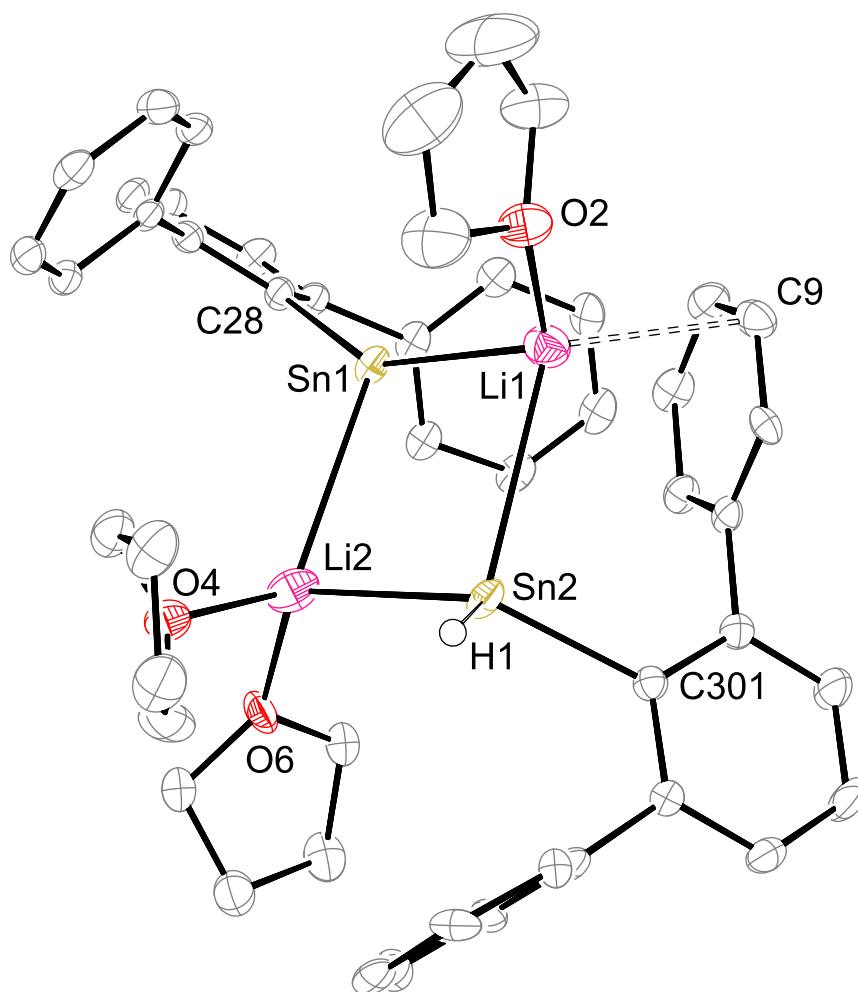


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{H})\text{-}[\mu\text{-Li}(\text{thf})][\mu\text{-Li}(\text{thf})_2]\text{-SnAr}'$ **15** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1, die Methylgruppen und kokristallisiertes Hexan sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **15**: Sn1–Li1 2.876(6), Sn1–Li2 3.101(6), Sn2–Li1 3.209(6), Sn2–Li2 2.960(6), C28–Sn1 2.225(3), C301–Sn2 2.221(3), Sn2–H1 1.84(4), C9–Li1 2.574(7), O2–Li1 1.934(6), O4–Li2 1.968(7), O6–Li2 2.014(10), C28–Sn1–Li1 149.01(14), C28–Sn1–Li3 115.77(14), Li1–Sn1–Li3 94.96(17), Li3–Sn2–Li1 91.11(16), Sn1–Li1–Sn2 86.39(15), Sn2–Li3–Sn1 86.99(17).

3.3 Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 14

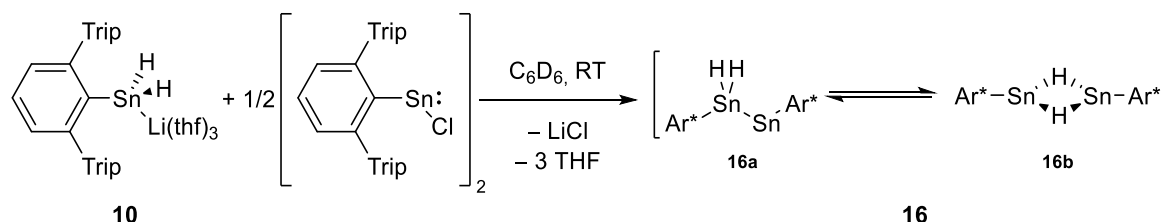
Um die Reaktivität der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen neuen Verbindungsklasse, den Organodihydrozinn-Anionen, zu untersuchen, wurden diese Verbindungen mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt. Die Ergebnisse dazu werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Bei den gewählten Elektrophilen handelte es sich meist um Halogenide der Hauptgruppen, aber auch ausgewählter Übergangsmetallverbindungen. Dabei sollte vor allem über Salzmetathesereaktionen die Abspaltung des Alkalimetallhalogenids die treibende Kraft der Reaktion sein, wobei sich damit einhergehend die neue Bindung zwischen Zinn und dem eingesetzten Elektrophil ausbilden sollte.

Im folgenden Kapitel werden die Reaktionen mit Elektrophilen der Gruppe 14 beschrieben, wobei fast ausschließlich Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen eingesetzt wurden. Dabei wurde insbesondere an die Folgechemie der hergestellten Verbindungen gedacht, die beim Einbau von niedervalenten Elementorganyle mehr Möglichkeiten bietet als bei der Verwendung abgesättigter Bausteine mit der Koordinationszahl 4.

3.3.1 Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Ar}'\text{SnCl}]_2$

Um die Reaktivität der Stannate gegenüber Halogenid-Verbindungen zu testen, wurden als einfache Elektrophile der Gruppe 14 das $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ und das $[\text{Ar}'\text{SnCl}]_2$ gewählt. Beide Verbindungen sind literaturbekannt und wurden in den vorherigen Kapiteln bereits als Vorstufen für die Synthese der Arylzinntrihydride **8** und **9** erwähnt.

In einem NMR-Ansatz wurde zu dem Lithiumstannat $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3$ (**10**) eine Lösung aus $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ in deuteriertem Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich bei der Zugabe tiefblau und trübte sich. Nach Filtration konnte eine klare Lösung erhalten werden, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dabei wurde die saubere Bildung des Organozinn(II)hydrids $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ (**16**) nachgewiesen, welches bereits von *Power et al.* im Jahr 2000 publiziert wurde (Schema 30).^[103]



Schema 30: Reaktion des Lithiumstannats **10** mit einem halben Äquivalent $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ zum Terphenylzinn(II)hydrid **16**.

Bei dem Produkt **16** handelt es sich um ein Zinn(II)hydrid, welches in Lösung in Form zweier Isomere vorliegt, die miteinander im Gleichgewicht stehen.^[103,105,108] Bei dem einen Isomer **16a** handelt es sich um ein Stannylstannylen. Das bedeutet, dass ein Stannyl-Rest (Ar^*SnH_2) an einem Stannylen ($-\text{SnAr}^*$) gebunden ist. Dieses Isomer (**16a**) entspricht der erwarteten Verbindung bei der in Schema 30 durchgeführten Salzmetathesereaktion, wenn die Mobilität der Wasserstoffatome außer Acht gelassen wird. Tatsächlich ist diese tiefblaue Verbindung in Lösung auch mit 90 % das Hauptisomer. Das andere Isomer **16b**, das μ -H-verbrückte Dimer, ist zu etwa 10 % in Lösung vorhanden. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die Bildung von Verbindung **16** einfach an den charakteristischen chemischen Verschiebungen der Hydridsignale identifizieren, welche in C_6D_6 bei 7.85 ppm (für **16a**) und 9.75 ppm (für **16b**) zu sehen sind (Abbildung 9).

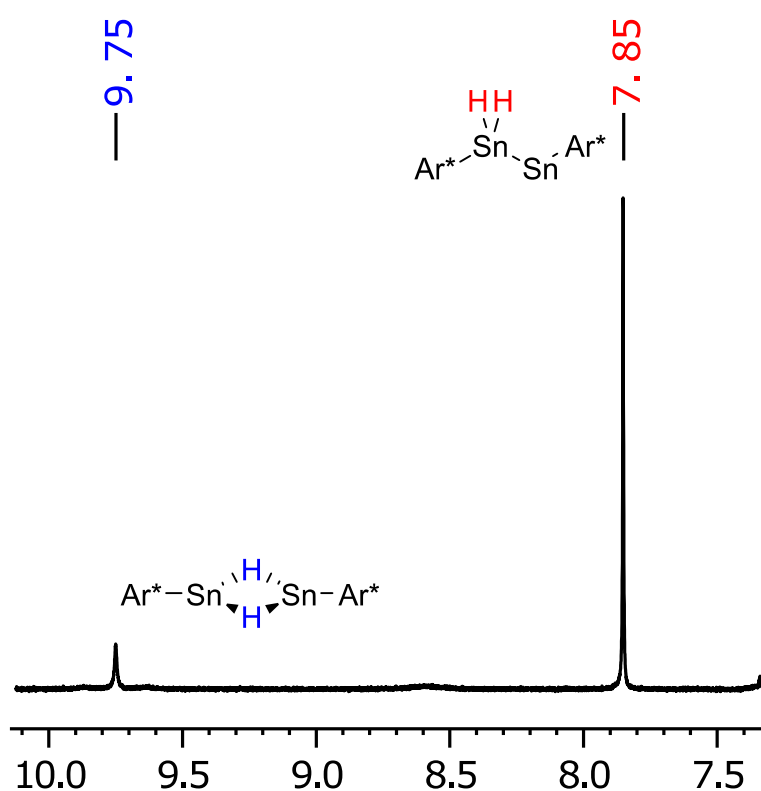
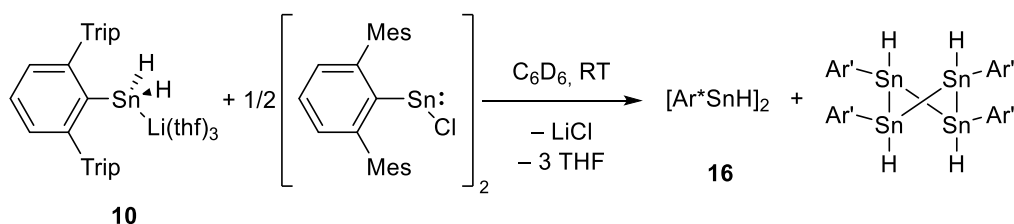


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400.11 MHz, C_6D_6), welches die charakteristischen Hydridsignale der zwei Isomere des Terphenylzinn(II)hydrids **16** zeigt.

Die beschriebene Reaktion liefert zwar sehr sauber und ohne Nebenprodukte das Organozinn(II)hydrid **16**, jedoch liefert die in der Literatur beschriebene Syntheseroute über $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ mit DIBAL-H dasselbe Produkt in guten Ausbeuten und mit weitaus weniger synthetischem Aufwand. Damit ist die beschriebene Reaktion über das Organodihydrozinn-Anion **10** keine sinnvolle Alternative.

Wird anstelle des Ar^*SnCl das $\text{Ar}'\text{SnCl}$ als Elektrophil mit dem Lithiumstannat **10** umgesetzt, wären ähnliche Verbindungen wie das Organozinn(II)hydrid **16** möglich – mit dem Unterschied, dass an den

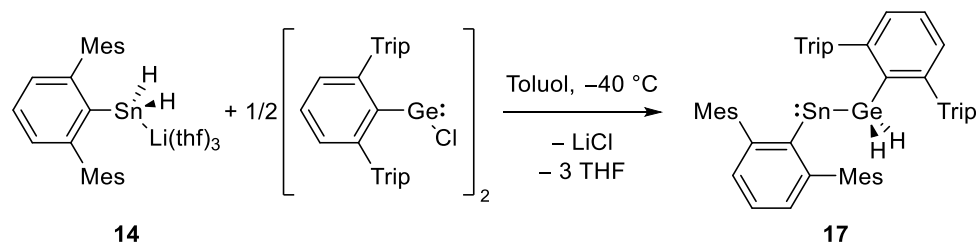
beiden Zinnatomen unterschiedliche Terphenylsubstituenten (einmal Ar* und einmal Ar') gebunden wären. Dabei stellte sich die Frage, wie sich der am Zinn gebundene Wasserstoff in der neuen Verbindung verhalten würde und ob damit beispielsweise das in Schema 30 beschriebene Gleichgewicht in Lösung auf die eine oder andere Seite verschoben werden könnte. Die Umsetzung von Ar'SnCl mit **10** zeigte in einem NMR Ansatz in C₆D₆ bei Raumtemperatur nach Zusammengeben der Komponenten sofort eine starke Blaufärbung sowie eine Trübung des Reaktionsgemisches. NMR-spektroskopisch konnte durch Vergleich mit den Literaturdaten zum einen die Bildung des Ar*-substituierten Organozin(II)hydrids **16** und zum anderen die Bildung des Tetramers [Ar'SnH]₄ nachgewiesen werden (Schema 31).^[103,109] Die Entstehung dieses Tetramers könnte gleichzeitig die Triebkraft der Reaktion sein. Es ist anzunehmen, dass sich zunächst durch Salzmetathese eine Verbindung der Art [Ar*Sn(H)₂SnAr'] bildet, wobei die Lage der Wasserstoffatome nicht bekannt ist. Durch verschiedene Gleichgewichtsreaktionen, bei denen auch die Monomere der Form [ArSnH] eine Rolle spielen sollten, könnten sich unter anderem das Dimer und Tetramer der Organozinn(II)hydride bilden, wie es in Schema 31 gezeigt ist. Die Zinnatome sind im Tetramer [Ar'SnH]₄ vierfach koordiniert, was gegenüber niedervalenten Verbindungen zu einem Stabilitätsgewinn führt, sodass das Gleichgewicht des Gemisches auf die Seite dieser Form verschoben wird.



Schema 31: Reaktion des Ar*-substituierten Stannats **10** mit einem halben Äquivalent von [Ar'SnCl]₂ führt zur Bildung der jeweiligen Organozinn(II)hydride.

3.3.2 Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit [Ar*GeCl]₂

Aufgrund der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Reaktion, welche zwar sehr selektiv abläuft, jedoch ein literaturbekanntes Produkt liefert, wurde ein ähnliches Elektrophil, das [Ar*GeCl]₂, gewählt. Diese Verbindung wurde bereits seit 1998 literaturbekannt.^[91,179] Bei der Reaktion mit dem Lithiumstannat Ar'SnH₂Li(thf)₃ (**14**) bei -40 °C in Toluol tritt sofort nach Zusammengeben der Komponenten eine starke Violettfärbung sowie eine Trübung des Reaktionsgemisches auf. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt **17** als violetter Feststoff in 98 %-iger Ausbeute erhalten. Dabei handelte es sich nicht wie zunächst erwartet um ein Stannylgermylen, sondern um ein Germylstannylene, d. h. ein Stannylene (divalente Zinnverbindung), welches einen Germylrest trägt.



Schema 32: Bildung des Germylstannylen **17** aus der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **14** mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$.

Kristallstrukturanalyse: Für Verbindung **17** ließen sich aus einer konzentrierten Toluollösung bei -40 °C für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle züchten. Abbildung 10 zeigt die erhaltene Molekülstruktur. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die am Germanium gebundenen Wasserstoffe wurden in der Restelektronendichte gefunden. Damit handelt es sich bei Verbindung **17** um ein Germylstannylene, bei dem zwei hydridische Wasserstoffe am Germanium gebunden sind. Die Struktur zeigt eine Germanium-Zinn-Bindung mit einer Bindungslänge von $2.6686(3)\text{ Å}$. *Power et al.* publizierten 2001 ein Tri-*tert*-butylgermyl substituiertes Stannylene, welches mit $2.7224(11)\text{ Å}$ eine etwas längere Bindung aufweist.^[191] Weitere Sn(II)-Ge(IV)-Bindungen konnten nach ausgiebiger Literaturrecherche nicht gefunden werden. Sn(IV)-Ge(IV)-Bindungen sind dagegen geläufig und zeigen einen ähnlichen Bereich für die Bindungslänge ($2.599(3)$ - $2.7069(7)\text{ Å}$) wie Verbindung **17**.^[191-194] Das Germanium liegt verzerrt tetraedrisch vor, wobei der C1-Ge1-Sn1-Winkel mit $121.91(6)^\circ$ deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° abweicht, was auf die sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylsubstituenten zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu fällt der Winkel C37-Sn1-Ge1 mit $100.26(6)^\circ$ deutlich kleiner aus. Der Grund dafür liegt im großen Platzbedarf des freien Elektronenpaars am Stannylene.

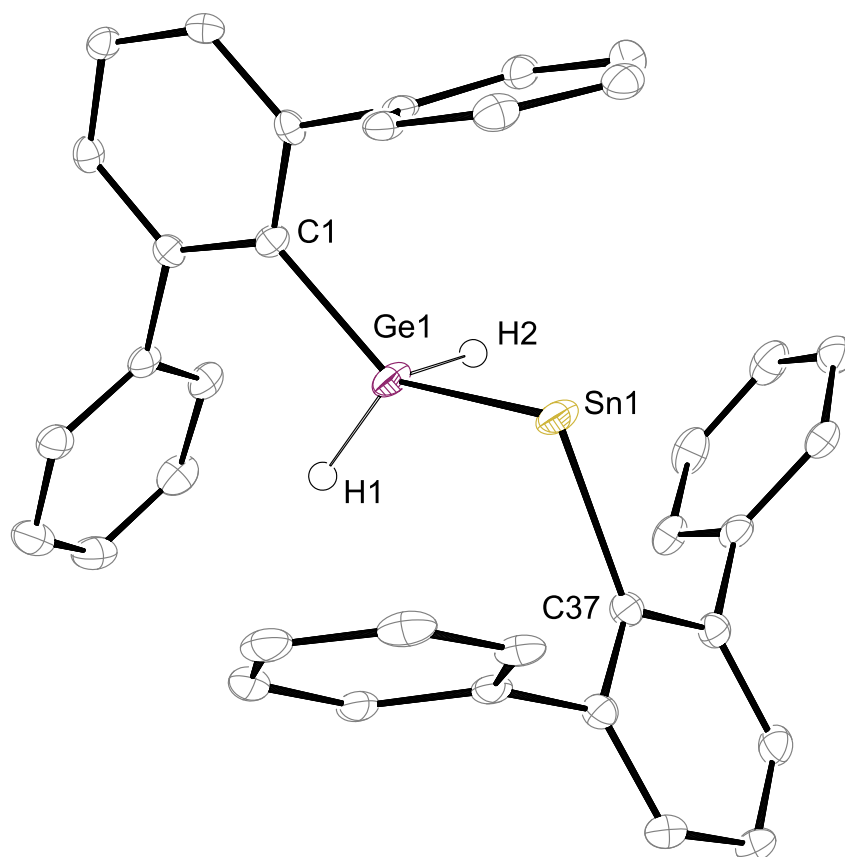


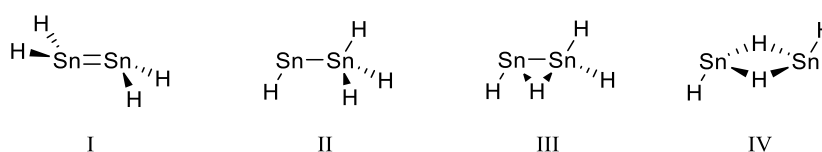
Abbildung 10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^3\text{Sn-GeH}_2\text{Ar}^*$ **17** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropylgruppen und die Methylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **17**: Sn1–Ge1 2.6686(3), Sn1–C37 2.207(2), Ge1–C1 1.986(2), Ge1–H1 1.37(3), Ge1–H2 1.40(3), C37–Sn1–Ge1 100.26(6), C1–Ge1–Sn1 121.91(6), H1–Ge1–H2 107.3(18).

NMR-Spektroskopie: Über die NMR-spektroskopische Untersuchung von **17** kann deutlich die Bildung des Germylstannylens gegenüber des ebenfalls denkbaren Stannylgermylens bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die hydridischen Wasserstoffe bei einer chemischen Verschiebung von 5.87 ppm. Während die Verschiebung für sich kein eindeutiges Indiz für die eine oder andere Struktur ist, können bei genauerer Betrachtung des Signals keine Zinn-Satelliten beobachtet werden. Wären die beiden Wasserstoffatome noch am Zinn gebunden, wären für das dann tetravalente Zinn Satelliten mit Kopplungskonstanten >1000 Hz zu erwarten. Ein noch eindeutigerer Beweis für die Germylstannylen-Struktur zeigt sich durch Hinzuziehen des ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrums. Das beobachtete Singulett ist bei einer chemischen Verschiebung von 2250 ppm zu finden. Somit zeigt sich zum einen keine durch die Hydride hervorgerufene Aufspaltung zu einem Triplett und zum anderen ist die starke Tieffeldverschiebung ein deutlicher Hinweis für eine divalente Zinnverbindung.^[84-85,195] Das von *Power et al.* hergestellte Tri-*tert*-butylgermylstannylen zeigt im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 2960 ppm.^[191] Diese Abweichung zur Verschiebung von Verbindung **17** lässt sich mit den unterschiedlichen Substituenten am Germanium begründen. Für das ebenfalls von

Power et al. vorgestellte Stannylstannylene $\text{Ar}^+\text{Sn-Sn}(\text{Me})_2\text{Ar}^+$ (Ar^+ = 2,6-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)phenyl) wurde für das zweifach koordinierte Zinnatom eine chemische Verschiebung von 2857 ppm angegeben, was im Vergleich zum Germylstannylene **17** ebenfalls etwas weiter ins Tieffeld verschoben ist.^[196]

Überlegungen zur Produktbildung: Anders als zunächst erwartet bildet sich bei der in Schema 32 gezeigten Reaktion kein Stannylgermylen, sondern ein Germylstannylene. Es wurden also beide ursprünglich am Zinn gebundenen Hydride auf das Germanium übertragen, sodass dieses von Ge(II) zu Ge(IV) oxidiert, während das Zinn von Sn(IV) auf Sn(II) reduziert wurde. Bereits in Kapitel 2.3 wurde auf die Stabilität der Tetrele in den Oxidationsstufen II und IV eingegangen. Dabei steigt in der Gruppe 14 mit zunehmender Ordnungszahl auch die Stabilität von Verbindungen in der kleineren Oxidationszahl. Im Falle der diskutierten Reaktion liegt also nach Bildung der Germanium-Zinn-Bindung ein Sn(IV) neben einem Ge(II) vor ($\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-GeAr}^*$). Die Triebkraft der letztendlichen Produktbildung rührt also wahrscheinlich aus dem Bestreben des Germaniums die Oxidationszahl IV annehmen zu können, was durch die formale H_2 -Übertragung vom Zinn auf das Germaniumatom erfolgt.

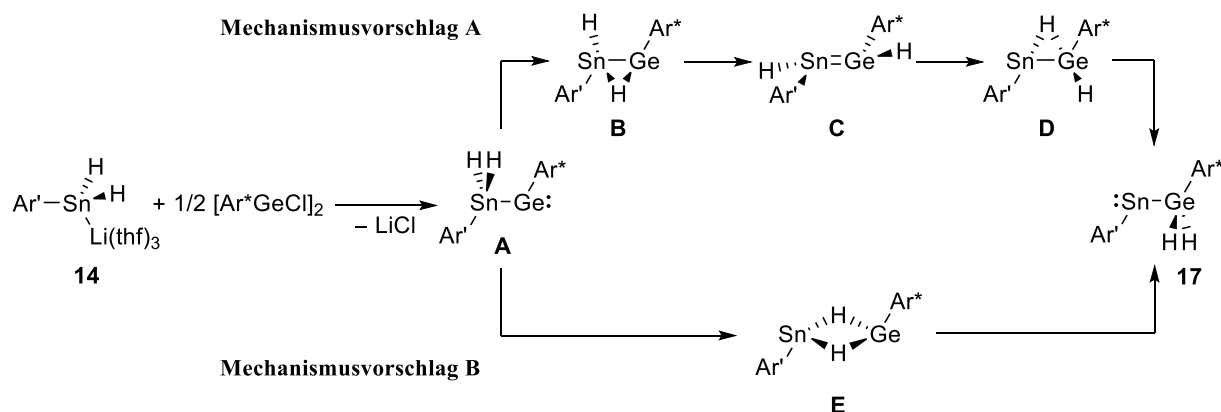
Um die Bildung dieses Germylstannylens zu verdeutlichen, helfen die Überlegungen zu Zinn(II)hydrid-, aber auch Germanium(II)hydrid-Verbindungen, welche von *Trinquier* und *Power et al.* aufgestellt wurden.^[106,108,197] Die Energien der in Schema 33 gezeigten Isomere (I-IV) von $[\text{SnH}_2]_2$ konnten über theoretische Rechnungen berechnet werden und liegen alle in einem Bereich von nur 10 kcal/mol, wobei für das zweifach Hydrid-verbrückte Isomer IV die geringste Energie erhalten wurde. Diese Erkenntnisse kombiniert mit den bereits bekannten experimentellen Befunden für Terphenyl-substituierte Tetrylenhydride, dass die hydridischen Wasserstoffe nicht fest gebunden sind, sondern sich je nach Substituent, Element oder, ob sie in Lösung oder kristallin vorliegen, anders anordnen können.^[103-104,106,108,198-199]



Schema 33: Verschiedene, mögliche Isomere für $[\text{SnH}_2]_2$.

Diese Mobilität der Hydride ist dabei also allem Anschein nach für die Produktbildung verantwortlich. Im ersten Schritt der Reaktion wird höchstwahrscheinlich unter LiCl-Abspaltung die Germanium-Zinn-Bindung geknüpft, wobei kurzfristig ein Stannylgermylen **A** vorhanden sein könnte, welches anschließend über verschiedene Zwischenstufen zum Germylstannylene **17** reagieren könnte (Schema 34). Im Folgenden werden zwei Vorschläge zu möglichen Mechanismen, die zur Produktbildung führen, diskutiert. Vorstellbar wäre zunächst die Übertragung eines Wasserstoffatoms

auf das Germanium über eine einfache μ -H-verbrückte Zwischenstufe **B** zu einer 1,2-Dihydro-Verbindung **C** mit einer Zinn-Germanium-Doppelbindung (Mechanismusvorschlag A). Über eine weitere einfach μ -H-verbrückte Zwischenstufe **D** könnte dann die Bildung des Germylstannylens **17** erfolgen. Eine andere Möglichkeit (Mechanismusvorschlag B) wäre die gleichzeitige Übertragung beider Wasserstoffatome auf das Germanium über die zweifach μ -H-verbrückte Verbindung **E** zum erhaltenen Produkt **17**.

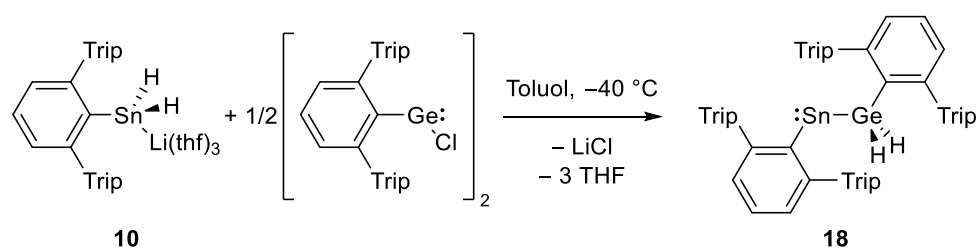


Schema 34: Vorschläge zum Mechanismus zur Bildung des Germylstannylens **17** aus der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **14** mit $1/2 [\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$.

Hinweise zu diesem Mechanismus oder auf das postulierte Stannylgermylen sollten in einem Tieftemperatur NMR-Experiment nachgewiesen werden. Dazu wurde die Reaktion des Stannyl-Anions **14** mit dem $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 durchgeführt und direkt bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch untersucht. Schon bei der Zugabe der beiden Komponenten kann direkt ein Farbwechsel nach violett festgestellt werden, was für die direkte Hydridübertragung auf das Germanium spricht. Im ^1H -NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ist deutlich das Signal der am Germanium gebundenen Hydride bei einer chemischen Verschiebung von 5.92 ppm zu sehen. Weitere Signale, die auf das Vorhandensein von zinngebundenen Hydride schließen lassen könnten, werden nicht beobachtet. Zwar wäre es möglich, dass diese im Verschiebungsbereich aromatischer Protonen zu finden wären und somit unter anderen Signalen liegen, jedoch ist beim schrittweisen Aufwärmen der Probe keine große Veränderung des Spektrums durch Verschwinden bestimmter Signale zu erkennen. Ein NMR-spektroskopischer Nachweis für die zwischenzeitliche Bildung des Stannylgermylens konnte also nicht erbracht werden.

Wird die in Schema 32 gezeigte Reaktion mit dem Ar^* -substituierten Stannat **10** statt dem Ar' -substituierten durchgeführt, kann nach Aufarbeiten der Reaktion ein blau-violetter Feststoff isoliert werden, dessen NMR-Spektren die saubere Bildung einer neuen Verbindung zeigen. Dabei sind im ^1H -

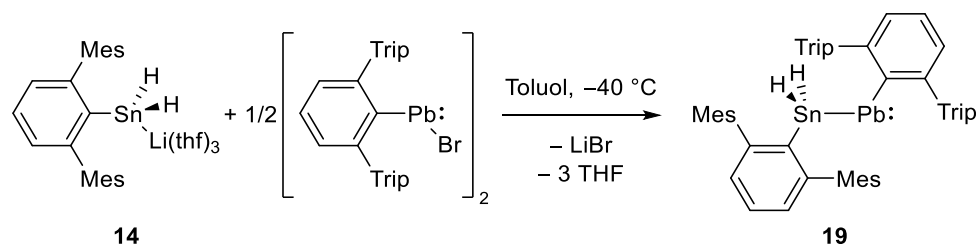
und ^{119}Sn -NMR-Spektrum sehr ähnliche, charakteristische Signale zu denen von Verbindung **17** zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 6.17 ppm, welches keine Zinn-Satelliten trägt und damit den Hydriden am Germanium zugeordnet werden kann. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 2307 ppm zu sehen. Diese chemische Verschiebung deutet auf ein zweifach koordiniertes Zinn hin und deckt sich mit den Ergebnissen für **17** (2250 ppm). Es ist also anzunehmen, dass ein analoger Reaktionsverlauf stattfindet und sich das entsprechende Germylstannylen **18** bildet (Schema 35). Ein Nachweis über Kristallstrukturanalyse gelang allerdings nicht, da trotz zahlreicher Versuche keine geeigneten Einkristalle zur Kristallisation erhalten wurden.



Schema 35: Reaktion des Ar*-substituierten Dihydrozinn-Anions **10** mit dem Terphenylgermanium(II)chlorid zum Produkt **18**.

3.3.3 Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$

Entsprechend der oben beschriebenen Reaktionen kann auch das $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ als mögliches Elektrophil in Umsetzungen mit den Dihydrozinn-Anionen dienen. Die Verbindung wurde erstmals von *Power et al.* synthetisiert.^[178] Bei der Zugabe von $[\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3]$ **14** zu einem halben Äquivalent des $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ in Toluol bei -40 °C wurde direkt ein Farbumschlag von orange nach tiefblau beobachtet. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt **19**, ein Stannylplumbylen, als blauer Feststoff in 98 %-iger Ausbeute erhalten.



Schema 36: Synthese des Stannylplumbylens **19** aus der Reaktion des Ar'-substituierten Stannats **14** mit einem halbes Äquivalent $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$.

Kristallstrukturanalyse: Aus einer konzentrierten Toluollösung ließen sich bei -40 °C für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Kristalle für das Stannylplumbylen **19** züchten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*, wobei Abbildung 11 die erhaltene

Molekülstruktur zeigt. Die Zinn-Blei-Bindung hat eine Länge von 2.90767(15) Å. Nach Literaturrecherche konnten kaum vergleichbare Strukturen, bei denen eine Bindung zwischen einem Sn(IV) und einem Pb(II) vorliegt, gefunden werden. Lediglich *Drost et al.* publizierten zwei Strukturen mit ähnlichem Bindungsmotiv.^[200] Dabei handelte es sich zum einen um ein Arylstannylplumbylen (ArPb-SnAr₃; Ar = C₆H₄-2,6-(O-*i*-Pr)₂) und zum anderen um ein Distannylplumbylen (Ar₃Sn-Pb-SnAr₃). Die beobachteten Sn(IV)-Pb(II)-Abstände dieser Verbindungen liegen zwischen 2.8784(4) Å und 2.9483(6) Å und sind damit vergleichbar mit der für **19** gefundenen Bindungslänge. Hexaarylstannylplumbane zeigen dagegen mit Werten zwischen 2.809(2) Å und 2.848(2) Å leicht kürzere Bindungslängen.^[201] Der C30-Pb1-Sn1 Winkel ist mit 94.92(4)° deutlich kleiner als die Winkel am Blei in den von *Drost* vorgestellten Strukturen 114.26(1)° und 102.94(12)°. Grund dafür könnten Packungseffekte sein oder aber die geringere sterische Abschirmung am Zinn durch die zwei kleinen Hydridsubstituenten statt der drei Arylreste. Auch das Germylstannylen **17** zeigt am Zinn mit 100.26(6)° einen etwas größeren Winkel. Dagegen ist der C15-Sn1-Pb1-Winkel des Stannylplumbylens **19** mit 119.31(5)° im Verhältnis zu dem entsprechenden C1-Ge1-Sn1-Winkel des Germylstannylens (121.91(6)°) in Verbindung **17** ähnlich groß.

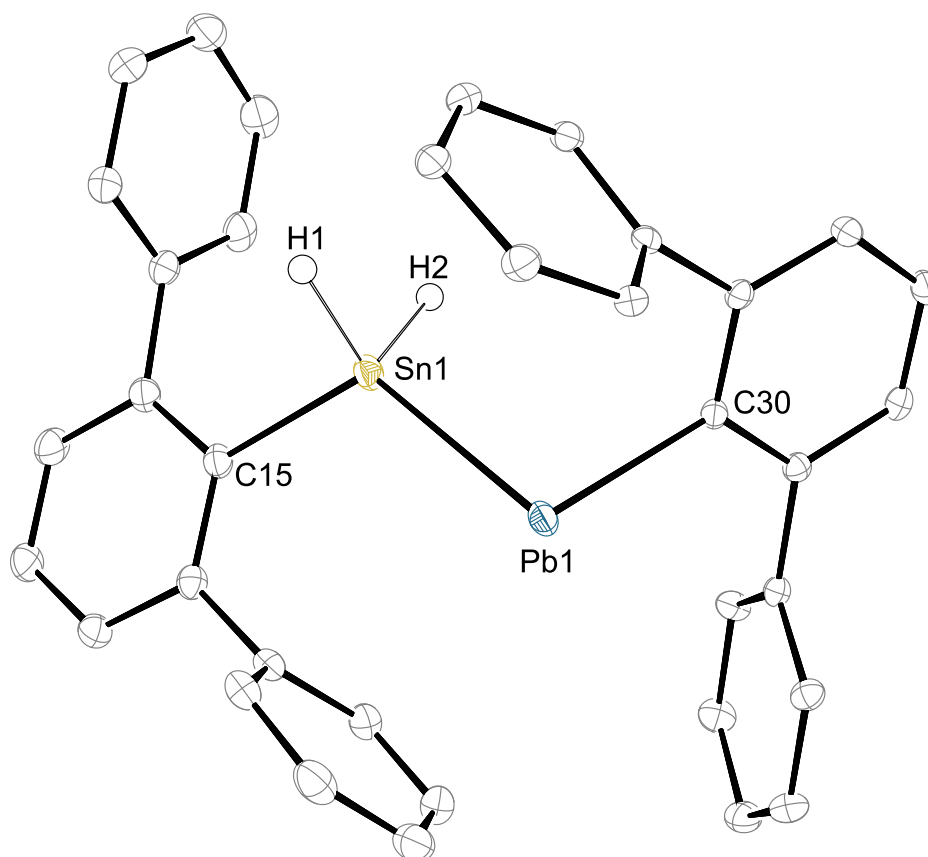


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-PbAr}^*$ **19** in orthorhombischer Raumgruppe *Pbca*. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropylgruppen, die Methylgruppen und co-kristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **19**: Sn1–Pb1 2.90767(15), Sn1–C15 2.1817(17), Pb1–C30 2.3130(16), C15–Sn1–Pb1 119.31(5), C30–Pb1–Sn1 94.92(4).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Stannylplumbylens **19** zeigte einige auffällige Signale, auf die unter anderem im Folgenden eingegangen wird. Im ^1H -NMR-Spektrum können alle Signale, die zu den beiden Terphenylliganden gehören, zugeordnet werden. Jedoch wurde im Standardbereich der chemischen Verschiebung des ^1H -NMR zwischen -5 und $+15$ ppm kein Signal gefunden, welches den hydridischen Wasserstoffen am Zinn zugeordnet werden konnte. Wird der Bereich jedoch ins Tieffeld erweitert, zeigt sich bei einer chemischen Verschiebung von 16.42 ppm ein Singulett, welches im Vergleich zu den übrigen Signalen ein Integrationsverhältnis von 2 aufweist (Abbildung 12). Das Signal trägt sowohl Zinnsatelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 1246 Hz als auch breite „Schultern“, welche durch die $^2J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplung hervorgerufen werden. Ungewöhnlich ist jedoch insbesondere die bereits genannte Tieffeldverschiebung, die für an tetravalentes Zinn gebundenen Wasserstoff so nicht zu erwarten wäre. Einfluss auf die chemische Verschiebung der Hydride hat wahrscheinlich das über das Zinn gebundene Bleiatom. In unserer Arbeitsgruppe konnte für ein niedervalentes Bleihydrid eine extreme Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum von 35.61 ppm gefunden werden.^[202] Die Verschiebungen sehr ähnlicher Pb(II) Verbindungen wurden kurz

zuvor von *Vicha et al.* über DFT-Rechnungen berechnet.^[203] Als Grund für diese starken Abweichungen werden in der Literatur vom Schweratom auf das leichtere Atom induzierte Spin-Orbit Kopplungen verantwortlich gemacht.^[203-210] Dieser relativistische Effekt wird auch *SO-HALA*-Effekt (**spin orbit heavy atom on the light atom**) genannt. Im Falle der hergestellten Verbindung **19** muss das Konzept jedoch leicht erweitert werden, da hier keine direkte Blei-Wasserstoff-Bindung vorliegt. *Rusakov* und *Rusakova* sprechen darum auch von α -, β - bzw. γ -SO-HALA-Effekten, wobei bei α eine direkte Bindung zwischen dem leichten und dem schweren Atom vorliegt, während bei β und γ jeweils ein bzw. zwei Atome dazwischen liegen.^[211-212] Für die zinngebundenen Hydride kann also von einem β -SO-HALA-Effekt gesprochen werden. Die chemische Verschiebung des bleigebundenen Kohlenstoffs im Terphenylsubstituenten zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls eine sehr starke Tieffeldverschiebung von 264.2 ppm. Vergleichbare zweifach koordinierte Plumbylene mit einem Terphenylsubstituenten zeigen für diesen *ipso*-Kohlenstoff meist ähnlich hohe Werte für die chemische Verschiebung von über 250 ppm.^[178,213-214] Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei 1199 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1246 Hz, was sich mit den im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Zinn-Satelliten deckt. Vierfach koordinierte Zinn-Verbindungen werden eigentlich in einem Verschiebungsbereich von etwa -300 bis +300 ppm erwartet, weshalb hier ebenfalls eine deutliche Verschiebung ins Tieffeld vorliegt.^[174-175] Dies lässt sich durch den oben beschriebenen α -SO-HALA-Effekt begründen, wobei das Zinnatom das leichte Atom darstellt, welches durch das direkt gebundene Bleiatom den Effekt zu spüren bekommt. Die von *Drost et al.* publizierten Stannylplumbylene zeigen sehr ähnliche ^{119}Sn -Verschiebungen von 1270 und 1273 ppm.^[200] Die ^{207}Pb -Verschiebung konnte bei 8884 ppm gefunden werden, was im Vergleich zu den Verbindungen von *Drost* etwa 1000 bzw. 2000 ppm weiter ins Tieffeld verschoben ist ($\delta_{207\text{Pb}} = 7853$ bzw. 6905 ppm).

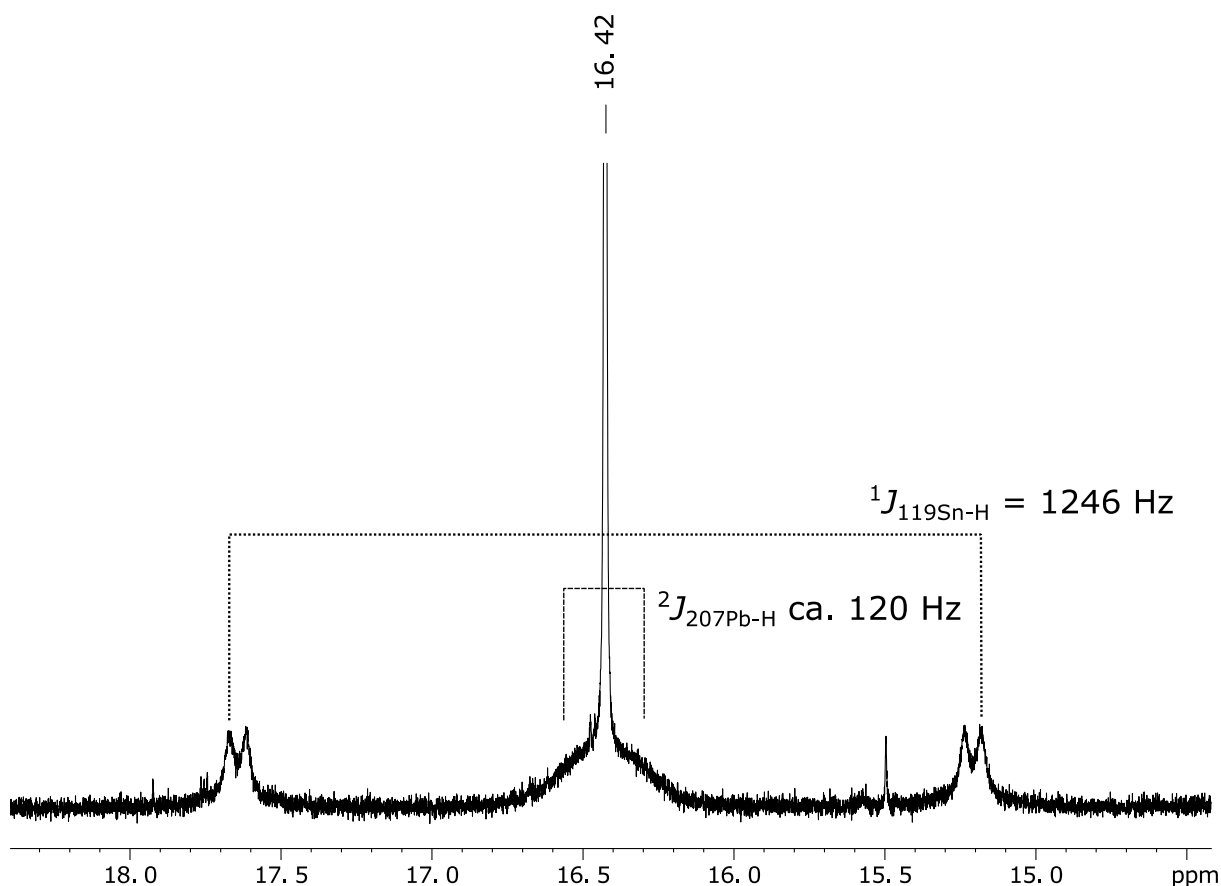
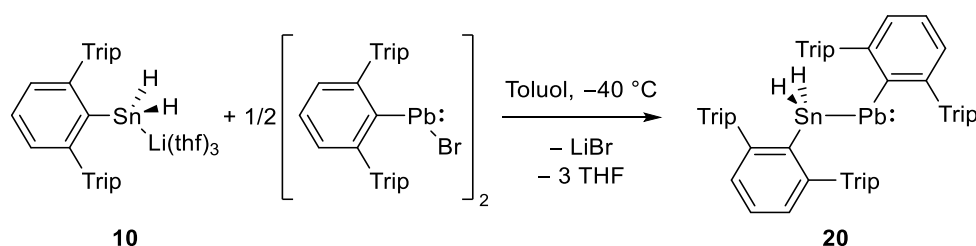


Abbildung 12: Der Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (500.13 MHz, C_6D_6) des Stannylplumbylens **19** zeigt das Signal der am Zinn gebundenen Hydride mit Zinn- und Bleisatelliten.

Anders als bei der Reaktion des Stannats **14** mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ (Schema 32) kommt es hier nicht zu einer Übertragung der Hydride vom Zinn auf das Blei. Dies entspricht durchaus den Erwartungen, da sowohl das Zinn mit vier und das Blei mit zwei Substituenten ihre bevorzugte Valenz eingehen können.

Wird die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Ar^* -substituierten Organodihydrozinn-Anion **10** durchgeführt, kann ein grüner Feststoff nach Aufarbeiten der Reaktion erhalten werden. Dieser ließ sich trotz der Anwendung verschiedener Methoden nicht so kristallisieren, dass eine röntgendiffraktometrische Untersuchung möglich gewesen wäre. So wurde das Produkt lediglich über NMR-Spektroskopie analysiert, wobei ähnliche charakteristische Signale wie für **19** erhalten werden konnten, sodass eine analoge Struktur angenommen wird (Schema 37). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei $\delta = 19.01$ ppm, das sehr ähnlich zu dem in Abbildung 12 gezeigten Signal aussieht. Auch hier finden sich durch die $^2J_{207\text{Pb-H}}$ -Kopplung erzeugte „Schultern“ sowie Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1248$ Hz, was nahezu identisch mit der $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von **19** ist. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum findet sich ein durch die 1J -Kopplung zu den zwei Hydriden am Zinn hervorgerufenen Triplett bei 1325 ppm, welches dieselbe Kopplungskonstante zeigt, die auch im ^1H -NMR-Spektrum durch die Zinnsatelliten gefunden wurde. Die auffälligen Tieffeldverschiebungen des

Zinns und der Zinnhydride sind auf den durch das Blei hervorgerufenen relativistischen SO-HALA-Effekt zurückzuführen, der weiter oben bereits für Verbindung **19** diskutiert wurde.^[203-212]



Schema 37: Reaktion des Ar*-substituierten Stannats **10** mit einem halben Äquivalent des $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ zur Bildung des Stannylplumbylens **20**.

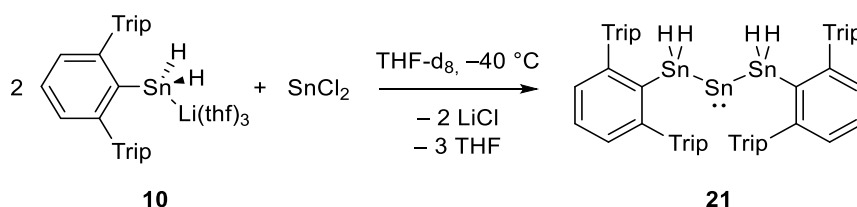
3.3.4 Reaktion des Aryldihydrozinn-Anions **10** mit Dihalogeniden der Gruppe 14

Neben den Arylelementhalogeniden $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$, $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ und $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$, die prinzipiell einmal durch Abspaltung eines Äquivalents des Lithiumhalogenids mit den Aryldihydrozinn-Anionen reagieren können, bieten sich auch die Dihalogenide der Gruppe 14 (GeCl_2 ·Dioxan, SnCl_2 und PbBr_2) als interessante Elektrophile an. So wäre es möglich, durch zweifache Substitution am Elementdihalogenid, Ketten der Form $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-E-SnH}_2\text{Ar}^*$ (E = Ge, Sn, Pb) zu bilden. Verbindungen dieser Art sind kaum bekannt. Lediglich ein Distannylstannylen und ein Distannylplumbylen, welches bereits in Kapitel 3.3.3 beschrieben wurde, konnten nach Literaturrecherche gefunden werden.^[182,200] Die Zinnatome in den Stannylresten tragen in beiden Verbindungen jedoch insgesamt drei organische Substituenten statt zweier Hydride.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten des Stannats **10** mit GeCl_2 ·Dioxan zeigte bei NMR-spektroskopischer Untersuchung der Reaktionslösung keine saubere Umsetzung. Es bildete sich bei der Reaktion zwar ein Feststoff, bei dem es sich wahrscheinlich um LiCl handelte und der damit für die Bildung einer Germanium-Zinn-Bindung spricht, allerdings zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Aufarbeiten der Reaktion zu viele Signale, aus denen drei bereits bekannte Zinnhydridverbindungen identifiziert werden konnten. Dabei handelte es sich um das Zinn(II)hydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ($\delta_{\text{1H}} = 7.85$ und 9.75 ppm), das Terphenylzinntrihydrid Ar^*SnH_3 ($\delta_{\text{1H}} = 4.27$ ppm) und das Diaryltetrahydrostannan $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*$. ($\delta_{\text{1H}} = 3.94$ ppm). Die Bildung dieser Verbindungen spricht für eine sehr rasche Zersetzung des eventuell gebildeten Distannylgermylens. Auch wenn dieselbe Reaktion in THF-d_8 bei -40 °C durchgeführt und kontinuierlich kalt gehalten wird, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl an Signalen, sodass sich keine Hinweise auf die Bildung eines Distannylgermylens finden lassen.

Bei der Umsetzung von SnCl_2 als Elektrophil in THF mit zwei Äquivalenten des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** konnte nach Entfernen des Lösemittels und Extraktion des

Rückstandes mit C_6D_6 ebenfalls keine saubere Reaktion beobachtet werden. Es finden sich ebenfalls die Signale der bekannten Hydridverbindungen, die auch bei der Reaktion mit $GeCl_2$ -Dioxan beobachtet wurden, sodass das erwartete Distannylstannylen bei Raumtemperatur nicht stabil zu sein scheint. Wird die Reaktion stattdessen bei -40 °C durchgeführt und konstant bei dieser oder tieferen Temperaturen gehalten, kann aus der orangen Reaktionslösung NMR-spektroskopisch die Bildung der Sn_3 -Kette **21** nachgewiesen werden (Schema 38).



Schema 38: Synthese des Distannylstannylens **21** aus der Reaktion von zwei Äquivalenten des Stannats **10** mit $SnCl_2$ bei -40 °C .

NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung: Das 1H -NMR-Spektrum bei -40 °C in $THF-d_8$ (Abbildung 13) zeigt die Bildung einer weitestgehend sauberen Verbindung, bei der nur leichte Verunreinigungen zu sehen sind. Bei 3.65 und 1.82 ppm sind die CH_2 -Signale von drei freien THF-Molekülen zu sehen, die aus Verbindung **10** stammen. Die Signale bei 5.15 und 4.94 ppm werden durch die hydridischen Wasserstoffe hervorgerufen. Für die symmetrische Verbindung **21** wären eigentlich keine zwei getrennten Signale zu erwarten. Durch die sterisch anspruchsvollen Terphenylsubstituenten wäre es jedoch möglich, dass eine freie Beweglichkeit des Moleküls eingeschränkt ist und dass somit die beiden Hydride an einer SnH_2 -Gruppe jeweils ein eigenes Signal zeigen. Dies ist in Abbildung 13 farblich verdeutlicht. Die Messtemperatur von -40 °C könnte sich ebenfalls auf die freie Drehbarkeit negativ auswirken, jedoch ist eine Messung bei Raumtemperatur aufgrund der thermischen Instabilität nicht möglich. Die Hydrid-Signale zeigen außerdem jeweils zwei Paare Zinn-Satelliten mit einer großen (1094 bzw. 1108 Hz) und einer kleineren (ca. 60 bzw. ca. 44 Hz) Kopplungskonstante. Die Große deutet auf die $^1J_{119Sn-H}$ -Kopplung hin, während bei der Kleinen theoretisch eine $^2J_{119Sn-H}$ -Kopplung oder eine $^3J_{119Sn-H}$ -Kopplung denkbar wären. Durch Hinzuziehen des 1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrums, welches weiter unten noch genauer erläutert wird, kann auf eine 3J -Kopplung geschlossen werden. Des Weiteren zeigen die Methylgruppen der *ortho*-gebundenen Isopropylgruppen vier Dubletts. Auch dies bestätigt die vermutete eingeschränkte Drehbarkeit von **21** bei -40 °C .

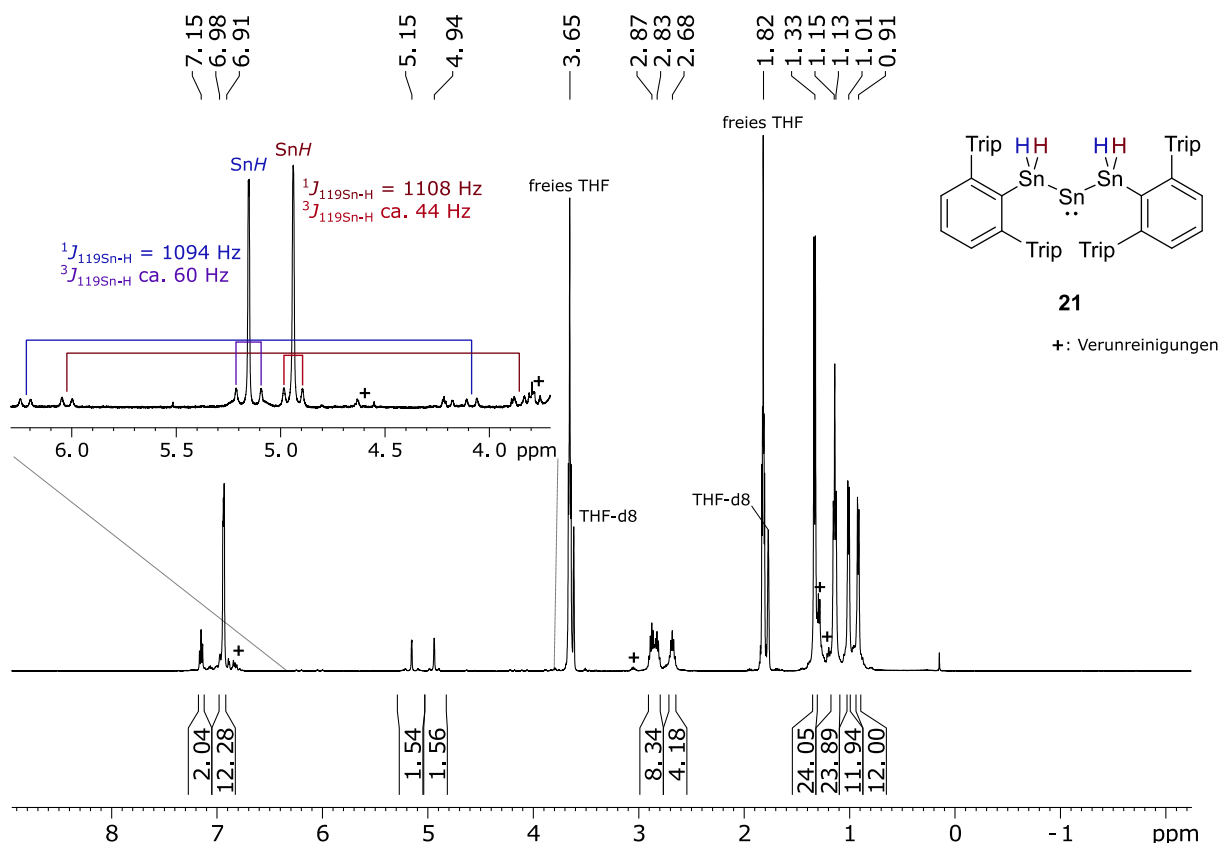


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz) der Reaktionslösung aus der Umsetzung des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit SnCl_2 in THF-d_8 bei -40°C zum Distannylstannylene **21**. Der Bereich der zinngebundenen Wasserstoffe ist vergrößert dargestellt. Verunreinigungen, freies THF und deuteriertes THF sind markiert.

Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für das Distannylstannylene **21** (Abbildung 14), die ein Integrationsverhältnis von 1:2 haben. Das weiter im Tieffeld liegende, breite Singulett bei 68 ppm kann dem mittleren Zinnatom in der Sn_3 -Kette zugeordnet werden. Für zweifach substituierte Zinn-Verbindungen ist diese chemische Verschiebung sehr ungewöhnlich und wäre eher in einem Bereich von >750 ppm erwartet worden.^[87-88,174-175] Das Distannylstannylene von *Power et al.* wurde sogar mit einer chemischen Verschiebung von 3752 ppm beschrieben.^[182] Für Verbindung **21** wäre es denkbar, dass THF, welches hier als Lösemittel dient, die freie Koordinationsstelle am Stannylene besetzt, was in Lösung zu einer dreifachen Koordination führen und damit die Zinnverschiebung zu höherem Feld erklären würde. Literaturbekannte, dreifach koordinierte Sn(II) -Verbindungen finden sich in einem ähnlichen Verschiebungsbereich.^[155,215-216] Das Signal zeigt weiterhin Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-Sn}}$ -Kopplungskonstante von ca. 3998 Hz, die sich auch bei dem Signal der äußeren Zinnatome bei -270 ppm wiederfinden. Dieses spaltet des Weiteren in ein Dublett vom Dublett vom Dublett auf, welches im Spektrum allerdings wie Triplet vom Triplet aussieht, da die Kopplungskonstanten der beiden $^1J_{119\text{Sn-H}}$ - und $^3J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungen nahezu identisch sind und somit nicht aufgelöst werden. Die große Kopplungskonstante von ca. 1100 Hz passt zu den

gefundenen Zinn-Satelliten aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Dort wurden zwar zwei leicht unterschiedliche Werte für die $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung gemessen, sodass das ^{119}Sn -NMR in etwa den gemittelten Wert davon abbildet. Die kleinere Kopplung von ca. 53 Hz resultiert aus der $^3J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung. Auch hier wird in etwa der Mittelwert aus den im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Zinnsatelliten beobachtet. Durch diese kleinere Triplet-Aufspaltung kann bestätigt werden, dass die Hydride am Zinn nicht zu dem mittleren Zinnatom der Sn_3 -Kette koppeln, sondern nur zu den äußeren über jeweils eine 1J - und eine 3J -Kopplung.

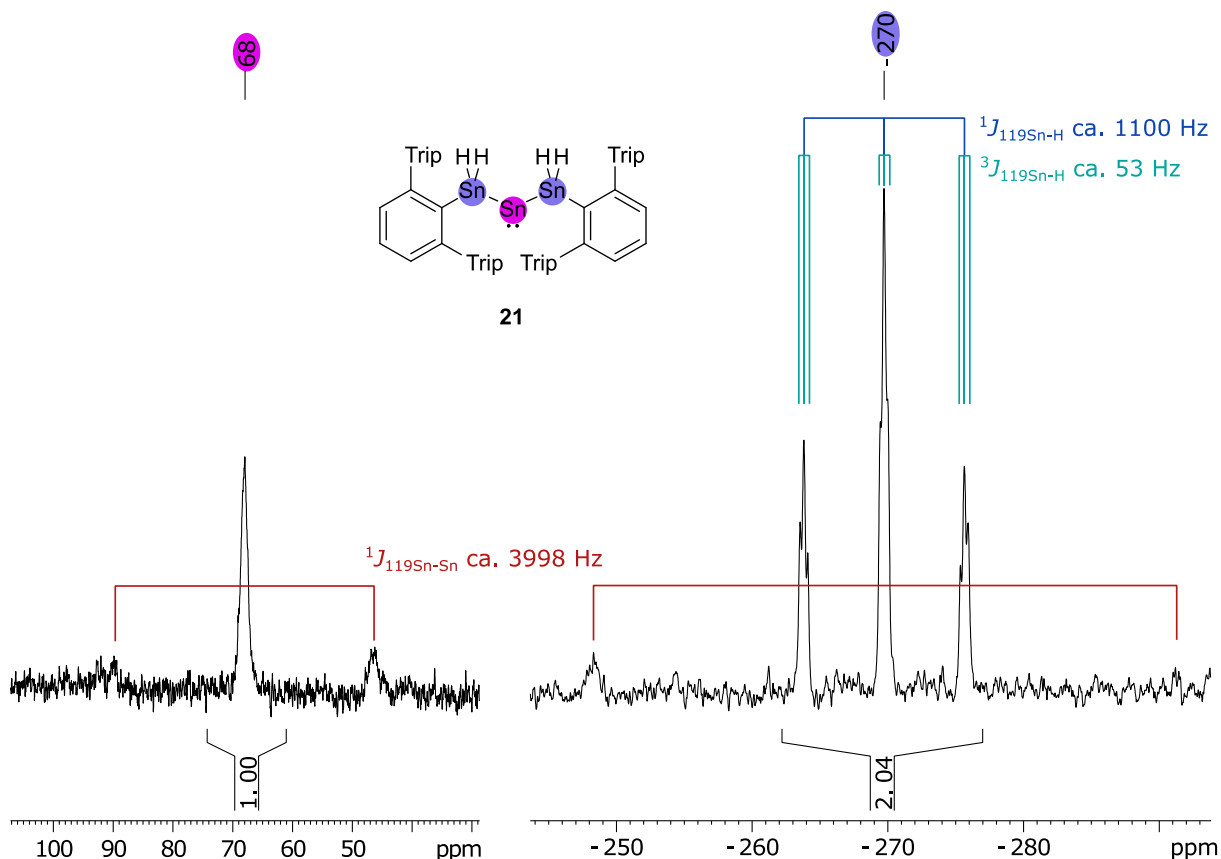
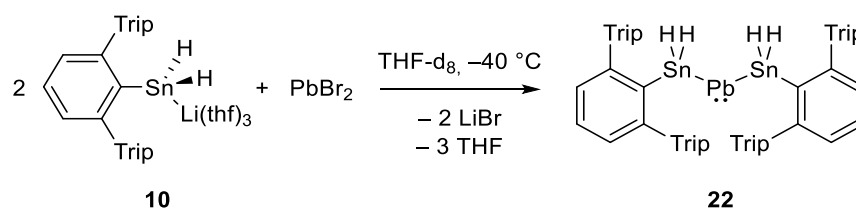


Abbildung 14: Zwei Ausschnitte aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.50 MHz) der Reaktionslösung aus der Umsetzung des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit SnCl_2 in THF-d_8 bei -40°C zum Distannylstannylene **21**. Die zugeordneten Zinnatome und die relevanten Kopplungen sind markiert.

Für eine vollständige Reihe wurde auch PbBr_2 als Elektrophil mit zwei Äquivalenten des Terphenyldihydrostannats **10** umgesetzt. Es ist auch in diesem Fall bei Raumtemperatur keine saubere Reaktion zu sehen, sodass die Vermutung auf eine schnelle Zersetzung des gebildeten Distannylplumbylens nahe liegt. Ähnlich wie bei der Umsetzung mit SnCl_2 konnte jedoch bei -40°C in THF-d_8 die Bildung der Sn-Pb-Sn -Kette **22** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 39). Das gebildete Plumbylen ist jedoch noch deutlich empfindlicher gegenüber Wärme als die analoge Zinnverbindung **21**. Wird das NMR-Rohr mit der Reaktionslösung nicht kalt gehalten, kann bereits nach

wenigen Minuten die Bildung eines deutlichen Bleispiegels beobachtet werden, was auf eine schnelle Zersetzung des Produkts schließen lässt.



Schema 39: Reaktion von zwei Äquivalenten des Stannats **10** mit PbBr_2 zum Distannylplumbylen **22**.

NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung: Anders als beim Distannylstannalen **21** kann im Falle des gebildeten Distannylplumbylens **22** mit dem ^{207}Pb ein weiterer NMR-aktiver Kern vermessen werden. Für die Protonen an den Terphenylresten im Reaktionsspektrum des ^1H -NMR werden recht breite Signale erhalten (Abbildung 15). Dies kann auf eine eingeschränkte Beweglichkeit der Substituenten bei der Temperatur von -40 °C zurückzuführen sein. Neben der Hauptverbindung werden Signale von mindestens einer weiteren Terphenylverbindung beobachtet, die zu etwa 20 % vorliegt. Aufgrund der beschriebenen thermischen Instabilität von **22** handelt es sich dabei wahrscheinlich bereits um erste Zersetzungsprodukte. Diese könnten entstanden sein, während die Komponenten zusammengegeben wurden und für kurze Zeit keine ausreichende Kühlung vorhanden war. Weiterhin kann bei einer chemischen Verschiebung von 6.50 ppm das Signal den zinngebundenen Wasserstoffen zugeordnet werden. Dies lässt sich unter anderem an dem charakteristischen Satellitenmuster des Signals festmachen. Zu sehen sind die Kopplungen zu allen drei Schweratomen in der näheren Umgebung der Hydride. Die Größe der $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung beträgt 1093 Hz. Diese Zinnsatelliten zeigen eine Aufspaltung für die ^{119}Sn und ^{117}Sn -Isotope. Dies ist bei der kleineren $^3J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung von ca. 53 Hz nicht zu beobachten. Die beiden Werte für die $^{119}\text{Sn-H}$ -Kopplungen decken sich mit den beobachteten Kopplungskonstanten für das Distannylstannalen **21**. Des Weiteren zeigt das Signal Bleisatelliten mit einer $^2J_{^{207}\text{Pb-H}}$ -Kopplung von 106 Hz, was im Vergleich zu anderen $^2J_{^{207}\text{Pb-H}}$ -Kopplungen in einer ähnlichen Größenordnung liegt.^[178,217-219] Die genaue Unterscheidung zwischen Zinn- und Bleisatelliten konnte unter anderem durch ^1H -NMR-Spektren getroffen werden, bei denen gezielt ^{119}Sn bzw. ^{207}Pb entkoppelt gemessen wurde. Durch Einstrahlen der richtigen Frequenz kann die Kopplung unterdrückt werden und die entsprechenden Satelliten „verschwinden“ im ^1H -NMR-Spektrum.

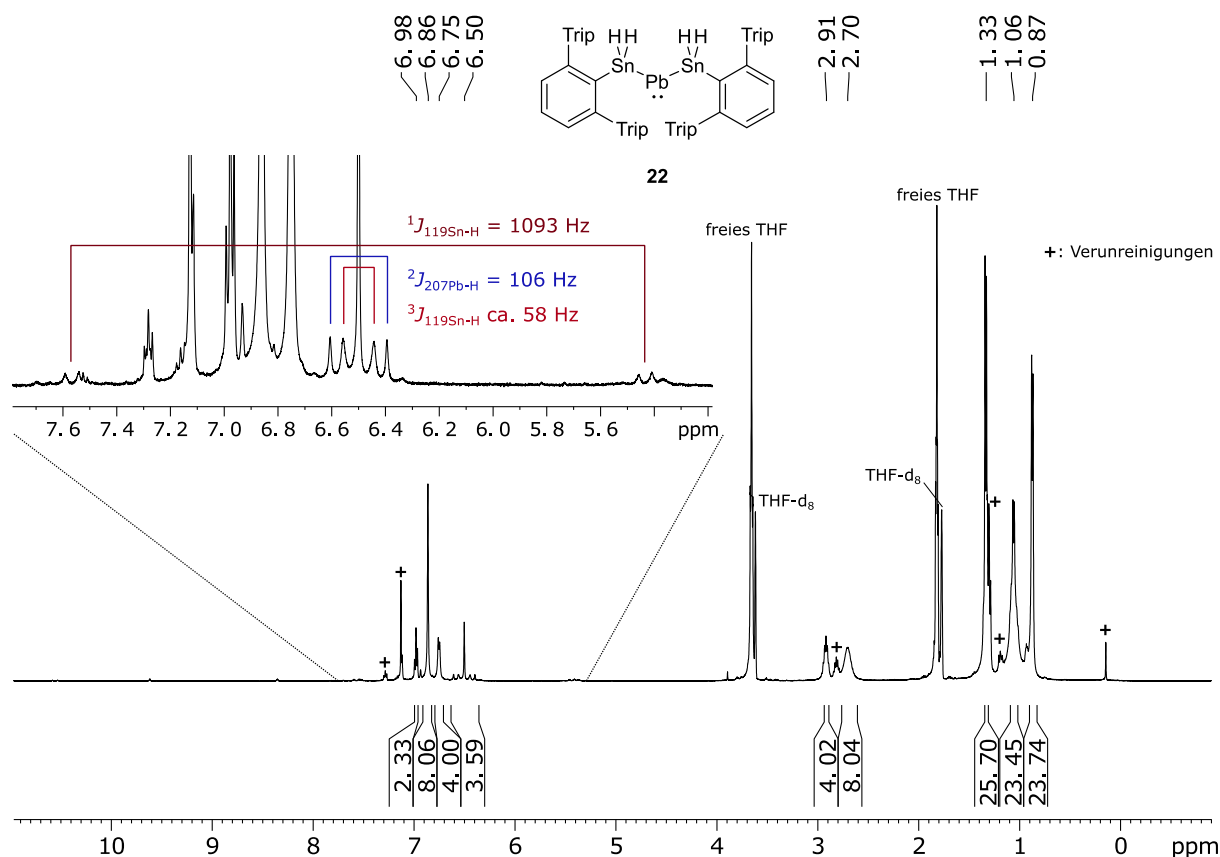


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum (500.13 MHz) der Reaktionslösung aus der Umsetzung des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit PbBr_2 in THF-d_8 bei -40°C zum Distannylplumbylen **22**. Der Bereich der zinngebundenen Wasserstoffe ist vergrößert dargestellt. Verunreinigungen (mit + gekennzeichnet), freies THF und deuteriertes THF sind markiert.

Die NMR-Spektroskopie der Schweratome zeigt für das ^{119}Sn ein Triplett bei -322 ppm und für das ^{207}Pb ein Singulett bei -383 ppm (Abbildung 16). Das Triplett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird durch die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung zu den zwei hydridischen Wasserstoffen hervorgerufen. Eine weitere Triplettaufspaltung durch eine $^3J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung kann im Spektrum nicht identifiziert werden, da das Signal zu breit ist. Es zeigen sich außerdem Satelliten, die durch die 2J -Kopplung zum ^{207}Pb entstehen. Die Kopplungskonstante von ca. 15500 Hz ist etwa 5000 Hz kleiner als in den von *Drost et al.* publizierten Monostannyl- und Distannylplumbylenen.^[200] Bei Verbindungen der Art $\text{R}_3\text{Pb-SnR}_3$ fallen die Kopplungskonstanten jedoch deutlich kleiner aus (1600-6700 Hz).^[220-221] Die chemische Verschiebung von -322 ppm ist an sich für tetravalentes Zinn nicht ungewöhnlich, interessant ist jedoch, dass kein SO-HALA-Effekt, wie er bereits in Kapitel 3.3.3 für das Stannylplumbylen **19** beschrieben wurde, beobachtet werden kann.

Im $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von -383 ppm das Blei-Signal gefunden werden, welches ebenfalls Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{207\text{Pb-Sn}}$ -Kopplung von ca. 15500 Hz aufweist. Die chemische Verschiebung ist sehr untypisch, wenn sie mit dem Monostannyl- und dem Distannylplumbylen von *Drost et al.* (7853 bzw. 6905 ppm) und anderen zweifach

koordinierten Blei-Verbindungen verglichen wird, die für gewöhnlich bei einem deutlich tieferen Feld von über 4000 ppm beobachtet werden.^[200,220-221] Die nicht zu erwartende Hochfeldverschiebung des mittleren Atoms in der Kette wurde bereits beim Distannylstannylen **21** beobachtet. Ähnlich dazu könnte auch hier das THF, welches als Lösemittel dient, gleichzeitig als Donor für das leere p-Orbital des Plumbylens dienen und damit die Koordination am Blei erhöhen, was wiederum die Verschiebung ins Hochfeld erklären würde.

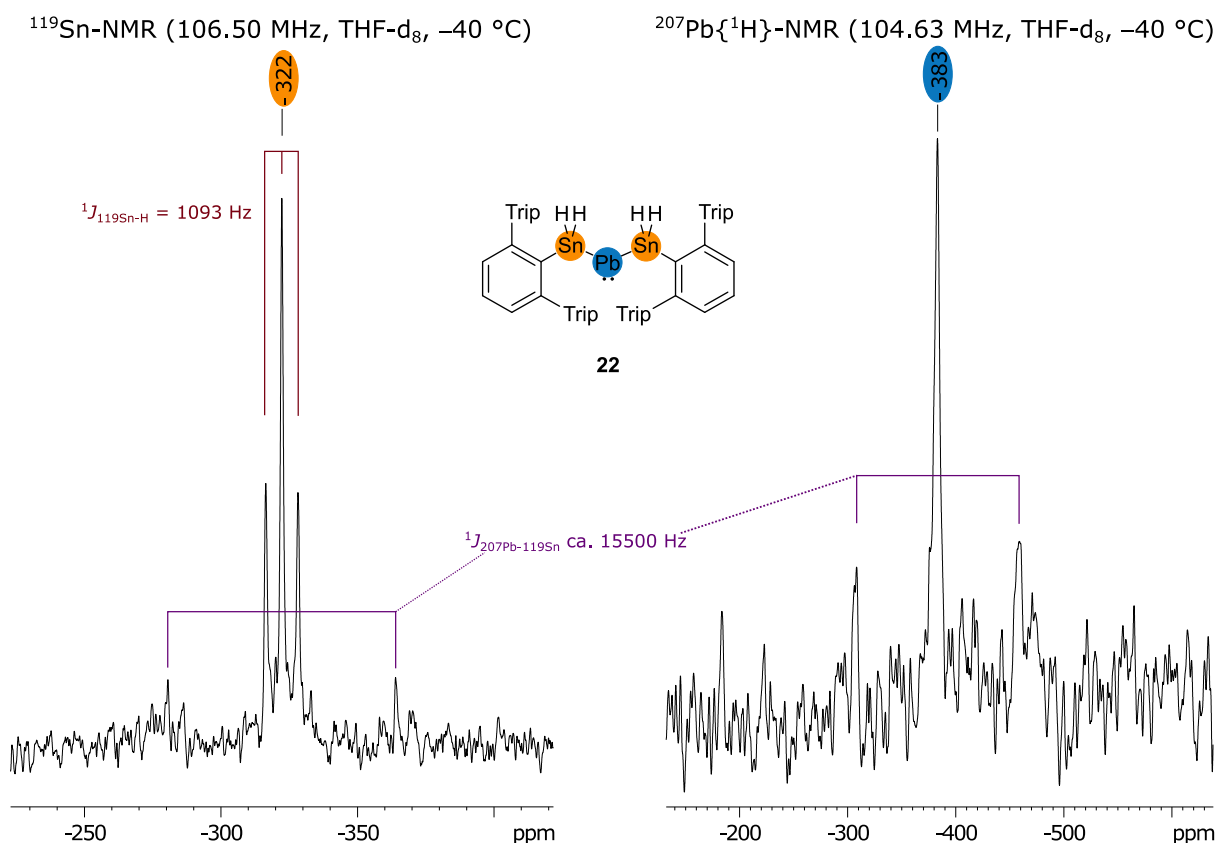


Abbildung 16: Ausschnitte aus dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (106.50 MHz, links) und dem ²⁰⁷Pb{¹H}-NMR-Spektrum (104.63 MHz, rechts) der Reaktionslösung aus der Umsetzung des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit PbBr₂ in THF-d₈ bei -40 °C zum Distannylplumbylen **22**. Die relevanten Kopplungen sind markiert.

Versuche, die beiden beschriebenen Distannyl-Verbindungen **21** und **22** zu kristallisieren, waren bisher nicht erfolgreich. Grund dafür ist nicht zuletzt die thermische Instabilität der Verbindungen, die besonders beim Plumbylen **22** stark ausgeprägt ist. Nichtsdestotrotz wurden verschiedene Versuche zur Kristallisation unternommen, bei denen unter anderem das bereits bekannte Sn(II)-Hydrid **16** aus dem Gemisch kristallisiert werden konnte.^[103] Ein Kristallisationsansatz, der aus der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit PbBr₂ stammte, lieferte aus Hexan bei -40 °C allerdings braune, würfelförmige Kristalle, welche die Molekülstruktur eines bisher unbekanntes Sn₂Pb₅-Clusters **23** zeigten (Abbildung 17). Aufgrund der geringen Menge der Kristalle konnte weder eine NMR- noch IR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden. Der Mechanismus, der zur Bildung dieser

Verbindung führt, ist schwer zu realisieren, da auch die eingesetzte Stöchiometrie eigentlich ein Verhältnis von Zinn zu Blei von 2:1 hatte, während in **23** ein Verhältnis von 2:5 vorliegt. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen die Entwicklung von H₂ durch das Signal bei 4.45 im ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆. Des Weiteren wurde die Bildung eines Metallspiegels am NMR-Rohr beobachtet. Ob es sich dabei um Zinn, Blei oder eine Mischung handelt, konnte nicht festgestellt werden. Recht sicher ist jedoch, dass verschiedene Folge- und Zersetzungsreaktionen aus dem Distannylplumbylen **22** zur Bildung des Clusters führten, welche möglicherweise auch lösungsmittel- und/oder temperaturabhängig ablaufen könnten, sodass eine Reproduktion der Synthese bisher nicht möglich war. Wäre eine zielgerichtete Synthese der Verbindung möglich, wären unter anderem die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung sehr interessant. Nach der Wade-Regel handelt es sich bei dem Sn₂Pb₅-Cluster um eine *closo*-Struktur. Jedes Bleiatom steuert zwei Elektronen zum Cluster (die anderen zwei Elektronen zeigen nach außen), während die beiden Zinnatome jeweils drei Elektronen beisteuern, da dort jeweils ein Elektron für die Bindung zum Terphenylsubstituenten benötigt wird. Somit ergeben sich $(5 \times 2) + (2 \times 3) = 16$ Elektronen, was 8 Elektronenpaaren entspricht. Bei sieben Gerüstatomen erhält man also $n + 1$ Elektronenpaare und somit eine *closo*-Struktur.

Kristallstrukturanalyse: Der Sn₂Pb₅-Cluster kristallisierte in der tetragonalen Raumgruppe *I4₁/acd* mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Molekülstruktur zeigt einen Pb₅-Ring, welcher mit zwei SnAr*-Resten die Form einer pentagonalen Bipyramide zeigt. Die Winkel innerhalb des Bleirings betragen 107.430(15)°, 108.333(11)° und 108.45(2)°, was nahezu einem idealen, planaren Fünfeck entspricht, welches Winkel von genau 108° zeigt. Der Abstand zwischen den Bleiatomen liegt zwischen 3.0398(6) Å und 3.0664(5) Å. Pb-Pb-Einfachbindungen sind dazu im Vergleich kürzer (2.85-2.97 Å)^[222-225], jedoch zeigen Clusterverbindungen des Bleis ähnliche oder auch längere Bindungslängen als in **23** zu finden sind.^[226-230] Das Strukturmotiv eines planaren Pb₅-Rings wurde bereits von *Kaupp et al.* 2004 in Form eines [Pb₅{Mo(CO)₃}₂]⁴⁻-Clusters vorgestellt.^[231] Dieses wurde aus der Reaktion von K₄Pb₉ mit [MesMo(CO)₃] hergestellt unter Zugabe von [2.2.2]Kryptand. Die Bindungswinkel ähneln sehr der Struktur von **23**, wobei die Bindungslängen geringfügig kürzer sind. *Power et al.* publizierten 2007 die zum Sn₂Pb₅-Cluster **23** äquivalente Zinnverbindung, welche statt des Pb₅-Rings einen Sn₅-Ring aufweist, wobei an den Spitzen der pentagonalen Bipyramide ebenfalls Terphenylsubstituenten gebunden sind.^[232] Die Verbindung konnte entweder über Reduktion einer Mischung aus ArSnCl und SnCl₂ mit KC₈ oder durch Erhitzen des entsprechenden Organozinn(II)hydrids [ArSn(μ-H)]₂ gewonnen werden. Die Bindungslängen im Zinn-Fünfring sind etwas geringer als im Bleiring, was aufgrund der kleinen Atomradien den Erwartungen entspricht.

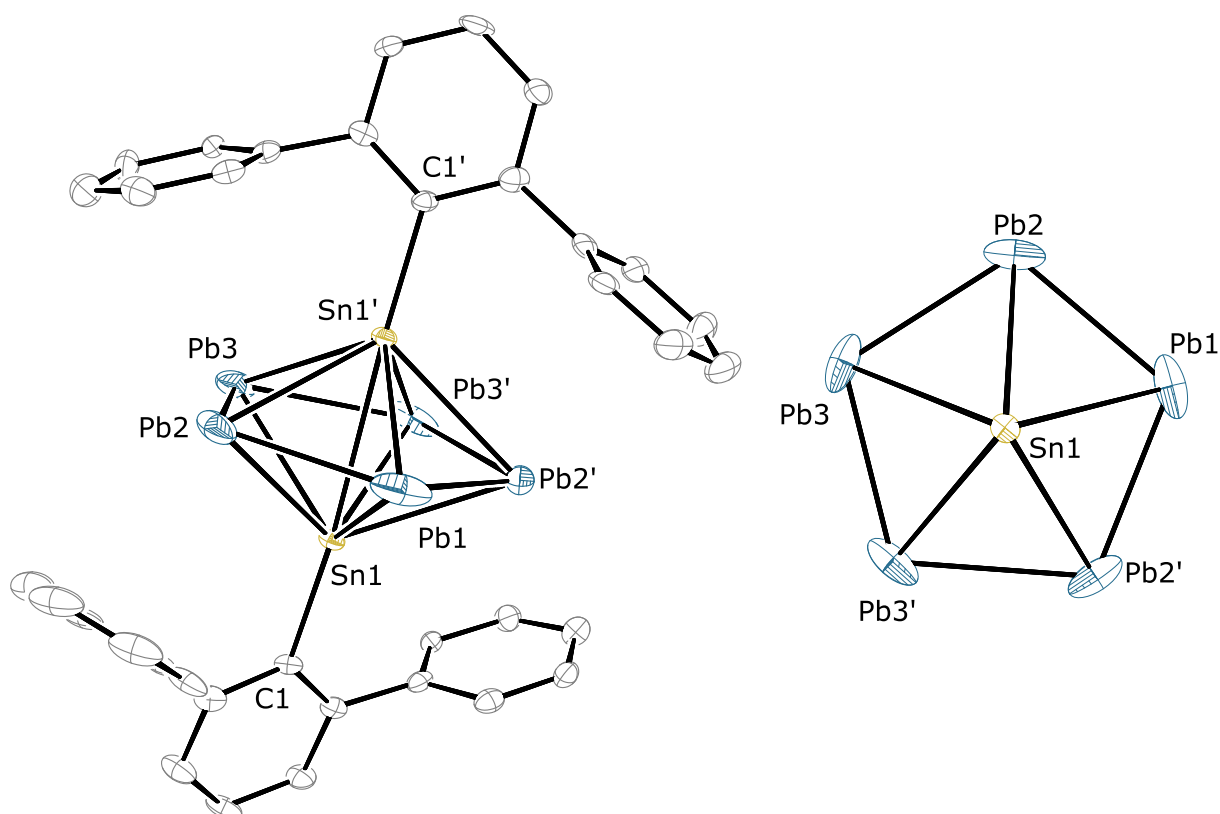


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{Pb})_5\text{SnAr}^*$ **23** in tetragonaler Raumgruppe $I4_1/acd$ (links) und mit Detailansicht (rechts). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe und die Isopropylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **23**: Sn1–C1 2.199(7), Sn1–Sn1' 3.350(6), Sn1–Pb1 3.0781(6), Sn1–Pb2 3.0967(6), Sn1–Pb3 3.0786(6), Sn1–Pb3' 3.0785(6), Pb1–Pb2 3.0664(5), Pb2–Pb3 3.0398(6), Pb3–Pb3' 3.0625(9), Pb1–Pb2–Pb3 107.430(15), Pb2–Pb3–Pb3' 108.333(11), Pb2–Pb1–Pb2' 108.45(2).

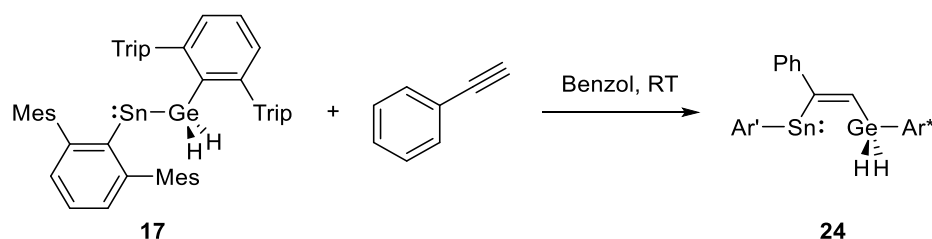
3.3.5 Folgereaktionen des Germylstannylens **17** und des Stannylplumbylens **19**

Mit den in Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 beschriebenen Zinn-Element-Verbindungen der Gruppe 14 **17** und **18** sollten verschiedene Folgereaktionen durchgeführt werden. Dabei wurden insbesondere ungesättigte Verbindungen eingesetzt. Die Reaktionen mit dem Germylstannylen und dem Stannylplumbylen könnten entweder an der Element-Element-Bindung oder an der Tetrylen-Einheit stattfinden, was im Folgenden untersucht werden sollte.

3.3.5.1 Reaktionen mit Phenylacetylen

Bei der Umsetzung des Germylstannylens **17** mit einem Äquivalent Phenylacetylen wurde direkt ein Farbumschlag von violett nach pink beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine saubere Reaktion mit der Bildung von nur einem Produkt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten konnte das Insertionsprodukt des Alkins in die Germanium-Zinn-Bindung, also ein germylsubstituiertes Vinyl-Stannylen, $\text{Ar}'\text{Sn}-\text{C}(\text{Ph})\text{CH}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ **24** in quantitativer Ausbeute erhalten

werden (Schema 40). Wurde ein Überschuss Phenylacetylen für die Reaktion eingesetzt, konnte kein anderes Produkt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert werden. Es lag lediglich eine Mischung aus dem Vinyl-Stannylen **24** und nicht reagiertem Phenylacetylen vor. Über die Insertion von Alkinen in Stannylen-Element-Verbindungen konnten unter anderem *Aldridge et al.* berichten.^[233] Ein zu **24** sehr ähnliches Strukturmotiv wurde bereits von *Power et al.* 2017 vorgestellt mit dem Unterschied, dass statt der GeH_2 eine SnH_2 -Gruppe im Molekül vorliegt.^[117]



Schema 40: Reaktion des Germylstannylens **17** mit einem Äquivalent Phenylacetylen führt zur Bildung des germylsubstituierten Vinyl-Stannylens **24**.

Kristallstrukturanalyse: Das Vinyl-Stannylen **24** konnte aus konzentrierten Hexan-Lösungen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert werden, sodass für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten wurden. Abbildung 18 zeigt die Molekülstruktur. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Deutlich in der Struktur zu erkennen ist der Charakter der Bindung zwischen C29 und C30, die mit einer Bindungslänge von $1.344(5)\text{ \AA}$ genau im Bereich von C–C-Doppelbindungen liegt.^[120] Das C30 zeigt weiterhin mit einer Winkelsumme von 359.8° eine trigonal planare Umgebung und damit die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs. Die Bindung zwischen Ge1 und C29 ist mit $1.931(4)\text{ \AA}$ mit verschiedenen Vinyl-Germanen vergleichbar.^[234-237] Auch die Sn1–C30-Bindung liegt mit $2.214(4)\text{ \AA}$ in einem ähnlichen Bereich wie bei literaturbekannten Vinyl-Stannylenen.^[117,233,238] Das freie Elektronenpaar am Zinn erklärt den kleinen C13–Sn1–C30-Winkel von $99.34(13)^\circ$. Der Abstand zwischen Germanium und Zinn liegt bei 3.732 \AA , sodass hier von keiner Wechselwirkung zwischen diesen Atomen ausgegangen werden kann.

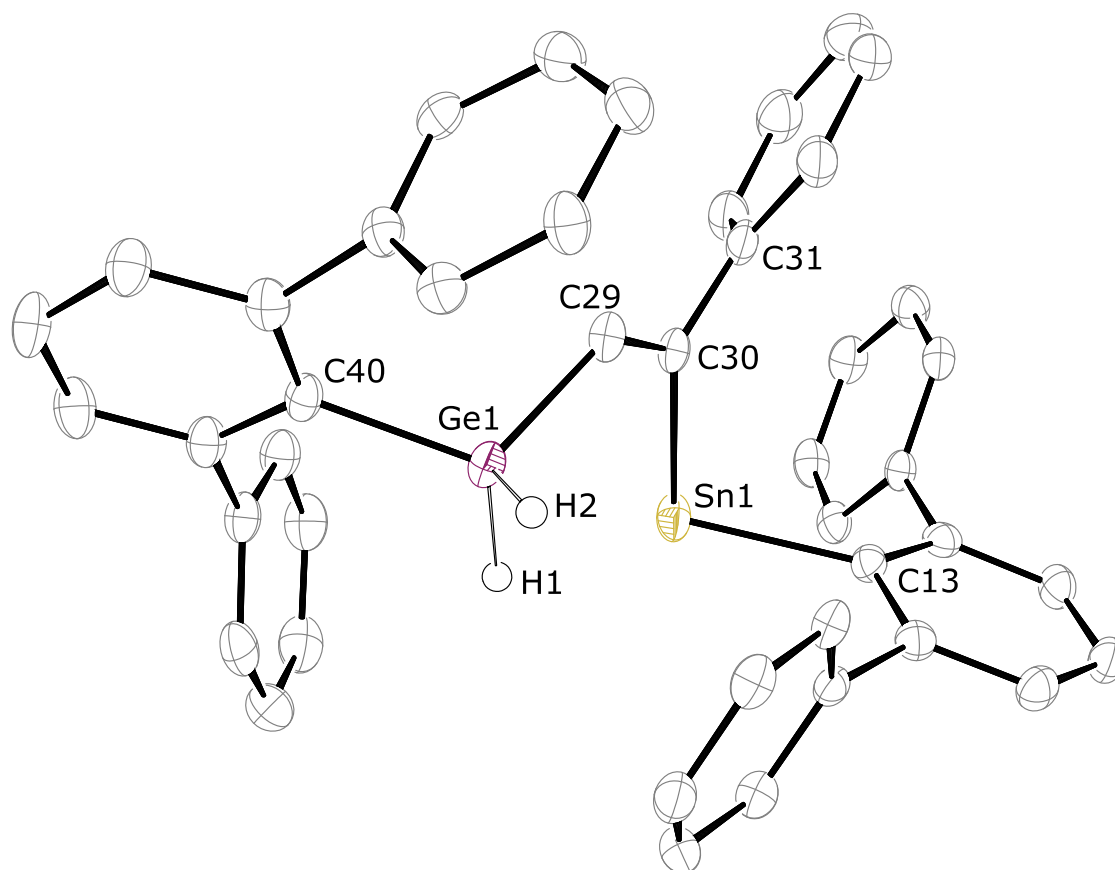
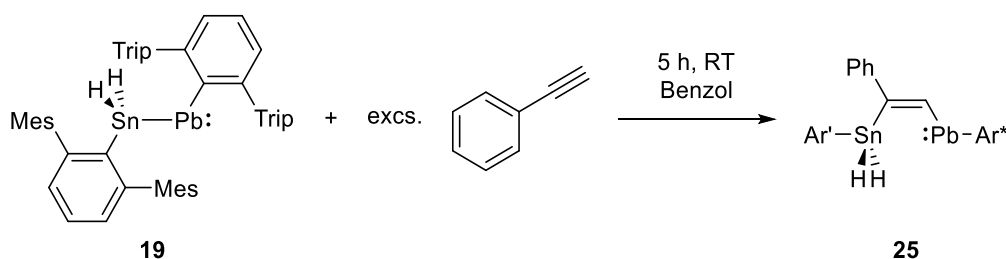


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{Sn}-\text{C}(\text{Ph})\text{CH}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ **24** in orthorhombischer Raumgruppe $Pna2_1$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 sowie die Isopropyl- und die Methylgruppen der Terphenylsubstituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **24**: Sn1–C13 2.213(4), Sn1–C30 2.214(4), Ge1–C29 1.931(4), Ge1–C40 1.973(4), C29–C30 1.344(5), C13–Sn1–C30 99.34(13), C29–Ge1–C40 113.80(16), C29–C30–Sn1 124.0(3), C31–C30–Sn1 117.2(2), C29–C30–C31 118.7(3), C30–C29–Ge1 126.1(3).

NMR-Spektroskopie: Die germaniumgebundenen Wasserstoffe können im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 3.76 ppm als Dublett gefunden wurden. Das Signal zeigt keine Zinn-Satelliten, sodass in Lösung keine Wechselwirkung zwischen den hydridischen Wasserstoffen und dem Stannylen zu beobachten ist. Die Kopplungskonstante beträgt 5.1 Hz und lässt sich auf die $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu dem vinylgebundenen Wasserstoff erklären. Dieser zeigt sich als Triplet bei einer chemischen Verschiebung von 6.79 ppm. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 1630 ppm beobachtet. Dieser Verschiebungsbereich ist für divalente Zinn-Verbindungen zu erwarten und deckt sich mit bereits bekannten Vinyl-Stannylenen.^[117,233]

Die Umsetzung des Stannylplumbylens **19** mit Phenylacetylen sollte analog zu der in Schema 40 gezeigten Reaktion durchgeführt werden. Nach Zugabe von einem Äquivalent Phenylacetylen zum Stannylplumbylen **19** in C_6D_6 wurde zunächst kein Farbwechsel beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte hauptsächlich die Signale von freiem Phenylacetylen und des Edukts **19**, was unter

anderem an dem charakteristischen Hydrid-Signal bei 16.42 ppm erkannt werden kann. Nach ca. 3 Stunden bei Raumtemperatur zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Umsatz des Edukts sowie die Bildung einer neuen Verbindung. Durch das Integrationsverhältnis der Edukt- und Produktsignale konnte allerdings erst ein Umsatz von ca. 30 % ausgemacht werden. Auch nach 3 Tagen konnte aus der Reaktionslösung das Edukt **16** noch immer im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Auch die CH-Gruppe des Phenylacetylen war zu geringen Anteilen im NMR-Spektrum noch zu erkennen. Allerdings wurde auch eine Abnahme der Signale, die der neuen Verbindung zugeordnet werden konnten, festgestellt. Da sich das Reaktionsgemisch außerdem dunkelbraun verfärbte sowie die Bildung eines Metallspiegels am Rand des NMR-Rohrs zu erkennen war, war davon auszugehen, dass die neue Verbindung thermisch nicht stabil ist und sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden zersetzt. Bevor also ein vollständiger Umsatz der Reaktion beobachtet werden kann, zersetzt sich das Produkt bereits wieder. Um dem entgegenzuwirken, wurde ein zehnfacher Überschuss an Phenylacetylen bei der Reaktion eingesetzt. Bereits nach einer Stunde wurde ein Farbumschlag von blau nach violett beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung waren noch ca. 35 % des Edukts vorhanden. Nach insgesamt 3.5 Stunden bei Raumtemperatur waren nur noch geringe Mengen des Edukts vorhanden (unter 7 %), sodass die Reaktion aufgearbeitet werden konnte. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten konnten aus konzentrierten Hexan-Lösungen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten werden, deren röntgendiffraktometrische Messung die Bildung des stannylsubstituierten Vinyl-Plumbylens **25** zeigten (Schema 41; kristalline Ausbeute 31 %).



Schema 41: Bildung des Vinyl-Plumbylens **24** aus der Reaktion des Stannylplumbylens **19** mit einem Überschuss an Phenylacetylen.

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur des Vinyl-Plumbylens **25** ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die strukturellen Eigenschaften sind im Allgemeinen mit denen des Vinyl-Stannylens **24** vergleichbar. Auffällig ist, dass der Phenylring aus dem Phenylacetylen wieder auf der Seite des Zinns lokalisiert ist. Wie es zu dieser besonderen Regioselektivität bei der Bildung der Verbindungen **24** und **25** kommen könnte, soll weiter unten noch intensiver diskutiert werden. Die Doppelbindung zwischen C1 und C2 kann deutlich an der Bindungslänge von $1.337(9)\text{ \AA}$ erkannt werden.^[120] Auch die Winkelsumme am C2 von 360.1° spricht deutlich für die sp^2 -Hybridisierung dieses Atoms, wie es analog beim Vinyl-

Stannylene **24** gefunden wurde. Die Pb1–C1-Bindungslänge beträgt 2.272(7) Å und kann damit mit literaturbekanntem Vinyl-Plumbylenen verglichen werden.^[213,239-240] Auch die Sn1–C2-Bindungslänge von 2.146(7) Å zeigt beim Vergleich mit bekannten Verbindungen keine besonderen Auffälligkeiten.^[239,241-243]

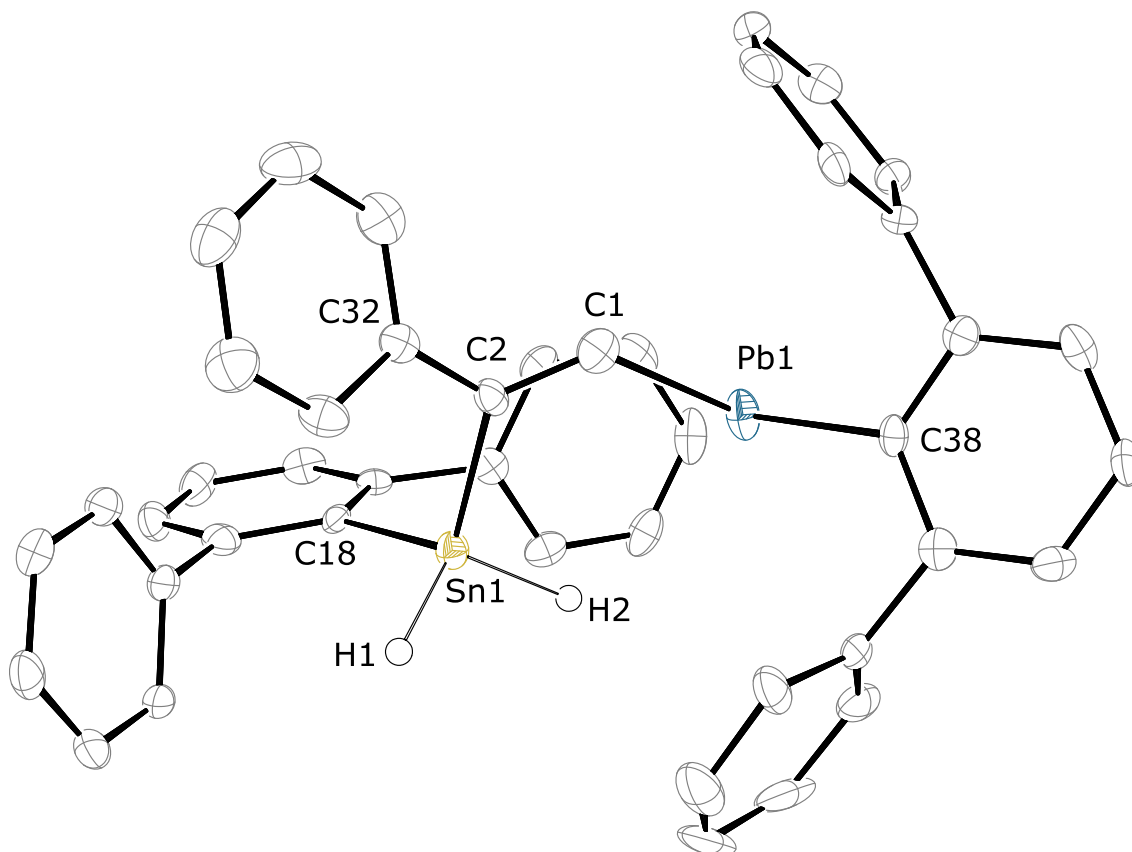


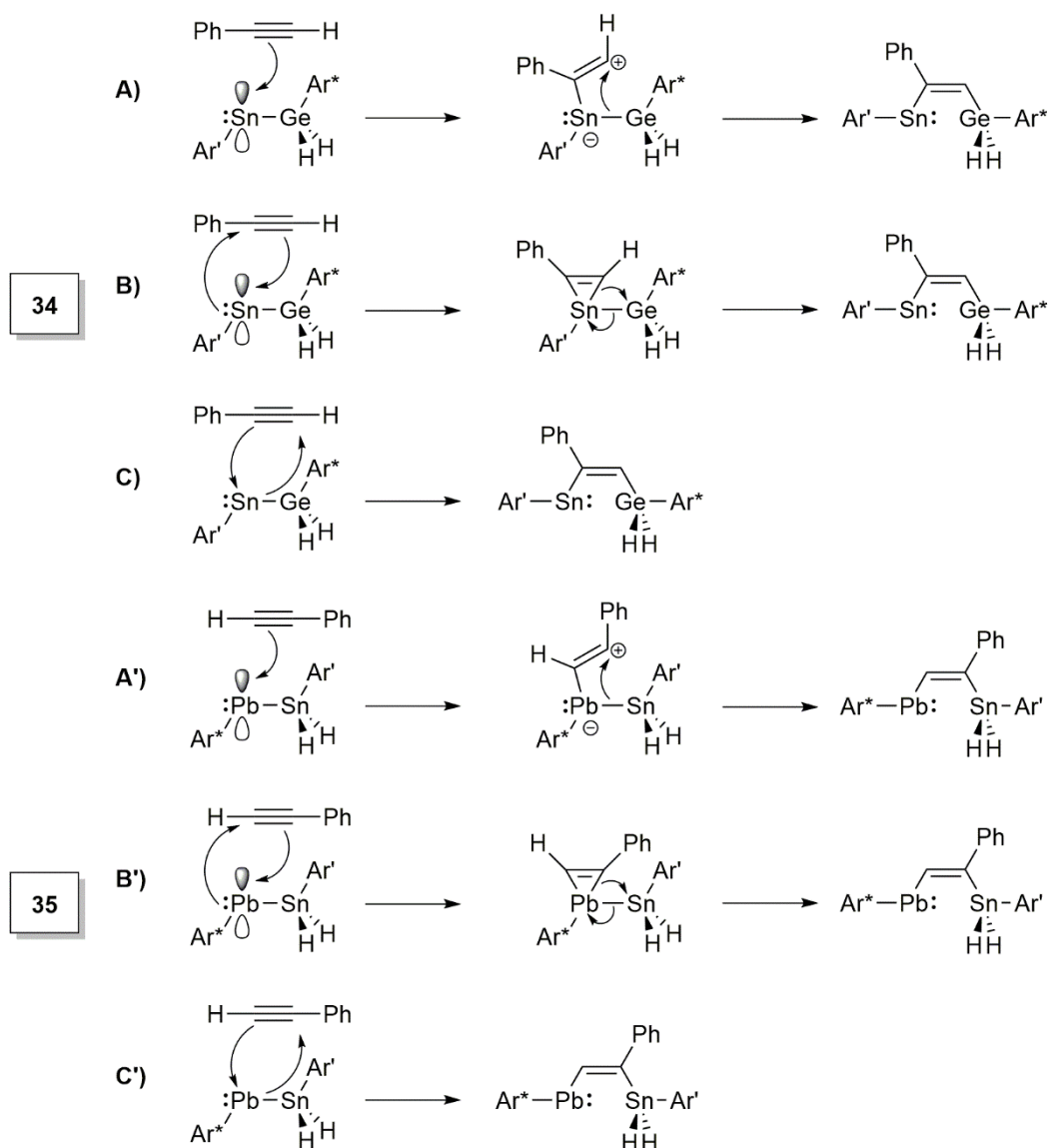
Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-C(Ph)CH-PbAr}^*$ **25** in orthorhombischer Raumgruppe $Pna2_1$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropyl- und die Methylgruppen der Terphenylsubstituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **25**: Pb1–C1 2.272(7), Pb1–C38 2.317(7), Sn1–C2 2.146(7), Sn1–C18 2.161(7), C1–C2 1.337(9), C1–Pb1–C38 99.1(3), C2–Sn1–C18 113.3(3), C1–C2–C32 122.7(7), C1–C2–Sn1 117.7(6), C32–C2–Sn1 119.7(5).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der oben bereits beschriebenen thermischen Instabilität des Vinyl-Plumbylens **25** wurde die NMR-Spektroskopische Untersuchung in C_6D_6 bei 7 °C durchgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die zinngebundenen Wasserstoffe ein Signal bei 4.17 ppm, welches durch eine $^4J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu der vinylicen CH-Gruppe in ein Dublett (2.3 Hz) aufspaltet. Das Signal trägt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 1796 Hz, was für eine $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung an tetravalentem Zinn im erwarteten Bereich liegt.^[174-175] Der CH-Gruppe an der Doppelbindung kann bei einer ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung von 11.50 ppm ein Triplet, welches durch die $^4J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu der SnH_2 -Gruppe hervorgerufen wird, zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung

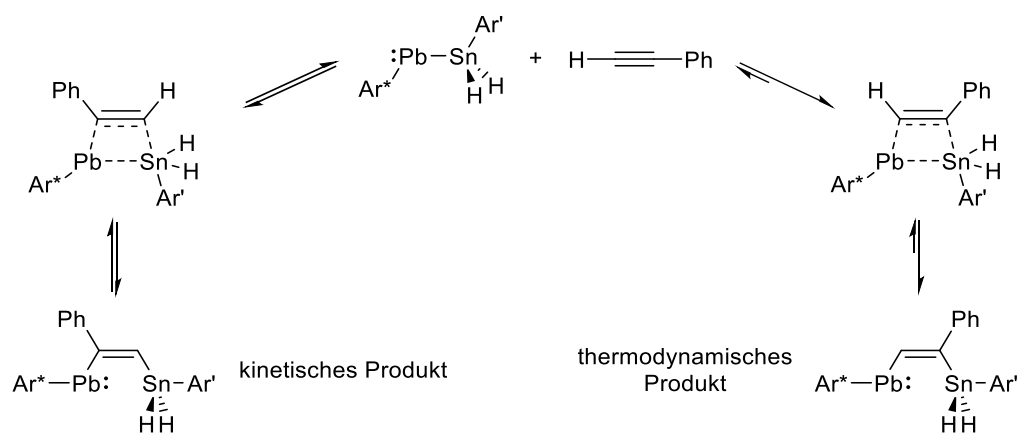
dieses Signals kann durch den sogenannten β -SO-HALA-Effekt erklärt werden, der bereits in Kapitel 3.3.3 für das Stannylplumbylen **19** diskutiert wurde.^[211-212] Vergleichbare $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen für olefinische CH-Gruppen, konnten bereits im Arbeitskreis *Wesemann* bei 12.31 ppm und 10.33 ppm für Blei- bzw. zinngebundene Olefine gefunden werden.^[213] Des Weiteren trägt das Signal bei 11.50 ppm Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H}^{19}\text{Sn-H}} = 270$ Hz. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale, die weit im Tieffeld zu finden sind. Dabei handelt es sich um die beiden am Blei gebundenen Kohlenstoffatome. Zum einen ist der *ipso*-Kohlenstoff des Terphenyl-Substituenten bei 259.6 ppm und zum anderen ist der Kohlenstoff der CH-Gruppe an der Doppelbindung bei 284.7 ppm zu finden. Diese Tieffeldverschiebungen sind für sp^2 -hybridisierte bzw. aromatische Kohlenstoffatome äußerst ungewöhnlich. Auch hier können relativistische Effekte des Bleis für diese Verschiebungen ins Tieffeld verantwortlich gemacht werden (α -SO-HALA-Effekt).^[203-210] Das $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von -353 ppm ein Dublett vom Triplet, dessen Kopplungskonstanten sich mit den Zinn-Satelliten aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum decken. Die chemische Verschiebung dieses Signals liegt im Vergleich zum Edukt, dem Stannylplumbylen **19** ($\delta_{\text{H}^{19}\text{Sn}} = 1199$ ppm), deutlich weiter im Hochfeld und in einem Bereich, der für vierfach koordinierte Zinndihydride zu erwarten ist.^[174-175] Im Falle von Verbindung **25** kann sich im Vergleich zum Edukt der SO-HALA-Effekt nicht auf die chemische Verschiebung des Zinns auswirken, da nun zwei Kohlenstoffe dazwischen gebunden sind.

Überlegungen zur Produktbildung: Sowohl für das Vinyl-Stannylene **24** als auch für das Vinyl-Plumbylen **25** konnte eine deutliche Regioselektivität der Reaktion beobachtet werden. In beiden Fällen ist die Phenylgruppe des Phenylacetylen auf der Seite des Zinns gebunden. Mechanistisch betrachtet ist dies zunächst verwunderlich, da in Verbindung **24** das Zinn als Stannylene (also Sn(II)) und in Verbindung **25** das Blei als Plumbylen (also Pb(II)) jeweils das reaktive Zentrum der Moleküle darstellt. Der Angriff des Acetylen müsste also an der Tetrylen-Einheit stattfinden, ehe es zur Insertion in die Bindung der beiden Gruppe-14-Elemente kommt. Schema 42 zeigt drei mögliche Mechanismen zur Bildung der Verbindungen **24** und **25**, die jeweils so formuliert wurden, dass am Ende die beobachtete Produktkonstitution vorliegt. Mechanismus **A** bzw. **A'** geht von einem nucleophilen Angriff der Dreifachbindung in das leere p-Orbital des Tetrylens aus. Die anschließend gebildete Verbindung könnte unter Spaltung der Element-Element-Bindung die Bildung des Vinyl-Tetrylens erklären. Um die Konstitution des Produkts erklären zu können, würde im Falle von Verbindung **24** (Mechanismus **A**), eine positive Formalladung an dem terminalen Kohlenstoffatom entstehen, die nicht stabilisiert wäre. Bevorzugt wäre sicherlich, dass die positive Ladung an dem phenylsubstituierten Kohlenstoffatom entsteht. Dann wäre allerdings ein anderes Produkt zu erwarten, sodass Mechanismus **A** und **A'** sehr unwahrscheinlich sind. Bei Mechanismus **B** bzw. **B'** würde sich zunächst über eine chelotrope [2+1]-Cycloaddition ein Stanniren bilden, welches anschließend zum Vinyl-Tetrylen umlagern könnte. Zwar sind in der Literatur Beispiele für chelotrope [2+1]-Cycloadditionen von Acetylenen an Stannylene

bekannt, jedoch wurden diese mit cyclischen und damit reaktiveren Alkinen durchgeführt und nicht mit einem terminalen, wie es bei Mechanismus **B** und **B'** der Fall wäre.^[244-245] Damit ist auch dieser Mechanismus tendenziell unwahrscheinlich. Mechanismus **C** bzw. **C'** geht wiederum von einer [2+2] sigmatropen Umlagerung unter Spaltung der Element-Element-Bindung aus, wie es auch von *Power et al.* für die äquivalente Reaktion eines Dihydrostannylstannylens mit Phenylacetylen diskutiert wurde.^[117] Aufgrund der aufgestellten Überlegungen scheint dieser Mechanismus am plausibelsten. Einen Hinweis darauf gibt die recht langsam ablaufende Reaktion des Stannylplumbylens **19** mit einem Überschuss an Phenylacetylen (Schema 41). Wird die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt, kann neben der Bildung des Vinyl-Plumbylens eine weitere Verbindung beobachtet werden, die zunächst als Hauptprodukt auftritt. Im weiteren Vergleich der Reaktion werden die Signale jedoch schwächer und nach ca. 2.5 Stunden sind diese kaum noch vorhanden. Diese weitere Verbindung zeigt ähnliche, charakteristische Signale wie das Vinyl-Plumbylen **25**: Ein Triplett bei 12.38 ppm und ein Dublett bei 4.49 ppm. Die Integrale zeigen ein Verhältnis von 1:2. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Signalen 4.4 Hz und ist damit größer als im Falle des Vinyl-Plumbylens (2.3 Hz). Vorstellbar wäre, dass sich über eine [2+2]-Reaktion zunächst das Produkt bildet, das die Phenylgruppe auf der Seite des Bleiatoms trägt. Da sich diese Verbindung schneller bildet, müsste es sich dabei um das kinetische Produkt handeln. Möglicherweise ist die Reaktion zum Produkt mit der Phenylgruppe auf der Seite des Bleis aus elektronischen Gründen bevorzugt und damit schneller. Durch die Rückreaktion der [2+2] sigmatropen Umlagerung könnte nach und nach das thermodynamische Produkt entstehen, welches die Phenylgruppe auf der Seite des Zinns trägt, bis schließlich fast nur noch diese Verbindung im Reaktionsgemisch vorhanden wäre (Schema 43). Thermodynamisch wäre es sicherlich sinnvoll, dass die Phenylgruppe auf der Seite mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten lokalisiert ist.



Schema 42: Drei mögliche Mechanismen zur Bildung der Vinyl-Tetrylene **24** (A, B und C) und **25** (A', B', C').

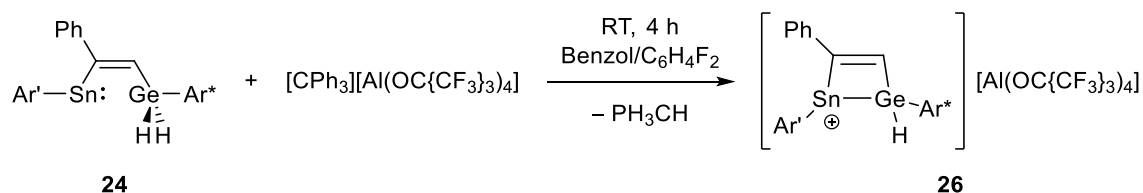


Schema 43: Mögliches Gleichgewicht zwischen kinetischem und thermodynamischem Produkt bei der Reaktion des Stannylplumbylens **19** mit Phenylacetylen.

3.3.5.2 Hydrid-Abstraktion aus dem Vinyl-Stannylen **24**

Das dihydrogermylsubstituierte Vinyl-Stannylen **24** besitzt am Germanium noch zwei Wasserstoffatome, die theoretisch als Hydrid oder als Proton abgespalten werden könnten. Für den Fall der Deprotonierung müsste am Germanium eine negative Ladung und ein freies Elektronenpaar zurück bleiben, welches in das leere p-Orbital des in γ -Position gebundenen Stannylens doniert, und es so zur Bildung eines vielgliedrigen Ringes kommen könnte. Für diese Reaktion wurden verschiedene Basen getestet, wobei Basen mit hoher Nucleophilie nicht zur Deprotonierung führten, sondern an das Stannylen koordinierten. Die nicht nucleophilen Basen zeigten keine sauberen Reaktionen, sodass die Bildung eines anionischen Vierrings nicht gelang. Für den Fall der Hydrid-Abstraktion eines am Germanium gebundenen Hydrids würde am Germanium neben einer positiven Ladung ein leeres Orbital entstehen, in das nun das freie Elektronenpaar des Stannylens donieren könnte. Auch hier wäre die Bildung eines Vierrings möglich, der dann allerdings positiv geladen wäre. Für die Hydrid-Abstraktion aus Germaniumhydriden mit Hilfe des Tritylium-Kations sind in der Literatur verschiedene Beispiele bekannt.^[246-250] Unter anderem wurde diese Reaktion auch im Arbeitskreis *Wesemann* an Organogermaniumtrihydriden durchgeführt.^[159]

Bei der Umsetzung des Vinyl-Stannylens **24** mit dem Trityl-Salz $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ in einer Mischung aus deuteriertem Benzol und 1,2-Difluorbenzol konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Signal der CH-Gruppe bei 5.38 ppm die Bildung von Triphenylmethan nachgewiesen werden. Das übrige Spektrum zeigte nach vollständiger Umsetzung des Edukts eine eher unsaubere Reaktion. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten und mehrfachem Waschen des Rückstandes mit Hexan zum Entfernen des Triphenylmethans wurde der Rückstand in 1,2-Difluorbenzol gelöst. Anschließend wurde über mehrere Tage bei Raumtemperatur Hexan eindiffundiert, wobei wenige Kristalle des kationischen Germastannets **26** erhalten wurden. Wie in den dargestellten Überlegungen wurde durch die Koordination des Stannylens an das Germanium ein Vierring gebildet, sodass die kationische Ladung nun auf dem Zinnatom liegt (siehe unten).



Schema 44: Reaktion des Vinylstannylens **24** mit dem Tritylium-Kation zur Bildung des kationischen Vierrings **26**.

Kristallstrukturanalyse: Abbildung 20 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **26**, welche in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Der gebildete Vierring ist nahezu planar, zeigt aber in seinen Winkeln und Seitenlängen keine spezielle Symmetrie. Zwischen den Kohlenstoff C61 und C62

kann durch die Bindungslänge von 1.342(3) Å noch immer von einer Doppelbindung ausgegangen werden.^[120] Die Sn1–Ge1-Bindungslänge beträgt 2.6687(3) Å und ist damit fast exakt gleich lang wie in dem Germylstannylen **17** (2.6686(3) Å). Dem Autor sind bisher keine stannylstabilisierten Germanium-Kationen bekannt, aber andere literaturbekannte Germanium-Zinn-Verbindungen zeigen für Einfachbindungen Längen in einem ähnlichen Bereich.^[191-194] Das Zinnatom ist nahezu trigonalplanar koordiniert, wobei die Winkelsumme um das Sn1 mit 351.95° gering von den idealen 360° abweicht. Auffällig sind dabei auf der einen Seite der sehr kleine Ge1–Sn1–C62-Winkel von 70.79(7)° und auf der anderen Seite der wiederum sehr große C1–Sn1–Ge1-Winkel von 157.87(7)°, was zum einen durch die starre Ringstruktur und zum anderen durch die zwei sterisch sehr anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten erklärt werden kann. Durch die am Zinn lokalisierte positive Ladung kann von einer schwachen Koordination eines im Terphenyl-Substituenten gebundenen Mesityl-Restes an das Zinn ausgegangen werden, was sich in der Struktur deutlich bemerkbar macht (Abbildung 20 unten). Die Winkel Sn1–C1–C6 (106.49(18)°) und C1–C6–C7 (116.3(2)°) sind deutlich kleiner als die Winkel Sn1–C1–C2 (131.28(19)°) und C1–C2–C16 (121.0(2)°) auf der gegenüberliegenden Seite. Dieser Effekt der Stabilisierung der kationischen Ladung wurde im Arbeitskreis *Wesemann* unter anderem von *Sindlinger* bereits untersucht und durch theoretische Arbeiten belegt.^[2-3,158] Das Germanium ist stark tetraedisch koordiniert. Auch hier ist der Sn1–Ge1–C61-Winkel durch die Vierringstruktur mit 70.58(7)° sehr klein.

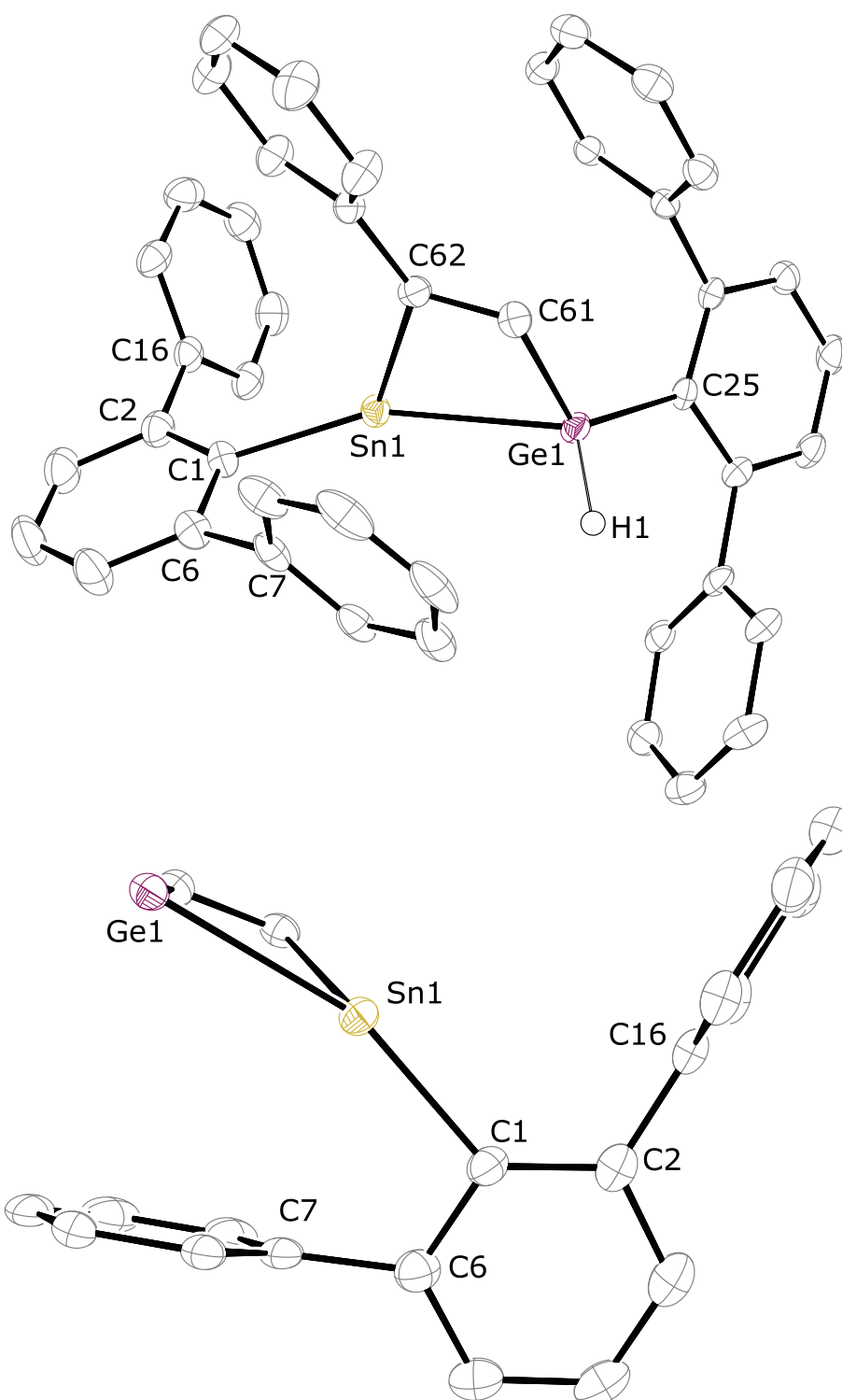
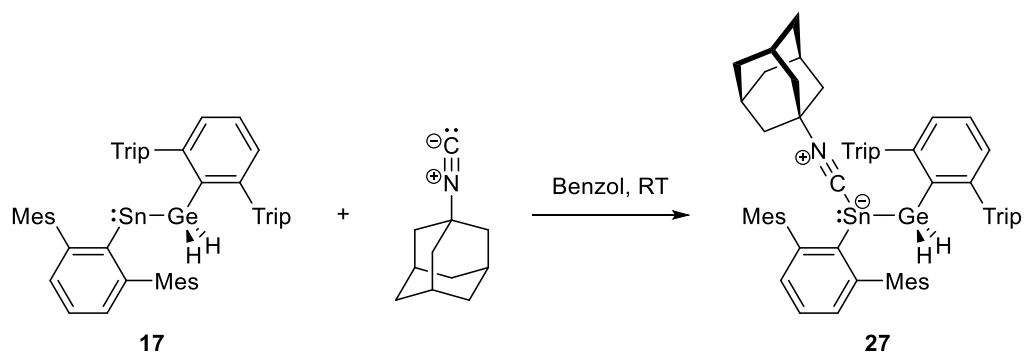


Abbildung 20: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur des kationischen Germastannets **26** in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$ mit Detailansicht (unten). Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1, die Isopropyl- und die Methylgruppen der Terphenylsubstituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **26**: Sn1–Ge1 2.6687(3), Sn1–C1 2.145(2), Sn1–C62 2.138(2), Ge1–C25 1.942(2), Ge1–C61 1.949(2), C61–C62 1.342(3), Ge1–Sn1–C62 70.79(7), C62–Sn1–C1 123.28(9), C1–Sn1–Ge1 157.87(7), C61–Ge1–Sn1 70.58(7), C62–C61–Ge1 116.58(18), C61–C62–Sn1 100.92(16), C6–C1–Sn1 106.49(18), C2–C1–Sn1 131.28(19), C1–C6–C7 116.3(2), C1–C2–C16 121.0(2).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der nur geringen kristallinen Ausbeute an dem kationischen Germastannet **26** war es bisher nicht möglich, eine vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung durchzuführen. Während die Auswertung der aliphatischen Signale im ^1H -NMR gut möglich war, konnten die aromatischen Signale nicht genau zugeordnet werden. Es war lediglich möglich Bereiche anzugeben, in denen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome gefunden wurden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden nur die Signale zugeordnet, die sich anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie gut bestimmen ließen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **26** in Benzol wurde zur Aufnahme der NMR-Spektren eine Mischung aus 1,2-Difluorbenzol und C_6D_6 verwendet. Das Signal des am Germanium gebundenen Wasserstoffs kann im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 7.25 ppm als Singulett gefunden werden. Das Signal zeigt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn-H}} = 551$ Hz. Der Vinylgebundene Wasserstoff wurde bei einer chemischen Verschiebung von 6.17 ppm gefunden. Auch dieses Signal trägt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{Sn-H}} = 93$ Hz. Im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Dublett bei 429 ppm beobachtet, was im Bereich für dreifach koordinierte Zinnverbindungen liegt. Die im ^1H -NMR-Spektrum aus den Zinn-Satelliten gefundene Kopplungskonstante von ca. 550 Hz findet sich in der Dublettaufspaltung wieder. Eine weitere kleinere Dublettaufspaltung, die durch die $^3J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung hervorgerufen werden sollte, wurde in dem Signal nicht aufgelöst.

Reaktion mit Adamantyl-Isonitril

Mit dem Germylstannylen **17** wurden verschiedene weitere Reaktionen durchgeführt, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden sollen. Bei der Reaktion mit einem Äquivalent des Adamantyl-Isonitrils wurde im ^1H -NMR-Spektrum eine saubere Reaktion beobachtet mit einem neuen Signal der germaniumgebundenen Wasserstoffe bei einer chemischen Verschiebung von 5.52 ppm. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten am Vakuum und Kristallisation des festen Rückstandes aus Pentan konnte über Röntgendiffraktometrie das Produkt **27** identifiziert werden (Schema 45). Dabei handelt es sich um ein Donor-Akzeptor-Addukt des Isonitrils an das Stannylen. Ähnliche Verbindungen sind in der Literatur für verschiedene Systeme bekannt.^[114,119,251-252] Eine Insertion in die Germanium-Zinn-Bindung, wie es mit dem Phenylacetylen beobachtet werden konnte, wurde also nicht gefunden.



Schema 45: Reaktion des Germylstannylens **17** mit Adamantyl-Isonitril zur Bildung des Addukts **27**.

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur des Isonitril-Addukts an das Germylstannylene **27** ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Das Zinn liegt durch die Koordination des Adamantyl-Isonitrils in einer trigonal-pyramidalen Geometrie vor. Die Winkelsumme um das Sn1 von 284.92° deutet außerdem auf das freie Elektronenpaar am Zinn hin. Der Abstand zwischen Zinn und dem Kohlenstoff des Isonitrils beträgt $2.331(3) \text{ \AA}$ und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie bei vergleichbaren Isonitril-Addukten an Zinnverbindungen. Der Sn1–C111–N1-Winkel ist mit $161.7(2)^\circ$ sehr groß und liegt fast bei 180° , was auf den sp-Hybridisierungsgrad am C111 hindeutet. Außerdem ist der C111–N1-Abstand mit $1.149(3) \text{ \AA}$ im Bereich von C–N-Dreifachbindungen.^[8] Die Germanium-Zinn-Bindung ist mit $2.6698(4) \text{ \AA}$ vergleichbar mit dem Edukt **17** und weiteren bekannten Germanium-Zinn-Einfachbindungen.^[191-194,223]

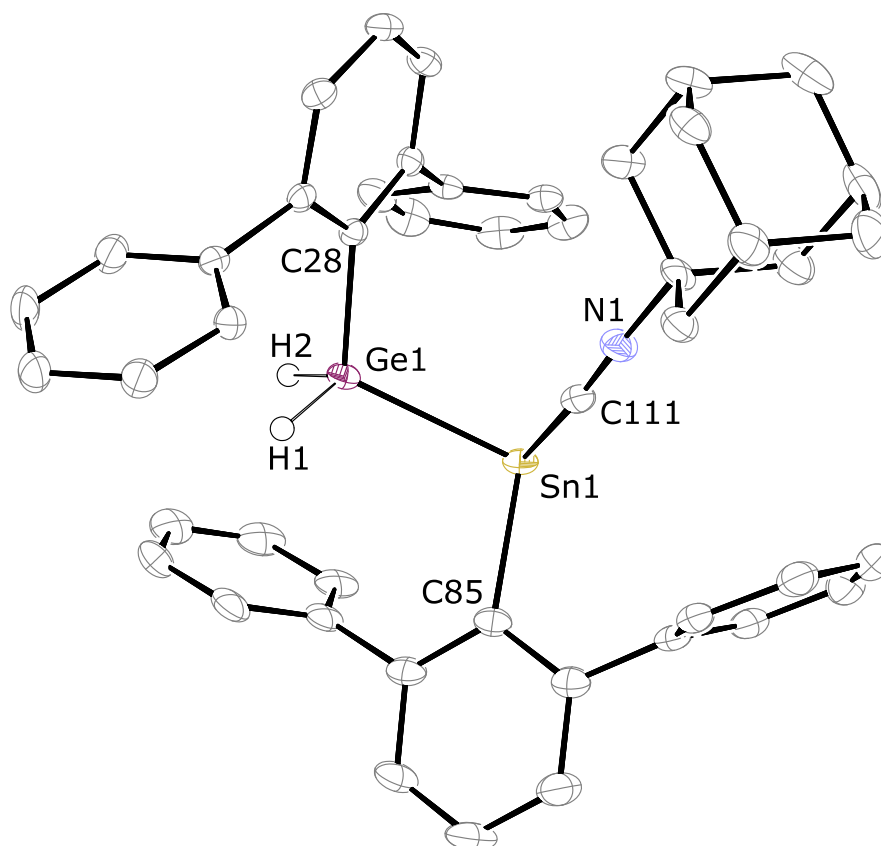
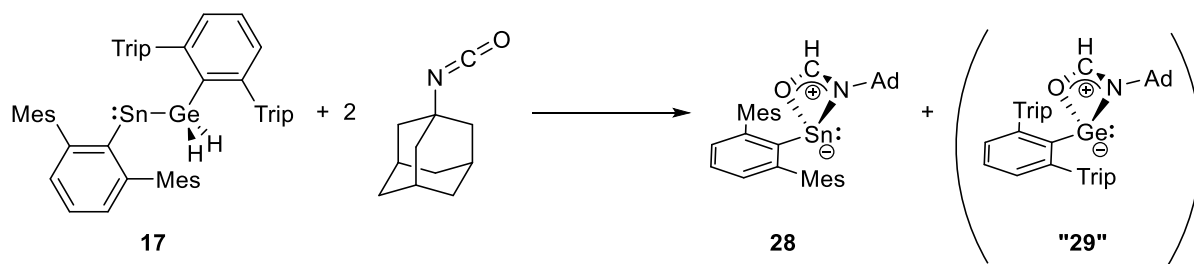


Abbildung 21: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{CN}-\text{Ad})\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ **27** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropyl- und die Methylgruppen der Terphenylsubstituenten sowie ein zweites Molekül von **27** in der asymmetrischen Einheit sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **27**: Sn1–Ge1 2.6698(4), Sn1–C85 2.230(3), Sn1–C111 2.331(3), Ge1–C28 1.981(3), N1–C111 1.149(3), N1–C111–Sn1 161.7(2), C85–Sn1–C111 97.94(10), C85–Sn1–Ge1 101.30(7), C111–Sn1–Ge1 85.67(7), C28–Ge1–Sn2 113.99(8).

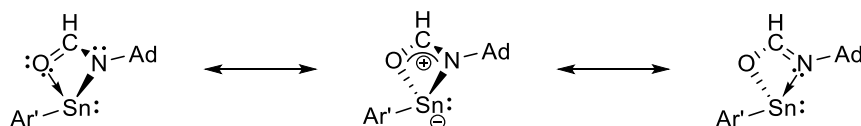
Reaktion mit Adamantyl-Isocyanat

Das Vinylstannylen **17** wurde neben dem Adamantyl-Isontril auch mit dem Adamantyl-Isocyanat umgesetzt (Schema 46). Da bei Raumtemperatur kein Umsatz zu erkennen war, wurde das Reaktionsgemisch auf 90 °C erwärmt. Nach ca. einer Woche wurde das Adamantyl-Isocyanat zwar verbraucht, jedoch war noch etwa die Hälfte des Edukts vorhanden, sodass ein weiteres Äquivalent des Isocyanats zur Reaktion gegeben wurde. Nach insgesamt zwei Wochen bei 90 °C konnte ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Von dem nun hellgelben Gemisch wurde die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan bei –40 °C kristallisiert. Nach einigen Tagen wurden farblose Kristalle der Verbindung **28** erhalten.



Schema 46: Umsetzung des Germylstannylens **17** mit zwei Äquivalenten des Adamantyl-Isocyanats zur Bildung von **28** und vermutlich **29**.

Bei dem Produkt **28** wurde ein Wasserstoffatom auf den Kohlenstoff des Isocyanats übertragen. Gleichzeitig wurde eine Bindung zwischen Zinn und Sauerstoff bzw. Stickstoff gebildet, was sich durch die in Schema 47 gezeigte Mesomerie veranschaulichen lässt. Vorstellbar wäre, dass sich als weiteres Produkt die entsprechende Germanium-Verbindung **29** bildete, da für eine vollständige Umsetzung zwei Äquivalente des Isocyanats gebraucht wurden, wie oben bereits beschrieben wurde. Möglich wäre, dass durch die sehr hohe Reaktionstemperatur von 90 °C das Germylstannylene **17** jeweils in die zweiwertigen Hydrid-Verbindungen $[\text{Ar}^*\text{SnH}]$ und $[\text{Ar}^*\text{GeH}]$ gespalten wurde, welche direkt mit dem Adamantyl-Isocyanat in Form einer Hydrostannylierung bzw. Hydrogermylierung reagierten. Die Germanium-Verbindung **29** konnte bisher nicht identifiziert werden. Anhand der Anzahl der Dubletts ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte die Bildung einer neuen Ar^* -substituierten Verbindung nachgewiesen werden, was jedoch kein Beweis für die Existenz von **29** ist. Bei einer chemischen Verschiebung von 7.47 ppm konnte außerdem ein Singulett gefunden werden, welches das Proton der CH-Gruppe in dem Vierring sein könnte. Für die Zinnverbindung konnte etwas weiter im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 8.53 ppm das entsprechende Signal der CH-Gruppe gefunden werden, welches Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 52 Hz trägt. Im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum konnte bei einer chemischen Verschiebung von 413 ppm ein recht breites Signal gefunden werden, das eine Aufspaltung in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ca. 50 Hz erahnen lässt, jedoch ist das Signal zu breit, um genauere Aussagen treffen zu können. Der Verschiebungsbereich wäre allerdings für eine dreifach koordinierte Zinnverbindung zu erwarten.



Schema 47: Mesomere Grenzstrukturen von Verbindung **28** zur Beschreibung der Bindungssituation.

Kristallstrukturanalyse: Die Molekülstruktur von Verbindung **28** ist in Abbildung 22 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur ist eine Koordination am Zinn über den Stickstoff N1 und den Sauerstoff O1 zu sehen, wie es auch in Schema 47 dargestellt wurde. Die Bindungslängen der C50–N1-Bindung (1.291(7) Å) und der C50–O1-Bindung (1.286(7) Å) liegen

zwischen den Werten für Einfach- (C–N 1.49 Å; C–O 1.43 Å) und Doppelbindungen (C=N 1.27 Å; C=O 1.21 Å), was die Delokalisierung des Elektronenpaares unterstreicht. Der Kohlenstoff C50 ist sp^2 hybridisiert und damit wie zu erwarten trigonal planar koordiniert, was durch die Winkelsumme von 359.88° unterstrichen wird. Die Winkel C1–Sn1–O1/C50/N1 liegen zwischen $91.66(16)^\circ$ und $103.53(17)^\circ$, sodass hier eine starke Abwinkelung vorliegt. Dies ist durch das am Zinn lokalisierte freie Elektronenpaar zu erklären.

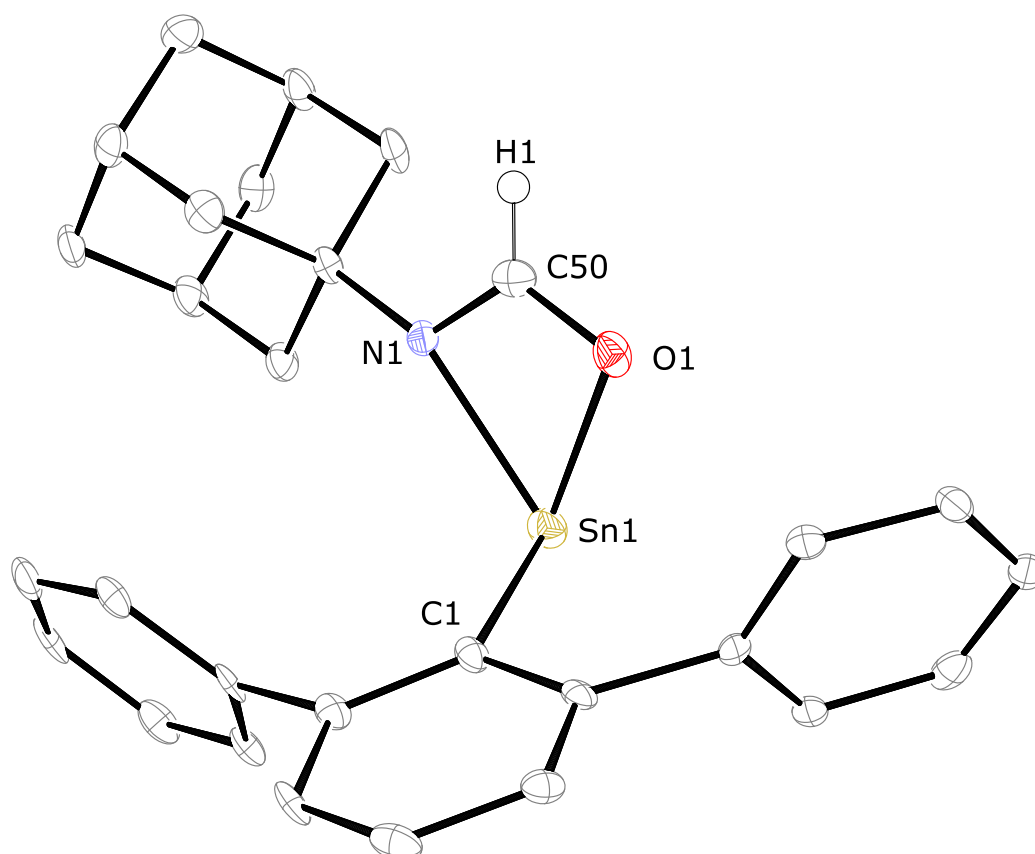


Abbildung 22: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von Verbindung **28** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und die Methylgruppen des Terphenylsubstituenten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **28**: Sn1–O1 2.203(4), Sn1–C50 2.578(6), Sn1–N1 2.241(4), Sn1–C1 2.189(5), O1–C50 1.286(7), N1–C50 1.291(7), C1–Sn1–O1 91.66(16), C1–Sn1–C50 101.83(17), C1–Sn1–N1 103.53(17), O1–C50–N1 118.1(5).

3.4 Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 13

Neutrale, dreifach koordinierte Verbindungen mit Elementen aus der Gruppe 13 (ER_3) sind im Allgemeinen Elektronenmangelverbindungen, die mit ihrem leeren p-Orbital als (starke) Lewis-Säure reagieren können. Somit ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten für die Reaktion der Terphenyldihydrozinn-Anionen mit den Verbindungen der Gruppe 13. Die erste Möglichkeit wäre über Salzmetathese mit Halogeniden unter Alkalimetallhalogenid-Abspaltung zur Bildung von Zinn-Element-Verbindungen. Interessant wäre in diesem Fall, wie das lewis-saure, leere p-Orbital des Gruppe-13-Atoms mit den Wasserstoffen am Zinn interagiert. Denkbar wäre beispielsweise eine Hydrid-Übertragung. Die andere Möglichkeit wäre, dass das Stannat als Lewis-Base reagiert und in das leere p-Orbital des Gruppe-13-Elements doniert, sodass es zur Bildung eines negativ geladenen Lewis-Säure-Base-Addukts kommen könnte. Im Folgenden werden Umsetzungen an verschiedenen Verbindungen der Gruppe 13 für beide Möglichkeiten beschrieben.

3.4.1 Reaktionen mit Triorganoelement-Verbindungen der Gruppe 13

Für die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten zwischen dem Aryldihydrozinn-Anion und Verbindungen der Gruppe 13 wurden verschiedene Triorganoelement-Verbindungen ER_3 (E = Element der Gruppe 13) herangezogen. Zum einen können diese nicht in Form einer Salzmetathese reagieren, wie es bei Halogenid-Verbindungen der Fall wäre, und zum anderen wäre es möglich, dass aus den gebildeten Addukten R-H eliminiert werden würde, was zur Ausbildung von Doppelbindungen zwischen Zinn und dem Gruppe-13-Element führen könnte.

Für die Reaktionen wurde für das Stannat die Kryptand-Verbindung **13** gewählt. Durch die Komplexierung des Kaliumions mit dem (2.2.2)Kryptanden ist das Kation vom Anion getrennt, sodass das Zinn als Lewis-Base reagieren kann. Bei der Umsetzung mit Triphenylboran BPh_3 in deuteriertem Benzol konnte NMR-spektroskopisch hauptsächlich die Bildung des Arylzinn(II)hydrids **16** beobachtet werden. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte zwar noch weitere Signale, welche aber intensitätsschwächer waren. Mechanistisch betrachtet wäre es gut möglich, dass sich durch Abgabe eines Hydrids vom Aryldihydrozinn-Anion **13** auf das BPh_3 das neutrale Zinn(II)hydrid **13** bilden konnte. Als weiteres Produkt müsste dann das anionische Hydrotriphenylborat entstehen, welches jedoch bisher nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

In der Umsetzung des Aryldihydrozinn-Anions **13** mit $AlMe_3$ in deuteriertem Benzol wurde ein Farbumschlag nach gelb sowie das Abscheiden eines Öls mit höherer Dichte beobachtet. Jedoch zeigte weder das NMR-Spektrum der überstehenden Lösung noch das des Öls, welches in einer Mischung aus C_6D_6 und 1,2-Difluorbenzol wieder gelöst werden konnte, eine saubere Reaktion. Aus dem in 1,2-Difluorbenzol gelöstem Öl konnten zwar durch Eindiffundieren von Pentan bei Raumtemperatur gelbe

Kristalle erhalten werden, allerdings waren diese nicht für die Röntgendiffraktometrie geeignet. Das ^1H -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle zeigte durch viele Signale im chemischen Verschiebungsbereich der Isopropylgruppen der Terphenyl-Substituenten das Vorhandensein mehrerer Verbindungen, sodass hier kein Abtrennen einer einzelnen Substanz möglich war.

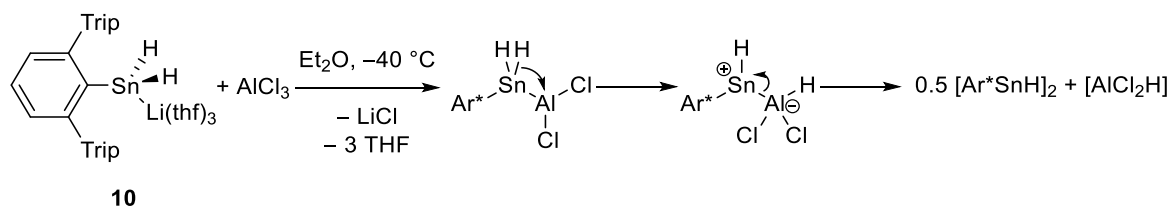
Als dritte Verbindung wurde der Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ($\text{BH}_3\cdot\text{THF}$) mit den Aryldihydrozinn-Anionen umgesetzt. Dabei handelte es sich zwar streng genommen nicht um eine Triorganoelement-Verbindung, jedoch war auch hier keine Salzmetathese-Reaktion möglich, sondern die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts erwünscht. Bei der Umsetzung mit der Kryptand-Verbindung **13** wurde auch hier analog zur Reaktion mit dem BPh_3 hauptsächlich die Bildung des Zinn(II)hydrids **16** beobachtet.

Somit war es letztlich nicht möglich mit trivalenten Verbindungen der Gruppe 13 Addukt-Verbindungen mit den Stannaten zu synthetisieren. Die Reaktionen liefen entweder so ab, dass ein Hydrid auf ein Boran übertragen wurde und somit das Zinn(II)hydrid **16** gebildet wurde oder verliefen wie im Falle des AlMe_3 sehr unspezifisch und ließen keine Isolierung einer sauberen Verbindung zu.

3.4.2 Reaktionen mit Halogenid-Verbindungen der Gruppe 13

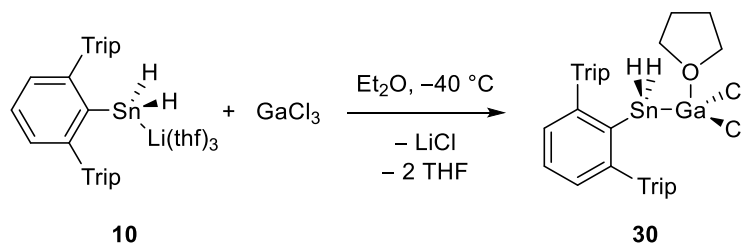
Die Umsetzungen des Aryldihydrozinn-Anions **10** mit Halogeniden der Gruppe 13 sollten zur Bildung von Verbindungen der Form $\text{ArSn(H)}_2\text{ER}_2$ führen. Dafür wurden unter anderem Halogenide wie AlCl_3 , GaCl_3 , MesGaCl_2 und InCl_3 eingesetzt. Diese Verbindungen wurden gewählt, um für mögliche Folgereaktionen noch immer Halogenide an dem Gruppe 13 Element gebunden zu haben. Diese könnte man entweder reduktiv entfernen oder durch ein- oder zweifache HCl -Eliminierung möglicherweise Sn-E-Mehrfachbindungen ($\text{E} = \text{Al, Ga, In}$) auszubilden. Zunächst galt es jedoch, die entsprechenden Zinn-Element-Verbindungen sauber darstellen und charakterisieren zu können.

Bei der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit AlCl_3 konnte keine saubere Reaktion beobachtet werden. Stattdessen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum der aufgearbeiteten Reaktion hauptsächlich (zu ca. 90 %) die Bildung des bereits bekannten Zinn(II)hydrids **16**, was an den charakteristischen Hydrid-Signalen bei 9.75 und 7.85 ppm zu erkennen ist. Wahrscheinlich ist, dass kurzzeitig das gewünschte $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlCl}_2$ gebildet wurde, aus dem sich durch Folgereaktionen das Zinn(II)hydrid **16** bildete. Möglich wäre beispielsweise eine Hydrid-Übertragung vom Zinn auf das Aluminiumatom mit anschließender Spaltung der Zinn-Aluminiumbindung, wobei sich das beobachtete Zinn(II)hydrid und eine weitere Aluminiumspezies der Art $[\text{AlCl}_2\text{H}]$ bilden würden, welche allerdings nicht näher identifiziert werden konnte (Schema 48).



Schema 48: Möglicher Mechanismus zur kurzzeitigen Bildung der Verbindung $[\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{AlCl}_2]$, welche anschließend weiterreagiert unter Bildung des Zinn(II)hydrids **16**.

Anders als mit dem AlCl_3 als Elektrophil kann bei der Umsetzung mit GaCl_3 ein sauberes Produkt isoliert werden. Die Reaktion wurde in Diethylether bei -40°C durchgeführt, wobei zunächst eine leichte Blaufärbung des Reaktionsgemisches beobachtet werden konnte, welche sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur allerdings wieder entfärbte. Weiterhin trübt sich das Gemisch, was auf die Bildung von LiCl schließen lässt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile können aus einer konzentrierten Hexanlösung farblose Kristalle mit ca. 80 %-iger Ausbeute der einfach substituierten Zinn-Gallium-Verbindung **30** isoliert werden, wobei ein THF-Molekül als Donor am Gallium gebunden ist. Das Produkt **30** ist in Lösung nicht sonderlich stabil. Bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die unspezifische Bildung von Zersetzungsprodukten identifiziert werden. Des Weiteren konnte am Rand des NMR-Röhrchens die Bildung eines Metallspiegels beobachtet werden.



Schema 49: Reaktion des Stannats **10** mit GaCl_3 zur Zinn-Gallium-Verbindung **30**.

Kristallstrukturanalyse: Aus konzentrierten Hexanlösungen bei -40°C ließen sich für die Dihydrozinn-Gallium-Verbindung **30** für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle herstellen. In Abbildung 23 ist die erhaltene Molekülstruktur dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die am Zinn gebundenen Wasserstoffe wurden in der Restelektronendichte gefunden. Das Zinn befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei der C1-Sn1-Ga1 -Winkel mit $125.10(5)^\circ$ deutlich vom idealen Winkel von 108.5° abweicht. Der H1-Sn1-H2 -Winkel fällt dementsprechend mit $95.4(14)^\circ$ kleiner aus. Der Zinn-Gallium-Abstand beträgt $2.5771(3) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich kürzerer Bindungslängen beim Vergleich mit literaturbekannten Sn-Ga-Verbindungen.^[253-257] Auffällig ist die Geometrie um das Galliumatom. Anders als erwartet war, zeigt sich hier statt einer tetraedrischen vielmehr eine trigonal pyramidale Umgebung. Dabei bilden das Zinn

und die beiden Chloratome die trigonal planare Fläche, in der das Gallium sitzt. Die Winkelsumme um das Ga1 ist mit 355.98° fast bei 360° , was auf eine nahezu perfekte Ebene hindeutet. Grund für diese Geometrie ist die Donation des THF in das leere p-Orbital des Galliums, welches senkrecht zur Sn1-Cl1-Cl2-Ebene steht. Daraus resultiert auch der Sn1-Ga1-O1-Winkel von 98.19° . Der Gallium-Sauerstoff-Abstand liegt mit $2.0503(14)$ Å im oberen Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[258-260] Die Gallium-Chlor-Bindungs-längen sind mit $2.1876(6)$ und $2.1705(6)$ Å etwas länger als beim $\text{GaCl}_3(\text{thf})$ (2.14 Å).^[261]

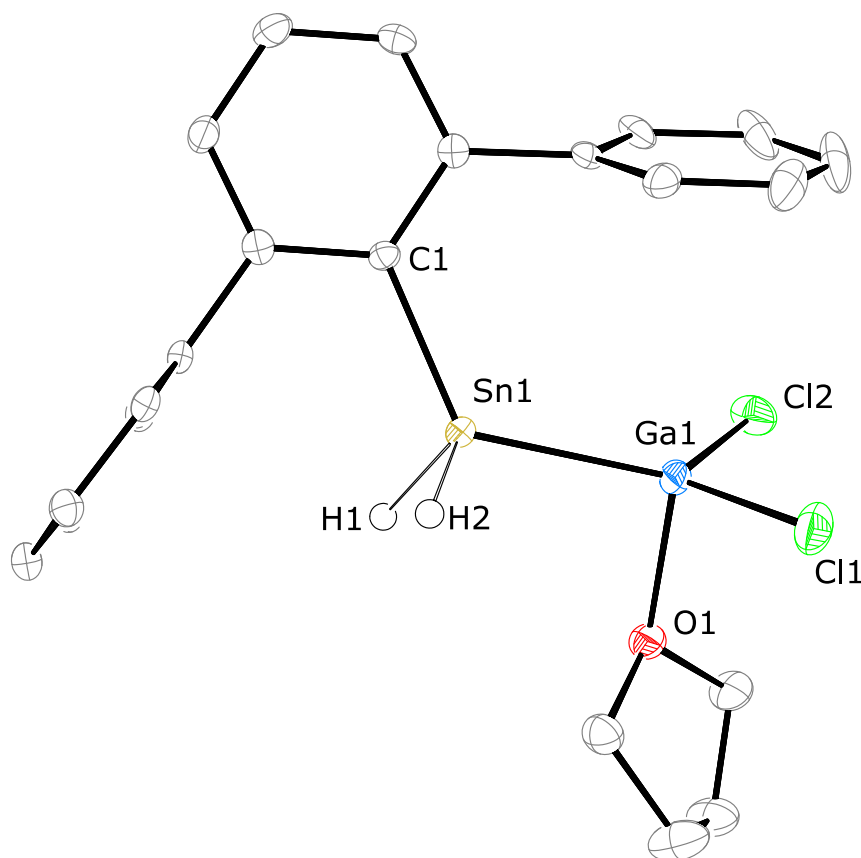
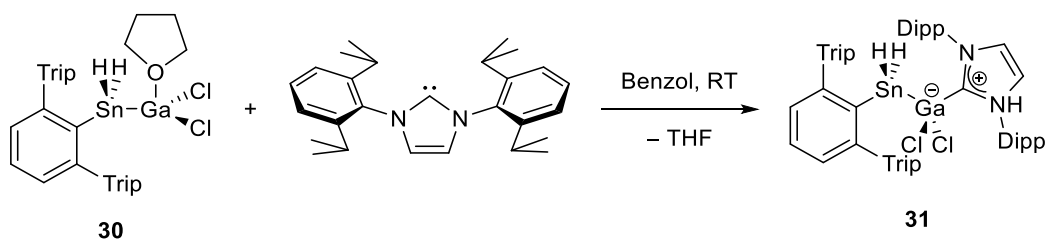


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **30** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und die Isopropylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **30**: Sn1–C1 2.1492(19), Sn1–Ga1 2.5771(3), Sn1–H1 1.67(3), Sn1–H2 1.68(3), Ga1–Cl1 2.1876(6), Ga1–Cl2 2.1705(6), Ga1–O1 2.0503(14), C1–Sn1–Ga1 125.10(5), H1–Sn1–H2 95.(14), Sn1–Ga1–Cl1 118.863(18), Sn1–Ga1–Cl2 126.273(19), Sn1–Ga1–O1 98.19(4), Cl2–Ga1–Cl1 110.85(2).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der schnellen Zersetzung bei Raumtemperatur von Verbindung **30**, wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung in Toluol- d_6 bei -10°C durchgeführt. Nach mehreren Stunden bei dieser Temperatur konnte keinerlei Zersetzung festgestellt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die hydridischen Wasserstoffatome ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.52 ppm. Im Vergleich zum Ar^*SnH_3 **8** ist das Signal also leicht ins Tieffeld verschoben

(4.27 ppm).^[2,48,57] Das Signal trägt des Weiteren Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn}-1\text{H}}$ -Kopplung von 1634 Hz. Diese Kopplungskonstante ist demnach etwas kleiner als beim Zinntrihydrid **8** (1934 Hz). Bei einer chemischen Verschiebung von 3.35 und 0.90 ppm zeigen sich die zwei Multipletts der Protonen des am Gallium koordinierten THF mit einem Integrationsverhältnis von jeweils 4 verglichen mit den übrigen Signalen im Spektrum. Im Vergleich zu freiem THF (3.34 und 1.43 ppm) kann also eine geringe Verschiebung beobachtet werden. Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei -403 ppm durch die $^1J_{119\text{Sn}-1\text{H}}$ -Kopplung zu den hydridischen Wasserstoffen.

Wie oben bereits beschrieben, ist das Gallium-Stannan **30** bei Raumtemperatur nur für begrenzte Zeit handhabbar. Aufgrund dieser Tatsache, könnte es schwierig werden diese Verbindung auf Folgechemie wie Reduktion oder HCl-Eliminierung zu untersuchen. So wäre es von Interesse die Verbindung weiter zu stabilisieren, um die genannten Reaktionen durchführen zu können. Die Vermutung war, dass insbesondere das leere p-Orbital des Galliums für die Zersetzungsreaktionen verantwortlich ist, wie es bereits im Falle des Aluminiums in Schema 48 gezeigt wurde. Um also eine Stabilisierung des Systems zu ermöglichen, sollte das leere p-Orbital mit einem stärkeren Donor als THF abgesättigt werden. Dafür wurden *N*-heterocyclische Carbene verwendet. Während bei der Zugabe eines Äquivalents des kleinen Tetramethyl-imidazol-2-ylidens ($^{\text{Me}}\text{NHC}$) zum Gallium-Stannan **30** keine saubere Reaktion über ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann, wird für die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden (IPr-NHC) eine gezielte Produktbildung zu **31** beobachtet. Die farblose Verbindung ist bei Raumtemperatur über mehrere Tage in Lösung stabil, ohne dass das Auftreten neuer Signale im NMR-Spektrum zu erkennen ist.



Schema 50: Umsetzung von **30** mit dem IPr-Carben zum NHC-stabilisierten Gallium-Stannan **31**. (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl)

Kristallstrukturanalyse: Das NHC-stabilisierte Gallium-Stannan kann aus einer Toluol/Hexan-Mischung bei -40 °C kristallisiert werden, wobei allerdings nur wenige farblose Kristalle erhalten werden konnten, welche nur begrenzt zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, sodass zwar die Konnektivität bestimmt werden konnte, jedoch auf eine genaue Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet wird. Die rudimentäre Molekülstruktur ist in Abbildung 24 gezeigt. Deutlich zu sehen ist dennoch, dass das Gallium aufgrund der besseren Donorfähigkeiten des IPr-NHC in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vorliegt und nicht, wie bei Verbindung **30** trigonal pyramidal koordiniert ist.

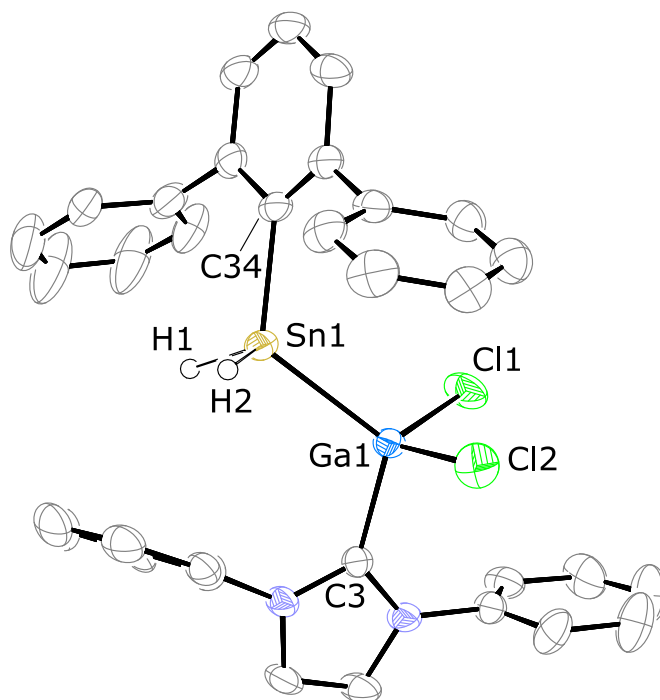


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{GaCl}_2(\text{thf})$ **31** in triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropylgruppen und ein zweites Molekül von **31** in der asymmetrischen Einheit sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln verzichtet.

NMR-Spektroskopie: Verbindung **31** lässt sich durch die NMR-Spektroskopie gut charakterisieren. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt fünf Dubletts zwischen 1.47 und 0.88 ppm, wobei drei dem Ar^* -Substituenten und zwei dem IPr-Carben zugeordnet werden können. Bei 3.47 ppm ist das Signal der hydridischen Wasserstoffe zu sehen, was im Vergleich zur THF-Verbindung **30** um ca. 1 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Möglich wäre, dass entweder der höhere sterische Anspruch des Carbens im Vergleich zum THF für den Effekt verantwortlich ist oder dass elektronische Eigenschaften, die vom NHC als stärkeren Donor ausgehen, die Verschiebung bewirken. Die Zinn-Satelliten am Hydrid-Signal zeigen eine $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 1541 Hz, was im Vergleich zur THF-stabilisierten Verbindung **30** nur etwas kleiner ist (1634 Hz). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt sich bei -413 ppm ein Signal. Da dieses sehr breit ist, lässt sich zwar eine Triplet-Struktur erahnen, jedoch ist das Signal trotz langer Messzeit zu unscharf, um Kopplungskonstanten herauslesen zu können.

Neben den einfach substituierten Dichloro-Gallium-Stannanen wurde auch die mehrfache Substitution am GaCl_3 mit den Terphenyldihydrozinn-Anionen **10** und **14** getestet. Die Reaktionen wurden analog zur einfachen Substitution in Et_2O bei -40 °C durchgeführt, jedoch mit unterschiedlichen Äquivalenten der Anionen. Die NMR-Spektren der aufgearbeiteten Reaktionen zeigten jedoch bei allen

Umsetzungen sehr unsaubere Reaktionen, die zur Bildung von unspezifischen Produktgemischen führten.

Mit den Gallium-Stannaten **30** und **31** sollten zwei verschiedene Arten an Folgereaktionen getestet werden. Zum einen wurden Versuche unternommen aus den Verbindungen formal HCl zu eliminieren, um eine Doppelbindung zwischen Zinn und Gallium zu erzeugen. Dafür wurde zunächst versucht in Anlehnung an Arbeiten von *Roesky et al.* und *Filippou et al.* durch Zugabe von verschiedenen Äquivalenten des Tetramethyl-imidazol-2-ylidens ($^{\text{Me}}\text{NHC}$) zu den Verbindungen **30** und **31** gezielt HCl zu eliminieren, sodass sich das Imidazoliumhydrochlorid ($^{\text{Me}}\text{NHC-HCl}$) bildet.^[162-164] Zusätzliche Äquivalente des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ sollten die entstandene reaktive Spezies stabilisieren. Die durchgeführten Reaktionen waren allerdings nicht von Erfolg gekrönt und verliefen sehr unselektiv. Es konnte zwar unter anderem die Bildung des Imidazoliumhydrochlorids in Form eines ausfallenden, farblosen Feststoffes beobachtet werden (Nachweis über $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2), das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte sonst allerdings keine sauber ablaufende Reaktion. Unter anderem konnte die Bildung des NHC-Addukts an das Zinn(II)hydrid $\text{Ar}^*\text{SnH}(^{\text{Me}}\text{NHC})$, welches bereits durch vorhergehende Arbeiten im Arbeitskreis *Wesemann* erfolgreich hergestellt werden konnte, sowie das hydrierte Carben $^{\text{Me}}\text{NHC-H}_2$ (Imidazolin) beobachtet werden.^[2,154,158,161] Des Weiteren zeigte sich die Bildung verschiedener weiterer Nebenprodukte, die nicht identifiziert werden konnten. Aufgrund dieser nicht erfolgreichen Versuche wurden verschiedene starke Basen (LDA, KHMDS, BnK, DBU, Protonenschwamm) getestet, um das Zinndihydrid in einer Eliminierungsreaktion zunächst zu deprotonieren, woraus sich daraus folgend ein Chlorid abspalten sollte. Auch diese Versuche zeigten nicht die gewünschten Ergebnisse. Während die Reaktionen mit der THF-Verbindung **30** sehr unsauber abliefen, konnte bei Reaktionen mit der NHC-stabilisierten Verbindung **31** meist gar kein Umsatz über NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

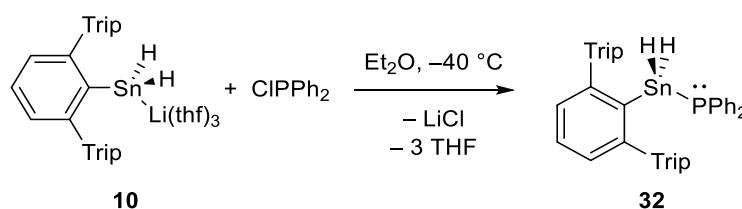
Durch die am Gallium gebundenen Chloride wäre es auch möglich mit geeigneten Reduktionsmitteln diese reaktiv zu entfernen, wobei die Bildung verschiedener niedervalenter Gallium-Verbindungen möglich wäre. Die Verbindungen **30** und **31** wurden mit Reduktionsmitteln wie KC_8 oder der Mg(I)-Spezies $\{(^{\text{Mes}}\text{Nacnac})\text{Mg}\}_2$ ^[262-263] umgesetzt, jedoch konnten nach Untersuchung der Reaktionslösungen auch hier keine Hinweise auf die die gewünschten Ergebnisse beobachtet werden.

3.5 Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Gruppe 15

Dreifach koordinierte, neutrale Verbindungen der Gruppe 15 verfügen über ein freies Elektronenpaar, was sie von den analogen Verbindungen der Gruppe 13 unterscheidet, welche ein leeres p-Orbital aufweisen. Umsetzungen der Terphenyldihydrozinn-Anionen mit Mono-, Di- oder Trihalogeniden der Gruppe 15 müssten also zu Verbindungen führen, bei denen eine SnH_2 -Einheit an ein lewis-basisches Atom gebunden ist (z. B. der Art $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-ER}_2$ (E = Element der Gruppe 15)). Ähnlich zu den Überlegungen in Kapitel 3.4 zu den Verbindungen der Gruppe 13 sollte die mögliche Wechselwirkung der zinngebundenen Wasserstoffe mit dem freien Elektronenpaar beobachtet und untersucht werden. Als Elektrophile sollten insbesondere Chlorid-Verbindungen des dreiwertigen Phosphors eingesetzt werden, wie beispielsweise Chlorodiphenylphosphan (ClPPh_2), Chloro-tert-butylphosphan ($\text{ClP}(t\text{-Bu})_2$), Dichlorophenylphosphan (Cl_2PPh) oder Phosphortrichlorid (PCl_3).

3.5.1 Umsetzung mit Chlorodiphenylphosphan ClPPh_2 als Elektrophil

Die Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit dem Diphenylchlorophosphan in Diethylether bei -40°C zeigte nach Entfernen der flüchtigen Komponenten am Vakuum und nach Extraktion des Rückstandes mit C_6D_6 ein recht sauberes Reaktionsspektrum im $^1\text{H-NMR}$ mit nur geringen Verunreinigungen (unter 10 %). Aus einer konzentrierten Hexanlösung konnten bei -40°C farblose Kristalle des Stannylphosphans **32** mit 51 %-iger Ausbeute erhalten werden (Schema 51).



Schema 51: Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Chlorodiphenylphosphan zum Diphenylstannylphosphan **32**.

Kristallstrukturanalyse: Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **32**, welche in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Das Zinn befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung mit einem im Vergleich zum Tetraederwinkel vergrößerten C1-Sn1-P1 -Winkel von $119.60(8)^\circ$. Der Zinn-Phosphor-Abstand liegt mit $2.5225(8) \text{ \AA}$ genau im Bereich vergleichbarer Stannylphosphane.^[264-267] Die Substituenten am Phosphoratom sind trigonal pyramidal koordiniert, was auf das freie Elektronenpaar am Phosphor zurückzuführen ist.

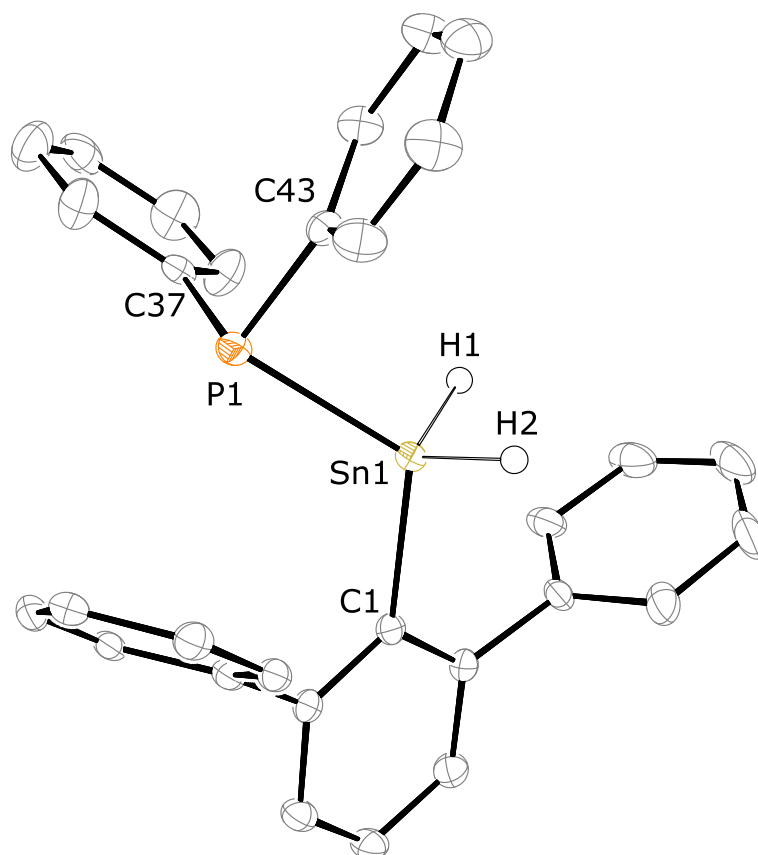


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{PPh}_2$ **32** in monokliner Raumgruppe $C2/c$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und die Isopropylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **32**: Sn1–P1 2.5225(8), Sn1–C1 2.168(3), P1–C37 1.843(3), P1–C43 1.844(3), C1–Sn1–P1 119.60(8), C37–P1–Sn1 105.54(10), C43–P1–Sn1 93.26(10), C37–P1–C43 99.91(14).

NMR-Spektroskopie: Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung des Stannylphosphans **32** steht neben dem ^1H , dem ^{13}C und dem ^{119}Sn mit dem ^{31}P -Isotop ein weiterer NMR-aktiver Kern zur Verfügung, der zur Auswertung und Interpretation der Verbindung genutzt werden kann. Das Signal der zinngebundenen Wasserstoffe wird im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 5.48 ppm gefunden. Es zeigt sich eine Dublett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 3.9 Hz, welche durch die $^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplung zustande kommt. Vergleichbare Verbindungen, die über eine H-E-P-Einheit (E = Ge, Sn) verfügen, zeigen hier im Vergleich etwas größere Kopplungskonstanten von 6.8 Hz^[268] oder auch 11.2 und 18.6 Hz.^[269] Das Dublett trägt Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 1840 Hz, was im Vergleich zum Terphenylzinntrihydrid **8** (1934 Hz) nur geringfügig kleiner ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei –56.2 ppm, welches ebenfalls Zinn-Satelliten trägt, die mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 757$ Hz im Bereich vergleichbarer Verbindungen liegt.^[269-272] Im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann ein Dublett vom Triplett bei einer chemischen Verschiebung von –201 ppm gefunden werden (Abbildung 26). Während die größere Triplett-Aufspaltung durch die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung zu den zwei zinngebundenen Wasserstoffen

hervorgerufen wird, kann die kleinere Dublett-Aufspaltung der $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ zugeordnet werden. Die dabei beobachteten Kopplungskonstanten decken sich mit den aus den Zinn-Satelliten gefundenen Werten aus dem ^1H - und dem ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe oben).

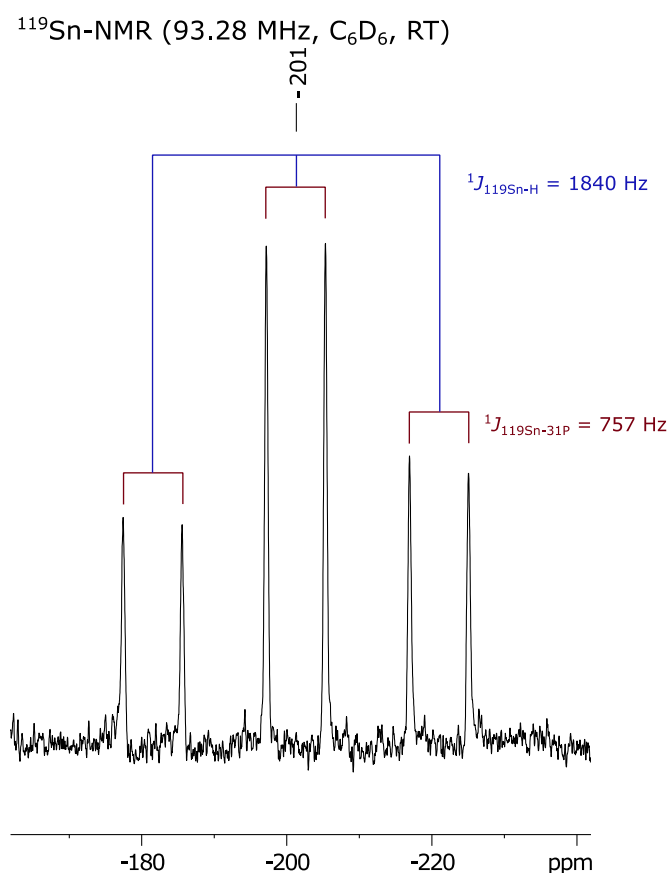
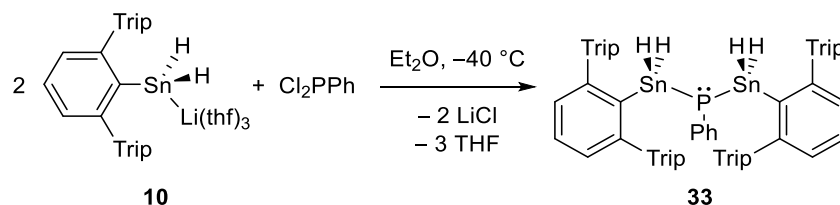


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (93.28 MHz) des Stannylphosphans **32**, welches ein Dublett vom Triplet zeigt. Die $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}}$ und die $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ sind farbig markiert.

3.5.2 Umsetzung mit Dichlorphenylphosphan Cl_2PPh als Elektrophil

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit dem Elektrophil Cl_2PPh in Et_2O bei -40°C zeigte nach Aufarbeiten der Reaktion kein sonderlich sauberes Reaktionsspektrum im ^1H -NMR. Neben unbekanntem Nebenprodukten konnte auch die Bildung des Zinntrihydrids Ar^*SnH_3 (**8**) und des Distannans $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*$ beobachtet werden. Dennoch zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung eines neuen, sehr breiten Signals, das den Hydriden an dem gewünschten Distannylphosphan **33** zugeordnet werden konnte, sowie ein neues Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum. Bisher war es nicht möglich für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle herzustellen. Zwar konnte aus sehr konzentrierten Hexanlösungen bei -40°C ein mikrokristalliner, leicht gelber Feststoff isoliert werden, jedoch enthielt dieser noch immer etwa 10-15 % des Distannans $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-SnH}_2\text{Ar}^*$, sodass auch ein Nachweis über Elementaranalyse nicht möglich war. Das Distannylphosphan ließ sich also lediglich über NMR-Spektroskopie charakterisieren. Hier standen allerdings mehrere

NMR-aktive Kerne zur Verfügung, die nach Interpretation der Spektren kaum einen Zweifel an der Entstehung des Distannylphosphans lassen (Schema 52).



Schema 52: Bildung des Phenyldistannylphosphans **33** aus der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Dichlorophenylphosphan.

NMR-Spektroskopie: Wie bereits beschrieben wurde, können mehrere NMR-aktive Kerne zur Charakterisierung des Distannylphosphans **33** genutzt werden, wie im Folgenden dargestellt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Signale der Isopropylgruppen in den Terphenyl-Substituenten zwei scharfe und ein sehr breites Signal. Möglicherweise ist die freie Drehbarkeit einer Isopropylgruppe so eingeschränkt, dass eine Verbreiterung des Signals hervorgerufen wird. Auch die zinngebundenen Wasserstoffe zeigen ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.24 ppm. Dieses trägt Zinn-Satelliten, die aufgrund der Verbreiterung nur grob auf etwa 1840 Hz bestimmt werden können. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von -168.6 ppm ein Singulett beobachtet werden, welches Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$ -Kopplung von 815 Hz aufweist. Dieser Wert deckt sich hinsichtlich der Größe sowohl mit der $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$ -Kopplung des Monostannylphosphans **32** (siehe oben), als auch mit literaturbekannten, vergleichbaren Verbindungen.^[269-272] Anhand der Integrale der Zinn-Satelliten im Vergleich zum Integral des Hauptsignals lässt sich die Zahl der am Phosphor gebundenen Zinnatome bestimmen. Die NMR-aktiven Kerne des Zinns sind das ^{119}Sn (8.6 % natürliche Häufigkeit), das ^{117}Sn (7.7 %) und das ^{115}Sn (0.3 %). Zusammen ergibt sich für die NMR-aktiven Kerne also eine natürliche Häufigkeit von 16.6 %. Das bedeutet, dass 16.6 % der gesamten Signalintensität auf die Satelliten verteilt ist für den Fall, dass der dabei gemessene Kern zu *einem* Zinnatom koppeln kann. Sind *zwei* Zinnatome in Kopplungsdistanz zu dem vermessenen Kern, verdoppelt sich die Intensität der Satelliten relativ zum Hauptsignal gesehen, was in etwa 30 % entspricht. Ebendieser Effekt zeigt sich bei den beobachteten Zinn-Satelliten, wie in Abbildung 27 gezeigt ist. Die Integrale der Satelliten haben zusammengerechnet eine Intensität von 27.8 % im Vergleich zum Hauptsignal (72.2 %), was somit auf zwei am Phosphor gebundene Zinnatome schließen lässt und damit die Struktur von **33** bestätigt.

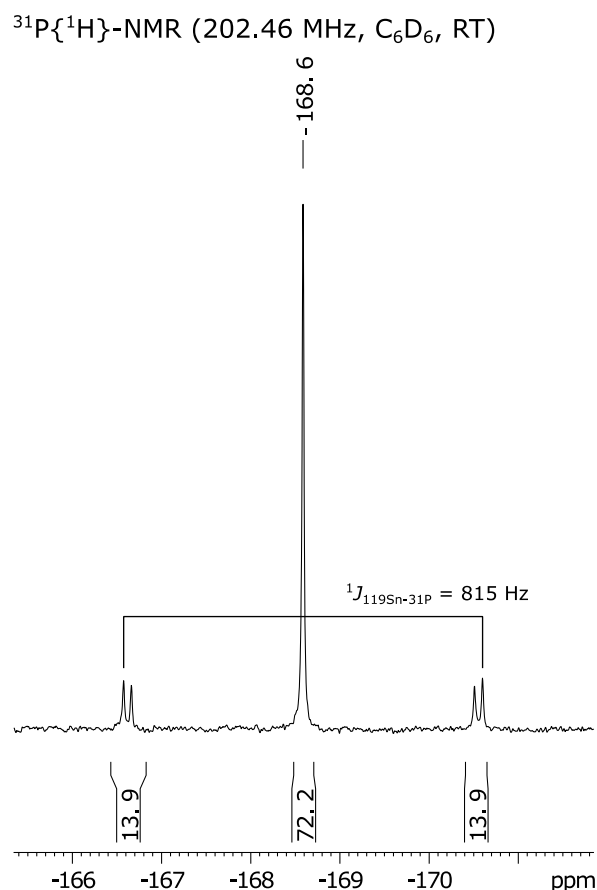


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (202.46 MHz) des Distannylphosphans **33** in C_6D_6 . Anhand der Intensitäten der Satelliten relativ zum Hauptsignal lässt sich ermitteln, dass zwei Zinnatome zum Phosphor koppeln.

Auch im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -NMR können durch charakteristische Kopplungsmuster Rückschlüsse auf die Struktur von **33** gezogen werden (Abbildung 28). Es wird für die Zinnatome ein Signal bei $\delta = -202 \text{ ppm}$ beobachtet. Dies ist also fast identisch zu dem Signal des oben beschriebenen Stannylphosphans $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{PPh}_2$ **32** (-201 ppm). Unterschiedlich sind allerdings die gemessenen Kopplungskonstanten in dem Triplet vom Dublett. Die $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ -Kopplung ist mit 815 Hz leicht größer als im Stannylphosphan **32** (757 Hz), liegt aber immer noch im Rahmen der Erwartungen und deckt sich mit der gemessenen Kopplungskonstante aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum.^[269-272] Ähnlich verhält es sich bei der $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}}$ -Kopplung mit 1867 Hz. Auch diese ist verglichen mit Verbindung **32** (1840 Hz) etwas größer. Aufgrund des sehr breiten Signals der zinngebundenen Wasserstoffe im ^1H -NMR-Spektrum war dort eine Ermittlung der $^1J_{119\text{Sn}-\text{H}}$ -Kopplung nur ungenau möglich. Es zeigt sich aber, dass aus beiden Spektren ähnlich große Werte ermittelt werden konnten.

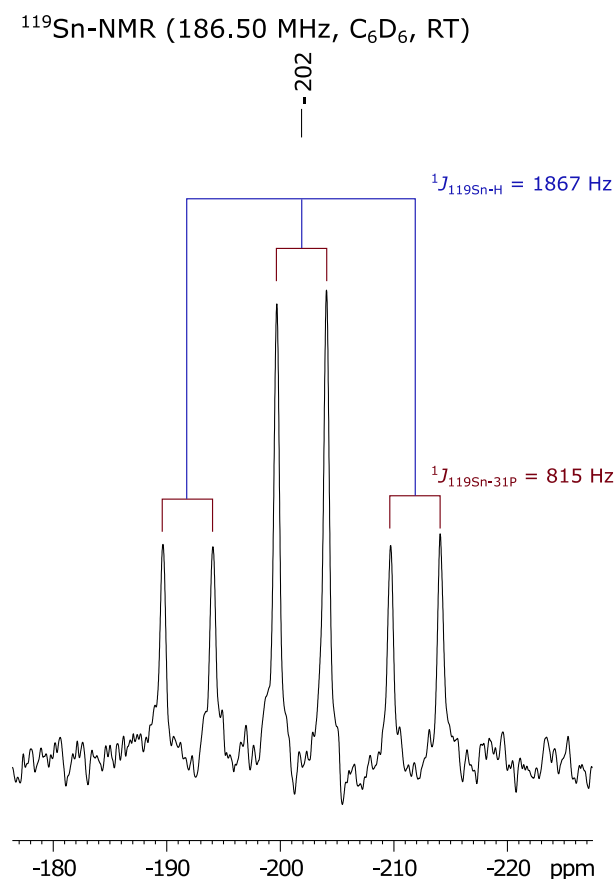
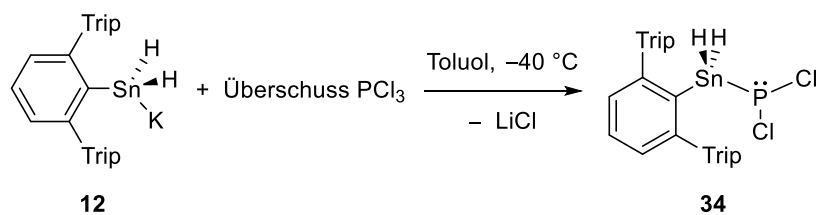


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (186.50 MHz) des Distannylphosphans **32** welches ein Dublett vom Triplet zeigt. Die $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ und die $^1J_{^{119}\text{Sn-31P}}$ sind farbig markiert.

3.5.3 Umsetzung mit Phosphortrichlorid PCl_3 als Elektrophil

Für die Reaktion mit Phosphortrichlorid PCl_3 wurden verschiedene Bedingungen getestet, wobei sich letztendlich die Reaktion des Kaliumstannats **12** mit einem Überschuss an PCl_3 in Toluol bei -40 °C als am saubersten herausgestellt hat. Bei der schnellen Zugabe der PCl_3 -Lösung zur Suspension des Aryldihydrozinn-Anion **12** in Toluol wurde sofort ein nahezu klares Gemisch erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten und Extrahieren des Rückstandes in Toluol- d_8 konnte das Substitutionsprodukt **34** NMR-spektroskopisch bei -20 °C nachgewiesen werden (Schema 53). Bei Raumtemperatur konnte über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden die komplette Zersetzung von **34** beobachtet werden. Eine Kristallisation des Produkts war trotz verschiedener Versuche bisher nicht erfolgreich.

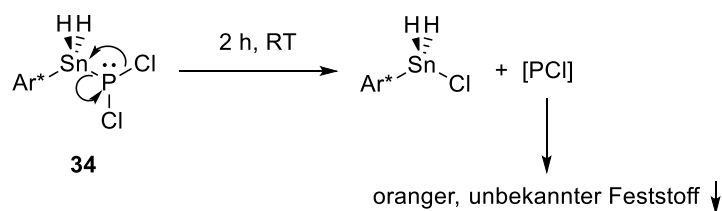


Schema 53: Reaktion des Kaliumstannats **12** mit PCl_3 zur Bildung des Dichlorostannylphosphans **34**.

NMR-Spektroskopie: Das Dichlorostannylphosphan **34** ist bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit, weshalb die NMR-spektroskopische Untersuchung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Obwohl das Reaktionsgemisch durchgängig möglichst kalt gehalten wurde, konnte nicht verhindert werden, dass bereits Folgereaktionen stattgefunden, sodass das Produkt **34** nur in etwa 65 %-iger Reinheit NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich für die zinngebundenen Wasserstoffe ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6.62 ppm. Die Aufspaltung ist durch die $^2J_{31\text{P-H}}$ -Kopplung zu erklären, die sich mit 4.4 Hz sehr ähnlich zu der Aufspaltung des Diphenylstannylphosphans **32** verhält. Das Signal zeigt Zinn-Satelliten mit einer großen $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung von 2025 Hz. Dieser Wert ist damit etwas größer als bei **34** (1840 Hz) und liegt im Bereich von $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstanten.^[174-175] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 192.8 ppm ein Signal. Diese Tieffeld-Verschiebung ist durch die zwei gebundenen Chloride zu erklären. Zum Vergleich kann PCl_3 bei einer chemischen Verschiebung von -220 ppm, tert-BuPCl_2 bei 198.2 ppm, MePCl_2 bei 191.2 ppm oder PhPCl_2 bei -166 ppm gefunden werden.^[273-274] Das Signal trägt Zinn-Satelliten mit einer $^1J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplung von 865 Hz. Somit ist die Aufspaltung etwas größer als bei **32** (757 Hz), liegt jedoch im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[269-272] Im ^1H -gekoppelten ^{119}Sn -Spektrum ist ein Dublett vom Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -150 ppm zu sehen, wobei die große Triplett-Aufspaltung mit 2025 Hz auf die $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung mit den zwei zinngebundenen Wasserstoffen zurückzuführen ist und die kleinere Dublett-Aufspaltung mit 865 Hz durch die $^1J_{119\text{Sn-31P}}$ -Kopplung hervorgerufen wird.

Werden Lösungen des Dichlorostannylphosphans **34** bei Raumtemperatur für wenige Minuten aufbewahrt, können NMR-spektroskopisch Folgereaktionen nachgewiesen werden. Nach ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur ist Verbindung **34** komplett abreagiert. Es wurde ein oranger, feiner Feststoff gebildet, der mit verschiedenen Lösemitteln (Toluol, THF, 1,2-Difluorbenzol, DCM, Aceton) nicht gelöst werden konnte. Aus der Mutterlauge konnte nach Entfernen der flüchtigen Komponenten ein farbloser Feststoff erhalten werden, der in deuteriertem Benzol gelöst wurde und NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die recht saubere Bildung einer neuen Hauptverbindung. Dagegen konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal mehr gefunden werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.49 ppm wurde im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett gefunden. Das Signal trägt Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 2411 Hz. Dieser große

Wert spricht für eine $^1J_{119\text{Sn-H}}$ -Kopplung, sodass das Signal den zinngebundenen Wasserstoffen zugeordnet werden kann. Durch Integration des Signals kann von zwei Wasserstoffen ausgegangen werden, was durch das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum untermauert wird, welches ein Triplett bei -162 ppm zeigt, das ebenfalls eine Kopplungskonstante von ca. 2400 Hz aufweist. Möglich wäre, dass aus dem Dichlorostannyolphosphan **34** das Terphenyldihydrozinnchlorid ($\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Cl}$) gebildet wurde. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen im Allgemeinen dafür, sind natürlich aber kein endgültiger Beweis. Demnach müsste sich eine Phosphorverbindung in der Zusammensetzung $[\text{PCl}]$ bilden (Schema 54). *Baudler et al.* berichteten bereits 1988 von der erfolgreichen Herstellung der Phosphor(I)halogenide, die als Hexachlorcyclohexaphosphan in der Zusammensetzung $[\text{PX}]_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) vorliegen.^[275] Diese Verbindungen wurden allerdings als in THF löslich beschrieben, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 194$ ppm (für $[\text{PCl}]_6$) zeigen. Dies konnte in den vorliegenden Spektren nicht beobachtet werden. Jedoch wurde auch von der Bildung eines unlöslichen, orangefarbenen Feststoffes berichtet, der bei der Reaktion entsteht. Die Struktur oder Zusammensetzung dieses unbekanntes Feststoffes konnte letztlich nicht aufgeklärt werden.



Schema 54: Mögliche Folgereaktion des Dichlorostannyolphosphans **34**.

3.5.4 Reaktion des Stannyolphosphans $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{PPh}_2$ **32** mit NEt_2Me

Die hergestellten Stannyolphosphane sollten mit dem Diethylmethylamin (NEt_2Me) umgesetzt werden, welches in der Lage ist, aus Organozinn-di- und -trihydriden Wasserstoff reaktiv zu eliminieren.^[155] Diese Reaktion wurde mit dem Diphenylstannyolphosphan **32** durchgeführt, da sich diese Verbindung am einfachsten sauber in guten Ausbeuten herstellen ließ. Das Phenyl-distannyolphosphan **33** konnte bisher nur verunreinigt isoliert werden und das Dichlorostannyolphosphan **34** war aufgrund der schlechten Stabilität nicht für diese Reaktion geeignet, da gezeigt werden konnte, dass die Wasserstoffeliminierung mit NEt_2Me bei Raumtemperatur für den vollen Umsatz mehrere Stunden dauert.

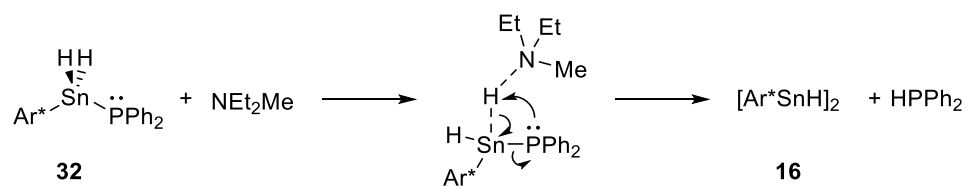
Die Reaktion des Diethylmethylamins mit dem Stannyolphosphan **32** wurde in deuteriertem Benzol durchgeführt und NMR-spektroskopisch über mehrere Stunden beobachtet, wobei sich die Reaktionslösung graublau verfärbte. Nach etwa sechs Stunden bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Die charakteristischen Signale des Edukts sind im NMR-spektroskopisch nicht mehr zu beobachten (^1H : $\delta = 5.48$ ppm (SnH_2); ^{31}P : $\delta = -56.2$ ppm (SnP)). Weiterhin zeigt sich die

Bildung von Wasserstoff durch das Signal bei 4.45 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, welches zu Beginn der Reaktion stärker wird (Maximum nach ca. 1.5 h) und gegen Ende wieder abnimmt, da der Wasserstoff aus der Lösung in die Gasphase diffundiert. Die NMR-Spektren am Ende der Reaktion zeigen deutlich die Bildung des Arylzinn(II)hydrids $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ **16**, was sich an den charakteristischen Signalen der hydridischen Wasserstoffe bei 9.75 ppm und 7.85 ppm erkennen lässt.^[103,105] Des Weiteren wurde die Bildung von Diphenylphosphan HPPh_2 NMR-spektroskopisch durch das Dublett im ^1H -NMR-Spektrum bei 5.17 ppm mit einer großen Kopplungskonstante von 215.8 Hz und im ^{31}P -NMR-Spektrum durch das Singulett bei -40.8 ppm nachgewiesen.^[276-277] Durch Integration der Signale kann ungefähr von einem 1:1-Verhältnis zwischen $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ und HPPh_2 ausgegangen werden. Neben den beschriebenen Verbindungen wurde außerdem die Bildung von mindestens einem, aber wahrscheinlich eher zwei weiteren Produkten beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind für die Isopropylgruppen der Terphenyl-Substituenten mehrere Signale zu sehen und im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden bei -22.2 und -34.4 ppm zwei neue Signale beobachtet. Bisher konnten diese weiteren Verbindungen nicht identifiziert werden. Vorstellbar wäre, dass sich unter anderem das gewünschte Eliminierungsprodukt gebildet hat, wobei das nur eines der beiden Phosphorsignale erklären würde (Schema 55).



Schema 55: Reaktion des Diphenylstannylphosphan **32** mit Diethylmethylamin. Die Bildung des Zinn(II)hydrids **16** und des Diphenylphosphans konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Reaktion, die zur Bildung des Zinn(II)hydrids **16** und zum Diphenylphosphan führt, könnte so ablaufen, dass das Amin die Zinn-Wasserstoff-Bindung aktiviert, sodass eine Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung unter gleichzeitiger Bildung einer Phosphor-Wasserstoff-Bindung stattfinden würde (Schema 56). Die Aktivierung von zinngebundenem Wasserstoff mit NEt_2Me wurde bereits von *Sindlinger* und *Aicher* im Rahmen ihrer Dissertationen formuliert und untersucht.^[2-3] Wie diese Aktivierung stattfinden könnte, wurde bisher jedoch nicht aufgeklärt. Vorstellbar wäre auch, dass zunächst durch Wasserstoffeliminierung das in Schema 55 gezeigte Stannylene gebildet wird, welches mit dem sich noch in Lösung befindlichen Wasserstoffs zum Zinn(II)hydrid **16** und HPPh_2 reagieren könnte. Dieser Mechanismus konnte jedoch ausgeschlossen werden, da durch Begasen mit zusätzlichem Wasserstoff keine Erhöhung der beiden Verbindungen im NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Dies gilt natürlich nur unter der Annahme, dass sich das oben formulierte Stannylene auch in der Reaktionslösung befindet.



Schema 56: Möglicher Mechanismus aus der Reaktion von **32** mit NEt_2Me , der zur Bildung des Zinn(II)hydrids **16** und des Diphenylphosphans führen könnte.

3.6 Umsetzungen der Aryldihydrozinn-Anionen mit Elektrophilen der Übergangsmetalle

3.6.1 Vorbemerkungen

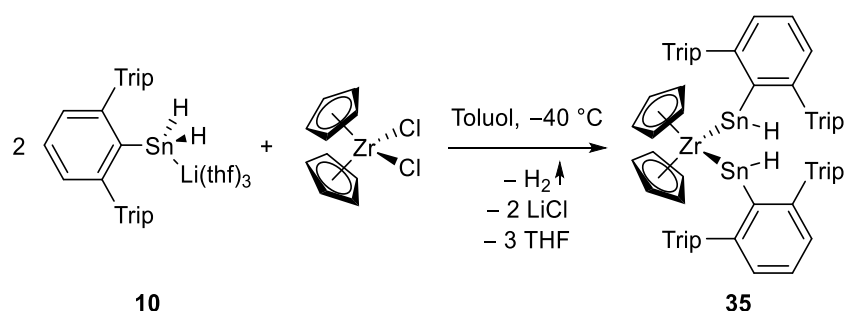
Ziel der vorliegenden Arbeit war insbesondere die synthetisierten Stannyl-Anionen mit Hauptgruppen-Elektrophilen umzusetzen, um neue Zinn-Element-Verbindungen herstellen zu können, wie es in den vergangenen Kapiteln 3.3 bis 3.5 beschrieben wurde. Neben diesen beschriebenen Ergebnissen sollte auch ein Einblick in Reaktionen mit Elektrophilen der Übergangsmetalle verschafft werden. Dafür sollten die Metallocendichloride Cp_2ZrCl_2 und Cp_2HfCl_2 für die Salzmetathese zur Bildung von Zinn-Metall-Bindungen getestet werden. Des Weiteren sollte Eisenpentacarbonyl, welches durch Verlust eines Carbonylliganden ebenfalls als elektrophiler Reaktionspartner dienen kann, mit dem nucleophilen Stannyl-Anion umgesetzt werden. In beiden Fällen sollte dabei das Verhalten und die Reaktivität der SnH_2 -Gruppe in diesen neuen Verbindungen untersucht und beobachtet werden.

In der Literatur sind verschiedene Reaktionen von Organozinnhydrid-Verbindungen mit Übergangsmetallkomplexen bekannt, in denen die Sn-H-Bindung involviert wurde. So konnten *Tilley et al.* mit Hilfe eines Hafnium-Komplexes als Katalysator ein Diaryldihydrostannan zu einem Distannan über eine Dehydrokupplung umsetzen, wobei im Mechanismus eine α -H-Eliminierung eines Hafnium-Hydrostannylkomplex formuliert wurde.^[41] Ebenfalls von *Tilley et al.* konnte die 1,2-Wasserstoff-Migration vom Zinn auf ein Übergangsmetall (Osmium oder Ruthenium) beobachtet werden, welche entweder schon bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen auf 60 °C stattfand.^[58,60] *Osakada et al.* beschrieben die Wasserstoffeliminierung bei der Reaktion von Diphenylzinnhydrid mit verschiedenen Palladium-Komplexen.^[46] Es zeigt sich also, dass eine Interaktion zwischen Übergangsmetallen und den zinngebundenen Wasserstoffen möglich ist, was als Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Reaktionen dienen sollte.

3.6.2 Reaktion der Aryldihydrozinn-Anionen mit Metallocendichloriden der Gruppe 4

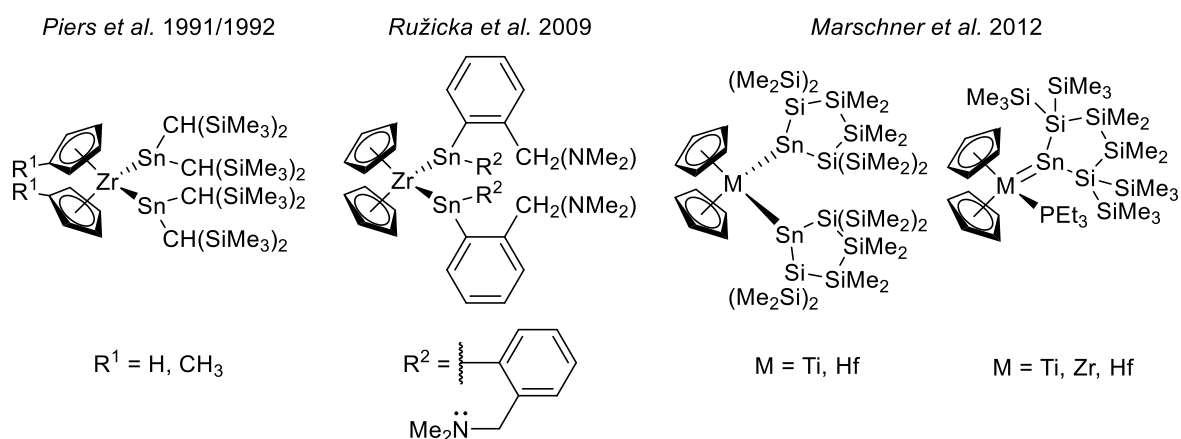
Die Reaktion von zwei Äquivalenten des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Zirconocendichlorid führte in Toluol bei -40 °C innerhalb weniger Sekunden zu einer intensiven rot-violett-Färbung des Reaktionsgemisches. Gleichzeitig konnte eine Trübung festgestellt werden, was auf die Bildung von LiCl zurückzuführen ist. Beim Durchführen der Reaktion in C_6D_6 konnte direkt nach Zusammengeben der Komponenten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von elementarem Wasserstoff (H_2) durch die charakteristische chemische Verschiebung bei 4.45 ppm identifiziert werden. Aus den rot-violetten Reaktionslösungen konnten durch Eindiffundieren von Pentan nach einem Tag rot-violette Kristalle erhalten werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eigneten. Durch weitere NMR-spektroskopische

Untersuchungen konnte letztendlich die Bildung des Bis(Hydrostannylen)-Komplexes an ein Zr(II) **35** nachgewiesen werden, welcher in Schema 57 gezeigt ist.



Schema 57: Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Zirconocendichlorid, wobei sich unter Freisetzung von Wasserstoff der Bis(Stannylen)-Zirconium-Komplex **35** bildete.

Bis(Stannylen)-Komplexe an zweiwertigen Verbindungen der Gruppe 4 sind bereits aus verschiedenen Beispielen bekannt, jedoch tragen diese durchweg zwei organische Substituenten an den Zinnatomen statt eines Hydrids wie in Verbindung **35**.^[278-283] *Piers et al.* konnten unter anderem durch Reduktion von Zirconocendichlorid mit *n*-Buthyllithium in Anwesenheit von zwei Äquivalenten des Lappert-Stannylens $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ den Bis(Stannylen)-Zirconium-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$ herstellen.^[278-279] *Růžicka et al.* gelang auf einem ähnlichen Weg ebenfalls die Synthese eines Bis(Stannylen)-Komplexes an ein Zr(II), wobei hier zwei chelatisierende Arylliganden am Zinn gebunden waren.^[280] Insbesondere die Bindungssituation zwischen dem Zirconium und den Stannylenen wird in der Literatur diskutiert, was auch für die hier hergestellten Bis(Stannylen)-Komplexe erfolgen soll (siehe unten). Schema 58 zeigt ausgewählte Verbindungen, die im Folgenden zum Vergleich mit Verbindung **35** (und später auch **36**) herangezogen werden sollen.



Schema 58: Verschiedene Beispiele für Mono- und Bis(Stannylen)-Komplexe an Zr(II).^[278-280,282]

Kristallstrukturanalyse: Die in Abbildung 29 gezeigte Molekülstruktur von Verbindung **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die zinngebundenen Wasserstoffe wurden nicht in der Restelektronendichte gefunden, ließen sich jedoch über NMR-spektroskopische Untersuchungen nachweisen (siehe unten). Die Bindungslängen der Zinn-Zirconium-Bindungen sind mit 2.7945(4) und 2.8062(4) Å kürzer als bei den Strukturen von *Piers* (2.872 Å) oder *Růžička* (2.8230(4) und 2.8614(4) Å).^[278-280] Beim Vergleich mit Zinn-Zirconium-Verbindungen, bei denen das Zinn tetravalent vorliegt, fallen die Bindungslängen noch länger aus (2.9297(19) bis 3.086(1) Å).^[281,284-285] Mit einem Zinn-Zirconium-Abstand von 2.7942(10) Å konnte stattdessen von *Marschner et al.* ein Zirconocen-Phosphan-Stannylen-Komplex hergestellt werden, welcher eine ähnliche Bindungslänge wie Verbindung **35** aufweist, wobei hier nur ein Stannylen am Zr(II) koordiniert ist.^[282] Die C1/47–Sn1/2–Zr1-Winkel fallen mit 144.73(9)° bzw. 146.34(10)° recht groß aus. Zum einen kann dies auf die sterisch anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten zurückgeführt werden. Zum anderen lässt sich damit aber auch die Koordination des Stannylens mit dem freien Elektronenpaar ans Zirconium ableiten. Wäre das freie Elektronenpaar noch am Zinn lokalisiert, wären zusätzlich noch drei weitere Substituenten am Zinn gebunden, was zu kleineren C–Sn–Zr-Winkeln führen müsste. Das Zirconium befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, jedoch fällt auf, dass der Sn1–Zr1–Sn2-Winkel mit 78.045(12)° gegenüber dem Tetraederwinkel (109.5°) deutlich reduziert ist. Während die Struktur von *Piers* einen deutlich größeren Winkel zeigt (95.06(4)°), konnte bei dem Bis(Stannylen) von *Růžička* ein ähnlicher Winkel von 77.510(1)° beobachtet werden.^[278-280] Dagegen ist der Sn-Zr-P-Winkel in dem Zirconocen-Phosphan-Stannylen-Komplex von *Marschner* mit 90.78(5)° deutlich größer.^[282] Der Abstand der beiden Zinn-Atome liegt bei 3.526 Å und damit über dem Kovalenzradius der beiden Atome (Kovalenzradius für Sn 1.40 Å).^[286-287] Somit kann nach den vorliegenden strukturellen Informationen nicht von einer Bindung zwischen den Atomen ausgegangen werden.

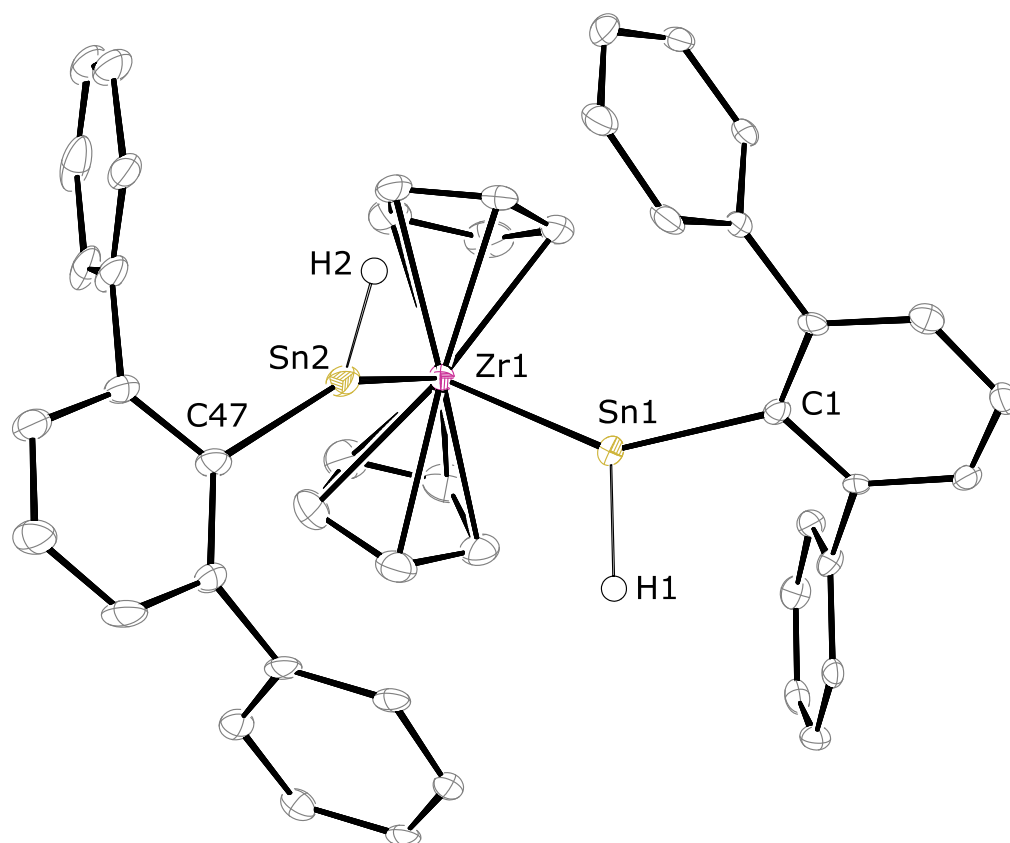
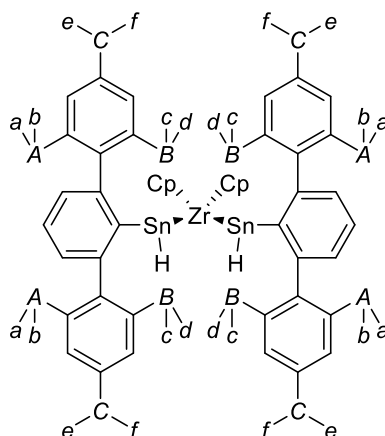


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(Ar^*SnH)_2ZrCp_2$ **35** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, die Isopropylgruppen und co-kristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **35**: Sn1–Zr1 2.7945(4), Sn1–C1 2.196(4), Sn2–Zr1 2.8062(4), Sn2–C47 2.198(4), Sn1–Zr1–Sn2 78.045(12), C1–Sn1–Zr1 144.73(9), C47–Sn2–Zr1 146.34(10).

NMR-Spektroskopie: Der Bis(Stannylen)-Zirconium-Komplex **35** löst sich nach Kristallisation nur noch schwer in Benzol (ca. 4 mg in 0.4 mL C_6D_6), sodass die Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie aus der Reaktionslösung gemacht wurde. Wird die Reaktion direkt in C_6D_6 durchgeführt, lassen sich deutlich höher konzentrierte Lösungen herstellen, aus denen sich erst nach einigen Tagen bei Raumtemperatur ein violetter Feststoff abscheidet. Der Nachteil ist, dass die Reaktion nicht komplett sauber abläuft, sodass sich auch immer geringe Mengen von unbekanntem Nebenprodukten in der Lösung befinden. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt für die Isopropylgruppen an den Terphenylresten sechs verschiedene Dubletts, die alle die gleiche Integrationsverhältnis von 12 Protonen aufweisen sowie drei Septetts mit jeweils einem Integrationsverhältnis von vier Protonen. Da sich zwei Terphenylreste im System befinden, kann von einer gewissen Symmetrie ausgegangen werden, bei der die jeweils gegenüberliegenden Methylreste in den Isopropylgruppen als ein Dublett erscheinen. Für die CH-Gruppen werden demnach drei unterschiedliche Septetts mit gleichem Integrationsverhältnis beobachtet. Zur Erläuterung ist in Schema 59 das Molekül **35** mit den jeweils magnetisch äquivalenten Protonen dargestellt. Die Protonen in den Cyclopentadienyl-Ringen treten bei einer chemischen

Verschiebung von 4.76 ppm auf und sind damit im Vergleich zum Cp_2ZrCl_2 um ca. 1 ppm ins Hochfeld verschoben (in C_6D_6 $\delta_{\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2} = 5.87$ ppm). Dies zeigt sich auch beim Vergleich mit den Verbindungen von *Piers* und *Růžička*, welche bei 5.36 bzw. 5.37 ppm beobachtet werden.^[278-280] Die zinngebundenen Wasserstoffe treten als ein Signal auf und sind bei einer ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung von 12.48 ppm zu finden. Das Signal trägt Zinn-Satelliten, welche jedoch zu breit sind, um eine Auflösung in ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten zu zeigen (Abbildung 30). Somit kann aus dem ^1H -NMR-Spektrum nur grob eine Kopplungskonstante $^1J_{\text{Sn-H}}$ von etwa 750 Hz ermittelt werden.



Schema 59: Schematische Darstellung von Verbindung **35**. Mit kleinen (CH_3 -Gruppen; *a-f*) und großen (CH -Gruppen; *A-C*) kursiven Buchstaben sind jeweils die magnetisch äquivalenten Protonen in den Isopropylgruppen markiert.

Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 1126 ppm. Die Aufspaltung ist auf die $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplung zu dem hydridischen Wasserstoff zurückzuführen und beträgt 780 Hz, was sich mit den im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Zinn-Satelliten deckt. Die Verbindung von *Piers* (1678 ppm) ist bei deutlich tieferem Feld zu finden im Vergleich zu **35**.^[278-279] Dagegen wurde bei dem Bis(stannylen)-Komplex von *Růžička* eine Verschiebung bei 923 ppm beobachtet und damit bei höherem Feld.^[280] Dies ist jedoch unter anderem durch die am Zinn gebundenen chelatisierenden Liganden zu erklären, welche für eine höhere Koordination am Zinn sorgen und damit auch zu Verschiebungen ins Hochfeld. Der Monostannylen-Zirkonium-Komplex von *Marschner* zeigt dagegen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung bei 1263 ppm. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind trotz langer Messzeit keine Zinn-Satelliten zu sehen, die durch die Kopplung zum anderen Zinnatom hervorgerufen werden würden. Grund dafür könnte auch sein, dass das Hauptsignal recht breit ist. Die Zinnsatelliten könnten somit also leicht im Rauschen untergehen.

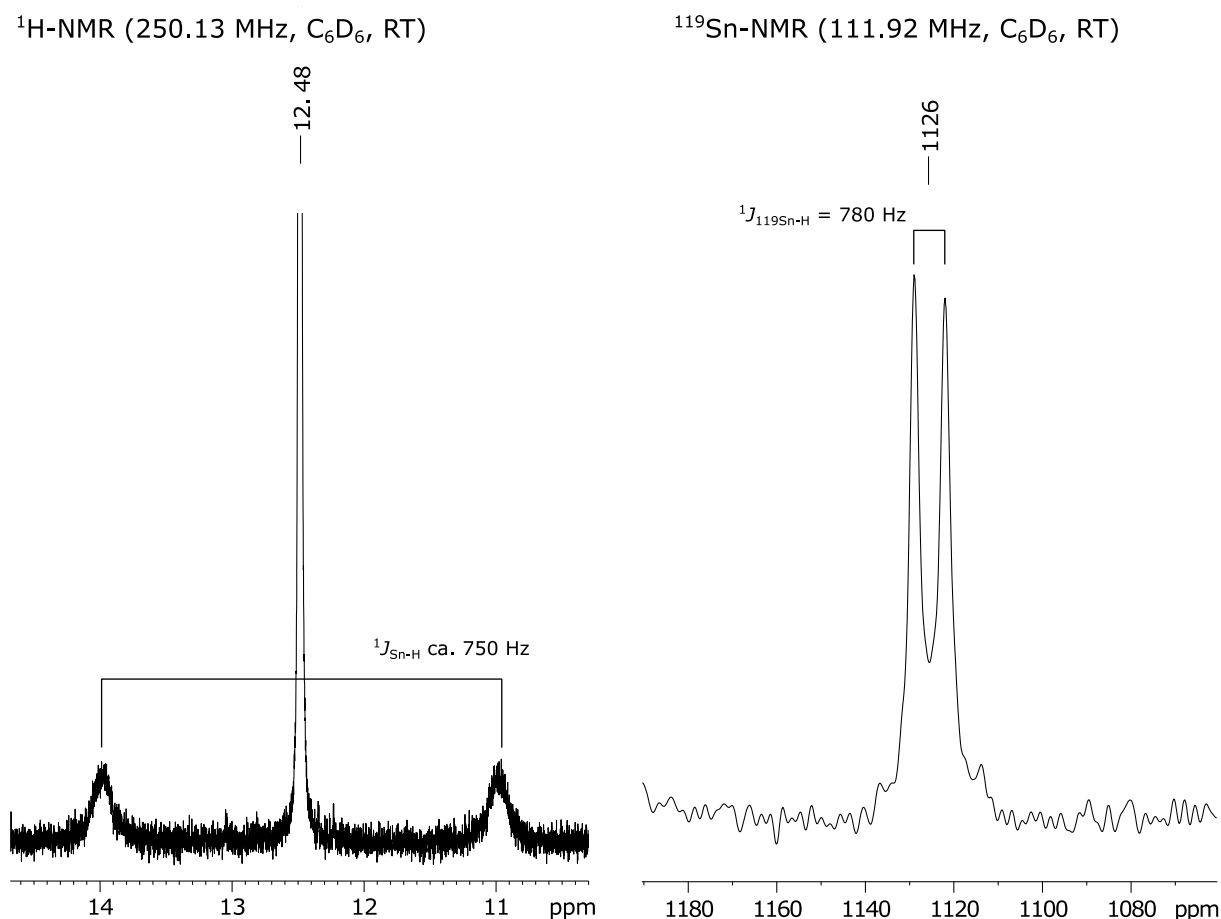
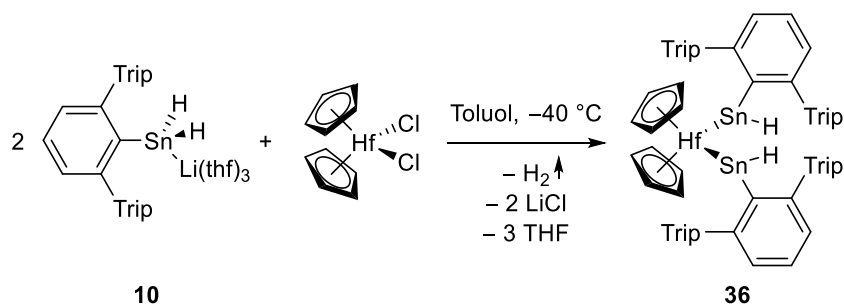


Abbildung 30: Links: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **35**. Zu sehen ist das Signal der zinngebundenen Wasserstoffe. Die Zinn-Satelliten sind mit ihrer entsprechenden Kopplungskonstante markiert. Rechts: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **35**. Die Dublettaufspaltung durch Kopplung zu dem Hydrid ist markiert.

Neben dem Zirconium-Komplex **35** kann auch die entsprechende Hafnium-Verbindung aus der Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Hafnocendichlorid Cp_2HfCl_2 gebildet werden. Bei der Umsetzung in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht innerhalb weniger Sekunden eine starke Rotfärbung sowie eine Trübung des Reaktionsgemisches. Nach Filtration und langsamen Eindiffundieren von Pentan konnten rote Kristalle des zu **35** analogen Bis(Stannylen)-Hafnium-Komplexes **36** isoliert werden (Schema 60). Bei Durchführung in C_6D_6 und NMR-spektroskopischer Überwachung der Reaktionslösung zeigt sich wie bei der Zirconium-Verbindung **35** die Bildung von H_2 , welches im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 bei 4.45 ppm beobachtet werden kann. In der Literatur finden sich weniger vergleichbare Verbindungen als im Fall des Zirconiums. Einen Bis(Stannylen)-Komplex an ein Hf(II) konnte nach eingängiger Literaturrecherche nur von *Marschner et al.* gefunden werden.^[282] Ebenfalls von *Marschner et al.* wurde der zum Zirconium-Komplex analoge Phosphan-Stannylen-Hafnocen-Komplex publiziert, welcher ebenfalls ein Hafnium in der Oxidationsstufe +2 enthält. Beide Verbindungen sind in Schema 58 dargestellt.



Schema 60: Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit Cp_2HfCl_2 zum Bis(Stannylen)-Hafnocen **36**.

Kristallstrukturanalyse: Abbildung 31 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **36**, welche in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die am Zinn gebundenen Wasserstoffe wurden nicht gefunden, konnten jedoch über NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe unten) und wurden an die Struktur angerechnet. Die Sn-Hf-Bindungslängen liegen bei 2.7697(3) bzw. 2.7813(3) Å und sind damit kürzer als in der Hafnocen-Bis(Stannylen)-Verbindung von *Marschner* (2.83 Å). In dem ebenfalls von *Marschner* publizierten Phosphan-Stannylen-Hafnocen-Komplex konnte dagegen eine Bindungslänge von 2.7585(11) Å beobachtet werden, was sich mit den gemessenen Ergebnissen für Verbindung **36** deckt.^[282] Beim Vergleich mit Bis(stannylen)komplexen von Hf(IV)-Verbindungen zeigen sich deutlich längere Bindungslängen im Bereich von 2.9105(13) bis 3.063(1) Å.^[41,281,284,288-290] Auch der Bindungswinkel Sn1-Hf1-Sn2 in **36** ist mit 77.355(9)° deutlich kleiner als im Bis(Stannylen)-Komplex von *Marschner* (96.4°), ebenso wie der Abstand zwischen den beiden Zinnatomen, der in **36** bei 3.469 Å liegt, während in der Vergleichsverbindung 4.22 Å gefunden wurden.^[282] Wird der Hafnium-Komplex **36** mit dem Zirkonium-Komplex **35** verglichen, können sehr ähnliche strukturelle Eigenschaften ausgemacht werden. Zum einen liegen die Bindungslängen Sn-M (M = Zr, Hf) in einem ähnlichen Bereich. Beim Hafnium werden sogar etwas kürzere Bindungslängen gefunden, was durch die Lanthanoidenkontraktion erklärt werden kann, die für kleinere Atomradien in den 5d-Metallen sorgt. Auch die Sn-M-Sn-Bindungswinkel beider Verbindungen sind nahezu identisch.

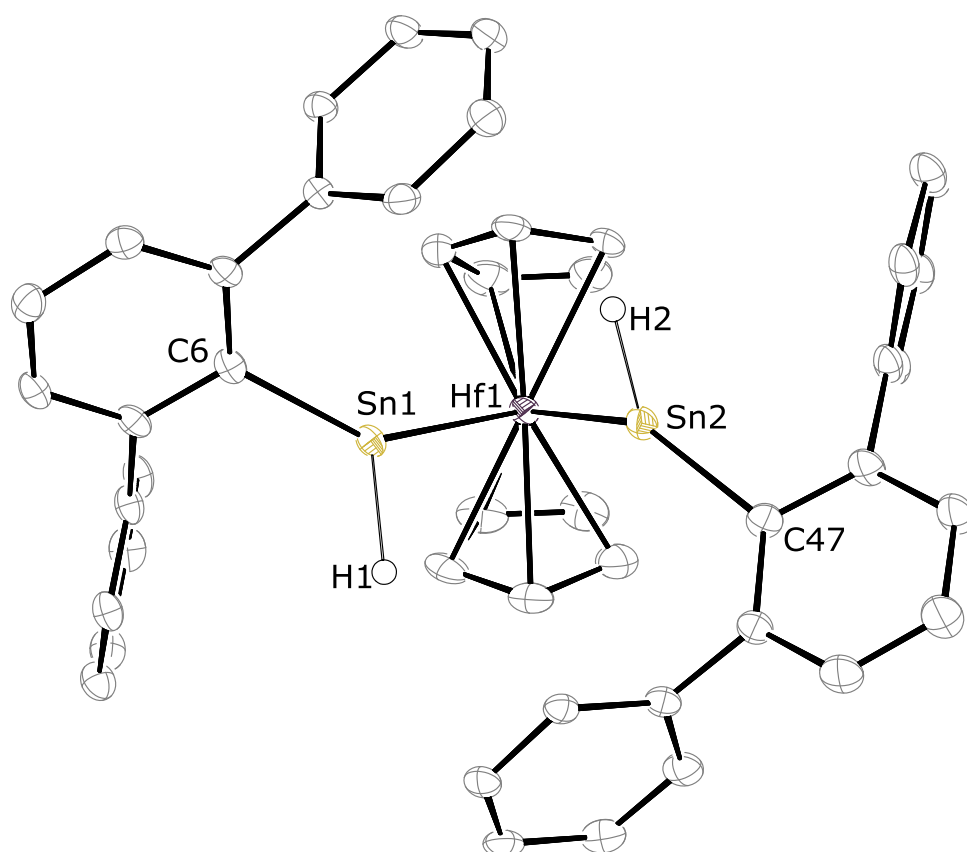
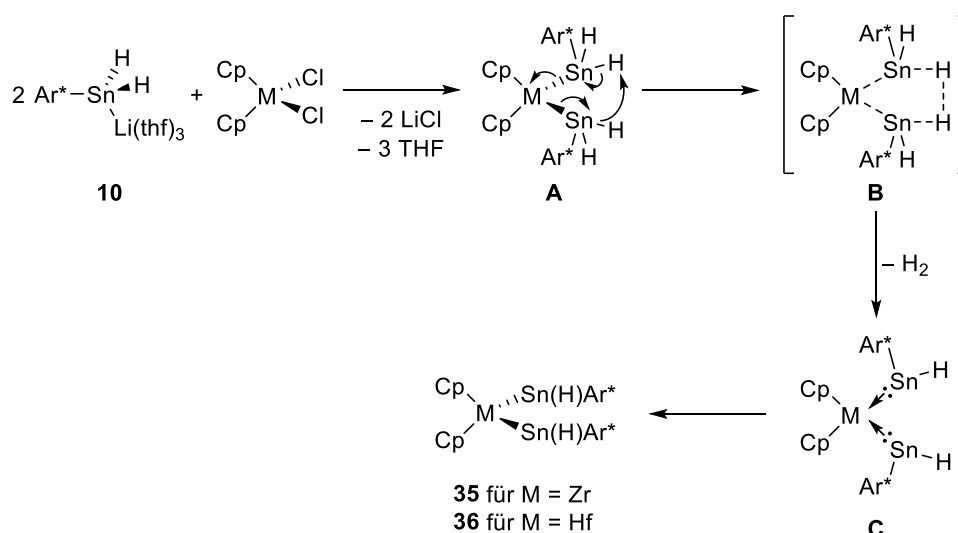


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{Ar}^*\text{SnH})_2\text{HfCp}_2$ **36** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und die Isopropylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **35**: Sn1–Hf1 2.7697(3), Sn2–Hf1 2.7813(3), C6–Sn1 2.198(4), C47–Sn2 2.202(4), Sn1–Hf1–Sn2 77.355(9), C6–Sn1–Hf1 144.24(9), C47–Sn2–Hf1 144.85(10).

NMR-Spektroskopie: Die Löslichkeit des Hafnium-Komplexes **36** verhält sich sehr ähnlich zu der des Zirconium-Komplexes **35**. So lassen sich beim Durchführen der Reaktion in C_6D_6 sehr konzentrierte Lösungen herstellen, was durch erneutes Lösen des kristallisierten Feststoffes nicht mehr möglich wäre. Darum wurde auch im Falle von **36** beim Vermessen des ^{119}Sn -NMR-Spektrums mit der Reaktionslösung gearbeitet, die jedoch neben der Hauptverbindung einige Nebenprodukte in geringeren Konzentrationen enthält. Insgesamt zeigen die beiden hergestellten Verbindungen sehr ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften, wie im Folgenden näher erläutert wird. Im ^1H -NMR-Spektrum sind ebenfalls sechs Dublett- und drei Septett-Signale für die Protonen an den Isopropylgruppen der Terphenyl-Substituenten zu sehen. Auch hier lassen sich die in Schema 59 dargestellten Überlegungen zur Symmetrie anwenden. Das Signal der hydridischen Wasserstoffe ist stark ins Tieffeld verschoben und findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 12.64 ppm. Es trägt ebenfalls Zinn-Satelliten, die nicht in die ^{117}Sn und ^{119}Sn -Satelliten aufgelöst werden, sodass sich nur grob eine $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplung von ca. 830 Hz ablesen lässt. Das ^1H -gekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 1061 ppm ein breites Dublett. Die daraus abgeleitete $^1J_{^{119}\text{Sn-H}}$ -Kopplungskonstante

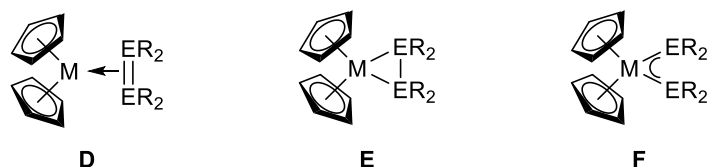
beträgt ca. 890 Hz. Auch diese chemische Verschiebung lässt sich wie schon im Falle des Komplexes **35** eher mit dem Hafnocen-Monostannylene-Komplex von *Marschner* in Einklang bringen (1079 ppm) als mit dem Hafnocen-Bis(Stannylene)-Komplex (1785 ppm).^[282]

Überlegungen zur Bildung der Komplexe: Die Bildung der Verbindungen **35** und **36** lässt einige Überlegungen zu einem plausiblen Mechanismus zu, der sowohl die Wasserstoffabspaltung als auch die Reduktion des Übergangsmetalls von +4 auf +2 erklärt. Wie in Schema 61 dargestellt wäre als erster Schritt eine zweifache Salzmetathese zum Bis(stannyl)metalloccen **A** unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Lithiumchlorid am plausibelsten. Aus dieser Verbindung könnte sich über einen fünfgliedrigen Übergangszustand (**B**) elementarer Wasserstoff abspalten. Gleichzeitig würde das Übergangsmetall von +4 auf +2 reduziert werden, während die Hydride von -1 auf 0 oxidiert werden würden. Die beiden entstandenen Hydrostannylene könnten dann zunächst als Donor an das Metalloccen koordinieren (**C**), worauf sich anschließend die Zinn-Metall-Bindungen ausbilden könnten, sodass es zur Bildung der Komplexe **35** und **36** kommt. Wird die Reaktion des Terphenyldihydrozinn-Anions **10** mit den Metalloccendichloriden NMR-spektroskopisch beobachtet, kann die Bildung von einigen Nebenprodukten nachgewiesen werden – wie oben bereits beschrieben. Unter anderem bildet sich das bereits bekannte Organozinn(II)hydrid^[103] **16** zu etwa 20-30 % (je nach Reaktionsbedingung). Die Bildung dieser Verbindung könnte durch den in Schema 61 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Für den Fall, dass die Zwischenstufe **C** nicht direkt zum Produkt weiterreagiert, sondern die dativen Bindungen auseinander gehen, würde sich daraus das Organozinn(II)hydrid bilden. Zusätzlich käme es zur Bildung einer weiteren Übergangsmetall-Spezies wie zum Beispiel dem Zirconocen ($ZrCp_2$) bzw. Hafnocen ($HfCp_2$), welche als polymere Verbindungen vorliegen. Diese konnten jedoch bisher nicht aus den Reaktionsgemischen identifiziert werden.



Schema 61: Möglicher Mechanismus, der zur Bildung der Komplexe **35** und **36** führen könnte.

Beschreibung der Bindungssituation in den Komplexen 35 und 36: Bei den Beschreibungen der Kristallstrukturanalyse der Gruppe-4-Metallocen-Bis(Stannylen)-Komplexe **35** und **36** wurde bereits auf die kürzere Sn–M-Bindung (M = Zr, Hf) im Vergleich zu Verbindungen, in denen das Zirconium bzw. Hafnium in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, eingegangen. Es liegt also nahe, dass im hier beschriebenen Fall neben der σ -Hinbindung der Stannylene auf das Metall eine weitere Bindung vorliegt, was wahrscheinlich auf eine π -Rückbindung vom Übergangsmetall auf die Stannylene zurückzuführen ist. Dies ist möglich, da das Gruppe-4-Metall in der Oxidationsstufe +2 zwei Elektronen zur Verfügung hat und gleichzeitig die Stannylene über je ein leeres p-Orbital verfügen, wodurch sie in der Lage sind, Elektronendichte aufzunehmen. Für die literaturbekannten Metallocen-Bis(Stannylen)-Komplexe von *Piers* und *Marschner* bzw. den Metallocen-Phosphan-Stannylen-Komplex von *Marschner* (dargestellt in Schema 58) wurden Modelle diskutiert, die sich ebenfalls mit möglichen Doppelbindungen zwischen Metall und Zinn beschäftigten.^[278-279,282] *Piers* konnte dabei bereits 1992 durch erweiterte Hückel-Molekülorbital-Rechnungen für das vereinfachte System $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SnMe}_2)_2$ eine Bindungsordnung zwischen 1 und 1.5 für die Zirconium-Zinn-Bindungen berechnen. Neben den σ -Hinbindungen der Stannylene auf das Zirconium ließ sich die erhöhte Bindungsordnung auf eine π -Bindung zwischen Metall und Stannylenen zurückführen, welche über alle drei Atome delokalisiert ist. *Marschner* gelang über ausgiebige DFT-Studien für die Bis(Stannylen)-Komplexe ebenfalls der theoretische Nachweis einer π -Bindung, die auf die drei Atome delokalisiert ist. Dazu im Vergleich konnte für den Metallocen-Phosphan-Stannylen-Komplex eine höhere Bindungsordnung der Zirconium-Zinn-Bindung berechnet werden, da nur ein Stannylen für die Rückbindung zu Verfügung steht und nicht auf drei Atome verteilt werden muss, sodass hier für die Gruppe-4-Metall-Zinn-Bindung eine Doppelbindung formuliert wurde (Schema 58). Für die Bis(Stannylen)-Komplexe wurde dagegen ein Kontinuum zwischen drei verschiedenen kanonischen Strukturen aufgestellt (**C** bis **F** in Schema 62), wobei die Metallocen-Bis(Stannylen)-Komplexe nahe der Struktur **F** mit geringen Anteilen an **E** eingeordnet wurden.

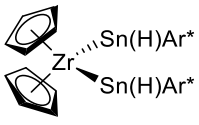
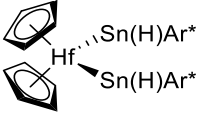
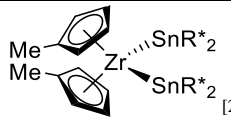
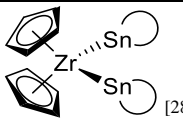
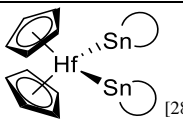
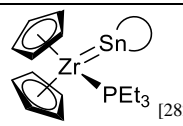
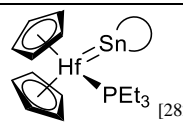


Schema 62: Verschiedene strukturelle Möglichkeiten zur Beschreibung der Gruppe-4-Metallocen-Bis(Stannylen)-Komplexe (M = Ti, Zr, Hf).^[282]

Für die hergestellten Komplexe **35** und **36** konnten im Vergleich zu den Bis(Stannylen)-Komplexen von *Piers* und *Marschner* jedoch deutlich kürzere Bindungslängen gefunden werden. Auch die chemischen Verschiebungen der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie der hergestellten Komplexe weichen deutlich von denen der literaturbekannten Verbindungen ab (Verschiebung ins Hochfeld und damit zu

höherer Koordination am Zinn), wie oben bereits beschrieben wurde. Stattdessen stimmen die Bindungslängen und NMR-Eigenschaften deutlich besser mit dem Mono(Stannylen)-Komplex von *Marschner* überein, für den eine höhere Bindungsordnung für die Zirconium-Zinn-Bindung als in den Bis(Stannylen)-Komplexen berechnet wurde. Eine mögliche Erklärung wäre, dass im Fall der Komplexe **35** und **36** eine ähnlich starke Rückbindung vom Zirconium auf die Zinnatome vorliegt, wie sie für den Fall der Mono(Stannylen)-Komplexe beobachtet wurde, obwohl die Elektronen auf zwei Zinnatome verteilt werden müssen. Nicht auszuschließen sind natürlich auch sterische Effekte. In den hergestellten Verbindungen sind zwar die sterisch sehr anspruchsvollen Terphenyl-Substituenten am Zinn gebunden, jedoch tragen diese daneben nur ein Wasserstoffatom als zweiten Substituenten. In den beschriebenen Verbindungen von *Piers* und *Marschner* wird das Zinn dagegen von zwei organischen Resten abgeschirmt. Des Weiteren zeigen die hergestellten Verbindungen **35** und **36** Hinweise auf eine höhere Wechselwirkung zwischen den Zinnatomen. So liegen die Sn-M-Sn-Winkel ($M = \text{Zr, Hf}$) unter 80° und damit deutlich unter den beschriebenen Winkeln in den Komplexen von *Piers* und *Marschner*. Damit einhergehend sind auch die Abstände der Zinnatome zueinander deutlich kleiner. Diese Erkenntnisse legen nahe, dass die Wechselwirkung zwischen allen drei Atomen höher ist als in den vergleichbaren Verbindungen, was durch theoretische Rechnungen weiter untersucht werden sollte. Tabelle 2 fasst die wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Komplexe zusammen.

Tabelle 2: Zusammenfassung experimenteller und berechneter (mit * gekennzeichnet) Eigenschaften von Gruppe 4 Metall-Bis(Stannylen)- und Mono(Stannylen)-Komplexen.

Verbindungen	d(M–Sn) [Å]	α (Sn–M–Sn) [°]	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]
 35	2.7945(4) 2.8062(4)	78.045(12)	1126
 36	2.7697(3) 2.7813(3)	77.355(9)	1061
 _[278-279]	2.8715(11)	95.06(4)	1677
 _[282]	2.853*	90.1*	-
 _[282]	2.83	96.4	1785
 _[282]	2.794	90.8	1263
 _[282]	2.759	90.5	1080

DFT-Rechnungen: Zur genaueren Untersuchung und weiterem Verständnis der Bindungssituation in den Komplexen **35** und **36** wurden DFT-Rechnungen für die Zirconium-Verbindung durchgeführt, wobei im Falle der Hafnium-Verbindung aufgrund der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften ähnliche Ergebnisse erwartet werden. Da die durchgeführten Rechnungen mit den vollständigen Terphenyl-Substituenten nicht erfolgreich waren, wurden diese zu Phenylresten vereinfacht. Für die DFT-optimierte Struktur wurde eine *natural bond orbital* (NBO) Analyse durchgeführt, welche zur Interpretation der Bindungen zwischen den drei Atomen Sn–Zr–Sn dienen sollte. Die entsprechenden *natural localized molecular orbitals* (NLMO) zeigen drei Orbitale, welche Bindungen zwischen diesen Atomen aufweisen. Diese sind in Abbildung 32 dargestellt. Die zwei oberen der drei gezeigten NLMOs zeigen die σ -Bindungen zwischen Zinn und Zirconium. In der unteren Hälfte von Abbildung 32 sind zwei unterschiedliche Ansichten desselben Orbitals gezeigt, welches die π -Bindung demonstriert, die zwischen den drei Atomen delokalisiert ist. Dieses Orbital ist laut NBO-Analyse zu je fast einem Drittel aus allen drei Atomen aufgebaut (Zr: 37.30 %; Sn: jeweils 31.35 %),

was im Vergleich zu den Bis(Stannyl)-Komplexen von *Piers* und *Marschner* die stärkere Rückbindung erklären würde. Der Anteil der Zinnatome lässt sich zu je 97.73 % fast ausschließlich mit p-Orbital-Charakter beschreiben. Dies macht insofern Sinn, da die vakanten p-Orbitale der Stannylene für die π -Rückbindung besetzt werden. Das Zirconium weist einen d-Orbital-Charakter von 97.03 % auf, was den Eigenschaften eines Übergangsmetalls entspricht. Die Sn–Zr-Bindungslänge ist in der optimierten Struktur bei je 2.854 Å und damit etwas länger als in den Komplexen **35** und **36**. Der Sn–Zr–Sn-Winkel ist mit 70° dafür kleiner, was auch auf die verkleinerten Substituenten zurückgeführt werden kann. Damit fällt auch der berechnete Sn–Sn-Abstand mit 3.312 Å etwas kleiner aus. Er liegt jedoch noch immer über dem Kovalenzradius der beiden Zinnatome, was in der Rechnung eine Wechselwirkung durch das π -Orbital aber nicht verhindert.^[286-287]

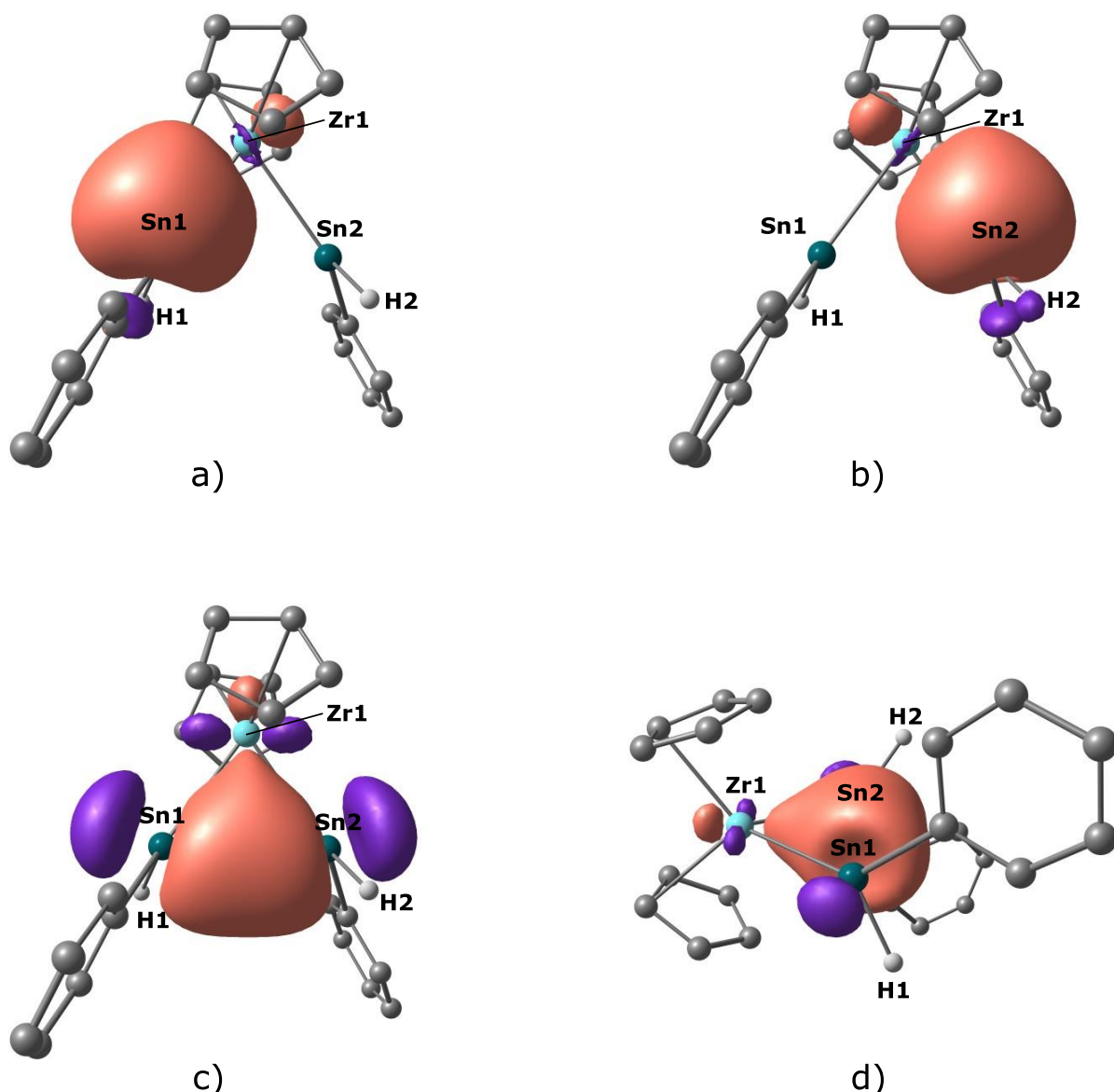
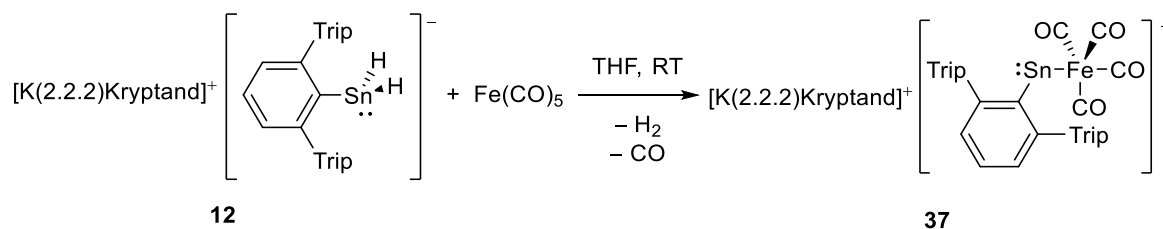


Abbildung 32: NLMOs, die die Bindungen zwischen dem Zirconium und den Zinnatomen verdeutlichen. a) und b) zeigen die σ -Hinbindung des Zinns auf das Zirconium. c) und d) zeigen zwei Ansichten der π -Rückbindung vom Zirconium in die leeren p-Orbitale der Stannylene. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2, sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

3.6.3 Reaktion des Aryldihydrozinn-Anions 13 mit Eisenpentacarbonyl

Die Terphenyldihydrozinn-Anionen könnten neben der Salzmetathese auch als Donor fungieren und beispielsweise an eine Lewis-Säure koordinieren. Um diese Eigenschaft zu testen, wurde die Kryptand-Verbindung **13** gewählt, da diese ein freies Elektronenpaar am Zinn aufweist, wodurch das Anion als Lewis-Base fungieren könnte. Das Kaliumkation ist in dieser Verbindung von dem Kryptand-Molekül komplexiert, sodass Anion und Kation in dieser Verbindung getrennt voneinander vorliegen. Das Terphenyldihydrozinn-Anion **13** wurde als THF-Lösung zum Eisenpentacarbonyl gegeben. Dabei konnte direkt ein Farbumschlag zu tiefblau beobachtet werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden

entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst. Durch Eindiffundieren von Hexan konnten nach einigen Tagen größere, blaue Kristalle des anionischen ferriosubstituierten Stannylens **37** erhalten werden. Wie sich zeigt wurden die Hydride abgespalten und blieben nicht am Zinn gebunden, sodass die eigentliche Idee, das Anion nur als Donor fungieren zu lassen, nicht erfolgreich war. Dies jedoch zeigt die bereits in zuvor beschriebenen Reaktionen beobachtete Reaktivität der SnH_2 -Gruppe. Auf welche Art die Hydride vom Zinn entfernt wurden, konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Da die Ladungsverteilung von Edukt und Produkt gleich bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass formal Wasserstoff, also H_2 , eliminiert wurde. Da gleichzeitig auch CO bei der Reaktion eliminiert wurde, wäre theoretisch auch die Bildung von Formaldehyd denkbar. Dafür ließen sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung allerdings keine Hinweise finden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein kleines Signal bei 4.45 ppm, das die Bildung von H_2 beweisen könnte. Die geringe Intensität dieses Signals spricht jedoch eigentlich dagegen, dass die Hydride komplett als H_2 eliminiert wurden. Möglich wäre auch, dass der Wasserstoff auf ein Nebenprodukt übertragen wurde, welches bisher nicht identifiziert werden konnte. Die Bildung von Nebenprodukten kann im Reaktionsspektrum beobachtet werden. Zwei vergleichbare Verbindungen wurden 2011 von *Power et al.* dargestellt. Aus der Reaktion von $[\text{ArSnCl}_2]$ mit $[\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]]$ konnten Stannylene der Art $[\text{ArSnFeCp}(\text{CO})_2]$ (mit $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}^+$) hergestellt werden.^[291] Diese Verbindungen konnten durch Bestrahlen mit UV-Licht unter CO-Abspaltung zu den dimeren Verbindungen $[\text{ArSnFeCp}(\text{CO})]_2$ weiter umgesetzt werden.



Schema 63: Umsetzung der Kryptand-Verbindung **12** mit Eisenpentacarbonyl zur Bildung eines anionischen, ferriosubstituierten Stannylens **37**.

Kristallstrukturanalyse: Verbindung **37** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 33 gezeigt. Der Abstand zwischen Zinn und Eisen beträgt im Stannylen **37** 2.5907(3) Å und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie die Verbindungen von *Power*.^[291] Auch Verbindungen, in denen das Zinn vierfach koordiniert ist, zeigen ähnliche Bindungslängen.^[292-293] Verbindungen, in denen ein Stannylen als Donor in ein leeres Orbital des Eisens koordiniert, zeigen dagegen kürzere Bindungslängen unter 2.484(1) Å.^[294-296] Der C22–Sn1–Fe1-Winkel von 106.36(4)° liegt in einem ähnlichen Bereich wie in den Verbindungen von *Power*. Durch das noch vorhandene freie Elektronenpaar am Zinn ist dieser recht kleine Winkel an dem zweifach koordinierten Zinn zu erklären. Weitere Metallo-Stannylene der Gruppe 6 zeigen vergleichbare Winkel.^[297]

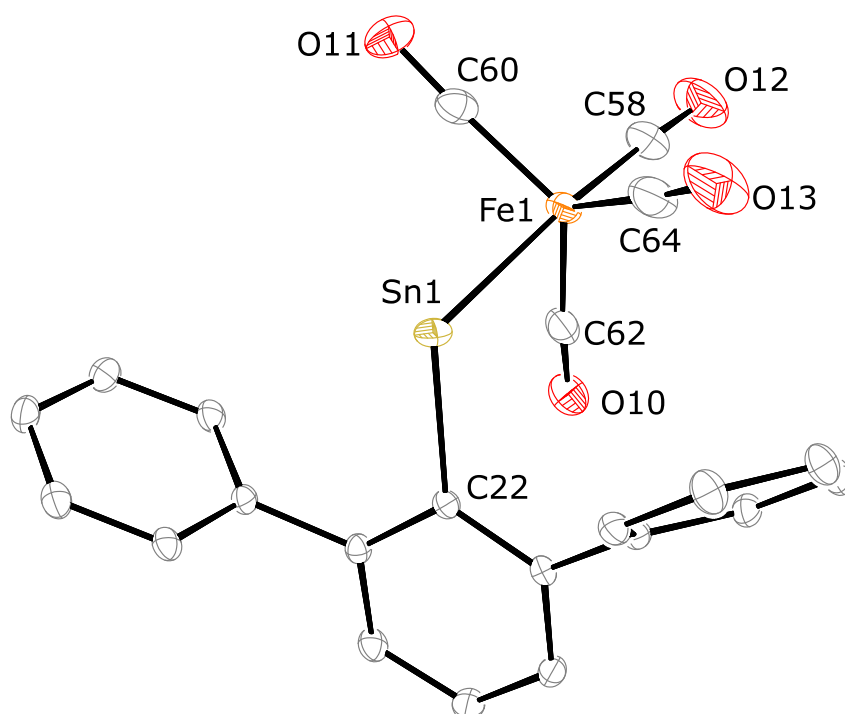


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[(Ar^*Sn)Fe(CO)_4]^-$ **37** in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Alle Wasserstoffe außer H1 und H2 und das Kation $[K(2.2.2)Kryptand]^+$ sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung **37**: Fe1–Sn1 2.5907(3), C22–Sn1 2.2287(17), C58–Fe1 1.773(2), C60–Fe1 1.777(2), C62–Fe1 1.784(2), C64–Fe1 1.777(2), C22–Sn1–Fe1 106.36(4), C58–Fe1–Sn1 173.04(8), C60–Fe1–Sn1 85.62(7), C64–Fe1–Sn1 84.85(8), C62–Fe1–Sn1 82.36(7).

NMR-Spektroskopie: Das 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **37** zeigt sehr breite Signale für die in *ortho*-Stellung gebundenen Isopropylgruppen in dem Terphenyl-Substituenten. Sowohl die Protonen der CH_3 - als auch die der CH -Gruppen zeigen dabei keine Aufspaltung in Dubletts bzw. Septetts, wie es aus anderen Verbindungen mit diesem Substituenten bekannt ist. Die Protonen der in *para*-Position

gebundenen Isopropylgruppen zeigen dagegen die erwartete Aufspaltung. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer eingeschränkten freien Drehbarkeit, die durch den kleinen C–Sn–Fe-Winkel hervorgerufen wird. Des Weiteren können im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des $[\text{K}(2.2.2)\text{-Kryptand}]^+$ beobachtet werden, die im Vergleich zum reinen Kryptand-Molekül ins Hochfeld verschoben sind, was durch die Komplexbildung des Kaliumions hervorgerufen wird. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer ungewöhnlich starken tieffeldverschobenen chemischen Verschiebung von 2759 ppm. Für die vergleichbaren Verbindungen von *Power* wurden chemische Verschiebungen von 2951 und 2915 ppm gefunden.^[291] Diese liegen damit sogar noch weiter im Tieffeld. Dazu im Vergleich konnten für die Metallo-Stannylene der Gruppe 6 chemische Verschiebungen zwischen 2116 und 2650 ppm beobachtet werden, welche damit weiter im Hochfeld zu finden sind.^[297]

DFT-Rechnungen: Die Geometrie des anionischen Ferrio-Stannylens **37** wurde mittels *Gaussian09*^[188] über DFT-Rechnungen für die Gasphase optimiert. Als Startstruktur diente die in Abbildung 33 gezeigte Molekülstruktur. Die Optimierung wurde auf [M06 2X-6-311G(d, p)(H, C, O, Fe)/6-311G (Sn)+ECP(Sn)]-Niveau durchgeführt, wobei die in Abbildung 34 gezeigte Struktur erhalten werden konnte. Für die DFT-optimierte Struktur wurde eine NBO-Analyse durchgeführt, um die Bindungsverhältnisse zwischen Zinn und Eisen zu interpretieren. Die erhaltenen NLMOs zeigen zwei Orbitale, die das Programm als freies Elektronenpaar am Zinn bezeichnet (Abbildung 34). In der Abbildung ist links das zu erwartende freie Elektronenpaar des Zinns dargestellt. Dieses zeigt laut *NBO*-Analyse einen Zinn-Anteil von 97.716 %. Das Orbital hat einen Charakter, der sich aus 84.63 % s- und 15.37 % p-Orbital-Anteil zusammensetzt. Dieser hohe s-Anteil ist typisch für Tetrylene. Das rechts dargestellte Orbital wird vom Programm zwar auch als freies Elektronenpaar am Zinn bezeichnet, jedoch besteht dieses nur zu 42.324 % aus Zinn- und zu 21.016 % aus Eisen-Anteilen. Der Hauptteil der übrigen 36.66 % verteilt sich recht gleichmäßig auf die am Eisen gebundenen Carbonylliganden. Somit kann dieses Orbital eher als bindendes Orbital der Sn-Fe-Bindung angesehen werden, wobei die elektronenziehenden Carbonylliganden Teile der Elektronendichte aufnehmen. Der Zinnanteil zeigt zu 10.40 % s- und zu 89.60 %-p-Charakter. Auch dies spricht viel mehr für ein σ -Bindungsorbital als für ein freies Elektronenpaar am Zinn, welches typischerweise hohen s-Charakter aufweist. Für den Eisenanteil wurde ein 94 %-iger d-Charakter gefunden, was für ein Übergangsmetall den Erwartungen entspricht.

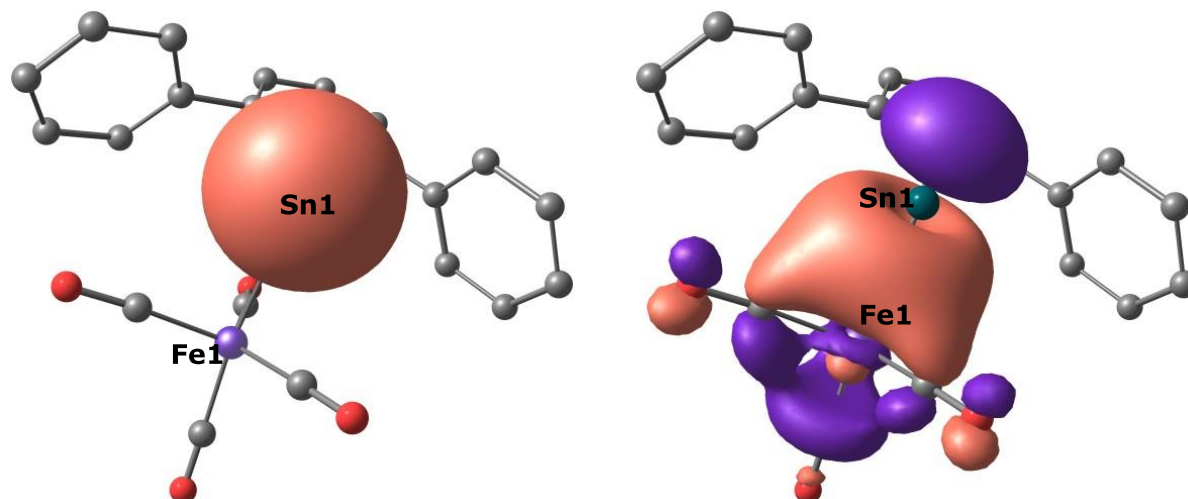


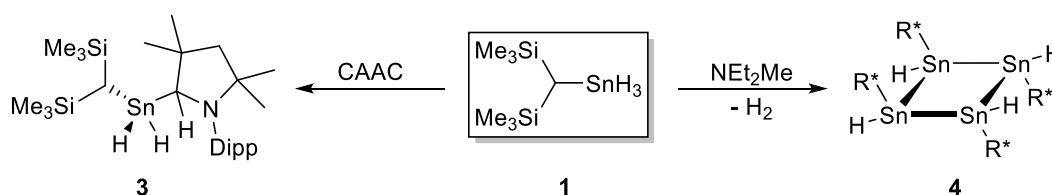
Abbildung 34: DFT-optimierte Struktur mit zwei NLMOs des Ferrio-Stannylens **37**. Die Wasserstoffe und Isopropylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Das links gezeigte NLMO stellt das freie Elektronenpaar am Zinn dar. Rechts ist das σ -Bindungsortital der Zinn-Eisen-Bindung gezeigt.

Power konnte von den neutralen Ferrio-Stannylenen durch Belichten mit UV-Strahlung einen Carbonylliganden vom Eisen eliminieren, wobei es zur Bildung von dimeren Komplexen der Form $[\text{ArSnFeCp}(\text{CO})]_2$ kam. Eine analoge Reaktion konnte mit Verbindung **37** nicht gefunden werden. Möglich wäre, dass elektrostatische Abstoßungen zwischen zwei Molekülen des Anions einer Dimerisierung entgegenwirken. Beim Erwärmen konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden. Lediglich ab 80 °C konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemisches die Bildung neuer Verbindungen nachgewiesen werden. Diese Reaktion war jedoch äußerst langsam und laut Analyse der NMR-Spektren nicht selektiv.

4 Zusammenfassung

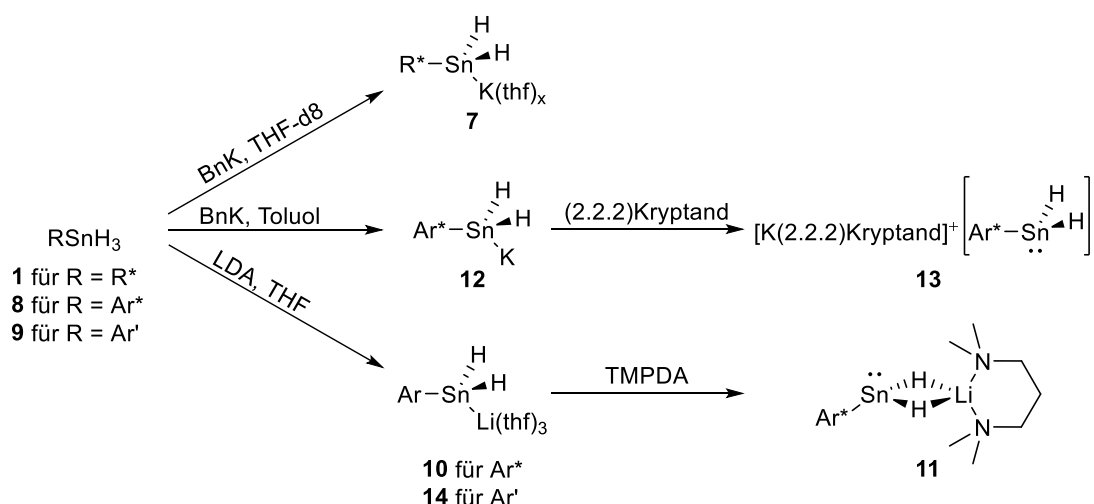
Die Chemie der Organozinnhydride sollte im Zuge dieser Dissertation weiter untersucht werden. Im ersten Teil der Arbeit sollte dabei der Fokus auf Untersuchungen zur reduktiven Wasserstoff-Eliminierung aus einem alkylsubstituierten Zinntrihydrid liegen. Im zweiten Teil sollte vor allem die heterolytische Spaltung der Sn–H-Bindung in Bezug auf die Deprotonierung und damit die Synthese von Organodihydrozinn-Anionen untersucht werden. Die Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse der Form $[\text{R}\text{SnH}_2]^-$ sollte mit ausgewählten Elektrophilen der Haupt- und Nebengruppen umgesetzt werden, um zum einen deren Potential zur Darstellung neuer Verbindungen in der zinnorganischen Chemie zu testen und zum anderen das Verhalten der SnH_2 -Gruppe in diesen neuen Verbindungen zu beobachten und zu untersuchen.

Reduktive Wasserstoff-Eliminierung: Die Reaktionen des Bis(trimethylsilyl)methylzinntrihydrids **1** mit dem cyclischen (Alkyl)(amino)carben (CAAC) zeigten entgegen der Erwartungen keine reduktive Eliminierung von Wasserstoff, wie es bei den *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) beobachtet werden konnte.^[2,4,155,161] Stattdessen zeigte sich eine Insertion des Carbens in die Zinn-Wasserstoff-Bindung, sodass es zur Bildung einer Diorganozinn-dihydrid-Verbindung **3** kam (Schema 64). Es konnte zwar das Strukturmotiv der gewünschten Verbindung $\text{R}^*\text{SnH}(\text{CAAC})$ durch eine rudimentäre Kristallstruktur gefunden werden, jedoch gelang keine gezielte Synthese dieser Verbindung. Dagegen war es möglich mit dem Diethylmethylamin Wasserstoff aus dem Alkylzinntrihydrid reduktiv zu entfernen, wobei es zur Bildung eines Tetramers der Alkylzinn(II)hydrid-Verbindung $[\text{R}^*\text{SnH}]_4$ **4** kam (Schema 64).



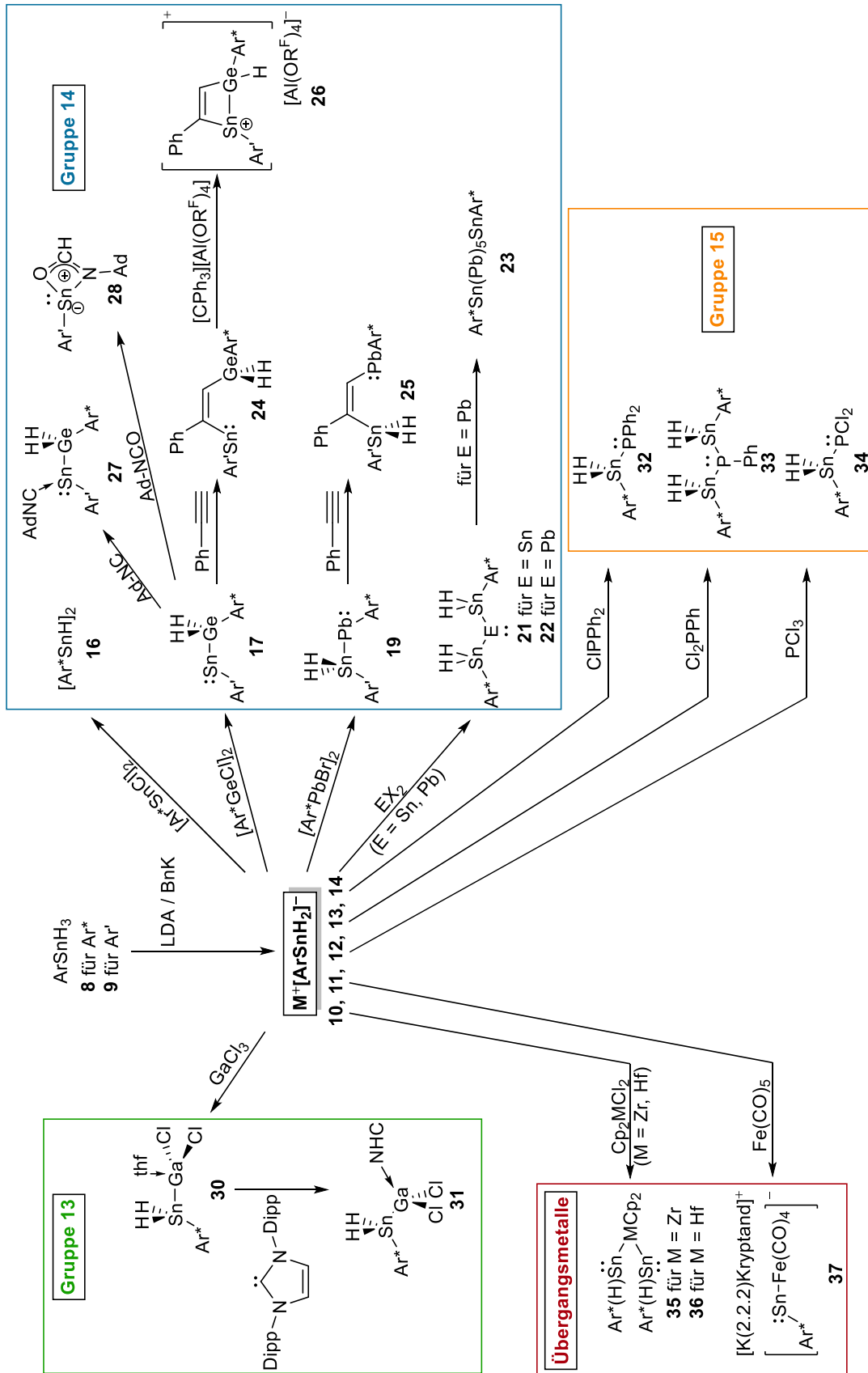
Schema 64: Zusammenfassung zu den Untersuchungen der reduktiven Wasserstoffeliminierung.

Deprotonierung von Organozinntrihydriden: Die heterolytische Spaltung der Zinn-Wasserstoff-Bindung zur Bildung anionischer Dihydrozinn-Verbindungen konnte mit starken Basen wie LDA und Benzylkalium erfolgreich durchgeführt werden. Das sterisch weniger anspruchsvolle, alkylsubstituierte Zinntrihydrid **1** konnte mit Benzylkalium deprotoniert werden. Das entsprechende Alkyldihydrozinn-Anion wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die sterisch anspruchsvoll substituierten Terphenylzinntrihydride **8** und **9** konnten erfolgreich mit LDA oder Benzylkalium deprotoniert werden. Die entsprechenden Alkalimetall-Stannate **10**, **11**, **12**, **13** und **14** konnten daraufhin isoliert und charakterisiert werden (Schema 65). Durch Zugabe der Komplexbildner TMPDA oder (2.2.2)Kryptand gelang es Molekülstrukturen der Stannate zu erhalten.



Schema 65: Zusammenfassung zur Deprotonierung der Organozinntrihydride.

Umsetzungen der Terphenyldihydrozinn-Anionen: Die hergestellten Alkalimetall-Stannate wurden mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt. Im Vordergrund sollte dabei die Synthese von Zinn-Element-Verbindungen der Gruppen 13, 14 und 15 stehen. Mit GaCl_3 war es möglich die nur mäßig stabile Stannyl-Gallium-Verbindung **30** zu synthetisieren, welche mit einem NHC zu Verbindung **31** stabilisiert werden konnte. Mit niedervalenten Elektrophilen der Gruppe 14 konnte zum einen das bereits literaturbekannte Zinn(II)hydrid **16**, aber auch das neuartige Germylstannylene **17** und das Stannylplumbylen **19** hergestellt werden. Zwischen die Element-Element-Bindung dieser Verbindungen konnte Phenylacetylen inseriert werden, sodass die Vinyl-Tetrylene **24** und **25** hergestellt werden konnten. Die Blei-Verbindungen **19** und **25** zeigten dabei auffällige NMR-spektroskopische Eigenschaften in Form von ungewöhnlichen Tieffeldverschiebungen einzelner Signale, die auf den relativistischen SO-HALA-Effekt zurückgeführt wurden. Des Weiteren gelang es, bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch die Synthese der sehr empfindlichen Distannyl-Tetrylene **21** und **22** nachzuweisen, welche sich bei Raumtemperatur schnell zersetzen. Als Produkt einer Folgereaktion konnten dabei Kristalle des bisher unbekanntes Sn_2Pb_5 -Clusters **23** erhalten werden. Umsetzungen der anionischen Dihydrozinn-Verbindungen mit Phosphorchloriden führte zur Bildung der Stannylphosphane **32**, **33** und **34**. Des Weiteren wurden mit den Übergangsmetall-Elektrophilen Cp_2ZrCl_2 und Cp_2HfCl_2 die Bis(stannylene)-Komplexe **35** und **36** erhalten, welche unter Wasserstoff-Eliminierung gebildet wurden. Die Reaktion des Stannats **13** mit Eisenpentacarbonyl führte ebenfalls unter Wasserstoff-Abspaltung zu dem anionischen ferrio-substituierten Stannylene **37**.



Schema 66: Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen. Mit den hergestellten Organodihydrozinn-Anionen **10**, **11**, **12** und **13** wurden Umsetzungen mit Elektrophilen der Gruppe 13, 14 und 15 sowie ausgewählten Übergangsmetall-Elektrophilen durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre als Schutzgas durchgeführt, sofern es nicht anders beschrieben ist. Dafür wurde mit Standard-Schlenktechnik oder in einer MBraun Unilab Glovebox gearbeitet. Für die Arbeiten außerhalb der Glovebox wurde das verwendete Argon (99.999 %) zusätzlich über Phosphor(V)oxid getrocknet. Die verwendeten Lösemittel wurden getrocknet und über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Cyclen) entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Getrocknet wurden die einzelnen Lösemittel wie folgt: Benzol (aktiviertes Aluminiumoxid), Diethylether (destilliert über Na oder NaK-Legierung), 1,2-Difluorbenzol (aktiviertes Aluminiumoxid), *n*-Hexan (MBraun SPS), Tetrahydrofuran (destilliert über K), Toluol (destilliert über K) und *n*-Pentan (MBraun SPS). *N,N*-Diethylmethylamin wurde über CaH₂ vorgetrocknet und anschließend über KH destilliert, um Reste von Methanol zu entfernen. *N,N,N',N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin (TMPDA) wurde über CaH₂ destilliert und inert gelagert. Chlorodiphenylphosphan, Dichlorophenylphosphan, Phosphortrichlorid, Phenylacetylen und Eisenpentacarbonyl wurden destilliert und inert gelagert. Galliumtrichlorid und Aluminiumtrichlorid wurden sublimiert und inert gelagert. Weitere kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Luft- bzw. wasserempfindliche Chemikalien wurden unter inerten Bedingungen gelagert. Die Verbindungen Ar*I^[89], Ar'I^[298-299], Ar*Li(OEt)₂^[89], [Ar'Li]₂^[300], [Ar*SnCl]₂^[91,179], [Ar'SnCl]₂^[90], Ar*SnCl₃^[2], Ar'SnCl₃^[2], Ar*SnH₃^[2], Ar'SnH₃^[2], MeNHC^[301], IPrNHC^[302], CAAC^[303], [Ph3C][Al(OC{CF3}3)4]^[304-305] und BnK^[306] wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften hergestellt und inert gelagert.

5.1.2 Kristallstrukturanalyse

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte an einem Bruker Smart APEX II Diffraktometer mit Graphit-Monochromator oder an einem Bruker APEX II Duo Diffraktometer mit Mo I_μS Mikrofokus-Röntgenröhre und TRIUMPH-Monochromator jeweils mit Mo-K_α-Strahlung. Für die Prozessierung der Daten wurden die folgenden Programme verwendet: Bruker APEX2 v2011.8-0 mit SADABS für die Absorptionskorrektur, SAINT für die Datenreduktion und SHELXS für die Strukturlösung. Für die Strukturverfeinerung wurde das WinGX 1.70.01 Programmpaket und das GUI ShelXle mit SHELXL verwendet.^[307-314] Zur graphischen Darstellung der Molekülstrukturen und zum Ausmessen von Strukturdaten, die nicht im .cif-file enthalten waren, wurde das Programm ORTEP-3 v2013-1 verwendet.

5.1.3 Kernresonanzspektroskopie

NMR-spektroskopische Messungen wurden an einem Bruker DRX-250 Spektrometer (5 mm ATM-Probenkopf), einem Bruker AVIII-300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf), einem Bruker AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf) oder einem Bruker AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO oder 5 mm BBO ATM Probenkopf mit VT-NMR-Einheit) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zu einem externen Standard angegeben (Tabelle 3). Referenziert wird auf das Deuterium-Signal des deuterierten Lösemittels.^[315] Die NMR Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 26 °C durchgeführt.

Tabelle 3: Gemessene NMR-aktive Isotope mit relevanten Eigenschaften, Spektrometer-Frequenzen und Referenzen.^[315]

Kern	Natürliche Häufigkeit / %	Spektrometer-Frequenz / MHz				Referenz	Frequenz-verhältnis / %
		DRX-250	AVIII-300	AVII+400	AVII+500		
¹ H	99.9885	250.13	300.13	400.11	500.13	SiMe ₄	100
⁷ Li	92.41	97.21			194.37	LiCl	38.863797
¹³ C	1.07	62.90	75.47	100.13	125.76	SiMe ₄	25.145020
¹⁹ F	100			376.43		CCl ₃ F	94.094011
³¹ P	100	101.25	121.49	161.97	202.46	85 % H ₃ PO ₄	40.480742
¹¹⁹ Sn	8.59	93.28	111.92		186.50	SnMe ₄	37.290632
²⁰⁷ Pb	22.1	52.33	62.79		104.63	PbMe ₄	20.920599

Die vorgeschlagene Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale erfolgte mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie über ¹H-, ¹H-¹H-COSY-, ¹³C{¹H}-, ¹³C{¹H}-Dept135-, ¹H,¹³C-HSQC- und ¹H,¹³C-HMBC-Experimente. Für die Beschreibung und die Multiplizität der Signale werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett oder nicht aufgelöste Signale, b = breites Signal.

Für die Zinn-Kopplungen werden nur die Kopplungen des ¹¹⁹Sn-Isotops mit ⁿJ_{119Sn-X} angegeben. Die Kopplungen für das ¹¹⁷Sn- und das ¹¹⁵Sn-Isotop lassen sich aus dem Quotient der gyromagnetischen Verhältnisse γ der Kerne berechnen ($\gamma(^{119}\text{Sn}) = -10.0317 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma(^{117}\text{Sn}) = -9.588 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma(^{115}\text{Sn}) = -8.013 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).^[315] So ist im Vergleich zur ⁿJ_{119Sn-X}-Kopplung die entsprechende ⁿJ_{117Sn-X}-Kopplung um den Faktor von ca. 0.956 kleiner. Sind die Kopplungen zu den einzelnen Isotopen nicht aufgelöst, wird die überlagerte Kopplung mit ⁿJ_{Sn-X} angegeben.

Die verwendeten deuterierten Lösemittel wurden über die „freeze-pump-thaw“-Methode (drei Cyclen) entgast, unter Argon-Atmosphäre gelagert und wie folgt getrocknet: Benzol-d₆ (Destillation über Natrium + anschließende Adsorption an aktiviertes Aluminiumoxid), Toluol-d₈ (Destillation über Natrium) und THF-d₈ (Destillation über Kalium und Lagerung bei -40 °C).

5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herrn Wolfgang Bock mit einem Vario Micro Cube Analyzer gemessen.

5.1.5 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren wurde mittels KBr-Presslingen an einem Bruker Vertex 70 Spektrometer durchgeführt. Die Präparation der KBr-Presslinge erfolgte in einer MBraun Glovebox unter inerten Bedingungen. Anschließend wurden diese zügig an Luft vermessen.

5.1.6 DFT-Rechnungen

Für die DFT-Rechnungen wurde auf Rechenressourcen des bwForCluster JUSTUS Ulm zugegriffen. Die Rechnungen für die Verbindungen **11**, **26**, **35** und **37** wurden mit *Gaussian09* durchgeführt.^[188] Die Geometrieoptimierungen erfolgten ausgehend von den experimentell durch Röntgendiffraktometrie gefundenen Molekülstrukturen. Dabei wurden teilweise Atome aus den Terphenylsubstituenten entfernt, um die benötigte Rechenzeit zu verkürzen.

Die Strukturoptimierung für Verbindung **11** wurde mit dem BP86 Funktional und dem implementierten Basissatz def2TZVP unter zusätzlicher Verwendung des Stuttgart-Dresden effektiven Kernpotentials („effective core potential“: ECP) für Zinn durchgeführt.^[316-323] Empirische Dispersionskorrekturen wurden durch Verwenden der Grimme-D3 Dispersion mit Becke-Johnson Dämpfung berücksichtigt.^[324-325] Die Frequenzrechnung enthielt eine imaginäre Frequenz (-10.6061 cm^{-1}).

Die ionischen Verbindungen **26** und **37** wurden mit dem M062X Funktional^[326] mit implementierten Basissatz 6-311G(d,p) optimiert, wobei für Zinn das Stuttgart-Dresden ECP zusätzlich angewendet wurde.^[318-323] Die Frequenzrechnungen enthielten keine imaginäre Frequenzen.

Die Struktur von Verbindung **35** wurde von Dr. Peter Sirsch an der Universität Tübingen optimiert. Die Terphenyl-Substituenten mussten zu Phenylgruppen verkleinert werden, da andernfalls keine sinnvollen Ergebnisse erhalten wurden. Die Rechnung wurde mit dem B3LYP-Funktional und dem implementierten Basissatz TZVP durchgeführt.

Natürliche Bindungorbitale („natural bond orbitals“: NBO) konnten mit dem Programm NBO 6.0 erhalten werden.^[327-329]

Die graphischen Darstellungen der Ergebnisse wurden mit dem Programm Chemcraft erstellt.^[330]

5.2 Synthsevorschriften

5.2.1 Synthese von R*SnH₃ 1

Die Synthese und die analytischen Daten der Verbindung sind bereits publiziert.^[1,4]

Unter Lichtausschluss wird zu einer Suspension aus LiAlH₄ (0.588 g, 15.5 mmol, 3.1 Äq.) in Et₂O (40 mL) bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von R*SnCl₃ (1.92 g, 5.0 mmol, 1 Äq.) in Et₂O (80 mL) innerhalb von 1 h getropft. Nach vollständiger Zugabe wird für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf RT erwärmt und für weitere 3 h bei RT gerührt. Unter Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der hellgraue Rückstand wird mit *n*-Hexan (5×50 mL) extrahiert und filtriert. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt, wobei R*SnH₃ 1 (1.17 g, 4.2 mmol, 84 %) als farbloses bis leicht gelbes Öl erhalten wird. Das Produkt wird unter Lichtausschluss bei -40 °C gelagert.

¹H (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 4.47 (d+Satelliten, 3H, ³J_{H-H}=2.5 Hz, ¹J_{119Sn-H}=1870 Hz, SnH₃), 0.08 (s, 18H, SiMe₃), -0.69 (q, 1H, ³J_{H-H}=2.5 Hz, ²J_{119Sn-H}=92.2 Hz, CH(SiMe₃)₂).

¹³C{¹H} (100.62 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2.1 (s, CH₃), -5.4 (s, ¹J_{119Sn-13C}=201 Hz, CH(SiMe₃)₂).

¹¹⁹Sn (93.28 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -336 ppm (dq, ¹J_{119Sn-H}=1870 Hz, ²J_{119Sn-H}=92 Hz, SnH₃).

5.2.2 Synthese von R*SnH₂-(HCAAC) 3

Die Strukturaufklärung dieser Verbindung erfolgte nur durch Interpretation der NMR-Spektren der Reaktionslösung.

Zu einer Lösung von R*SnH₃ 1 (20 mg, 0.071 mmol, 1 Äq.) in C₆D₆ (0.25 mL) wird zügig eine Lösung von CAAC (20.3 mg, 0.071 mmol, 1 Äq.) in C₆D₆ (0.25 mL) gegeben, wobei zunächst eine starke Blaufärbung zu beobachten ist, die nach etwa zwei Minuten in ein helles orange übergeht. Die charakteristischen Signale der ¹H- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren sind unten beschrieben. Bei zwei Äquivalenten CAAC bleibt die Reaktionslösung blau gefärbt, jedoch zeigen sich in den NMR-Spektren die gleichen charakteristischen Signale neben wenigen weiteren Signalen.

¹H (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 5.23 (dd+Satelliten, 1H, ²J_{H-H}=18.5 Hz, ³J_{H-H}=6.2 Hz, ¹J_{119Sn-H}=1702 Hz, SnH^aH^b), 4.68 (dd+Satelliten, 1H, ²J_{H-H}=18.5 Hz, ³J_{H-H}=4.5 Hz, ¹J_{119Sn-H}=1702 Hz, SnH^aH^b), 4.20 (d+Satelliten, 1H, ³J_{H-H}=6.2 Hz, ²J_{Sn-H}=47.9 Hz, Sn-(HCAAC)), 0.15 (s, 9H, SiMe₃), 0.05 (s, 9H, SiMe₃), -0.49 (d+Satelliten, 1H, ³J_{H-H}=4.5 Hz, ²J_{Sn-H}=74.5 Hz, CH(SiMe₃)₂).

¹¹⁹Sn (93.28 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -232 (tdd, ¹J_{119Sn-H}≈1700 Hz, ²J_{Sn-H}=75 Hz, ²J_{Sn-H}=48 Hz, Sn).

5.2.3 Synthese von $[R^*SnH]_4$ **4**

N,N-Diethylmethylamin (0.42 mL, 3.56 mmol, 10 Äq.) wird bei RT zu einer Lösung aus R^*SnH_3 **1** (100 mg, 0.356 mmol, 1 Äq.) in *n*-Hexan (1.5 mL) gegeben. Das Gemisch wird für 4 h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt und der orange Rückstand wird mit kaltem *n*-Pentan (2×0.2 mL, -40 °C) gewaschen, wobei das Produkt $[R^*SnH]_4$ **4** als farbloser Rückstand erhalten wird. Die Pentan-Extrakte werden kombiniert und über Nacht bei -40 °C stehen gelassen, um farblose Kristalle des Produkts $[R^*SnH]_4$ **4** (23.0 mg, 0.021 mmol, 21 %) zu erhalten.

1H (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 5.76 (s, 4H, *SnH*), 0.29 (s, 72H, *SiMe_3*), 0.24 (s, 4H, *CH(SiMe_3)_2*).

$^{13}C\{^1H\}$ (100.62 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 6.0 (*CH(SiMe_3)_2*), -3.3 (*SiMe_3*).

$^{29}Si\{^1H\}$ (49.69 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 2.2 (*Si*).

^{119}Sn (93.28 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -198 (d, $^1J_{119Sn-H}=1326$ Hz, *Sn*).

Elementaranalyse berechnet für $C_{28}H_{80}Si_8Sn_4$: C 30.12, H 7.22; Gefunden: C 30.66, H 7.60.

IR (KBr, cm^{-1}): 1789 (m, Sn-H-Streckschwingung).

5.2.4 Synthese von $R^*SnH(MeNHC)$ **5**

Diese Verbindung wurde bereits publiziert und konnte dort auf anderem Weg hergestellt werden, jedoch war es nicht möglich diese Verbindung ohne das Nebenprodukt 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazolin ($MeNHC-H_2$) herzustellen, was auf diesem Weg möglich ist.^[1,4]

$MeNHC$ (6.7 mg, 0.054 mmol, 4 Äq.) wird in C_6D_6 (0.25 mL) gelöst und schnell zu einer Lösung aus $[R^*SnH]_4$ (15 mg, 0.013 mmol, 1 Äq.) in C_6D_6 (0.25 mL) gegeben. Die NMR-Spektren zeigen die für **5** bekannten Signale.

1H (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 7.26 (d, 1H, $^3J_{H-H}=2.7$ Hz, $^1J_{119Sn-H}=112$ Hz, *SnH*), 3.29 (s, 6H, *N-CH_3*), 1.22 (s, 6H, *CH_3*), 0.44 (s, 18H, *SiMe_3*), 0.06 (d, 1H, $^3J_{H-H}=2.7$ Hz, $^2J_{Sn-H}=14$ Hz, *CH(SiMe_3)_2*).

^{119}Sn (93.28 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -278 (dd, $^1J_{119Sn-H}=112$ Hz, $^2J_{119Sn-H}=14$ Hz, *Sn*).

5.2.5 Synthese von $R^*SnH_2K(thf)_x$ **7**

Zu einer gekühlten Lösung (-40 °C) aus R^*SnH_3 (20 mg, 0.071 mmol, 1 Äq.) in THF (0.25 mL) wird innerhalb von ca. 2 Minuten eine gekühlte Lösung (-40 °C) von Benzylkalium (9.3 mg, 0.071 mmol, 1 Äq.) in THF (0.25 mL) getropft. Die leicht gelbliche Lösung wird am NMR-Spektrometer vermessen und zeigt die Bildung des Alkyldihydrozinn-Anions **7**. Innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zersetzt sich das Produkt unter Bildung eines braunen Feststoffes.

1H (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 3.70 (d+Satelliten, 2H, $^3J_{H-H}=3.6$ Hz, $^1J_{119Sn-H}=54$ Hz, *SnH_2*), 0.05 (s, 18H, *SiMe_3*), -0.72 (t, 1H, $^3J_{H-H}=3.6$ Hz, $^2J_{Sn-H}=19$ Hz, *CH(SiMe_3)_2*).

^{119}Sn (93.28 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -447 (td, $^1J_{119Sn-H}=54$ Hz, $^2J_{119Sn-H}=19$ Hz).

5.2.6 Synthese von Ar*SnH₂Li(thf)₃ 10

Eine gekühlte Lösung (−40 °C) aus Lithiumdiisopropylamid (44.4 mg, 0.414 mmol, 1 Äq.) in THF (4 mL) wird unter Röhren innerhalb von 1 Minute zu einer gekühlten Lösung (−40 °C) aus Ar*SnH₃ (250 mg, 0.414 mmol, 1 Äq.) in THF (5 mL) getropft. Das Gemisch wird für 15 Minuten bei RT geröhrt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Zu dem beigen Rückstand werden 20 mL Hexan gegeben und das Gemisch wird für 5 Minuten geröhrt. Die leicht trübe Reaktionsmischung wird über einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat wird über Nacht bei −40 °C stehen gelassen, um farblose Kristalle von Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (287.7 mg, 0.348 mol, 84 %) zu erhalten. Das Produkt wird bei −40 °C unter Lichtausschluss gelagert. Als Feststoff und in Lösung kann bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden eine Zersetzung beobachtet werden.

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈, 268.15 K): δ (ppm) 7.32 (t, 1H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *p*-C₆H₃), 7.25 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.23 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.5 Hz, *m*-C₆H₃), 3.54 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{Sn-H} = 137 Hz, SnH₂), 3.39–3.34 (m, 16H, O-CH₂ and *o*-CHMe₂), 2.93 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.62 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 1.39 (m, 12H, O-CH₂-CH₂), 1.36 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.31 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈, 268.15 K): δ (ppm) 159.9 (C-Sn), 149.5 (*o*-C₆H₃), 146.6 (*o*-C_{Trip}), 146.3 (*p*-C_{Trip}), 144.5 (*ipso*-C_{Trip}), 126.5 (*m*-C₆H₃), 124.2 (*p*-C₆H₃), 120.0 (*m*-C_{Trip}), 68.0 (O-CH₂), 34.5 (*p*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 25.1 (O-CH₂-CH₂), 24.3 (*p*-CHMe₂), 23.9 (*o*-CHMe₂).

¹¹⁹Sn (93.28 MHz, C₆D₆): δ (ppm) −481 (t, ¹J_{119Sn-H} = 137 Hz, SnH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₇₅LiO₃Sn: C 69.82, H 9.15. Gefunden: C 69.51, H 9.10.

5.2.7 Synthese von Ar*SnH₂Li(TMPDA) 11

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung aus Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (30 mg, 0.036 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.3 mL) auf einmal eine Lösung aus TMPDA (4.73 mg, 0.036 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben. Das Gemisch wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur geröhrt ehe alle flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt werden. Der feste Rückstand wird mit Hexan extrahiert (1 mL) und durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wird bei −40 °C für mehrere Tage stehen gelassen, wobei farblose Kristalle des Produkts Ar*SnH₂Li(TMPDA) **11** (18.1 mg, 0.025 mmol, 67 %) erhalten werden können. Bei Raumtemperatur kann in Lösung innerhalb einiger Stunden eine Zersetzung von **11** beobachtet werden.

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈, 278.15 K): δ (ppm) 7.30 (t, 1H, ³J_{H-H}=7.5 Hz, *p*-C₆H₃), 7.25 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 7.21 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.5 Hz, *m*-C₆H₃), 3.39 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=175 Hz, SnH₂), 3.37 (sept, 4H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *o*-CHMe₂), 2.96 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.69 (br s, 12H, NMe₂), 1.69 (m, 4H, N-CH₂), 1.63 (d, 12H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *o*-CHMe₂), 1.38 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.32 (d, 12H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *o*-CHMe₂), 0.80 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈, 278.15 K): δ (ppm) 158.3 (C-Sn), 149.3 (*o*-C₆H₃), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 146.1 (*p*-C_{Trip}), 143.8 (*ipso*-C_{Trip}), 126.9 (*m*-C₆H₃), 124.2 (*p*-C₆H₃), 120.0 (*m*-C_{Trip}), 60.2 (N-CH₂), 45.7

(*NMe*₂), 34.5 (*p-CHMe*₂), 30.6 (*o-CHMe*₂), 25.6 (*o-CHMe*₂), 24.4 (*p-CHMe*₂), 24.3 (*o-CHMe*₂), 22.4 (*N-CH*₂-*CH*₂-*CH*₂-*N*).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, Toluol-d₈, 273.15 K): δ (ppm) -495 (t, ¹J_{119Sn-H}=175 Hz, *SnH*₂).

Elementaranalyse berechnet für C₄₃H₆₉LiN₂Sn: C 69.82, H 9.40, N 3.79. Gefunden: C 69.76, H 9.10, N 3.73.

5.2.8 Synthese von Ar*SnH₂K 12

Zu einer Mischung aus Ar*SnH₃ **8** (150 mg, 0.249 mmol, 1 Äq.) und Benzylkalium (32.4 mg, 0.249 mmol, 1 Äq.) wird Toluol (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird stark für 1 h gerührt. Das trübe, rötliche Reaktionsgemisch entfärbt sich und es bildet sich ein farbloser Feststoff. Die flüchtigen Komponenten werden am Vakuum entfernt und der Rückstand wird ausgiebig am Vakuum getrocknet, um Ar*SnH₂K **12** (158 mg, 0.246 mmol, 99 %) als Produkt in Form eines farblosen Pulvers zu erhalten, das sich ohne Zugabe von THF in den gängigen Lösemitteln nicht lösen lässt.

5.2.9 Synthese von Ar*SnH₂K[(2.2.2)Kryptand] 13

Zu einer Mischung aus ArSnH₂K **12** (20 mg, 0.031 mmol, 1 Äq.) und [2.2.2]Kryptand (11.7 mg, 0.031 mmol, 1 Äq.) wird Toluol (0.5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und durch einen Spritzenfilter filtriert. Anschließend werden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt, wobei Ar*SnH₂K[(2.2.2)Kryptand] als beiges Pulver erhalten wird (31.7 mg, 0.031 mmol, 99 %). Kristalle können aus einer konzentrierten Toluollösung nach mehreren Tagen bei -40 °C erhalten werden (26.4 mg, 0.026 mmol, 83 %).

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈, 273.15 K): δ (ppm) 7.35 (t, 1H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *p-C*₆H₃), 7.28 (s, 4H, *m-C*₆H₂), 7.23 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *m-C*₆H₃), 4.30 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=190 Hz, *SnH*₂), 3.62 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o-CHMe*₂), 3.23 (s, 12H, O-*CH*₂*CH*₂-O), 3.11 (m, 12H, O-*CH*₂*CH*₂-N), 3.02 (sept, 2H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p-CHMe*₂), 2.07 (m, 12H, O-*CH*₂*CH*₂-N), 1.79 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o-CHMe*₂), 1.44 (d, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p-CHMe*₂), 1.42 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o-CHMe*₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈, 273.15 K): δ (ppm) 165.4 (*C-Sn*), 149.6 (*o-C*₆H₃), 146.7 (*p-C*_{Trip}), 145.2 (*ipso-C*_{Trip}), 144.7 (*o-C*_{Trip}), 126.0 (*m-C*₆H₃), 122.6 (*p-C*₆H₃), 119.7 (*m-C*_{Trip}), 70.2 (O-*CH*₂*CH*₂-O), 67.2 (O-*CH*₂*CH*₂-N), 53.6 (O-*CH*₂*CH*₂-N), 34.5 (*p-CHMe*₂), 30.7 (*o-CHMe*₂), 25.9 (*o-CHMe*₂), 24.8 (*o-CHMe*₂), 24.6 (*p-CHMe*₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, Toluol-d₈, 273.15 K): δ (ppm) -473 (t, ¹J_{119Sn-H}=190 Hz, *SnH*₂).

Elementaranalyse berechnet für C₅₄H₈₇KN₂O₆Sn: C 63.71, H 8.61, N 2.75. Gefunden: C 63.67, H 7.98, N 3.12.

5.2.10 Synthese von Ar'SnH₂Li(thf)₃ **14**

Eine gekühlte Lösung (−40 °C) aus Lithiumdiisopropylamid (61.5 mg, 0.574 mmol, 1 Äq.) in THF (2.5 mL) wird unter Röhren innerhalb von 5 Minuten zu einer gekühlten Lösung (−40 °C) aus Ar'SnH₃ **9** (250.0 mg, 0.0574 mmol, 1 Äq.) in THF (2.5 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur geröhrt, ehe alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt werden. Zu dem beigen, festen Rückstand wird Hexan gegeben (30 mL) und so viel THF (ca. 5 mL) bis der gesamte Feststoff gelöst ist. Das noch leicht trübe Gemisch wird über einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat wird über 1-3 Tage bei −40 °C gelagert, wobei farblose Kristalle des Produkts Ar'SnH₂Li(thf)₃ **14** (248.0 mg, 0.377 mmol, 66 %) erhalten werden können. Das Produkt wird bei −40 °C unter Lichtausschluss gelagert. In Lösung kann innerhalb von ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur eine deutliche Zersetzung von Verbindung **14** beobachtet werden. Auch als Feststoff zersetzt sich **14** bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden, was sich durch die Graufärbung der farblosen Verbindung zeigt.

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈, 253.15 K): δ (ppm) 7.33 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *p*-C₆H₃), 7.06 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *m*-C₆H₃), 6.88 (s, 4H, C₆H₂), 3.34 (m, 12H, O-CH₂), 3.15 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=248 Hz, SnH₂), 2.37 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.26 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.33 (m, 12H, CH₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈, 253.15 K): δ (ppm) 155.6 (C-Sn), 150.5 (*o*-C₆H₃), 145.6 (*ipso*-C_{Mes}), 136.0 (*o*-C_{Mes}), 134.0 (*p*-C_{Mes}), 127.9 (*m*-C_{Mes}), 125.9 (*p*-C₆H₃), 125.1 (*m*-C₆H₃), 68.1 (O-CH₂), 25.2 (CH₂), 21.5 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, Toluol-d₈, 253.15 K): δ (ppm) −497 (t, ¹J_{119Sn-H}=248 Hz, SnH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₅₁LiO₃Sn: C 65.77, H 7.82. Gefunden: C 65.55, H 7.68.

5.2.11 Alternative Synthese von [Ar*SnH]₂ **16**

Die Verbindung [Ar*SnH]₂ **16** wurde bereits von *Power et al.* publiziert.^[103,106] Ein alternativer Syntheseweg wurde im Arbeitskreis *Wesemann* vorgestellt.^[155]

Eine vorgekühlte (−40 °C) Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (20 mg, 0.024 mmol, 2 Äq.) in Toluol (0.3 mL) wird unter Röhren zu einer Lösung von [Ar*SnCl]₂ (15.4 mg, 0.012 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.3 mL) getropft. Das Gemisch färbt sich dabei tief blau und wird trüb. Nach Filtration über einen Spritzenfilter und entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck, kann das Produkt [Ar*SnH]₂ **16** als blaues Pulver (14.3 mg, 0.012 mmol, 98 %) isoliert werden.

Charakteristische ¹H-NMR-Signale für Verbindung **16**, welche in Lösung in Form zweier Isomere vorliegt:

¹H (400.11 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 9.75 (s, ¹J_{Sn-H}=93 Hz, SnH des μ -H-verbrückten Isomers **16b**), 7.85 (s, ¹J_{Sn-H}=599 Hz, SnH₂ des Stannylstannylen-Isomers **16a**).

5.2.12 Synthese von Ar'Sn-GeH₂Ar* 17

Bei -40 °C wird unter Rühren eine Lösung aus Ar'SnH₂Li(thf)₃ **14** (40 mg, 0.061 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.5 mL) zu einer Lösung aus [Ar*GeCl]₂ (35.9 mg, 0.061 mmol, 0.5 Äq.) in Toluol (0.5 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wird trüb und färbt sich tief violett. Es wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch einen Spritzenfilter werden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt, wobei das Produkt Ar'Sn-GeH₂Ar* **17** (59 mg, 0.060 mmol, 98 %) als violettes Pulver in >95 %-iger Reinheit erhalten wird. Kristalle können aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -40 °C erhalten werden (26.1 mg, 0.026 mmol, 43 %).

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *p*-C₆H₃(Mes)₂), 7.16 (s, 3H, C₆H₃(Trip)₂), 7.09 (s, 4H, (C₆H₂)_{Trip}), 6.88 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, *m*-C₆H₃(Mes)₂), 6.73 (s, 4H, (C₆H₂)_{Mes}), 5.87 (s, 2H, GeH₂), 2.85-2.87 (m, 6H, *o/p*-CHMe₂), 2.17 (s, 12H, *o*-Me), 2.15 (s, 6H, *p*-Me), 1.26 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.12 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 0.97 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 180.7 (C-Sn), 148.4 (C-Ge), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 145.5 (*o*-C_{Ph(Mes)₂}), 142.8 (*o*-C_{Ph(Trip)₂}), 140.2 (*ipso*-C_{Trip}), 136.8 (*p*-C_{Mes}), 135.7 (*o*-C_{Mes}), 135.4 (*ipso*-C_{Mes}), 129.3 (*m*-C_{Mes}), 128.9 (*m*-C_{Ph(Mes)₂}), 128.4 (*m*-C_{Ph(Trip)₂}), 127.7 (*p*-C_{Ph(Mes)₂}), 126.8 (*p*-C_{Ph(Trip)₂}), 121.1 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CHMe₂), 30.5 (*o*-CHMe₂), 24.9 (*o*-CHMe₂), 24.0 (*p*-CHMe₂), 23.5 (*o*-CHMe₂), 21.2 (*o*-Me), 20.8 (*p*-Me).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2250 (s, Sn).

Elementaranalyse berechnet für C₆₀H₇₆GeSn: C 72.90, H 7.75. Gefunden: C 72.89, H 7.61.

5.2.13 Synthese von Ar'SnH₂-PbAr* 19

Eine gekühlte (-40 °C) Lösung von Ar'SnH₂Li(thf)₃ **14** (40 mg, 0.061 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.3 mL) wird unter Rühren zu einer gekühlten (-40 °C) Lösung aus [Ar*PbBr]₂ (46.8 mg, 0.031 mmol, 0.5 Äq.) in Toluol (0.5 mL) gegeben. Dabei kann eine Trübung und Blaufärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Nach Filtration über einen Spritzenfilter und Entfernen des Lösemittels unter Vakuum wird das Produkt Ar'SnH₂-PbAr* **19** (67.0 mg, 0.060 mmol, 98 %) als blaues Pulver erhalten. Aus konzentrierten Toluol-Lösungen können bei -40 °C nach wenigen Tagen Kristalle der Verbindung **19** erhalten werden (22.8 mg, 0.020 mmol, 33 %).

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 16.42 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=1246 Hz, ²J_{207Pb-H}=180 Hz, SnH₂), 7.83 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.3 Hz, *m*-C₆H₃(Trip)₂), 7.39 (t, 1H, ³J_{H-H}=7.3 Hz, *p*-C₆H₃(Trip)₂), 7.20 (m, 1H, *p*-C₆H₃(Mes)₂), 7.09 (m, 2H, *m*-C₆H₃(Mes)₂), 7.08 (s, 4H, (C₆H₂)_{Trip}), 6.81 (s, 4H, (C₆H₂)_{Mes}), 3.18 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 2.79 (sept, 2H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 2.25 (s, 6H, *p*-Me), 2.02 (s, 12H, *o*-Me), 1.28 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 1.25 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.04 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 264.2 (C-Pb), 156.0 (C-Sn), 152.0 (*o*-C_{Ph(Trip)₂}), 148.1 (*p*-C_{Trip}), 146.6 (*o*-C_{Ph(Mes)₂}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 143.2 (*ipso*-C_{Mes}), 137.6 (*ipso*-C_{Trip}), 136.5 (*p*-C_{Mes}), 136.0 (*o*-

C_{Mes} , 134.3 (*ipso*- C_{Trip}), 128.5 (*p*- $C_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 128.4 (*m*- C_{Mes}), 127.0 (*m*- $C_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 124.4 (*p*- $C_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 121.5 (*m*- C_{Trip}), 34.4 (*p*- CHMe_2), 30.3 (*o*- CHMe_2), 26.7 (*o*- CHMe_2), 24.3 (*o*- CHMe_2), 24.0 (*p*- CHMe_2), 20.9 (*p*-*Me*), 20.8 (*o*-*Me*).

^{119}Sn (186.50 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1199 (t, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1246$ Hz, SnH_2).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (52.32 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 8885 (s, *Pb*).

Elementaranalyse berechnet für $C_{60}H_{76}PbSn$: C 64.16, H 6.82. Gefunden: C 64.28, H 6.73.

5.2.14 Synthese von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{-Sn-SnH}_2\text{Ar}^*$ 21

Das Produkt konnte aufgrund der thermischen Instabilität nur bei tiefen Temperaturen (-40 °C) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Eine vorgekühlte (-40 °C) Lösung von $\text{Ar}^*\text{SnH}_2\text{Li}(\text{thf})_3$ **10** (26 mg, 0.032 mmol, 2 Äq.) in THF- d_8 (0.2 mL) wird zügig zu einer gerührten und gekühlten (-40 °C) Lösung von SnCl_2 (3.0 mg, 0.016 mmol, 1 Äq.) in THF- d_8 (0.2 mL) getropft. Das gelbe Reaktionsgemisch wird für 1 Minute unter Kühlung gerührt und anschließend durch einen Spritzenfilter in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert, welches bis zur NMR-Messung auf -40 °C gekühlt wird. Das NMR-Spektrum zeigt nur geringe Verunreinigungen (<15 %).

^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) 7.15 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.4$ Hz, *p*- C_6H_3), 6.97-6.90 (m, 12H, *m*- $C_6H_3+C_6H_2$), 5.15 (s+Satelliten, 2H, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1094$ Hz, $^3J_{\text{Sn-H}}=60$ Hz, SnHH), 4.94 (s+Satelliten, 2H, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1108$ Hz, $^3J_{\text{Sn-H}}=44$ Hz, SnHH), 2.87 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 2.83 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 2.68 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 1.33 (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 1.23 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 1.00 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2), 0.91 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, CHMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, THF- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) 150.0 (*C*-Sn), 149.0 (*o*- C_6H_3), 146.0 (*p*- C_{Trip}), 145.7 (*o*- C_{Trip}), 145.2 (*o*- C_{Trip}), 141.7 (*ipso*- C_{Trip}), 127.1 (*m*- C_6H_3), 124.9 (*p*- C_6H_3), 120.3 (*m*- C_{Trip}), 120.1 (*m*- C_{Trip}), 34.6 (*p*- CHMe_2), 30.2 (*o*- CHMe_2), 30.1 (*o*- CHMe_2), 25.3 (*o*- CHMe_2), 25.1 (*o*- CHMe_2), 24.9 (*o*- CHMe_2), 24.0 (*p*- CHMe_2), 23.9 (*p*- CHMe_2), 23.0 (*o*- CHMe_2).

^{119}Sn (186.50 MHz, THF- d_8 , 233.15 K): δ (ppm) 68 (s+Satelliten, 1Sn, $^1J_{119\text{Sn-Sn}}=$ ca. 3998 Hz, $\text{SnH}_2\text{-Sn-SnH}_2$), -270 (tt+Satelliten, 2Sn, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1100$ Hz, $^3J_{119\text{Sn-H}}=53$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-Sn}}=$ ca. 3998 Hz, $\text{SnH}_2\text{-Sn-SnH}_2$).

5.2.15 Synthese von Ar*SnH₂-Pb-SnH₂Ar* **22**

Das Produkt konnte aufgrund der thermischen Instabilität nur bei tiefen Temperaturen (−40 °C) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Eine gekühlte (−40 °C) Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (25 mg, 0.030 mmol, 2 Äq.) in THF-d₈ (0.2 mL) wird zügig zu einer gerührten und gekühlten (−40 °C) Lösung von PbBr₂ (5.6 mg, 0.015 mmol, 1 Äq.) in THF-d₈ (0.2 mL) getropft. Das orange Reaktionsgemisch wird für 1 Minute bei −40 °C gerührt und anschließend durch einen Spritzenfilter in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert, welches bis zur NMR-Messung kalt gehalten (−40 °C) wird. Das NMR-Spektrum zeigt das Produkt in ca. 75 %-iger Reinheit.

¹H (500.13 MHz, THF-d₈, 233.15 K): δ (ppm) 6.98 (t, 2H, ³J_{H-H}=7.3 Hz, *p*-C₆H₃), 6.86 (s, 8H, C₆H₂), 6.75 (d, 4H, ³J_{H-H}=7.3 Hz, *m*-C₆H₃), 6.49 (s+Satelliten, 4H, ¹J_{119Sn-H}=1093 Hz, ²J_{207Pb-H}=106 Hz, ³J_{Sn-H}=58 Hz, SnH₂), 2.91 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *p*-CHMe₂), 2.70 (br m, 8H, *o*-CHMe₂), 1.33 (d, 24H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *p*-CHMe₂), 1.06 (br d, 24H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 0.87 (d, 24H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, THF-d₈, 233.15 K): δ (ppm) 147.6 (C-Sn), 145.4 (*o*-C_{Trip}), 145.3 (*p*-C_{Trip}), 141.9 (*ipso*-C_{Trip}), 141.7 (*o*-C₆H₃), 127.2 (*p*-C₆H₃), 123.8 (*m*-C₆H₃), 119.9 (*m*-C_{Trip}), 34.3 (*p*-CHMe₂), 30.1 (*o*-CHMe₂), 25.5 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 24.0 (*p*-CHMe₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, THF-d₈, 233.15 K): δ (ppm) −322 (t+Satelliten, ¹J_{207Pb-119Sn}=ca. 15500 Hz, ¹J_{119Sn-H}=1093 Hz, SnH₂-Pb-SnH₂).

²⁰⁷Pb{¹H} (52.32 MHz, THF-d₈, 233.15 K): δ (ppm) −383 (s+Satelliten, ¹J_{207Pb-119Sn}=ca. 15500 Hz, SnH₂-Pb-SnH₂).

5.2.16 Synthese von Ar'Sn-C(Ph)C(H)-GeH₂Ar* **24**

Phenylacetylen (5.8 mg, 0.056 mmol, 1.1 Äq.) wird in Toluol gelöst (1 mL) und auf einmal zu einer Lösung aus Ar'Sn-GeH₂Ar* **17** (50 mg, 0.051 mmol, 1 Äq.) gegeben. Innerhalb weniger Sekunden verfärbt sich das Reaktionsgemisch von violett nach pink. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Zu dem leicht öligen, pinken Rückstand wird Pentan (0.5 mL) zugegeben und das Lösemittel wird erneut unter vermindertem Druck ausgiebig entfernt. Dabei wird das Produkt Ar'Sn-C(Ph)C(H)-GeH₂Ar* **24** (55.1 mg, 0.051, 99 %) als pinkes Pulver erhalten. Aus konzentrierten Hexan-Lösungen lassen sich für Verbindung **24** bei −40 °C pinke Kristalle erhalten (32 mg, 0.029 mmol, 56 %).

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.16 (t mit Lösemittelsignal überlagert, 1H, ³J_{H-H}=7.5 Hz, *p*-C₆H₃(Mes)₂), 7.11-7.07 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.10 (s, 4H, (C₆H₂)_{Trip}), 7.09 (s, 3H, C₆H₃(Trip)₂), 6.96 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 6.90 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *m*-C₆H₃(Mes)₂), 6.79 (t, 1H, ³J_{H-H}=5.1 Hz, Ge-CH), 6.75 (s, 4H, (C₆H₂)_{Mes}), 6.51 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 3.76 (d, 2H, ³J_{H-H}=5.1 Hz, GeH₂), 2.88-2.77 (m, 6H, *o/p*-CHMe₂), 2.20 (s, 6H, *p*-Me), 1.98 (s, 12H, *o*-Me), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 1.27 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.05 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 206.7 ($\text{C}(\text{Ph})\text{-Sn}$), 180.4 ($\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_3}\text{-Sn}$), 149.8 ($\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_3}\text{-Ge}$), 148.2 ($p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 147.2 ($o\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 146.9 ($o\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 146.2 ($o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 138.7 ($ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 137.8 ($ipso\text{-C}_{\text{Trip}}$), 136.6 ($ipso\text{-C}_6\text{H}_5$), 136.5 (Ge-CH), 136.4 ($p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 136.2 ($o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 129.3 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.9 ($m\text{-C}_{\text{Mes}}$), 128.6 ($m\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 128.3 ($p\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 127.8 ($m\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 127.7 ($p\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 125.6 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 125.0 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 120.7 ($m\text{-C}_{\text{Trip}}$), 34.3 ($p\text{-CHMe}_2$), 30.6 ($o\text{-CHMe}_2$), 25.5 ($p\text{-CHMe}_2$), 24.0 ($o/p\text{-CHMe}_2$), 22.9 ($o/p\text{-CHMe}_2$), 21.2 ($o\text{-Me}$), 21.1 ($p\text{-Me}$).

^{119}Sn (186.50 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1630 (s, Sn).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{GeSn}$: C 74.88, H 7.58. Gefunden: C 74.72, H 7.54.

5.2.17 Synthese von $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{-PbAr}^*$ **25**

Zu einer Lösung aus $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-PbAr}^*$ **19** (50 mg, 0.045 mmol, 1 Äq.) in Toluol (1 mL) wird auf einmal eine Lösung aus Phenylacetylen (45 mg, 0.45 mmol, 10 Äq.) gelöst in Toluol (2 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 4 Stunden bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag von blau nach violett zu beobachten ist. Die flüchtigen Komponenten werden ausgiebig am Vakuum entfernt. Der violette, feste Rückstand wird in wenig Hexan (ca. 1 mL) gelöst, durch einen Spritzenfilter filtriert und für mehrere Tage bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen, wobei das Produkt $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{-PbAr}^*$ **25** (13 mg, 0.011 mmol, 24 %) in Form von rot-violetten Kristallen anfällt. Verbindung **25** ist in Lösung nur für begrenzte Zeit haltbar. Die Zersetzung macht sich durch neue Signale im NMR-Spektrum und durch die Bildung eines Blei-Spiegels bemerkbar.

^1H (500.13 MHz, C_6D_6 , 280.15 K): δ (ppm) 11.50 (t+Satelliten, 1H, $^4J_{\text{H-H}}=2.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-Sn}}=\text{ca. } 270\text{ Hz}$, CH-Pb), 7.71 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5\text{ Hz}$, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 7.33 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5\text{ Hz}$, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Trip})_2$), 7.21 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}=7.72\text{ Hz}$, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.15 (s, 4H, $(\text{C}_6\text{H}_2)_{\text{Trip}}$), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.6\text{ Hz}$, $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 7.04 (m, 3H, $m/p\text{-C}_6\text{H}_5$), 6.84 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.6\text{ Hz}$, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Mes})_2$), 6.77 (s, 4H, $(\text{C}_6\text{H}_2)_{\text{Mes}}$), 4.17 (d+Satelliten, 2H, $^4J_{\text{H-H}}=2.3\text{ Hz}$, $^1J_{\text{H-Sn}}=1796\text{ Hz}$, SnH_2), 3.22 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=7.1\text{ Hz}$, $o\text{-CHMe}_2$), 2.87 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=6.8\text{ Hz}$, $p\text{-CHMe}_2$), 2.17 (s, 6H, $p\text{-Me}$), 1.91 (s, 12H, $o\text{-Me}$), 1.31 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.8\text{ Hz}$, $p\text{-CHMe}_2$), 1.29 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=7.1\text{ Hz}$, $o\text{-CHMe}_2$), 1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=7.1\text{ Hz}$, $o\text{-CHMe}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, C_6D_6 , 280.15 K): δ (ppm) 284.7 (Pb-CH), 259.6 (C-Pb), 161.3 ($ipso\text{-C}_6\text{H}_5$), 157.3 ($\text{C}(\text{Ph})\text{-Sn}$), 150.0 ($o\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 148.1 ($p\text{-C}_{\text{Trip}}$), 146.8 ($o\text{-C}_{\text{Trip}}$), 146.1 ($o\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 141.2 ($ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 138.4 (C-Sn), 136.6 ($p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 136.2 ($m\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 135.9 ($o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 135.6 ($ipso\text{-C}_{\text{Trip}}$), 129.9 ($p\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 128.5 ($m\text{-C}_{\text{Mes}}$), 127.9 (s mit Lösemittelsignal überlagert, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 127.2 ($m\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Trip})_2}$), 126.3 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 126.2 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 124.5 ($p\text{-C}_{\text{Ph}(\text{Mes})_2}$), 121.3 ($m\text{-C}_{\text{Trip}}$), 34.3 ($p\text{-CHMe}_2$), 30.6 ($o\text{-CHMe}_2$), 26.1 ($o\text{-CHMe}_2$), 24.2 ($p\text{-CHMe}_2$), 23.5 ($o\text{-CHMe}_2$), 21.2 ($p\text{-Me}$), 20.9 ($o\text{-Me}$).

^{119}Sn (186.50 MHz, C_6D_6 , 280.15 K): δ (ppm) -353 (dt, $^1J_{\text{H-Sn}}=1796\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-Sn}}=\text{ca. } 270\text{ Hz}$, Sn).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (104.63 MHz, C_6D_6 , 280.15 K): δ (ppm) 6436 (s, Pb).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{PbSn}$: C 66.66, H 6.75. Gefunden: C 66.99, H 6.70.

5.2.18 Synthese von $[\text{Ar}'\text{Sn}-\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})-\text{GeHAr}^*][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ **26**

$[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (52.9 mg, 0.044 mmol, 1 Äq.) wird in einer Mischung aus Toluol (0.8 mL) und 1,2-Difluorbenzol (0.4 mL) gelöst und anschließend zu einer Lösung von Verbindung **24** (47.7 mg, 0.044 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.8 mL) gegeben. Das Gemisch wird für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Rotfärbung auftritt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der rote Rückstand wird mit Hexan gewaschen (3×2 mL), um das gebildete Ph_3CH zu entfernen und erneut am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt, wird in 0.4 mL 1,2-Difluorbenzol gelöst und mit Pentan überschichtet. Nach mehreren Tagen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kann das Produkt in Form von wenigen, orangen Kristallen (3.2 mg, 0.002 mmol, 4 %) isoliert werden. Aufgrund der geringen kristallinen Ausbeute, konnte keine vollständige NMR-Charakterisierung durchgeführt werden. Die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sind soweit wie möglich, allerdings nicht vollständig zugeordnet.

^1H (500.13 MHz, 0.3 mL C_6D_6 +0.1 mL $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): δ (ppm) 7.27 (s+Satelliten, 1H, $^2J_{\text{H-Sn}}=551\text{ Hz}$, GeH), 7.26–7.23 (m, Aryl-Hs), 7.05–7.01 (m, Aryl-Hs), 6.84 (m, Aryl-Hs), 6.17 (s+Satelliten, $^3J_{\text{Sn-H}}=93\text{ Hz}$, Ge-CH), 2.68 (br m, 2H, *p*-CHMe₂), 2.50 (br sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *o*-CHMe₂), 2.15 (s, 6H, *p*-Me), 1.84 (s, 12H, *o*-Me), 1.01 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.8\text{ Hz}$, *p*-CHMe₂), 0.96 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *o*-CHMe₂), 0.89 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *o*-CHMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, 0.3 mL C_6D_6 +0.1 mL $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): δ (ppm) 187.2 (C-Sn), 146.9 (*p*-C_{Trip}), 146.2 (*o*-C_{Trip}), 140.2 (*p*-C_{Mes}), 135.5 (Ge-CH), 135.9 (*ipso*-C_{Mes}), 134.2 (*o*-C_{Mes}), 130.8 (*m*-C_{Mes}), 33.8 (*p*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 23.7 (*o*-CHMe₂), 20.3 (*o*-Me), 20.1 (*p*-Me).

^{119}Sn (186.50 MHz, 0.3 mL C_6D_6 +0.1 mL $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$): δ (ppm) 429 (d, $^2J_{\text{H-Sn}}=551\text{ Hz}$, Sn).

5.2.19 Synthese von $\text{Ar}'\text{Sn}(\text{CNAd})-\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ **27**

Adamantylisonitril (2.5 mg, 0.015 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol (0.25 mL) gelöst und auf einmal zu einer Lösung von $\text{Ar}'\text{Sn}-\text{GeH}_2\text{Ar}^*$ **17** (15 mg, 0.015 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.25 mL) gegeben. Das Gemisch verfärbt sich zu einem leicht helleren violett. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand wird in möglichst wenig Pentan gelöst und für mehrere Tage bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen, um leicht gelbe Kristalle des Produkts **27** (4.3 mg, 0.004 mmol, 25 %) zu erhalten.

^1H (400.11 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 7.19 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5\text{ Hz}$, *p*-C₆H₃(Mes)₂), 7.15 (s, 3H, C₆H₃(Trip)₂), 7.10 (s, 4H, (C₆H₂)_{Trip}), 6.88 (d, 2H, *m*-C₆H₃(Mes)₂), 6.73 (s, 4H, (C₆H₂)_{Mes}), 5.72 (s, 2H, GeH₂), 2.82 (2×sept überlagert, 6H, CHMe₂), 2.16 (s, 12H, *o*-Me), 2.16 (s, 6H, *p*-Me), 1.65 (m, 6H, Ad-CH₂), 1.56 (m, 3H, Ad-CH), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *p*-CHMe₂), 1.19 (m, 6H, Ad-CH₂), 1.12 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *o*-CHMe₂), 1.01 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9\text{ Hz}$, *o*-CHMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.60 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 178.9 (über HMBC gefunden, C-Sn), 148.3 (C-Ge), 147.9 (*p*-C_{Trip}), 146.3 (*o*-C_{Trip}), 145.8 (*o*-C_{Ph}(Mes)₂), 142.9 (*m*-C_{Ph}(Trip)₂), 140.2 (*ipso*-C_{Trip}), 136.7 (Ad-C_{quart}), 136.0 (NCSn), 135.7 (*ipso*-C_{Mes}), 129.3 (*m*-C_{Mes}), 128.8 (*m*-C_{Ph}(Mes)₂), 128.4 (*m*-C_{Ph}(Trip)₂), 127.7 (mit C_6D_6 -Signal überlagert, *p*-C_{Ph}(Mes)₂), 127.7 (*p*-C_{Ph}(Trip)₂), 121.1 (*m*-C_{Trip}), 43.0 (Ad-CH₂), 35.0 (Ad-CH₂),

34.5 (*p*-CHMe₂), 30.5 (*o*-CHMe₂), 28.5 (Ad-CH), 24.9 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 23.5 (*o*-CHMe₂), 21.2 (*o*-CH₃), 20.9 (*p*-CH₃).

¹¹⁹Sn (111.92 MHz, C₆D₆): δ (ppm) kein Signal beobachtet.

5.2.20 Synthese von Ar'Sn(OCN-Ad) 28

Ar'Sn-GeH₂Ar* **17** (20 mg, 0.020 mmol, 0.5 Äq.) wird in C₆D₆ (0.25 mL) gelöst und zu einer Lösung aus Adamantylisocyanat (7.17 mg, 0.0405, 1 Äq.) in C₆D₆ (0.25 mL) gegeben. Die dunkelviolette Reaktionslösung wird in ein *J. Young* NMR-Rohr gefüllt und für 14 Tage auf 90 °C erhitzt. Dabei kann ein langsamer Farbwechsel zu einem hellen gelb beobachtet werden. Nachdem das ¹H-NMR-Spektrum keine Signale des Edukts zeigt, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der feste, gelbe Rückstand wird in wenig Hexan gelöst, filtriert und bei -40 °C stehen gelassen. Nach einigen Tagen können wenige farblose Kristalle des Produkts erhalten werden, die die Struktur von Verbindung **28** zeigen. Für eine vollständige NMR-Auswertung und Elementaranalyse war die Ausbeute jedoch zu gering.

5.2.21 Synthese von Ar*SnH₂GaCl₂(thf) 30

Eine gekühlte (-40 °C) Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (100 mg, 0.121 mmol, 1 Äq.) in Et₂O (3 mL) wird unter Rühren innerhalb von 3 Minuten zu einer gekühlten Lösung von GaCl₃ (21.3 mg, 0.121 mmol, 1 Äq.) in Et₂O (3 mL) getropft. Anschließend wird für 10 Minuten bei RT gerührt. Das trübe Gemisch färbt sich zunächst bläulich und wird nach wenigen Minuten farblos. Die flüchtigen Komponenten werden am Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (5 mL) extrahiert, durch einen Spritzenfilter filtriert und für wenige Tage bei -40 °C stehen gelassen. Dabei werden farblose Kristalle des Produkts Ar*SnH₂GaCl₂(thf) **30** erhalten. Die Mutterlauge wird auf ca. ein Viertel am Vakuum konzentriert und erneut bei -40 °C zur Kristallisation stehen gelassen (gesamte Ausbeute: 78.5 mg, 0.096 mmol, 80 %). Bei Raumtemperatur zersetzt sich Verbindung **30** in Lösung innerhalb weniger Stunden.

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈, 263.15 K): δ (ppm) 7.31 (s, 4H, C₆H₂), 7.28–7.23 (m, 3H, C₆H₃), 4.52 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=1635 Hz, SnH₂), 3.35 (m, 4H, O-CH₂), 3.03 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 2.97 (sept, 2H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.58 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 1.40 (d, 12H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.21 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 0.90 (m, 4H, O-CH₂-CH₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈, 263.15 K): δ (ppm) 149.2 (C-Sn), 148.7 (*p*-C_{Trip}), 145.8 (*o*-C_{Trip}), 140.4 (*o*-C₆H₃), 140.2 (*ipso*-C_{Trip}), 128.7 (*m/p*-C₆H₃), 128.1 (*m/p*-C₆H₃), 121.3 (*m*-C_{Trip}), 70.2 (O-CH₂), 34.6 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 24.2 (O-CH₂-CH₂), 24.2 (*p*-CHMe₂), 23.5 (*o*-CHMe₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, Toluol-d₈, 263.15 K): δ (ppm) -403 (t, ¹J_{119Sn-H}=1635 Hz, SnH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₅₉Cl₂GaOSn: C 58.93, H 7.29; Gefunden: C 58.99, H 7.21.

5.2.22 Synthese von Ar*SnH₂GaCl₂(IPr-NHC) **31**

Das IPr-NHC (23.8 mg, 0.61 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol (0.5 mL) gelöst und auf einmal zu einer Lösung aus Ar*SnH₂GaCl₂(thf) **30** (50 mg, 0.61 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.5 mL) gegeben. Das Gemisch wird für 5 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel am Vakuum entfernt. Zu dem farblosen Pulver wird etwas Pentan (0.2 mL) gegeben und das Lösemittel wird erneut ausgiebig am Vakuum entfernt, wobei das Produkt Ar*SnH₂GaCl₂(IPr-NHC) **31** (69.4 mg, 0.61 mmol, quant.) als farbloses Pulver erhalten wird. Wenige Kristalle können aus einer Hexan/Toluol-Mischung nach mehreren Wochen bei -40 °C erhalten werden.

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.22 (s, 4H, C₆H₂), 7.18 (t, 2H, ³J_{H-H}=7.8 Hz, *p*-C₆H₃(Dipp)), 7.13 (d, 2H, ³J_{H-H}=7.7 Hz, *m*-C₆H₃), 7.07 (t, 1H, ³J_{H-H}=7.7 Hz, *p*-C₆H₃), 7.03 (d, 4H, ³J_{H-H}=7.8 Hz, *m*-C₆H₃(Dipp)), 6.28 (s, 2H, HC=CH), 3.47 (s+Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=1543 Hz, SnH₂), 2.99 (sept, 2H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *p*-CHMe₂(Trip)), 2.93 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Trip)), 2.62 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Dipp)), 1.47 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Trip)), 1.44 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *p*-CHMe₂(Trip)), 1.30 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Dipp)), 1.11 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Trip)), 0.88 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.8 Hz, *o*-CHMe₂(Trip)).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 169.6 (N-C-N), 149.3 (Sn-C), 147.3 (*p*-C_{Trip}), 145.9 (*o*-C_{Trip}), 145.4 (*p*-C_{Dipp}), 142.5 (*o*-C₆H₃), 141.0 (*ipso*-C_{Trip}), 133.3 (*ipso*-C_{Dipp}), 131.0 (*p*-C_{Dipp}), 128.8 (*m*-C₆H₃), 126.5 (*p*-C₆H₃), 124.7 (HC=CH), 124.5 (*m*-C_{Dipp}), 120.7 (*m*-C_{Trip}), 34.6 (*p*-CHMe₂(Trip)), 30.6 (*o*-CHMe₂(Trip)), 28.6 (*o*-CHMe₂(Dipp)), 25.7 (*o*-CHMe₂(Trip)), 25.7 (*o*-CHMe₂(Dipp)), 24.3 (*p*-CHMe₂(Trip)), 23.5 (*o*-CHMe₂(Trip)), 23.0 (*o*-CHMe₂(Dipp)).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -413 (br t, SnH₂).

Elementaranalyse berechnet für C₆₃H₈₇Cl₂GaN₂Sn·C₆H₁₄: C 68.05, H 8.36, N 2.30; Gefunden: C 68.36, H 7.88, N 2.38.

5.2.23 Synthese von Ar*SnH₂PPh₂ **32**

Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (40 mg, 0.048 mmol, 1 Äq.) wird in Et₂O (0.5 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine gekühlte (-40 °C) Lösung von Chlorodiphenylphosphan (10.9 mg, 0.048 mmol, 1 Äq.) in Et₂O (0.5 mL) getropft. Das trübe Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wird in Hexan (0.75 mL) suspendiert und durch einen Spritzenfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum kann das Produkt Ar*SnH₂PPh₂ **32** (35.7 mg, 0.045 mmol, 94 %) in guter Reinheit (>90 % laut NMR) erhalten werden. Kristalle von Verbindung **32** können durch Konzentrieren des Hexan-Extrakts auf ca. die Hälfte und anschließendem stehen lassen bei -40 °C nach wenigen Tagen erhalten werden (19.3 mg, 0.025 mmol, 51 %).

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.28-7.23 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.22-7.18 (m überlagerte Signale, 9H, *p*-C₆H₃, C₆H₂, *o*-C₆H₅), 6.98-6.94 (m, *m*-C₆H₅), 6.92-6.89 (m, *p*-C₆H₅), 5.48 (d+Satelliten, 2H, ²J_{31P-H}=3.9 Hz, ¹J_{119Sn-H}=1839 Hz, SnH₂), 2.97 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 2.88 (sept, 2H,

$^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *p*-CHMe₂), 1.30 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *o*-CHMe₂), 1.29 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *p*-CHMe₂), 1.12 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *o*-CHMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.8 (*o*-C_{Trip}), 146.5 (*p*-C_{Trip}), 143.4 (d, $^2J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=9.5$ Hz, C-Sn), 139.6 (*ipso*-C_{Trip}), 138.4 (C-P), 138.2 (*o*-C₆H₃), 134.3 (d, $^2J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=19.1$ Hz, *o*-C₆H₅), 128.9 (*m*-C₆H₃), 128.0 (d, $^3J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=5.8$ Hz, *m*-C₆H₅), 127.9 (mit C₆D₆ überlagert, *p*-C₆H₃), 127.2 (*p*-C₆H₅), 121.0 (*m*-C_{Trip}), 34.5 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 25.6 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 22.9 (*o*-CHMe₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -56.2 (s+Satelliten, $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}}=756$ Hz, P-Sn).

^{119}Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -201 (dt, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1839$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}}=756$ Hz, P-Sn).

Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₆₁PSn: C 73.19, H 7.81; Gefunden: C 73.20, H 7.57.

5.2.24 Synthese von (Ar*SnH₂)₂PPh 33

Eine gekühlte (-40 °C) Lösung von Ar*SnH₂Li(thf)₃ **10** (50 mg, 0.060 mmol, 2 Äq.) wird innerhalb von 2 Minuten zu einer gekühlten (-40 °C) Lösung von Dichlorophenylphosphan (5.4 mg, 0.030 mmol, 1 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch trübt sich dabei und wird leicht gelb. Es wird für 15 Minuten bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan (1 mL) suspendiert, durch einen Spritzenfilter filtriert und auf ca. ein Viertel eingengt. Nach mehreren Tagen bei -40 °C fällt ein beiges Pulver aus, bei dem es sich zu fast 100 % um das Nebenprodukt Ar*SnH₂-SnH₂Ar* handelt. Die Mutterlauge wird filtriert, leicht am Vakuum eingengt und erneut für ca. eine Woche bei -40 °C stehen gelassen, wobei farblose Kristalle des Produkts (Ar*SnH₂)₂PPh **33** (12.4 mg, 0.009 mmol, 26 %) erhalten werden. Das entstandene Nebenprodukt Ar*SnH₂-SnH₂Ar* ließ sich durch Kristallisation nie vollständig entfernen, sodass Verbindung **33** nur in etwa 90 %-iger Reinheit erhalten werden konnte und somit eine Elementaranalyse nicht möglich machte.

^1H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.11 (s, 8H, C₆H₂), 7.10 (m, 6H, *o/p*-C₆H₃), 6.82-6.75 (m, 3H, *m/p*-C₆H₅), 6.70 (m, 2H, *o*-C₆H₅), 5.23 (br s, 4H, SnH₂), 2.92 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *p*-CHMe₂), 2.85 (br sept, 8H, $^3J_{\text{H-H}}=6.7$ Hz, *o*-CHMe₂), 1.36 (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz, *p*-CHMe₂), 1.22 (br m, 24H, *o*-CHMe₂), 1.09 (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}}=6.7$ Hz, *o*-CHMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 148.6 (*o*-C₆H₃), 148.2 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (*o*-C_{Trip}), 143.5 (d, $^2J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=8.5$ Hz, C-Sn), 139.3 (*ipso*-C_{Trip}), 136.2 (d, $^3J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=17.9$ Hz, *o*-C₆H₅), 129.2 (*m*-C₆H₃), 127.6 (*p*-C₆H₃), 127.7 (überlagert mit C₆D₆-Signal, über HMBC gefunden, C-P), 127.6 (überlagert mit C₆D₆-Signal, über HSQC gefunden, *p*-C₆H₃), 127.3 (d, $^4J_{31\text{P-}^{13}\text{C}}=5.8$ Hz, *m*-C₆H₅), 126.0 (*p*-C₆H₅), 120.9 (*m*-C_{Trip}), 34.2 (*p*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 25.5 (*o*-CHMe₂), 24.1 (*p*-CHMe₂), 23.2 (*o*-CHMe₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -168.6 (s+Satelliten, $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}}=815$ Hz, P-Sn).

^{119}Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -202 (dt, $^1J_{119\text{Sn-H}}=1867$ Hz, $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}}=815$ Hz, Sn-P).

5.2.25 Synthese von Ar*SnH₂PCl₂ 34

Das Produkt konnte aufgrund der thermischen Instabilität nur bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Ar*SnH₂K (20 mg, 0.031 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol (1 mL) suspendiert und auf –40 °C gekühlt. Dazu wird auf einmal eine Lösung von PCl₃ (21.4 mg, 0.156 mmol, 5 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Nach Zugabe wird das zunächst trübe Reaktionsgemisch fast klar und bleibt farblos. Die flüchtigen Komponenten werden am Vakuum entfernt und der Rückstand wird in Toluol-d₈ suspendiert und durch einen Spritzenfilter in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert, welches bis zur NMR-Messung auf –78 °C gekühlt wird. Das NMR-Spektrum zeigt das Produkt in ca. 80 %-iger Reinheit.

¹H (500.13 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) 7.25–7.21 (m, 7H, *m/p*-C₆H₃), 6.62 (d+Satelliten, ²J_{31P-H}=4.4 Hz, ¹J_{119Sn-H}=2025 Hz, SnH₂), 2.93 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 2.85 (sept, 2H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 1.38 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.31 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂), 1.14 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *o*-CHMe₂).

³¹P{¹H} (125.76 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) 192.9 (s+Satelliten, ¹J_{119Sn-31P}=865 Hz, PSn₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) –150 (dt, ¹J_{119Sn-H}=2025 Hz, ¹J_{119Sn-31P}=865 Hz, Sn–P).

5.2.26 Synthese von (Ar*SnH)₂ZrCp₂ 35

Zu einer Suspension aus Cp₂ZrCl₂ (7.2 mg, 0.024 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.2 mL) wird unter Rühren bei RT eine Lösung aus Ar*SnH₂Li(thf)₃ (40 mg, 0.048 mmol, 2 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben. Innerhalb weniger Sekunden ist ein Farbumschlag nach rot-violett und eine Trübung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei RT gerührt und filtriert. Anschließend wird bei RT Pentan (3 mL) in die Toluol-Lösung eindiffundiert. Die nach einem Tag gewachsenen Kristalle werden mit Pentan gewaschen (2×0.3 mL) und am Vakuum lange getrocknet, wobei das Produkt (Ar*SnH₂)₂ZrCp₂ 35 (23.7 mg, 0.017 mmol, 69 %) als dunkelvioletter, kristalliner Feststoff erhalten wird.

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 12.49 (s+breite Satelliten, 2H, ¹J_{119Sn-H}=750 Hz, SnH), 7.29 (d, 4H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *m*-C₆H₃), 7.22–7.17 (m, 10H, *p*-C₆H₃, C₆H₂), 4.76 (s, 10H, C₅H₅), 3.26 (br sept, 4H, ³J_{H-H}=6.7 Hz, *o*-CHMe₂), 3.00 (br sept, 4H, ³J_{H-H}=6.6 Hz, *o*-CHMe₂), 2.93 (sept, 4H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.57 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.6 Hz, *o*-CHMe₂), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.7 Hz, *o*-CHMe₂), 1.34 (d, 12H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.32 (d, 12H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.24 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.6 Hz, *o*-CHMe₂), 1.11 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.7 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 165.6 (C–Sn), 148.0 (*p*-C_{Trip}), 147.1 (*o*-C_{Trip}), 146.0 (*o*-C_{Trip}), 139.7 (*o*-C₆H₃), 130.3 (*m*-C₆H₃), 125.9 (*p*-C₆H₃), 121.6 (*m*-C_{Trip}), 120.6 (*m*-C_{Trip}), 94.9 (C₅H₅), 34.8 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 30.7 (*o*-CHMe₂), 26.6 (*o*-CHMe₂), 25.8 (*o*-CHMe₂), 24.7 (*p*-CHMe₂), 23.9 (*p*-CHMe₂), 23.9 (*o*-CHMe₂), 22.5 (*o*-CHMe₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1125 (d, ¹J_{119Sn-H}=750 Hz, SnH).

Elementaranalyse berechnet für C₈₂H₁₁₀Sn₂Zr·C₇H₈: C 70.49, H 7.84; Gefunden: C 70.04, H 7.76.

5.2.27 Synthese von (Ar*SnH)₂HfCp₂ 36

Zu einer Suspension aus Cp₂HfCl₂ (9.2 mg, 0.024 mmol, 1 Äq.) in Toluol (0.2 mL) wird unter Röhren bei RT eine Lösung aus Ar*SnH₂Li(thf)₃ (40 mg, 0.048 mmol, 2 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben. Innerhalb weniger Sekunden ist ein Farbumschlag nach rot und eine Trübung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei RT geröhrt und filtriert. Anschließend wird bei RT Pentan (3 mL) in die Toluol-Lösung eindiffundiert. Die nach einem Tag gewachsenen Kristalle werden mit Pentan gewaschen (2×0.3 mL) und am Vakuum lange getrocknet, wobei das Produkt (Ar*SnH₂)₂HfCp₂ 36 (15.3 mg, 0.010 mmol, 42 %) als dunkelroter, kristalliner Feststoff erhalten wird.

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 12.63 (s+breite Satelliten, 2H, ¹J_{Sn-H} = ca. 830 Hz, SnH), 7.29 (d, 4H, ³J_{H-H}=7.4 Hz, *m*-C₆H₃), 7.22–7.17 (m, 10H, *p*-C₆H₃, C₆H₂), 4.69 (s, 10H, C₅H₅), 3.27 (sept, 4H, ³J_{H-H}=6.7 Hz, *o*-CHMe₂), 2.98 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 2.92 (sept, 4H, ³J_{H-H}=7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.55 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 1.37 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, *o*-CHMe₂), 1.33 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, *p*-CHMe₂), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.24 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, *o*-CHMe₂), 1.10 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 165.8 (s, C-Sn), 147.9 (s, *p*-C_{Trip}), 147.0 (s, *o*-C_{Trip}), 146.4 (s, *o*-C₆H₅), 145.9 (s, *o*-C_{Trip}), 140.2 (s, *i*-C_{Trip}), 130.4 (s, *m*-C₆H₃), 125.7 (s, *p*-C₆H₃), 121.5 (s, *m*-C_{Trip}), 120.7 (s, *m*-C_{Trip}), 94.0 (s, C₅H₅), 34.8 (s, *p*-CHMe₂), 30.8 (s, *o*-CHMe₂), 30.7 (s, *o*-CHMe₂), 26.6 (s, *o*-CHMe₂), 25.7 (s, *o*-CHMe₂), 24.7 (s, *p*-CHMe₂), 23.9 (s, *o*-CHMe₂), 23.8 (s, *p*-CHMe₂), 22.5 (s, *o*-CHMe₂).

¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1060 (d, ¹J_{119Sn-H}=ca. 890 Hz, SnH).

Elementaranalyse berechnet für C₈₂H₁₁₀Sn₂Hf: C 65.15, H 7.33; Gefunden: C 65.34, H 7.06.

5.2.28 Synthese von [K(2.2.2)Kryptand][Ar*SnFe(CO)₄] 37

Ar*SnH₂K[(2.2.2)Kryptand] 13 (63.5 mg, 0.062 mmol, 1 Äq.) wird in THF (2 mL) gelöst und auf einmal zu einer Lösung aus Fe(CO)₅ (12.5 mg, 0.062 mmol, 1 Äq.) in THF (2 mL) gegeben. Das Gemisch wird für 1 Stunde bei RT geröhrt, wobei eine Blaufärbung der Reaktion zu beobachten ist. Die flüchtigen Komponenten werden ausgiebig am Vakuum entfernt und der blaue Rückstand wird in Toluol (1 mL) gelöst. Über mehrere Tage wird Hexan (10 mL) in die Toluol-Lösung eindiffundiert, wobei das Produkt [K(2.2.2)Kryptand][Ar*SnFe(CO)₄] 37 (39.0 mg, 0.033 mmol, 53 %) in Form von tiefblauen, größeren (ca. 1 mm) Kristallen anfällt.

¹H (500.13 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 7.51–7.46 (m, 3H, *m/p*-C₆H₃), 7.34 (br s, 2H, C₆H₂), 4.14 (br m, 2H, *o*-CHMe₂), 3.79 (br m, 2H, *o*-CHMe₂), 3.18 (s, 12H, O-CH₂CH₂-O), 3.10 (m, 12H, O-CH₂CH₂-N), 2.90 (sept, 2H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 2.12 (m, 12H, O-CH₂CH₂-N), 1.76 (br m, 6H, *o*-CHMe₂), 1.61 (br m, 6H, *o*-CHMe₂), 1.44 (br m, 6H, *o*-CHMe₂), 1.34 (d, 12H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, *p*-CHMe₂), 1.26 (br m, 6H, *o*-CHMe₂).

¹³C{¹H} (125.76 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 223.3 (CO), 222.6 (CO), 191.7 (C-Sn), 148.1 (br s, *o*-C_{Trip}), 147.3 (*p*-C_{Trip}), 146.1 (br s, *o*-C_{Trip}), 144.6 (*o*-C₆H₃), 136.1 (*ipso*-C_{Trip}), 129.3 (*m*-C₆H₃), 125.2 (*p*-C₆H₃),

121 (br s, *m*-C_{Trip}), 120.2 (br s, *m*-C_{Trip}), 70.2 (O-CH₂CH₂-O), 67.3 (O-CH₂CH₂-N), 53.7 (O-CH₂CH₂-N), 34.7 (*p*-CHMe₂), 30.8 (*o*-CHMe₂), 30.4 (*o*-CHMe₂), 27.8 (*o*-CHMe₂), 26.4 (*o*-CHMe₂), 24.3 (*o*-CHMe₂), 24.0 (*p*-CHMe₂), 23.3 (*o*-CHMe₂).

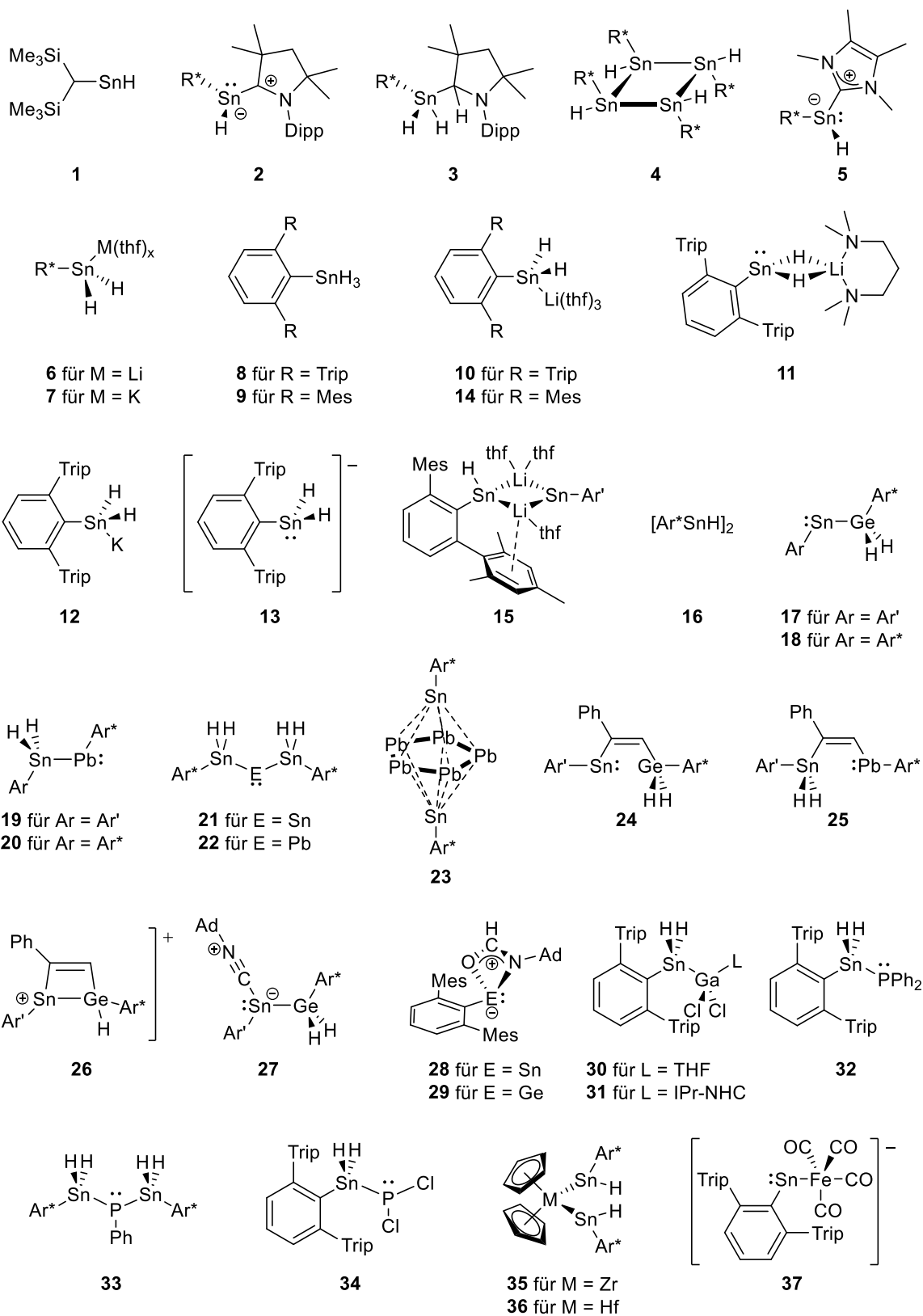
¹¹⁹Sn (186.50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2759 (*Sn*-Fe).

Elementaranalyse berechnet für C₅₈H₈₅FeKN₂O₁₀Sn: C 58.84, H 7.24, N 2.37; Gefunden: C 58.82, H 7.18, N 2.29.

IR (KBr, cm⁻¹): 2014 (m, CO-Streckschwingung), 1966 (m, CO-Streckschwingung), 1908 (vs, CO-Streckschwingung).

6 Anhang

6.1 Verbindungsverzeichnis



6.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 4: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
°C	Grad Celsius
Ad	Adamantyl
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
Ar'	2,6-Bis(2',4',6'-trimethylphenyl)phenyl;
Ar*	2,6-Bis(2',4',6'-triisopropylphenyl)phenyl
Ar ⁺	2,6-Bis(2',6'-diisopropylphenyl)phenyl
BnK	Benzylkalium
BCF	Tri(pentafluorophenyl)boran
bs	Breites Singulett (NMR)
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett (NMR)
DBU	Diazabicycloundecen
DCM	Dichlormethan
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
ESR	Elektronenspinresonanz
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
h	Stunden
HALA	Heavy atom light atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOESY	Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i> -	ipso (NMR-Zuordnung)
<i>i</i> -Pr	Isopropyl-
IR	Infrarotspektroskopie
LDA	Lithiumdiisopropylamid

IPr-NHC	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-yliden
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett (NMR)
<i>m</i> -	meta (NMR-Zuordnung)
Me	Methyl
^{Me} NHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes, mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
Methyl	Methyl
NBO	Natural Bond Orbital
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i> -	ortho (NMR-Zuordnung)
<i>p</i> -	para (NMR-Zuordnung)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
R	Rest
R*	-CH(SiMe ₃) ₂
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
SO	Spin-Orbit
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Terphenyl-	1,3-Diphenylphenyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-ethandiamin
TMPDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propandiamin
Trip, trip	2,4,6-Triisopropylphenyl
δ	Chemische Verschiebung

6.3 Kristallographie

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **4**, **11**, **13**, **15** und **17**.

Verbindung	4	11	13	15	17
Empirische Formel	C ₁₄ H ₄₀ Si ₄ Sn ₂	C ₄₃ H ₆₉ LiN ₂ Sn	C ₆₈ H ₁₀₃ KN ₂ O ₆ Sn	C ₆₃ H ₈₂ Li ₂ O ₃ Sn ₂	C ₆₀ H ₇₆ GeSn
Mr [g mol ⁻¹]	558.20	739.63	1202.31	1138.54	988.48
T [K]	100.(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/c</i>
Z	4	4	2	2	4
a [Å]	12.6721(10)	13.1246(3)	12.7155(3)	11.0628(3)	12.3741(3)
b [Å]	22.3919(18)	15.8892(4)	14.2335(3)	11.7794(3)	18.6028(5)
c [Å]	9.2213(8)	20.7339(5)	19.1979(4)	25.5210(6)	23.0746(6)
α [°]	90	90	91.6960(10)	95.5160(10)	90
β [°]	107.5330(10)	99.2390(10)	96.5410(10)	91.5440(10)	90.113(2)
γ [°]	90	90	102.6340(10)	117.2100(10)	90
V [Å ³]	2495.0(4)	4267.74(18)	3363.02(13)	2934.53(13)	5311.6(2)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1486	1.151	1.187	1.289	1.236
μ [mm ⁻¹]	2188	0.627	0.490	0.893	1.071
F(000)	1120	1576	1284	1180	2072
Kristallgröße [mm]	0.597×0.104×0.046	0.18×0.17×0.15	0.302×0.213×0.211	0.1×0.1×0.1	0.234×0.184×0.139
Thetabereich [°]	33604-27.52	1.623-29.199	1.654-27.103	2.025-28.361	2077-27.550
	-16≤h≤16	-17≤h≤17	-16≤h≤16	-14≤h≤14	-16≤h≤16
Indexbereich	-280≤k≤29	-210≤k≤21	-180≤k≤18	-150≤k≤15	-220≤k≤24
	-11≤l≤11	-28≤l≤28	-24≤l≤24	-34≤l≤34	-30≤l≤30
Gesammelte Reflexe	72145	97179	94316	67230	52391
Unabhängige Reflexe	5711	97179	14765	14509	12188
R _{int}	0.0349	0.0264	0.0305	0.0502	0.0426
Vollständigkeit	0.997	0.997	0.995	0.989	0.995
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.91, 0.75	0.7458, 0.7025	0.7455, 0.7131	0.7457, 0.6361	0.7456, 0.6667
Parameter/Restraints	199/2	448/0	725/0	752/5	585/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0435, 0.0964	0.0272, 0.0683	0.0258, 0.0603	0.0403, 0.0897	0.0336, 0.0741
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0470, 0.0979	0.0359, 0.0720	0.0333, 0.0626	0.0615, 0.0974	0.0503, 0.0799
GooF bezogen auf F ²	1286	1.091	1.035	1.038	1.004
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	2159, -1609	1.279, -0.454	0.603, -0.712	1.219, -1.211	1.559, -1.102
CCDC					

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **19, 23-55**.

Verbindung	19	23	24	25
Empirische Formel	C ₇₄ H ₉₂ PbSn	C ₃₆ H ₄₉ Pb _{2.50} Sn	C ₆₈ H ₈₂ GeSn	C ₆₈ H ₈₂ PbSn
Mr [g mol ⁻¹]	1307.35	1118.41	1090.61	1225.21
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>I4₁/a</i>	<i>Pn</i>	<i>Pn</i>
Z	8	32	4	4
a [Å]	27.1737(5)	29.8633(5)	23.8885(4)	23.7423(9)
b [Å]	17.1955(3)	29.8633(5)	12.4057(2)	12.2101(5)
c [Å]	27.5047(6)	36.8541(7)	19.4664(3)	20.0880(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	12852.0(4)	32867.1(13)	5768.94(16)	5823.4(4)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.351	1.808	1.256	1.397
μ [mm ⁻¹]	3.045	10.837	0.993	3.355
F(000)	5344	16640	2288	2488
Kristallgröße [mm]	0.266×0.242×0.056	0.1×0.1×0.1	0.17×0.13×0.11	0.16×0.14×0.12
Thetabereich [°]	1.585-29.124	1.467-27.487	1705-27.118	1715-26.454
	-37≤h≤37	-38≤h≤37	-30≤h≤30	-28≤h≤29
Indexbereich	-230≤k≤23	-380≤k≤38	-150≤k≤15	-150≤k≤12
	-37≤l≤37	-47≤l≤47	-24≤l≤22	-24≤l≤25
Gesammelte Reflexe	328339	265640	79534	40437
Unabhängige Reflexe	17234	9450	12173	11447
R _{int}	0.0404	0.0966	0.0367	0.0542
Vollständigkeit	0.997	1.000	0.998	0.991
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7458, 0.5948	0.7456, 0.5204	0.7455, 0.6879	0.7454, 0.6004
Parameter/Restraints	713/0	364/0	645/1	652/2
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0207, 0.0450	0.0522, 0.1196	0.0300, 0.0623	0.0342, 0.0601
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0285, 0.0477	0.0716, 0.1334	0.0363, 0.0648	0.0526, 0.0650
GooF bezogen auf F ²	1.044	1.079	1.021	0.931
$\Delta\rho_{\max,\min}$ [e·Å ⁻³]	0.912, -0.436	6.268, -2.386	0.940, -0.418	0.926, -1.152
CCDC				

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **26-28** und **30**.

Verbindung	26	27	28	30
Empirische Formel	C ₈₄ H ₈₁ AlF ₃₆ GeO ₄ Sn	C ₇₅ H _{98,50} GeNSn	C ₃₅ H ₄₁ NOSn	C ₄₀ H ₅₉ C ₁₂ GaOSn
Mr [g mol ⁻¹]	2056.74	1205.32	610.38	815.18
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	2	2
a [Å]	13.9823(3)	16.1932(5)	10.5300(2)	9.5014(5)
b [Å]	18.3463(4)	16.8538(5)	11.8451(3)	12.8176(6)
c [Å]	34.5826(7)	25.8150(7)	12.7227(3)	16.8464(8)
α [°]	90	76.145(2)	107.5120(10)	88.252(2)
β [°]	95.2130(10)	83.799(2)	94.9710(10)	88.612(2)
γ [°]	90	78.254(2)	103.5650(10)	76.836(2)
V [Å ³]	8834.6(3)	6684.1(3)	1449.81(6)	1996.48(17)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1.546	1.198	1.398	1.356
μ [mm ⁻¹]	0.757	0.864	0.909	1.462
F(000)	4144	2550	632	844
Kristallgröße [mm]	0.16×0.15×0.14	0.15×0.14×0.12	0.17×0.14×0.13	0.14×0.12×0.10
Thetabereich [°]	1.622-28.347	1628-27.996	1.875-27.211	2.007-27.177
	-18≤ <i>h</i> ≤15	-21≤ <i>h</i> ≤20	-13≤ <i>h</i> ≤13	-10≤ <i>h</i> ≤12
Indexbereich	-240≤ <i>k</i> ≤24	-220≤ <i>k</i> ≤22	-150≤ <i>k</i> ≤15	-150≤ <i>k</i> ≤16
	-46≤ <i>l</i> ≤45	-34≤ <i>l</i> ≤34	-16≤ <i>l</i> ≤16	-200≤ <i>l</i> ≤21
Gesammelte Reflexe	152185	128078	28561	26295
Unabhängige Reflexe	22020	31980	6274	8607
R _{int}	0.0440	0.0438	0.0438	0.0173
Vollständigkeit	0.997	0.991	0.0636	0.970
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7457, 0.6949	0.7456, 0.6913	0.7455, 0.6474	0.7455, 0.6708
Parameter/Restraints	1428/0	1452/2	353/0	440/30
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0428, 0.0948	0.0448, 0.0938	0.0669, 0.1340	0.0257, 0.0565
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0641, 0.1028	0.0725, 0.1033	0.0843, 0.1448	0.0335, 0.0595
GooF bezogen auf F ²	1.025	1.021	1.219	1034
Δρ _{max,min} [e·Å ⁻³]	1.412, -0.735	1.248, -1.122	1.728, -1.715	1.100, -0.616
CCDC				

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **32** und **35-37**.

Verbindung	32	35	36	37
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₁ PSn	C ₈₉ H ₁₁₈ Sn ₂ Zr	C ₈₂ H ₁₁₀ HfSn ₂	C ₅₈ H ₈₅ FeKN ₂ O ₁₀ Sn
Mr [g mol ⁻¹]	787.62	1516.43	1511.56	1183.92
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	8	2	2	2
a [Å]	10.5918(3)	13.5703(3)	13.5900(6)	12.8905(2)
b [Å]	17.2519(4)	14.5485(3)	14.5206(6)	13.0857(3)
c [Å]	46.4952(12)	21.1413(4)	20.8846(9)	18.5593(4)
α [°]	90	72.0210(10)	72.342(2)	80.4360(10)
β [°]	93.0230(10)	89.5100(10)	89.363(3)	82.0230(10)
γ [°]	90	79.4750(10)	80.132(3)	75.9960(10)
V [Å ³]	8484.2(4)	3898.16(14)	3865.3(3)	2979.40(11)
D _{berechnet} [g cm ⁻³]	1233	1.292	1.299	1.320
μ [mm ⁻¹]	0.670	0.810	2.020	0.788
F(000)	3312	1584	1548	1244
Kristallgröße [mm]	0.18×0.17×0.14	0.15×0.13×0.11	0.2×0.16×0.12	0.18×0.15×0.14
Thetabereich [°]	2386-27931	1.877-27.541	1.522-29.505	2.761-27.101
	-13≤h≤13	-17≤h≤17	-18≤h≤18	-16≤h≤16
Indexbereich	-22≤k≤33	-180≤k≤18	-200≤k≤20	-160≤k≤16
	-61≤l≤61	-27≤l≤27	-28≤l≤28	-23≤l≤23
Gesammelte Reflexe	75318	70295	109120	100765
Unabhängige Reflexe	10119	17865	21288	13098
R _{int}	0.0540	0.0566	0.0540	0.0223
Vollständigkeit	0.994	0.994	0.988	0.996
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7456, 0.6925	0.7456, 0.6773	0.7458, 0.6083	0.7458, 0.7171
Parameter/Restraints	488/0	880/2	778/2	681/0
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0490, 0.0934	0.0505, 0.0991	0.0412, 0.0958	0.0315, 0.0964
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0581, 0.0991	0.0871, 0.1108	0.0599, 0.1045	0.0351, 0.0998
GooF bezogen auf F ²	1227	1.020	1.045	1.013
Δρ _{max,min} [e ⁻ Å ⁻³]	0.808, -1874	2.469, -1.504	3.745, -1.589	3.223, -1.185
CCDC				

7 Literaturverzeichnis

- [1] J.-J. Maudrich, C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 2192-2200.
- [2] C. P. Sindlinger, *Dissertation*, Tübingen, **2015**.
- [3] F. S. W. Aicher, *Dissertation*, Tübingen, **2018**.
- [4] J.-J. Maudrich, *Masterarbeit*, Tübingen, **2015**.
- [5] A. T. Dam, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2016**.
- [6] M. Zweigart, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2018**.
- [7] T. Dema, *Bachelorarbeit*, Tübingen, **2017**.
- [8] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [9] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2015**.
- [10] E. Frankland, *Quarterly Journal of the Chemical Society of London* **1850**, 2, 297-299.
- [11] E. Frankland, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 417-444.
- [12] E. Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1853**, 85, 329-373.
- [13] C. Löwig, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1852**, 84, 308-333.
- [14] G. B. Buckton, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1859**, 149, 417-435.
- [15] E. A. Letts, J. N. Collie, *Phil. Mag.* **1886**, 22.
- [16] W. J. Pope, S. J. Peachey, **1903**, 19.
- [17] W. Caseri, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 751, 20-24.
- [18] H. G. Kuivila, L. W. Menapace, C. R. Warner, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 3584-3586.
- [19] W. P. Neumann, R. Sommer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, 675, 10-18.
- [20] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**.
- [21] A. C. Davies, *Organotin Chemistry*, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [22] H. G. Kuivila, *Synthesis* **1970**, 1970, 499-509.
- [23] W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 1987, 665-683.
- [24] N. D. Smith, J. Mancuso, M. Lautens, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 3257-3282.

- [25] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2692-2696.
- [26] G. J. M. D. Van Kerk, J. C. Noltes, *Journal of Applied Chemistry* **1959**, *9*, 106-113.
- [27] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chemical Reviews* **1960**, *60*, 459-539.
- [28] W. P. Neumann, H. Niermann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1962**, *653*, 164-172.
- [29] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *Journal of Applied Chemistry* **1957**, *7*, 356-365.
- [30] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 15-31.
- [31] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1975**, 1574-1585.
- [32] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 1426-1429.
- [33] W. P. Neumann, *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 122-122.
- [34] W. P. Neumann, K. König, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 892-892.
- [35] W. P. Neumann, K. König, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, *677*, 1-11.
- [36] W. P. Neumann, J. Pedain, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, *672*, 34-43.
- [37] W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1966**, *694*, 9-18.
- [38] J. Fu, W. P. Neumann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *272*, C5-C9.
- [39] W. P. Neumann, K. König, *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 215-215.
- [40] T. Imori, T. D. Tilley, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1607-1609.
- [41] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3802-3803.
- [42] F. Choffat, P. Smith, W. Caseri, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1789-1792.
- [43] F. Choffat, S. Käser, P. Wolfer, D. Schmid, R. Mezzenga, P. Smith, W. Caseri, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7878-7889.
- [44] F. Choffat, Y. Buchmüller, C. Mensing, P. Smith, W. Caseri, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2009**, *19*, 166-175.
- [45] H. K. Sharma, R. Arias-Ugarte, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6309-6312.
- [46] M. Tanabe, M. Hanzawa, K. Osakada, *Organometallics* **2010**, *29*, 3535-3540.
- [47] M.-L. Lechner, M. Trummer, I. Bräunlich, P. Smith, W. Caseri, F. Uhlig, *Applied Organometallic Chemistry* **2011**, *25*, 769-776.

- [48] T. Tajima, M. Ikeda, M. Saito, K. Ishimura, S. Nagase, *Chemical Communications* **2008**, 6495-6497.
- [49] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Saito, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017, 4969-4975.
- [50] T. Janati, J.-C. Guillemin, M. Soufiaoui, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 486, 57-62.
- [51] J.-C. Guillemin, K. Malagu, *Organometallics* **1999**, 18, 5259-5263.
- [52] J. Taraci, S. Zollner, M. R. McCartney, J. Menendez, M. A. Santana-Aranda, D. J. Smith, A. Haaland, A. V. Tutukin, G. Gundersen, G. Wolf, J. Kouvetakis, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 10980-10987.
- [53] T. Strenalyuk, S. Samdal, H. Møllendal, J.-C. Guillemin, *Organometallics* **2006**, 25, 2626-2633.
- [54] T. Strenalyuk, S. Samdal, H. Møllendal, J.-C. Guillemin, *Organometallics* **2006**, 25, 2090-2096.
- [55] C. R. Dillard, E. H. McNeill, D. E. Simmons, J. B. Yeldell, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 3607-3609.
- [56] E. Amberger, R. Römer, A. Layer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, 12, 417-423.
- [57] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, M. Ikeda, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 2729-2735.
- [58] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 4606-4607.
- [59] C. Zeppek, J. Pichler, A. Torvisco, M. Flock, F. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, 740, 41-49.
- [60] H.-J. Liu, J. Guihaumé, T. Davin, C. Raynaud, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 13991-13994.
- [61] H.-J. Liu, M. S. Ziegler, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 6622-6626.
- [62] H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frackowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 609, 189-195.
- [63] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, J. Velder, Y. Aksu, W. Krause, B. Radüchel, *Organometallics* **2003**, 22, 2034-2041.
- [64] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 3479-3511.
- [65] J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 56, 1-39.
- [66] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 353-357.
- [67] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 7518-7527.
- [68] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1061-1073.

- [69] J. Baumgartner, C. Marschner, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2014**, *34*, 119-152.
- [70] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39-92.
- [71] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 2268-2274.
- [72] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, 261-262.
- [73] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 2387-2394.
- [74] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.
- [75] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 4176-4197.
- [76] C. Löwig, *Mitt. Naturforsch. Ges. Zürich* **1852**, *2*, 556.
- [77] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1858**, *105*, 299-320.
- [78] N. Devylder, M. Hill, K. C. Molloy, G. J. Price, *Chemical Communications* **1996**, 711-712.
- [79] R. F. Chambers, P. C. Scherer, *Journal of the American Chemical Society* **1926**, *48*, 1054-1062.
- [80] W. P. Neumann, N. A. G. M. G. Burkhardt, E. Heymann, F. Kleiner, K. König, H. Niermann, J. Pedain, R. Schick, R. Sommer, H. Weller, *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 225-235.
- [81] E. O. Fischer, *Zeitschrift für Naturforschung* **1956**, *11b*, 423-424.
- [82] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 317a-317a.
- [83] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 1551-1556.
- [84] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [85] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7785-7787.
- [86] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49-53.
- [87] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1846-1848.
- [88] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. V. Schnering, H. Marsmann, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 983-985.
- [89] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964.
- [90] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.

- [91] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [92] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1974**, 895-896.
- [93] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1977**, 2004-2009.
- [94] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 639-641.
- [95] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *198-200*, 203-209.
- [96] H. Gruetzmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23-25.
- [97] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L.-H. Weng, L. T. C. Law, Z. Yuan Zhou, T. C. W. Mak, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4301-4306.
- [98] M. Driess, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 828-856.
- [99] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 354-396.
- [100] X. Wang, L. Andrews, G. V. Chertihin, P. F. Souter, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 6302-6308.
- [101] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 777-779.
- [102] S. M. I. Al-Rafia, O. Shynkaruk, S. M. McDonald, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. H. Herber, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 5581-5589.
- [103] B. E. Eichler, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [104] T. F. Koetzle, A. J. Schultz, R. Henning, A. Albinati, W. T. Klooster, B. E. Eichler, P. P. Power, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1487-1490.
- [105] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chemical Communications* **2008**, 6042-6044.
- [106] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 16197-16208.
- [107] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [108] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Transactions* **2008**, 4336-4343.
- [109] P. Vasko, S. Wang, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3802-3805.
- [110] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2602-2605.

- [111] S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chemical Communications* **2012**, 48, 4890-4892.
- [112] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 10199-10203.
- [113] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 3028-3031.
- [114] T. J. Hadlington, C. Jones, *Chemical Communications* **2014**, 50, 2321-2323.
- [115] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 1106-1109.
- [116] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2010**, 29, 4837-4841.
- [117] M. L. McCrea-Hendrick, S. Wang, K. L. Gullett, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2017**, 36, 3799-3805.
- [118] S. Wang, M. L. McCrea-Hendrick, C. M. Weinstein, C. A. Caputo, E. Hoppe, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 6586-6595.
- [119] F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, 37, 1773-1780.
- [120] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 1. Auflage, Oxford University Press, **2001**.
- [121] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, **2012**.
- [122] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2008, **2008**.
- [123] T. Birchall, J. A. Vetrone, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 877-879.
- [124] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Ltd. , **2010**.
- [125] P. J. Smith, *Chemistry of Tin*, 2. Auflage, Springer Science+Business Media Dordrecht **1998**.
- [126] J. C. Podestá, A. B. Chopa, N. N. Giagante, A. E. Zúñiga, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 494, 5-10.
- [127] H. Gilman, O. L. Marrs, S.-Y. Sim, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27, 4232-4236.
- [128] W. C. Still, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 1481-1487.
- [129] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, 197, C19-C21.
- [130] M. F. Connil, B. Jousseume, N. Noiret, M. Pereyre, *Organometallics* **1994**, 13, 24-25.
- [131] W. Reimann, H. G. Kuivila, D. Farah, T. Apoussidis, *Organometallics* **1987**, 6, 557-565.
- [132] T. S. Kaufman, *Synlett* **1997**, 12, 1377-1378.

- [133] M.-F. Connil, B. Jousseume, M. Pereyre, *Organometallics* **1996**, *15*, 4469-4472.
- [134] C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore, E. J. Soloski, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 619-621.
- [135] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 554-555.
- [136] K. R. Wursthorn, H. G. Kuivila, G. F. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 2779-2789.
- [137] M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, *Chemical Communications* **2002**, 1002-1003.
- [138] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, *Heteroatom Chemistry* **1994**, *5*, 201-204.
- [139] H. Gilman, S. D. Rosenberg, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 531-532.
- [140] B. A. Prezzavento, H. G. Kuivila, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 929-931.
- [141] G. S. Koermer, M. L. Hall, T. G. Traylor, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7205-7206.
- [142] W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh, D. Doddrell, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 898-906.
- [143] H. G. Kuivila, J. L. Considine, J. D. Kennedy, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7206-7208.
- [144] C. C. Yammal, J. C. Podesta, R. A. Rossi, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5720-5725.
- [145] W. C. Still, C. Sreekumar, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 1201-1202.
- [146] J. S. Sawyer, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 3376-3377.
- [147] H. Ahlbrecht, P. Weber, *Synthesis* **1992**, 1992, 1018-1025.
- [148] B. Jousseume, V. Guillou, N. Noiret, M. Pereyre, J. M. Francés, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *450*, 97-102.
- [149] S. Adams, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *323*, 11-20.
- [150] C. A. Kraus, R. H. Bullard, *Journal of the American Chemical Society* **1926**, *48*, 2131-2136.
- [151] C. Schneider, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *415*, 349-362.
- [152] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, *Chemical Communications (London)* **1968**, 260-261.
- [153] E. Uhlig, B. Hipler, P. Müller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1978**, *447*, 18-28.
- [154] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739-2746.
- [155] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2015**, *6*, 4737-4751.

- [156] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554-7566.
- [157] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 2198-2202.
- [158] C. P. Sindlinger, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 548-560.
- [159] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 4426-4434.
- [160] C. P. Sindlinger, S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 4087-4091.
- [161] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 11421-11424.
- [162] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5683-5686.
- [163] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 2866-2872.
- [164] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 444-456.
- [165] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 1801-1805.
- [166] J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18766-18769.
- [167] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [168] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [169] V. K. Belsky, N. N. Zemlyansky, N. D. Kolosova, I. V. Borisova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *215*, 41-48.
- [170] H. Puff, C. Bach, W. Schuh, R. Zimmer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *312*, 313-322.
- [171] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, N. B. Kelly, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *414*, C9-C11.
- [172] M. F. Lappert, W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 775-785.
- [173] M.-L. Lechner, K. Fürpaß, J. Sykora, R. C. Fischer, J. Albering, F. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 4209-4215.
- [174] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 16* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1985**, pp. 73-186.

- [175] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 38* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1999**, pp. 203-264.
- [176] R. E. Wasylishen, N. Burford, *Canadian Journal of Chemistry* **1987**, *65*, 2707-2712.
- [177] K. L. Leighton, R. E. Wasylishen, *Canadian Journal of Chemistry* **1987**, *65*, 1469-1473.
- [178] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874-2881.
- [179] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [180] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [181] C. J. Cardin, D. J. Cardin, W. Clegg, S. J. Coles, S. P. Constantine, J. R. Rowe, S. J. Teat, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *573*, 96-100.
- [182] B. E. Eichler, A. D. Phillips, P. P. Power, *Organometallics* **2003**, *22*, 5423-5426.
- [183] M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochida, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 2961-2967.
- [184] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6756-6758.
- [185] J. Knizek, H. Nöth, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *614-615*, 168-187.
- [186] J. Langer, R. Geitner, H. Görls, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 5940-5947.
- [187] S. Pospiech, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 8229-8236.
- [188] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Wallingford CT, **2009**.
- [189] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11626-11636.
- [190] M. M. Siddiqui, S. Sinhababu, S. Dutta, S. Kundu, P. N. Ruth, A. Münch, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. Koley, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 11776-11780.
- [191] W. Setaka, K. Sakamoto, M. Kira, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 4460-4462.
- [192] K. H. Pannell, L. Parkanyi, H. Sharma, F. Cervantes-Lee, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 522-524.

- [193] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, L. Párkányi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1996**, *15*, 429-435.
- [194] X. Wang, C. Ni, Z. Zhu, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2464-2470.
- [195] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, S. Zhang, T. Ganicz, *Organometallics* **1999**, *18*, 2342-2348.
- [196] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5444-5449.
- [197] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 144-151.
- [198] A. F. Richards, A. D. Phillips, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3204-3205.
- [199] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [200] C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3778-3780.
- [201] N. Kleiner, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *270*, 151-170.
- [202] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [203] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10302-10309.
- [204] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4*, 118-126.
- [205] A. F. Maldonado, G. A. Aucar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 5615-5627.
- [206] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 5654-5659.
- [207] J. Vícha, M. Straka, M. L. Munzarová, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 1489-1499.
- [208] A. H. Greif, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, A. V. Arbuznikov, J. Autschbach, M. Kaupp, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 7199-7208.
- [209] J. Vícha, C. Foroutan-Nejad, T. Pawlak, M. L. Munzarová, M. Straka, R. Marek, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 1509-1517.
- [210] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1770-1781.
- [211] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, L. B. Krivdin, *International Journal of Quantum Chemistry* **2016**, *116*, 1404-1412.
- [212] Y. Y. Rusakov, I. L. Rusakova, *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25809.
- [213] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [214] S. Weiß, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**.

- [215] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 5640-5643.
- [216] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [217] B. Wrackmeyer, K. Horchler, H. Zhou, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1990**, *46*, 809-816.
- [218] S. B. Nagelberg, C. E. Reinhold, B. R. Willeford, M. P. Bigwood, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, *Organometallics* **1982**, *1*, 851-858.
- [219] G. D. Shier, R. S. Drago, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *6*, 359-363.
- [220] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2002**, *47*, 1-37.
- [221] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1989**, *22*, 249-306.
- [222] H. Preut, F. Huber, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1976**, *419*, 92-96.
- [223] N. Kleiner, M. Dräger, *Zeitschrift für Naturforschung* **1985**, *40b*, 477-483
- [224] K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 1499-1500.
- [225] S. M. Whittaker, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 6406-6408.
- [226] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 903-907.
- [227] T. F. Faessler, M. Hunziker, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5380-5381.
- [228] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 3339-3340.
- [229] K. W. Klinkhammer, Y. Xiong, S. Yao, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6202-6204.
- [230] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3459-3462.
- [231] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, S. Riedel, M. Kaupp, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2092-2096.
- [232] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fettinger, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chemical Communications* **2007**, 4919-4921.
- [233] A. V. Protchenko, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Organometallics* **2015**, *34*, 2126-2129.
- [234] B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1999**, *18*, 540-545.
- [235] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 481-489.
- [236] K. Mochida, H. Karube, M. Nanjo, Y. Nakadaira, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2967-2974.

- [237] M. B. Ansell, S. K. Furfari, F. G. N. Cloke, S. M. Roe, J. Spencer, O. Navarro, *Organometallics* **2018**, *37*, 1214-1218.
- [238] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chemical Science* **2015**, *6*, 7249-7257.
- [239] A. K. Brisdon, I. R. Crossley, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4748-4755.
- [240] M. Saito, T. Akiba, M. Kaneko, T. Kawamura, M. Abe, M. Hada, M. Minoura, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 16946-16953.
- [241] S. M. E. Simpkins, B. M. Kariuki, C. S. Aricó, L. R. Cox, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3971-3974.
- [242] D.-S. Zhu, Z.-M. Mei, C.-S. Lü, W. Gao, Y.-T. Zhang, Y. Mu, Z.-M. Wang, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3523-3527.
- [243] A. K. Brisdon, R. G. Pritchard, A. Thomas, *Organometallics* **2012**, *31*, 1341-1348.
- [244] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5208-5209.
- [245] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1989**, *41*, 31-36.
- [246] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 2729-2736.
- [247] J. H. Wright, G. W. Mueck, F. S. Tham, C. A. Reed, *Organometallics* **2010**, *29*, 4066-4070.
- [248] N. Kordts, C. Borner, R. Panisch, W. Saak, T. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 1492-1498.
- [249] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952-4958.
- [250] L. Albers, S. Rathjen, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6886-6892.
- [251] K. Klinkhammer, *Polyhedron* **2002**, *21*, 587-598.
- [252] Y. Peng, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 943-945.
- [253] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7279-7285.
- [254] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12114-12120.
- [255] K. Zeckert, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 14101-14106.
- [256] J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1940-1948.
- [257] I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 1877-1889.
- [258] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 351-356.
- [259] T. Duan, G. Stöber, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1129-1133.

- [260] M. Gast, J. Anton, G. Linti, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018, 4074-4083.
- [261] S. Scholz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallographica Section E* **2002**, 58, m586-m587.
- [262] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.
- [263] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 938-955.
- [264] M. Bender, E. Niecke, M. Nieger, R. Pietschnig, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 380-384.
- [265] J. Grundy, B. Donnadiou, F. Mathey, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 7716-7717.
- [266] C. C. Cummins, C. Huang, T. J. Miller, M. W. Reintinger, J. M. Stauber, I. Tannou, D. Tofan, A. Toubaei, A. Velian, G. Wu, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 3678-3687.
- [267] C. M. Hoidn, R. Wolf, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 8875-8884.
- [268] M. Fernández-Millán, L. K. Allen, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, M. E. G. Mosquera, D. S. Wright, *Chemical Communications* **2016**, 52, 5993-5996.
- [269] J. W. Dube, Z. D. Brown, C. A. Caputo, P. P. Power, P. J. Ragona, *Chemical Communications* **2014**, 50, 1944-1946.
- [270] K. M. Krebs, J. J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 8081-8088.
- [271] T. Wütz, F. Diab, L. Wesemann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017, 4645-4652.
- [272] S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2018**, 37, 4147-4155.
- [273] E. Fluck, H. Binder, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1967**, 354, 139-148.
- [274] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
- [275] M. Baudler, D. Grenz, U. Arndt, H. Budzikiewicz, M. Fehér, *Chemische Berichte* **1988**, 121, 1707-1709.
- [276] P. Steinhoff, R. Steinbock, A. Friedrich, B. G. Schieweck, C. Cremer, K.-N. Truong, M. E. Tauchert, *Dalton Transactions* **2018**, 47, 10439-10442.
- [277] H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 3424-3430.
- [278] R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 9867-9868.
- [279] W. E. Piers, R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics* **1992**, 11, 4015-4022.
- [280] J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělková, Z. Černošek, I. Císařová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, 28, 3105-3108.

- [281] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15952-15962.
- [282] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10864-10875.
- [283] T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, M. Saito, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 434-438.
- [284] J. E. Ellis, K.-M. Chi, A.-J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 194-196.
- [285] J. E. Ellis, P. Yuen, M. Jang, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *507*, 283-286.
- [286] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Transactions* **2008**, 2832-2838.
- [287] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 186-197.
- [288] F. G. N. Cloke, K. P. Cox, M. L. H. Green, J. Bashkin, K. Prout, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 117-118.
- [289] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14745-14755.
- [290] T. Kuwabara, M. Saito, *Organometallics* **2015**, *34*, 4202-4204.
- [291] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 6316-6322.
- [292] L. Párkányi, K. H. Pannell, C. Hernandez, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *347*, 295-298.
- [293] H. K. Sharma, R. Arias-Ugarte, A. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4586-4588.
- [294] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *315*, 27-44.
- [295] M. Weidenbruch, A. Stilter, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *560*, 125-129.
- [296] J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, J. Ensling, P. Gütllich, C. Janiak, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 468-474.
- [297] B. E. Eichler, A. D. Phillips, S. T. Haubrich, B. V. Mork, P. P. Power, *Organometallics* **2002**, *21*, 5622-5627.
- [298] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 3162-3165.
- [299] M. Schlosser, C. Heiss, E. Marzi, R. Scopelliti, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*, 4398-4404.
- [300] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 11353-11357.
- [301] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.

- [302] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [303] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 5851-5855.
- [304] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490-502.
- [305] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 83-90.
- [306] L. Lochmann, J. Trekoval, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *326*, 1-7.
- [307] G. Sheldrick, SHELXS, *Universität Göttingen, Deutschland*, **1997**.
- [308] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837-838.
- [309] SAINT, APEX2, *Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA*, **2007**.
- [310] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [311] G. Sheldrick, SADABS (version 2008/1): Programm zur Absorptionskorrektur, *SADABS, University of Göttingen, Germany*, **2008**.
- [312] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [313] SHELXL-2014: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, *Göttingen, Deutschland*, **2014**.
- [314] SHELXL-2018: Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, *Göttingen, Deutschland*, **2018**.
- [315] K. Harris Robin, D. Becker Edwin, M. Cabral de Menezes Sonia, R. Goodfellow, P. Granger, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, **2001**, p. 1795.
- [316] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.
- [317] A. D. McLean, G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [318] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [319] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [320] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica chimica acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [321] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molecular Physics* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [322] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [323] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [324] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [325] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456-1465.

- [326] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215-241.
- [327] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735-746.
- [328] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6.0, *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison*, **2013**.
- [329] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1429-1437.
- [330] G. A. Zhurko, CHEMCRAFT (chemcraftprog.com),

8 Lebenslauf

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

K. Albert, R. Anwander, H. Bettinger, M. Brecht, B. Casu, T. Chassé, D. Christen, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, S. Grond, J. Ihringer, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, H. G. Mack, C. Maichle-Mössmer, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, H. Peisert, A. Schnepf, E. Schweda, B. Speiser, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, Dai Zhang, K.-P. Zeller, T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen, sowie dem Institut für Anorganische Chemie

